

Novosibirsk
1996
XIII Chemical
Reactors

XIII International Conference on Chemical Reactors

XIII Международная конференция по химическим реакторам

June 18-21, 1996

18-21 июня 1996 г.

CHEMREACTOR-13

ABSTRACTS

PART I

**NOVOSIBIRSK
RUSSIA**

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

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

Министерство науки и технической политики Российской Федерации

Комитет Российской Федерации по химической и нефтехимической
промышленности

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

XIII Международная конференция по химическим реакторам
ХИМПРЕАКТОР-13

XIII International Conference on Chemical Reactors
CHEMREACTOR-13

ABSTRACTS

Part I

Новосибирск 1996
Novosibirsk 1996

УДК 66.01
66.097.001.57 : 66.097.023
541.128.13 : 541.127

© Boreskov Institute of Catalysis, 1996

**PLENARY LECTURES
ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА - ОСНОВА ТЕОРИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ.

Член-корр. РАН Слинько М.Г.

ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова", Москва, Россия.

1. Нелинейная динамика раздел динамики, изучающий системы, в которых процессы не удовлетворяют принципу суперпозиции. Математические модели таких систем состоят из нелинейных уравнений математической физики. Особое место нелинейной динамики определяется общностью закономерностей вне зависимости от конкретной природы системы. Поэтому возник единый подход к изучению нелинейных систем, что дало возможность выделить базовые модели, общие понятия, определения, сформировать математические идеи, подходы, математический аппарат для проведения анализа и моделирования. Основы нелинейных подходов сформулированы школой физиков МГУ под руководством академиков Л.И. Мандельштама, А.А. Андропова, Н.Д. Папалекси в конце 20-х и 30-е годы нашего столетия на основе исследований А. Пуанкаре и А.М. Ляпунова при создании теории колебаний

2. Гетерогенная каталитическая система является открытой, активной, нелинейной, диссипативной, распределенной многоуровневой средой, находящейся вдали от термодинамического равновесия. В ней возникают практически все нелинейные явления, которые характерны для нелинейных систем: множественность стационарных состояний, критические условия, скачкообразные изменения, устойчивые и неустойчивые состояния, гистерезис и другие.

Наличие неустойчивых стационарных состояний - важнейшее свойство гетерогенных каталитических систем. Следствием неустойчивости и нелинейности являются автоколебания скорости реакции, автоволны различной структуры, упорядоченные диссипативные структуры, хаотические режимы, переходы от порядка к беспорядку и обратно на всех масштабных уровнях каталитической системы.

3. История становления и развития математического моделирования каталитических реакций, процессов и реакторов на основе физико-химических и физических закономерностей. Получение математических моделей на основе итерационной процедуры проведения натурального и вычислительного экспериментов. Развитие, начиная с 1958 г., математического моделирования и нелинейной динамики каталитических процессов в Инсти-

туте катализа, Институте математики и ВЦ Сибирского отделения Академии наук СССР.

Нелинейная динамика показывает общие черты в областях различной природы и облегчает изучение каталитических систем. Наука о самоорганизации - синергетика - есть часть области нелинейной динамики. Однако это не означает, что нелинейная динамика является всеядным подходом и из доклада не следует ее культ, как это сейчас часто происходит с синергетикой.

4. Проникновение идей и методов нелинейной динамики и современных математических методов в теорию каталитических процессов и реакторов требует повышения точности и информативности экспериментальных исследований явлений катализа и особенно данных о скорости химического превращения и эволюции каталитических систем.

5. Кинетические модели для стационарных и нестационарных условий протекания реакции по-прежнему являются основой математического моделирования каталитических процессов и реакторов. Если кинетика реакций изучена, то дальнейшие этапы моделирования и определение оптимальных условий проведения каталитических процессов на всех масштабных уровнях не представляют в настоящее время принципиальных затруднений.

6. Эволюция состояния гетерогенной системы "металл-газ" на макро-уровне описывается уравнениями, отражающими изменения концентраций адсорбированных веществ и концентраций каждого компонента в газовой фазе рассматриваемой системы. Изменения происходят вследствие химических реакций и процессов переноса вещества, тепла и импульса. На поверхности катализатора процессы переноса адсорбированных частиц и химического превращения имеют общую природу на молекулярном уровне и поэтому наблюдаемая скорость изменения концентраций веществ описывается уравнениями баланса протекающих атомно-молекулярных процессов.

Кинетика дает описание элементарных процессов. В уравнениях химической кинетики константы скорости элементарных реакций определяются молекулярным уровнем. Переход от элементарного уровня к макро-уровню зависит от реальных свойств катализатора. К реальным свойствам относятся: структура поверхности, биографическая неоднородность поверхности, состояние адсорбированного слоя, взаимодействие между адсорбированными частицами и металлом, между собой и промежуточными образованиями (включая активный комплекс), характер подвижности адсорбированных частиц, влияние адсорбированных частиц на структуру и перестройку поверхности, наличие дефектов. Разработанные распре-

деленные математические модели элементарных стадий реакций и процессов переноса с соответствующими алгоритмами и программами позволяют определять скорость элементарных процессов с учетом неоднородности, межчастичных взаимодействий и фазовых переходов

Характерной чертой уравнений химической кинетики, за исключением мономолекулярных реакций, является их нелинейность. Нелинейность есть следствие кооперативных взаимодействий адсорбированных частиц и участия в реакции компонентов более одного. Поэтому совместное протекание элементарных реакций отлично от индивидуальных и должно определяться методами нелинейной динамики.

В настоящее время не существует общей теории кинетики и динамики нелинейных гетерогенных каталитических систем. В практической работе используются простейшие типы нелинейности: степенная, логарифмическая, экспоненциальная, дробнорациональная. Эти нелинейности в большинстве случаев не отражают сложного характера протекания химических процессов на макроскопическом уровне.

Такое положение сдерживает развитие теории и практики катализа. Главный недостаток стационарной кинетики состоит в неполноте даваемой ею информации о механизме реакции. Поэтому необходимо, чтобы она была дополнена другими данными. Ими могут быть результаты измерений термореакционных и термодесорбционных спектров, скорости адсорбции, теплот адсорбции, спектров адсорбированных частиц, влияние адсорбции и реакции на величины, характеризующие катализатор, такие как контактная разность потенциалов, электропроводность, магнитные свойства, изотопные исследования. Особое значение имеет измерение скорости реакции в нестационарных условиях с одновременным измерением состава газовой фазы и катализатора. В этом случае связь между механизмом и кинетикой определяется системой дифференциальных уравнений. Кроме того все измерения не являются прямыми и необходима их интерпретация на основе математических моделей. Поэтому для получения кинетических моделей необходимо создание измерительно-вычислительного комплекса с широким применением физических методов исследований и развитым математическим обеспечением. В измерительно - вычислительном комплексе возрастает роль и ответственность исследователя в системе анализа и интерпретации измерений при получении математических моделей. Каждый этап моделирования требует новых экспериментальных средств изучения каталитических систем, использования новых возможностей физических методов исследования, современных математических методов анализа, методов статистической физики и ЭВМ. Решающим звеном в решении задач созда-

PL-1

ния конкурентноспособных каталитических процессов является развитие современного физико-химического и вычислительного экспериментов.

7. Недостаточное внимание уделяется моделированию каталитических процессов на пористых зернах и определению оптимальной пористой структуры. Этот этап моделирования и синтез оптимальных структур особенно необходимы для обеспечения избирательности каталитических превращений. Избирательность чувствительна к морфологии пористой структуры. В некоторых случаях на избирательность влияет величина гидравлического сопротивления слоя зерен катализатора.

8. Нелинейная динамика и теория каталитических процессов на молекулярном и мезо- уровнях и вычислительный эксперимент будут играть определяющую роль в ближайшее время в синтезе и промышленном приготовлении катализаторов с заданными свойствами.

9. Следует еще раз обратить внимание на ограниченность во многих случаях чисто физического моделирования и опытных установок. Применения методов нелинейной динамики необходимы для реакторов со сложной структурой потока реагирующих веществ и катализатора в реакторах с участием нескольких фаз. Возрастает потребность в изучении и моделировании одновременного влияния особенностей, возникающих в реальных промышленных реакторах.

10. Математическое моделирование процессов и реакторов тонкой каталитической очистки газовых смесей ТЭЦ, двигателей внутреннего сгорания и получения газов ультравысокой чистоты.

11. Что необходимо нам в настоящее время? Это опережающее развитие теории каталитических процессов и реакторов на основе развитых методов математического моделирования и современного физико-химического эксперимента. Необходимы исследования только самого высокого уровня. Средние работы не могут изменить наметившиеся в последнее время негативные тенденции интеллектуального самоуничтожения и потому, как правило, мало полезны.

Studies at the Molecular Level in Design of New Catalysts and Processes

K.I. Zamaraev

Borsov Institute of Catalysis, Pr. Ak. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia

INTRODUCTION

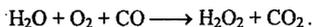
Within the last three decades in catalysis science and engineering a progressive shift was observed from phenomenological approaches to the studies at the molecular level (ref. 1). As a result, today the design of new catalysts and catalytic processes is gradually more and more shifted from empirical search to intentional design, using molecular approaches and mathematical modeling. In this lecture the role of studies at the molecular level will be discussed with the works of the Borsov Institute of Catalysis as particular examples. The following areas will be considered: homogeneous catalysis with metal complexes, heterogeneous catalysis with anchored metal complexes, heterogeneous catalysis with catalysts prepared via anchored metal complexes and organometallics, catalysis of olefin polymerization, catalysis by metals, catalysis by oxides, catalysis by zeolites, catalysis by heteropolyacids and biomimetic catalysis.

HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH METAL COMPLEXES

Due to joint efforts of scientists from various countries the following key elementary steps were elucidated for the activation of small molecules (H_2 , CO , O_2 , N_2 , etc.) and activation of C-H and C-C bonds in organic molecules: (1) - oxidative addition of reactants to metal atoms; (2) - reductive elimination of reaction products from metal atoms; (3) - numerous, but what is important, well classified rearrangements of atoms and chemical bonds in the coordination sphere of metal atoms.

With a list of elementary rearrangements known for complexes of a given metal atom with particular ligands, and estimates of thermodynamic and kinetic characteristics for these rearrangements, it is possible nowadays to intentionally design new catalytic reactions or new catalysts for the known reactions.

A typical example of a new catalytic reaction that first had been designed on paper using this strategy, and then actually observed experimentally (ref. 2), is shown in Fig. 1. This is the reaction



The design of the catalytic cycle in Fig. 1 was based on the well known ability of a hydroxyl ligand attached to Pd(II) atom, to oxidize olefins. Instead of using an olefin, V.A.Likholobov and Yu.I.Yernakov have suggested CO as an oxidized substrate (ref. 2). Indeed, in the first step of the reaction mechanism in Fig.1, the OH^- ligand oxidizes

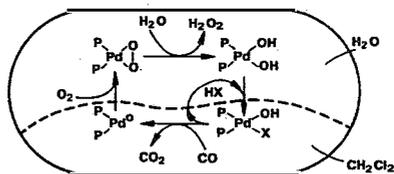


Fig. 1. The catalytic cycle for conjugated co-oxidation of H_2O into H_2O_2 and CO into CO_2 (ref. 2).

CO to CO_2 forming in a reductive elimination process a Pd(0) complex. The second step is the oxidative addition of O_2 molecule to Pd(0) complex, in which Pd(0) state returns to Pd(II) one, and simultaneously a coordinated O_2^{2-} ligand is formed. The latter is actually already the backbone of a hydrogen peroxide molecule. Upon protonation with H_2O it forms H_2O_2 . The latter molecule leaves the coordination sphere of Pd(II) in a sequence of ligand substitution reactions to close the catalytic cycle. Note, that reaction in Fig.1 presents an example of the homogeneous biphas catalysis, some stages of which proceed in the aqueous phase, while others - in the CH_2Cl_2 phase.

HETEROGENEOUS CATALYSIS WITH ANCHORED METAL COMPLEXES

An important example of new catalytic systems created by molecular design is provided by catalysts formed upon anchoring of metal complexes to the surface of solid supports via chemical bonds (ref. 3). A spectacular example (ref. 4), of such a catalyst is presented in Fig.2. In Fig.2a a bimetallic Co—Pd carbonyl complex chemically anchored to the surface of silica is shown. Note, that such Co—Pd species are not formed in solutions. The bimetallic active site of Fig.2 was designed for the hydroformylation of olefins into aldehydes. The *a priori* expected catalytic cycle for this reaction over a Co—Pd bimetallic site is shown in Fig. 2b. The idea behind designing such a cycle was as follows. Pd atom is known as a better site for H_2 activation, while Co atom is known as a better site for CO insertion into the metal-carbon bond. When acting together, the Pd site provides a fast activation of H_2 , while the Co site provides the fast CO insertion. As a result, the combined bimetallic site in Fig.2 works much better in hydroformylation catalysis than each of the monometallic sites (Co or Pd), when taken separately.

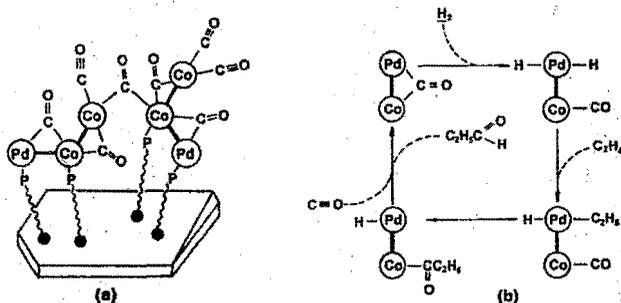


Fig.2. Active site of bimetallic (Pd + Co)/ SiO_2 catalyst (a) and the mechanism of hydroformylation of ethylene over this site (b). $\bullet\text{---}\text{P}$ denotes a phosphine ligand bound chemically to the surface of SiO_2 (ref. 4).

HETEROGENEOUS CATALYSIS WITH CATALYSTS PREPARED VIA ANCHORED METAL COMPLEXES AND ORGANOMETALLICS

Anchored metal complexes or anchored organometallic compounds can be also used to prepare specially designed supported metal catalysts (ref. 3). In catalysts prepared via this route it occurs possible to well control the size of supported metal particle. A typical example

is a family of Pd/C catalysts designed and commercialized by Yu.I.Yermakov, V.A.Likholobov and V. A. Semikolenov with co-authors.

Particles of different crystallite size demonstrate different activity and selectivity. As an example, see the data on trifluoromethylnitrobenzene (TFMNB) hydrogenation to the corresponding amine (TFMAB) in Table 1 (ref. 5). As seen from this Table, the activity referred to a gram of Pd atom, first increases, but then decreases with the increase of the particle size. The initial increase in activity reflects the intrinsically smaller activity of small Pd(0) clusters compared to the bulk Pd metal, while the subsequent decrease in their activity reflects the decrease of the fraction of the surface Pd atoms as a particle size increases. Only surface Pd atoms participate in catalysis. Therefore, the decrease of their fraction leads to the overall decrease of the activity referred to the total content of Pd in the catalyst.

TABLE 1. Catalytic Properties of Pd Particles with Different Size in Hydrogenation of Trifluoromethylnitrobenzene (TFMNB) to Trifluoromethylaminobenzene (TFMAB)

The size of Pd particle/Å	Activity $\frac{\text{g TFMNB}}{\text{g Pd min} \cdot \text{atm}}$	Selectivity (yield of TFMAB)
~ 10	6.9	99.98
10-30	12.0	99.8
60-120	3.0	99.0
~ 1000	1.3	~ 80

In contrast to the activity, selectivity of the reaction with respect to the desired amine decreases continuously with the increase of the size of the Pd particles. The reason for this can be understood from the data of Fig.3, where an STM (Scanning Tunneling Electron Microscopy) microphotographs of a big and small supported palladium particles are presented (ref. 6). As seen from Fig.3, the surface of the big particle is quite rough. It must contain Pd atoms in quite different coordination environment which implies their different chemical properties. Supposedly, some of the sites facilitate undesirable side reactions, thus decreasing the selectivity with respect to the desired TFMAB product.

On the ground of the data of Table 1, Pd/C catalysts with the 10-30 Å particle size were chosen for commercial production. They demonstrate the highest activity and still are selective enough.

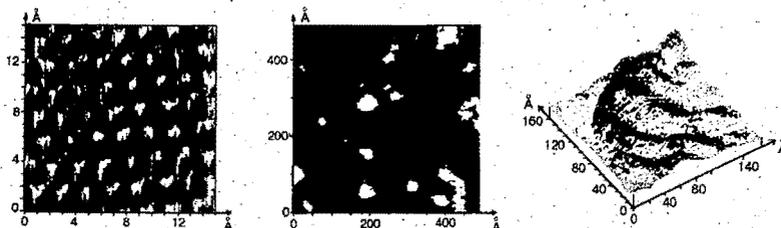


Fig.3. STM images of: (a) - the basal surface of graphite, (b) - the surface of Pd/Sibunit catalyst with highly dispersed Pd particles; (c) - the surface of a large Pd particle in Pd/Sibunit catalyst (ref. 6).

CATALYSIS OF OLEFIN POLYMERIZATION

One of the most spectacular examples, where studies at the molecular level carried out by scientists of different countries have already played a crucial role in a development of a new generation of catalysts and catalytic processes, is the area of catalytic polymerization of olefins (refs. 7,8). For both homogeneous and heterogeneous catalysis for olefin polymerization coordinatively unsaturated metal complexes with hydride and alkyl ligands were found to serve as the catalyst active sites.

The key elementary steps of catalytic polymerization have been determined (see Fig. 4).

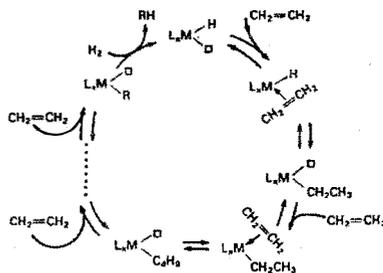


Fig.4. Key steps of the catalytic polymerization of olefins (refs. 1,7).

Concentrations of active sites and rate constants of the key reaction steps have been measured for many practically important catalytic systems and used to design and optimize commercial catalytic reactors. These data are also widely used for the intentional control of physico-mechanical properties of commercial polymers obtained using catalytic technologies.

CATALYSIS BY METALS

In recent years considerable advances have been achieved in the study of the surface structure and mechanisms of action of metal catalysts. Many impressive examples from this area are cited in monograph (ref. 1). The results obtained in the fields of catalysis by single crystals and supported metal particles with a controllable size and surrounding should be noted especially.

Catalysis by Metal Single Crystals with Well Characterized Surfaces

Results of studies in this field have been summarized in excellent review articles by G.A.Somorjai, R.Madix, G. Ertl, D.W.Goodman (ref.9), M.Grunze, P.R.Norton (ref. 10), V.I.Savchenko (ref. 11), as well as in monograph (ref. 1). Therefore, here let us only note that the farther we advance in these investigations, the more our understanding of the mechanisms of catalysis by massive metals approaches the level, that has already been achieved for homogeneous catalysis by metal complexes. Although every step forward demands serious efforts, experience in homogeneous catalysis allows us to expect that future benefits will fully justify these efforts.

Among the data obtained in this field at the Borskov Institute of Catalysis, let us first mention those of V.I. Savchenko and co-workers on the role of different states of adsorbed oxygen in catalysis of CO and H₂ oxidation by various surface faces of platinum, ruthenium, iridium and nickel single crystals (ref. 11). According to these data, oxygen adsorption is described by the

scheme presented in Fig. 5. Oxygen is initially adsorbed in the molecular state (Fig.5b), and then dissociates producing adsorbed atoms. The dissociation process occurs with a higher rate on structural defects (steps and microfacets) than on smooth planes. First, adsorbed atoms of type I are formed. This type of adsorption corresponds to the location of oxygen atoms above the metal surface (Fig. 5c). Oxygen atoms in this state possess the highest reactivity towards CO and H₂ molecules. The adsorbed oxygen atoms of type I can further transform to adsorbed oxygen atoms of type II. This adsorption state corresponds to oxygen atom insertion into the catalyst surface layer, in other words, to the formation of a two-dimensional surface oxide (Fig. 5d). The reactivity of oxygen of type II is far less than that of oxygen of type I. At elevated temperatures further transformations of the atomic state of type II to a 3-dimensional oxide several atomic layers thick are observed (Fig. 5e). Oxygen atoms of the oxide are also far less reactive towards CO and H₂ than oxygen of type I.

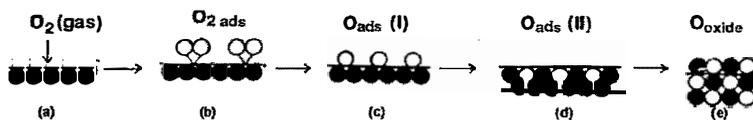


Fig.5. Schematic representation of oxygen adsorption states on metals: (a) - free metal surface; (b) - molecular state; (c) - atomic state of type I; (d) - atomic state of type II; (e) - atomic state in oxide layer (according to ref.11).

The formation of the adsorption state of type II is accompanied by reconstruction of the metal surface, which levels the initially different activities of different surface faces in oxidation reactions.

We may hope that the difference found between reactivities of the various states of adsorbed oxygen will be used in the future as an instrument for the intentional control of properties of metal catalysts in oxidation reactions.

The data obtained solve an old argument between G.K. Boreskov and S.Z. Roginskii on whether the specific catalytic activity, SCA (i.e. activity referred to a unit surface area), for catalysts with the same chemical composition of the surface, is constant or can vary from one catalyst to another. In 1953 G.K. Boreskov has formulated his rule about the approximate constancy of SCA for catalysts with the same chemical composition of the surface (ref. 12). This rule was substantiated with a series of very accurate experiments made for various reactions over a family of metal and oxide catalysts.

However, in the same year (1953) S.Z. Roginskii with co-workers in simple but very elegant experiments have observed a substantial difference between the catalytic activity of various surface faces of one and the same metal (ref.13).

The reason for the deviation of the catalytic behaviour of different faces of the same metal from the Borekov's rule, as well as the fulfilment of Borekov's rule for the overwhelming majority of industrial catalysts is nowadays well understood.

Intrinsically various surface faces of the same metal have different catalytic activity. However, if the catalytic reaction occurs under such conditions that under the influence of the reaction mixture and/or elevated temperature the reconstruction of the catalyst surface to its new stable state under these conditions is fast enough, then the SCA will be constant; in other words, at a constant chemical composition of the catalyst surface and of the reaction mixture the SCA will be independent of the catalyst prehistory. If such a reconstruction is impossible or occurs too slowly, the SCA may depend upon the catalyst prehistory.

Reconstruction of surface layer under catalytic reaction conditions or at elevated temperatures has been observed also by many research groups (refs. 9, 10) and seems to be an intrinsic property of metal single crystals. This ability for reconstruction resembles the well known property of soluble metal complexes and metal clusters to become fluxional upon coordination of certain ligands and/or increase of temperature (ref. 14). *Reconstruction of the surface of heterogeneous catalysts under the influence of reaction mixture demonstrates that a rule resembling the third Newton's law in mechanics is valid for heterogeneous catalysis, namely, "the action is equal to the counteraction". If the catalyst is powerful enough to perturb the reaction mixture via intermediate chemical interactions to such an extent that it starts to react, then the reaction mixture must be equally powerful to perturb substantially the state of the catalyst surface via the same intermediate chemical interactions. Because of this the state of the catalyst surface in the process of catalytic reaction may be substantially different from its state before or after the reaction (ref. 15).*

The above statements have two important implications for the experimental studies of heterogeneous catalysis. First, for elucidating the correlations between the catalytic properties and the structure of heterogeneous catalysts, it is preferable to make structural studies *in situ*, i.e. directly under reaction conditions. Second, kinetic equations for reactions on solid surfaces can contain not only terms that reflect reaction mechanism itself, but also terms that reflect the change of catalysts upon interaction with the components of the reaction mixture (ref. 15). Appropriate taking in to account of the latter terms in certain cases may become quite essential for elucidating reaction mechanisms from kinetic data (ref. 15).

Note that reconstruction of the initial state of a catalyst to some new one which is stable under the reaction conditions, is typical not only for heterogeneous catalysis, but for homogeneous catalysis as well. A spectacular example here are Mo homogeneous catalysts for olefins epoxidation with hydroperoxides in solution (refs.16-18). As suggested earlier by Sheldon and co-workers (ref. 16) and verified recently with NMR by Talsi and co-workers (refs.17,18), two drastically different Mo complexes, namely $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (which contains Mo in the oxidation state +VI) and $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (which contains Mo in the oxidation state 0)

under steady-state conditions of epoxidation reactions are both converted into the same set of three Mo(VI) complexes with diolo ligands.

Catalysis by Metal Particles with Controllable Size and Surroundings

As a result of the investigations at the molecular level, important structural peculiarities of ultrafine particles of supported metals have been elucidated. Of special interest are the results obtained by EXAFS method, which permits one to measure interatomic distances and estimate coordination numbers for atoms of supported metals. Interesting work in this field was done by D.I. Kochubey (ref. 19).

In these studies it was found that distances between metal atoms in small metal particles on the support surface may appreciably (up to 0.2 Å) differ from the corresponding distances in massive metals.

Such particles are structurally nonrigid. It seems to be important for catalysis, since it should make more facile the formation of intermediate complexes between surface metal atoms and reacting molecules.

EXAFS studies suggest (ref. 19) that the so called effects of a "strong metal-support interaction", SMSI, (ref. 20), in some cases presents, from the chemical standpoint, the destruction of the metallic framework in the supported noble metal particle and formation of a ligand surrounding by oxygen anions (and, possibly, by atoms of the support metal) around the noble metal atoms.

For example, for the Rh/La₂O₃ catalyst, for which the SMSI effect is observed, the number of Rh-O and Rh-La bonds considerably exceeds that of Rh-Rh bonds. In contrast to this, for Rh/SiO₂ and Rh/Al₂O₃ where SMSI effect does not occur, almost solely Rh-Rh bonds are observed. In accord with the observed difference in their local surroundings, rhodium atoms on different supports reveal essentially different catalytic properties in CO hydrogenation. For instance, for Rh/SiO₂ and Rh/Al₂O₃ the main reaction products are hydrocarbons, while for Rh/La₂O₃ these are alcohols (ref. 21).

Recent breakthroughs in development of such instrumentation methods as Scanning Tunneling Electron Microscopy (STM), Field Electron Microscopy (FEM) and Field Ion Microscopy (FIM) allows researchers to characterize the surface of metal catalysts and reactions on these surfaces at really atomic scale. An example of the Pd/C catalyst characterization with STM has already been presented (Fig.3). Note, that a special STM instrument, which provides catalyst characterization under the atmosphere of the reacting mixture starting from 10⁻⁹ to 1 bar, has been designed at the Borek Institute of Catalysis for such studies (ref. 6).

In Fig.6 the data obtained recently by the team of researchers from the Fritz Haber Institute, Berlin, and the Boreskov Institute of Catalysis on studying at the atomic scale of the oscillating H_2 oxidation reaction over Pt using FIM, are presented (ref. 22). From this Figure one can see how the oxidation reaction front (light areas in the Figure) is formed and moves in space as time goes. Note, that with the help of STM, FEM and FIM scientist can for the first time look at the kinetic behaviour of very small local spots of the catalyst surface. Thus, pictures which are not averaged over a large ensemble of catalyst surface sites and adsorbed species, can be obtained. This unique information, unavailable until recently, promises breakthroughs in understanding and describing at really atomic level of complicated kinetic behaviour for both model and practical reactions over heterogeneous catalysts.

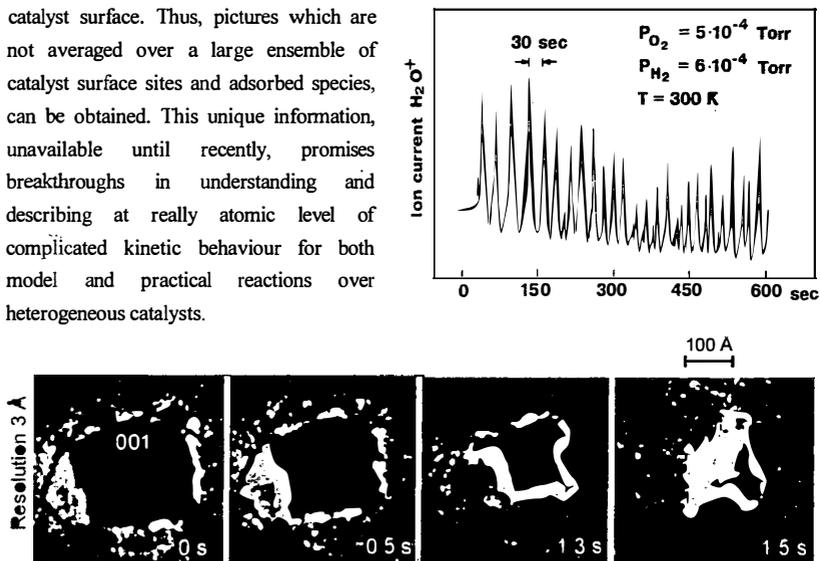


Fig.6. Kinetic oscillations and surface waves propagation in $H_2 + O_2$ reaction on Pt according to Field-Ion Microscopy (ref. 22).

In particular, it becomes possible to elucidate how in real macroscopic catalysts the kinetics typical for small local spots is statistically averaged to describe reactions at the macroscopic scale. Remind, that this is the latter kinetics that chemical engineers need in order to design catalytic reactors starting from the description of the catalytic process at the atomic level.

Small metal particles belong to the family of compounds which fill the gap between the world of metal complexes and that of bulk metals. Their sizes are such that their electronic structure is different from that of bulk metals. In particular, the number of atoms in very small metal particles is not big enough for the electronic bands and gaps (that are typical for bulk metals) to be formed. Therefore, it is not surprising that chemical properties of small metal particles are sometimes quite different from those known for bulk metals. Thus, we anticipate that further studies of catalysis with such particles indeed promise in the near future new unexpected exciting results.

One of such results obtained recently at the Boreškov Institute of Catalysis is illustrated in Fig.7 (ref. 23). This Figure demonstrates an unusual liquid-like behaviour of small iron particles supported over amorphous carbon at temperatures as low as 920 K. In the right-hand side of this Figure one can see how supported iron particles in a form of droplets move along the surface of amorphous carbon falling apart in some cases and merging together in other cases. The left-hand side of Fig.8 shows that upon their movement the iron particles catalyze transformation of the amorphous carbon into graphite. Their movement along the surface continues until they lose access to amorphous carbon and become trapped from all the sides by graphite. After that they freeze in the form of the iron carbide FeC species.

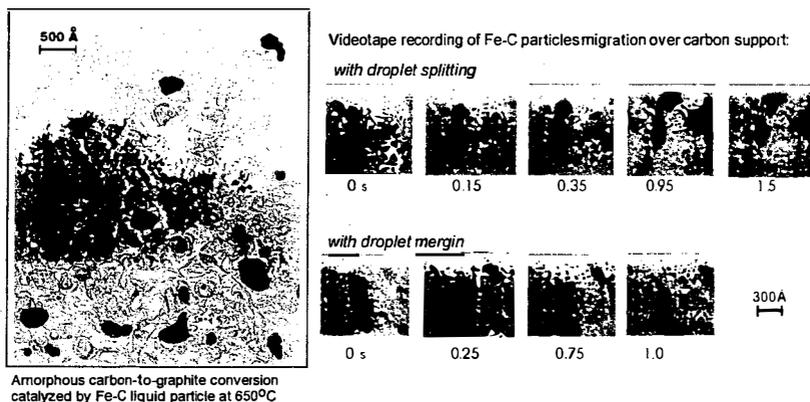


Fig. 7. Migration of liquid Fe-C particles over the surface of amorphous carbon in the course of its low temperature graphitization assisted by Fe catalyst (TEM data) (ref. 23).

According to ref. (ref. 23), the liquid iron particles are in fact very concentrated solutions of carbon in iron. The driving force for the formation of such “oversaturated” with carbon iron particles is the enthalpy of transformation of a less stable amorphous carbon to a more stable graphite (ref. 23). The catalytic properties of the unusual liquid iron-carbon particles are now under study at the Boreškov Institute of Catalysis.

It may be expected that further studies of ultrafine particles of supported metals will make it possible to develop in the future new types of industrial catalysts, which will combine a high activity and technological convenience typical for heterogeneous metal catalysts with a high selectivity typical for homogeneous metal complex catalysts.

CATALYSIS BY OXIDES

Due to the great variety of the chemical sites, present on their surface, oxide catalysts are typically more difficult to study at the molecular level than metallic catalysts. Nevertheless, in recent years serious advances in this field have also been achieved.

Mechanism of SO₂ Oxidation over Supported Vanadium Catalysts

By the way of example let us consider the data on structure and mechanism of action of vanadium catalyst for SO₂ oxidation to SO₃ obtained at the Boreskov Institute of Catalysis. These studies were carried out under the guidance and with active participation of Prof. G.K.Boreskov (refs. 15,24). A distinct feature of this work is a combination of a detailed (at the level of elementary steps) investigation of reaction kinetics with the thorough examination with a set of spectroscopic methods of the catalyst states at various steps of its preparation and process performance. The insight into the mechanism of this heterogeneous reaction is now almost as deep as that traditionally available for only homogeneous catalysis. The results obtained in this field have been summarized recently in ref. 25).

The reaction mechanism identified from the set of spectroscopic, as well as steady state and relaxation kinetic studies for the reaction of SO₂ oxidation to SO₃, is presented in Fig.8. These data are important not only from the scientific, but also from the practical point of view. First, they make it possible to optimize the operation of the industrial reactors on the basis of the reliable kinetic model that seems to reflect the real mechanism of the catalytic reaction at the molecular level. Secondly, they provided guidelines for further improvement of vanadium catalysts applied to particular conditions of their operation.

On the basis of deep insight into the reaction mechanism and kinetics of SO₂ oxidation, as well as heat transfer and mass transfer processes in catalytic reactors, a completely new process for SO₂ oxidation under forced unsteady-state conditions has been designed and commercialized (refs. 26,27).

Nowadays 6 reactor units for this process operate in Russia and licenses for the process have been sold to various companies all over the world.

Hydrogenation of Organic Compounds and Methanol Synthesis over Cu-Containing Oxide Catalysts. Mechanism of H₂ Activation

Copper-containing complex oxides are important commercial catalysts for methanol synthesis and some other hydrogenation processes (ref. 28). Important data on the mechanism of H₂ activation over such catalyst were obtained recently at the Boreskov Institute of Catalysis by T.M.Yurieva and co-workers (refs. 29,30).

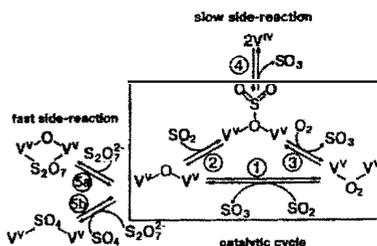


Fig. 8. The reaction scheme and kinetic equation for SO₂ oxidation (ref. 25).

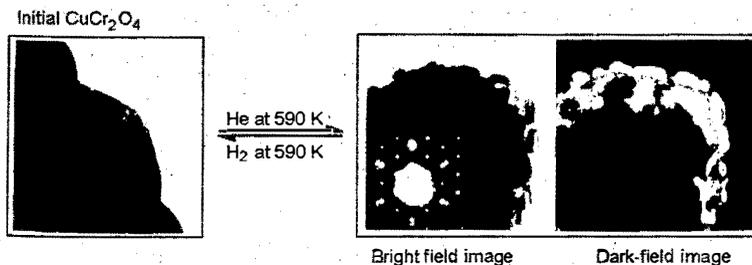


Fig.9. Changes in the structure of CuCr_2O_4 catalyst upon alternating treatments in H_2 and He at 590 K (TEM data, ref.29).

One of the simplest in the family is the spinel CuCr_2O_4 catalyst for acetone hydrogenation to *iso*-propyl alcohol. Fig.9 demonstrates TEM data about the changes of the structure of this catalyst upon treatment in the atmosphere of various gases. Upon treatment in H_2 atmosphere at 590 K, tiny crystals of metallic copper grow epitaxially on the surface of the spinel oxide catalysts. Subsequent treatment of these samples with helium at the same temperature returns the catalyst to its initial form, that is the tiny copper particles disappear completely. This suggests that H_2 initially reduces Cu^{2+} atoms of the catalysts surface to the Cu^0 state. At the same time, H_2 must, of course, be oxidized. However, the so formed states of hydrogen in the catalyst are quite unstable, and are easily blown out of it with the stream of helium, which is accompanied by the reoxidation of Cu^0 back to the Cu^{2+} state. *In situ* X-ray and IR characterization of CuCr_2O_4 catalyst also confirms that upon consecutive treatment in the atmospheres of H_2 and He, Cu^{2+} is reversibly reduced to Cu^0 and then reoxidized back to Cu^{2+} state. Neutron diffraction studies show the presence of two forms of atomic hydrogen in the reduced catalyst. The oxidized atomic forms of hydrogen, which must be formed upon Cu^{2+} reduction to Cu^0 , are responsible for the hydrogenation activity of the CuCr_2O_4 catalysts (refs. 29,30).

CATALYSIS BY ZEOLITES

Catalysis with zeolites and other molecular sieve catalysts is becoming progressively more and more important for industry. Several excellent reviews in this area (refs. 31-33) have been published recently.

To give the flavor of the mechanistic studies that are carried out in the area of zeolite catalysis at the Borskov Institute of Catalysis, here we report two particular examples of such studies.

The first example refers to the acid catalysis of butanols dehydration over a family of well characterized ZSM-5 zeolites (ref. 34). The second example refers to a smooth redox catalysis of methane oxidation to methanol and of benzene oxidation to phenol over specially prepared iron-containing ZSM-5 catalyst (refs. 35,36).

Mechanism of Butanols Dehydration on H-ZSM-5 Zeolite and Amorphous Aluminosilicate

The mechanism of dehydration of a family of butanols (*n*-BuOH, *iso*-BuOH, *sec*-BuOH and *tert*-BuOH) was studied recently jointly by the team of researchers from the Boreskov Institute of Catalysis (M.A.Makarova, A.G.Stepanov with co-workers) and from the Royal Institution of Great Britain (Prof. J.M. Thomas with co-workers). The reaction pathways were reliably elucidated by simultaneously using a set of steady state and transient GC-MS kinetic studies, IR *in situ* kinetic studies, and characterization of the reaction intermediates within the zeolites pores by IR and NMR methods.

The mechanism of the reaction that was found in ref. 34, is shown in Fig. 10. The key reaction intermediate is the OR species that is located in the center of the mechanism scheme presented in the Figure. This intermediate exists inside the zeolite pores in three rapidly interconverting forms, that is: a butyl-silyl ether, a carbenium ion and butanol molecule hydrogen bonded to the $\bullet\text{H}$ active in catalysis group of the zeolite (Fig. 10). Of these three forms, the alkyl-silyl ether prevails. Note, that this alkyl-silyl ether bears some peculiar features compared to its analogues in solutions. In particular, it demonstrates a remarkable fluxionality being able to convert rapidly enough into the carbenium ion state (Fig.10). This carbenium ion state seems in fact to be responsible for the remarkable catalytic properties of H-ZSM-5 catalysts in butanols dehydration.

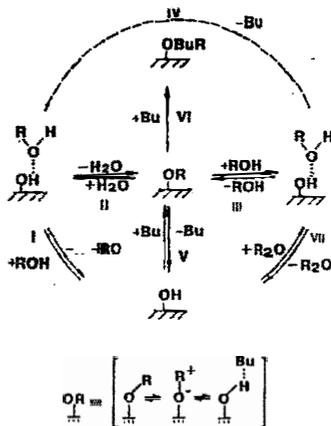


Fig.10. Mechanism of butanols dehydration on H-ZSM-5 zeolite and amorphous aluminosilicate (ref. 34).

Selective Oxidation of Methane and Benzene over Iron-Containing ZSM-5: an Example of Biomimetic Heterogeneous Catalysis

Recently G.I. Panov and co-workers have shown that even such inert alkane as CH_4 , as well as benzene can be rather smoothly oxidized over a specially prepared iron-containing ZSM-5 catalyst, provided that N_2O is used as an oxidant, rather than O_2 (refs. 35,36). As shown in refs. 35,36, the oxygen atom of N_2O molecule is inserted with a remarkable selectivity into the CH bonds of CH_4 and C_6H_6 molecules forming methanol and phenol, respectively. Thus, iron-containing zeolite serves as an excellent model of the natural catalysts - monooxygenases that smoothly hydroxylate various hydrocarbons (ref.37).

According to refs. 35,36, an unusual weakly bound form of atomic oxygen is formed upon interaction of N_2O molecule with the iron-containing sites of the zeolite. Note that in the future a remarkable hydroxylating ability of N_2O with respect to alkanes and aromatic hydrocarbons, may occur of commercial importance.

CATALYSIS WITH HETEROPOLYACIDS

Heteropolyacids exhibit a remarkable blend of the acid base and redox properties which make them unique catalysts for various reactions both in solutions (homogeneous catalysis) and solids (heterogeneous catalysis). Several excellent reviews are available in this field (refs. 38,39).

When located in a solution or on a solid surface, heteropolyacid molecules act as a polyfunctional catalytically active site. The origin of the polyfunctionality of the heteropolyacid catalysts is illustrated in Fig.11.

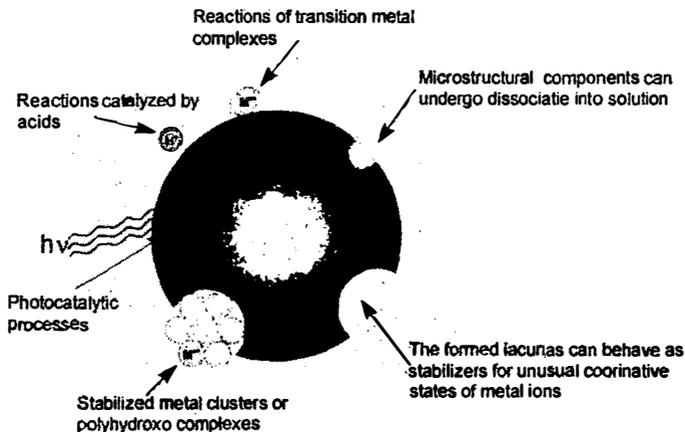


Fig.11. Schematic representation of the origin of polyfunctionality of heteropolyacids as catalysts.

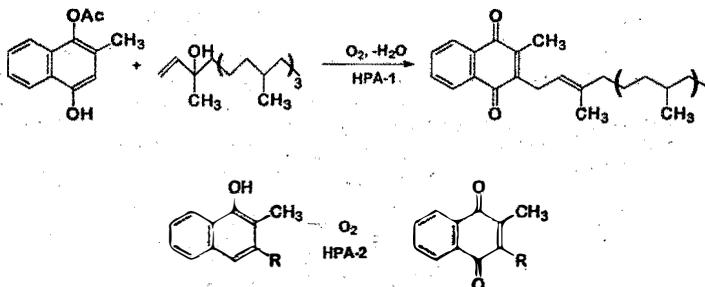
First, HPAs are very strong acids in organic solutions. A reason for this is a very big size of an anion which is formed when a proton is detached from an HPA molecule. This makes HPAs very good acid catalysts. Moreover, the acidic catalytic properties of HPAs molecules can be monitored rather easily by changing the chemical composition of the skeleton of the heteropolyanion in these molecules. Second, transition metal cations can be easily substituted for protons in HPA molecules. Thus, metal complex catalysts can be prepared where the skeleton of HPA serves as a ligand.

Third, certain microstructural fragments of the HPA framework can dissociate in solutions, forming lacunas of different size. Into these lacunas various other catalytically active moieties can be inserted. Fourth, in many cases metal cations that compose together with oxygen anions, the skeleton of the HPA molecules, can be easily reduced or oxidized. Having in mind that the number of such cations is rather big, one immediately realizes that HPA molecules can work as multielectron reducing or oxidizing species. Note, that by varying the nature of metal cations in the framework of the HPA's polyanion, one can smoothly monitor the redox potential for various multielectron or one-electron transformations of HPAs

PL-2

molecules. This allows scientist to intentionally tune heteropolyacid catalyst to carry out particular redox reactions, they are interested in. Many heteropolyacid moieties have intense charge transfer absorption bands. Therefore, they can act also as efficient photocatalysts.

The reaction below illustrates the particular power of heteropolyacids to serve as catalysts for reactions of fine organic synthesis. One sees how over heteropolyacid catalysts vitamins K can be synthesized (ref. 40):



BIOMIMETIC CATALYSIS

Catalysis is a fundamental feature of life processes. Very complicated chemical reactions are carried out in living organisms with remarkable selectivity and at mild conditions with the help of special catalysts - enzymes. It is really a challenge for catalytic chemists to learn the principles that are used by enzymes in their operation and to utilize these principles for the design of new more efficient synthetic catalysts. This direction of catalysis is often called *biomimetic catalysis* (refs. 37,41).

A typical example of a biomimetic catalyst is the Fe-containing ZSM-5 zeolite described above. This catalyst remarkably mimics the ability of the enzymes - monooxygenases to smoothly insert an oxygen atom into carbon hydrogen bonds in hydrocarbons.

CONCLUSION

Studies at the molecular level play a rapidly increasing role in the development of new catalysts and processes.

REFERENCES

1. *Perspectives in Catalysis: A Chemistry for the 21st Century* monograph. (J.M. Thomas and K.I. Zamarayev eds.) IUPAC/Blackwell Scientific Publications, Oxford (1992).
2. V.A. Likhoholov and Yu.I. Yermakov, *Kinet.Katal.* **21**, 904 (1980) (in Russian).
3. Yu.I. Yermakov, V.A. Zakharov and B.N. Kuznetsov, *Catalysis by Supported Metal Complexes*. Elsevier, Amsterdam, New-York. (1981).
4. V.A. Likhoholov, *Design of Catalysts Based on Metal Complexes*, in ref.1, p. 67
5. K.I. Zamarayev, *Perspectives in Catalysis: via Studies on Molecular Level to New Industrial Catalysts and Processes*, in ref.1, p. 35
6. Sh.K. Shaikhutdinov and D.I. Kochubey. *Catal.Lett.* **28**, 343 (1994).

7. V.A. Zakharov and Yu. Ryndin. *J. Molec. Catal.* **56**, 183 (1989).
8. X. Yang, C.L. Stern and T.J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1015 (1994).
9. *Surf. Sci.* **299/300** (1994).
10. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, V.4. Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis.* Elsevier, Amsterdam (1982).
11. V.I. Savchenko. *Uspekhi Khimii.* **55**, 462 (1986) (in Russian).
12. G.K. Boretkov. *Heterogeneous Catalysis in the Chemical Industry.* p.5. Goskhimizdat, Moscow (1955) (in Russian).
13. S.Z. Roginskii. *Heterogeneous Catalysis in the Chemical Industry.* p.29. Goskhimizdat, Moscow (1955) (in Russian).
14. E. L. Muetterties. *Accounts Chem. Res.* **3**, 266 (1970).
15. G.K. Boretkov. *Heterogeneous Catalysis.* Nauka, Moscow (1986) (in Russian).
16. Sheldon and J.K. Kochi. *Catalyzed Oxidation of Organic Compounds.* Academic Press, New York (1981).
17. E.P. Talsi, O.V. Klimov and K.I. Zamaraev. *J. Mol. Catal.* **83**, 329 (1993).
18. K.I. Zamaraev. *J. Mol. Catal.* **82**, 275 (1993).
19. K.I. Zamaraev and D.I. Kochubey. *Kinet. Katal.* **27**, 1031 (1986) (in Russian).
20. S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 170 (1978).
21. V.L. Kuznetsov, A.V. Romanenko, I.L. Mudrakovskii, V.M. Mastikhin, V.A. Shmachkov and Yu.I. Yermakov. in: *Proc. 8th Int. Congr. Catalysis*, vol. 5, p.3. Berlin (1984).
22. V.V. Gorodetskii, J.H. Block, M. Ehsasi and W. Drachsel. *Appl. Surf. Sci.* **76/77**, 129 (1994).
23. O.P. Krivoruchko, V.I. Zaikovskii and K.I. Zamaraev. *Dokl. Akad. Nauk.* **329**, 744 (1993) (in Russian).
24. G.K. Boretkov. *Catalysis in Production of Sulfuric Acid.* Goskhimizdat, Moscow (1954) (in Russian).
25. B.S. Balzhinimaev, A.A. Ivanov, O.B. Lapina, V.N. Mastikhin and K.I. Zamaraev. *Faraday Discuss., Chem. Soc.* **87**, 133 (1989).
26. G.K. Boretkov and Yu.Sh. Matros. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **25**, 551 (1983).
27. Yu.Sh. Matros. *Catalytic Processes under Unsteady State Conditions.* Elsevier, Amsterdam (1989).
28. H.H. Kung. *Catal. Today.* **11**, 443 (1992).
29. O.V. Makarova, T.M. Yurieva, G.N. Kustova, A.V. Ziborov, L.M. Plyasova, T.P. Minyukova, L.P. Davydova and V.I. Zaikovskii. *Kinet. Katal.* **34**, 4, 608 (1993) (in English).
30. O.V. Makarova, T.M. Yurieva, L.M. Plyasova, T.A. Krieger and V.I. Zaikovskii. *Kinet. Katal.* **35**, 371 (1994) (in English).
31. C.S. John, D.M. Clark and I.E. Maxwell, *New Insight into Zeolite Catalysis*, in ref.1, p. 387.
32. Y. Ono. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **34**, 179 (1992).
33. C.P. Bezonkhanova and Y.A. Kalvachev. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36**, 125 (1994).
34. K.I. Zamaraev and J.M. Thomas. *Adv. Catal.* **41** (1996) (in press).
35. G.I. Panov, A.S. Kharitonov and V.I. Sobolev. *Appl. Catal.* **98**, 1 (1993).
36. V.I. Sobolev, K.A. Dubkov, O.V. Panna and G.I. Panov. *Catalysis Today.* **24**, 251 (1995).
37. A.E. Shilov, in: *Activation and Functionalization of Alkanes*, (C.L. Hill ed.). p. 1. Wiley, New York, (1989).
38. I.V. Kozhevnikov and K.I. Matveev. *Usp. Khim.* **47**, 1231 (1978) (in Russian).
39. C.L. Hill, C.M. Prosser-McCarthy. *Coord. Chem. Rev.* **143**, 407 (1995).
40. K.I. Matveev, E.G. Zhizhina, V.F. Odyakov. *React. Kinet. Catal. Lett.* **55**, 47 (1995)
41. A.E. Shilov. *Catalysis with Organized Molecular Systems*, in ref.1, p. 169.

COKING AND DEACTIVATION IN COMPLEX CATALYTIC PROCESSES

G.F. FROMENT

Laboratorium voor Petrochemische Techniek
Universiteit Gent

Krijgslaan 281, 9000 Gent, Belgium.

For a single reaction $A \rightarrow B$ the deactivation of the catalyst by coke formation is unambiguously expressed in terms of the evolution of the intrinsic rate of reaction of A with the coke content of the catalyst :

$$\frac{r_A}{r_A^0} = \phi_A(C_C) \quad (1)$$

When more than one reaction is occurring it is necessary to talk in terms of the deactivation of the various reactions through their respective rates, r_i , and deactivation functions $\phi_i(C_C)$. The latter are not necessarily identical.

It should be emphasized that the ratio defined in (1) only accounts for the effect of coke on the chemical reaction itself. In the presence of diffusional limitations a ratio of effective rates could be taken, represented by $(\phi_A)_d$, which would not be the deactivation function proper.

When coke formation is also a catalytic reaction it is normal that its own formation is also deactivated and :

$$\frac{r_C}{r_C^0} = \phi_C(C_C) \quad (2)$$

where r_C is the intrinsic rate of the coking reaction, that ϕ_C is the true deactivation function for coking.

The reasons for expressing empirical deactivation functions in terms of the coke content and not time have been extensively discussed by Froment [1977, 1982, 1991].

In most cases an exponential function of the coke content leads to the best empirical fit of the experimental data [De Pauw & Froment, 1975]. Later, Beeckman and Froment [1979] introduced a probabilistic kinetic approach for the coke formation and deactivation by site coverage. They extended their kinetic approach to site coverage and pore blockage by considering explicitly the growth of the coke [1980]. The structure of the catalyst as a network of pores was described by a Bethe-tree [1982]. The deactivation function was expressed as a product of probabilities P and S, with P the probability for the sites to be accessible and S the conditional probability that the accessible site is not covered. When both the main reaction and the coke formation occur on the same sites and there are no diffusional limitations S can be expressed as:

$$S = \exp(-R_s^0 t) \quad (3)$$

with

$$R_s^0 = \sum r_{s,i}^0$$

and

$$r_{s,i}^0 = f_i(P_A, P_B, T, \dots; k_C, K_A, \dots)$$

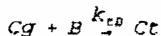
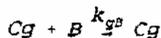
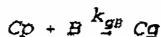
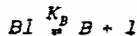
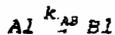
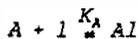
When the growth of coke on top of the precursor covering a site is instantaneous the coke "molecules" all have the same size and the fraction of sites covered with coke is directly proportional to the coke content. When the rate of coke growth, r_p^0 , is finite the latter also enters in the expression for the coke content, of course. More recently Sahimi & Tsotsis [1985] and Beyne and Froment [1990, 1993] applied percolation theory in the modeling of the pore network. Diffusional limitations were also accounted for.

The present paper emphasizes the insertion of realistic kinetic equations for the coking in catalyst deactivation studies. First the deactivation is modeled in the case of coke formation through a polymerization process. The model is fairly complete in that diffusional effects and the influence of the structure of the zeolite pore network are accounted for, but there is only one

"main" reaction. Many catalytic hydrocarbon conversion processes consist of very complex reaction networks so that selectivities are important features. Many components of the reaction mixture may lead to coke. Is coke deactivating the various reactions in a different way? If yes, how can this be modeled in a reasonable way, without introducing an excessive number of parameters? These are the questions addressed in what follows.

Coking in a network of pores in the presence of diffusional limitations.

The case considered here is the deactivation of a ZSM-5 catalyst in what could be an isomerization. The reaction scheme, including consecutive coking i.e. originating from the reaction product B, is as follows :



The coke precursor Cp, formed out of adsorbed B is a radical so that further reaction with B leading to Cg is possible. Propagation and chain growth continue until termination occurs,

yielding C_t , a component with a size such that it may block a pore.

When the reactions take place on single sites the Hougen-Watson type rate equations can be written :

for $A \rightarrow B$, with the reaction between adsorbed species as rate determining step :

$$r_{AB} = k_{AB}C_{Al} = \frac{k_{AB}C_t K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \left(1 - \frac{C_{cl,acc}}{C_t}\right) \quad (5)$$

for the formation of coke precursor :

$$r_{iB} = k_{iB}C_{Bl} = \frac{k_{iB}C_t K_B C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \left(1 - \frac{C_{cl,acc}}{C_t}\right) \quad (6)$$

for coke growth

$$r_{pGB} = k_{pGB}C_{CP,acc}C_B \quad (7)$$

$$r_{gB} = k_{gB}C_{CG,acc}C_B$$

for termination

$$r_{tB} = k_{tB}C_{CY,acc}C_B \quad (8)$$

Diffusional limitations on the main reaction are also accounted for. For spherical geometry the following continuity equations are derived for A and B :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{cat} r^2 \bar{P}(r, t)} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \bar{P}(r, t) D_A(r, t) \frac{\partial C_A}{\partial r}] - r_{AB} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_B}{\partial t} = & \frac{1}{\rho_{cat} r^2 \bar{P}(r, t)} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \bar{P}(r, t) D_B(r, t) \frac{\partial C_B}{\partial r}] \\ & + r_{AB} - r_{iB} - r_{pGB} - r_{gB} - r_{tB} \end{aligned} \quad (10)$$

The coke content of the catalyst is governed by :

$$\frac{\partial C_{CP,ACC}}{\partial t} = r_{IB} - r_{MB} \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_{CG,ACC}}{\partial t} = r_{PGB} - r_{LB} \quad (12)$$

$$\frac{\partial C_{CC,ACC}}{\partial t} = r_{LB} \quad (13)$$

$$C_{CL,ACC} = C_{CP,ACC} + C_{CG,ACC} + C_{CC,ACC} \quad (14)$$

$$\frac{\partial C_{C,ACC}}{\partial t} = MW_B (r_{IB} + r_{PGB} - r_{GB} + r_{LB}) \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_{C,AVG}}{\partial t}(r, t) = P(r, t) \left(\frac{\partial C_{C,ACC}}{\partial t}(r, t) \right) \quad (16)$$

The continuity equations are derived for the entire catalyst particle, while the reaction and diffusion operate in the accessible fraction of the catalyst only. This is accounted for through the accessibility function $P(r, t)$, derived from percolation theory (Beyne & Froment, 1990, 1993). Blockage also affects mass transfer inside the catalyst, since the path followed by the diffusing molecules becomes more tortuous. A quadratic law was adopted for the dependence of the diffusivity on the blockage probability.

The integration of the above set of differential equations, accounting for the appropriate boundary conditions, leads to the various concentration profiles inside the catalyst particle. From a certain coke content onwards two zones develop in the particle: an inner inaccessible core and an outer shell which remains active. The fraction of blocked intersections of the pore network, q , goes through a maximum somewhere between the center and the surface of the particle. When this maximum reaches the percolation threshold, q_c , only the outer shell remains accessible and the profiles take on shapes which may be completely different from those before q_c was reached, as illustrated in Figs. 1, 2 and 3 (Beyne and Froment, 1993).

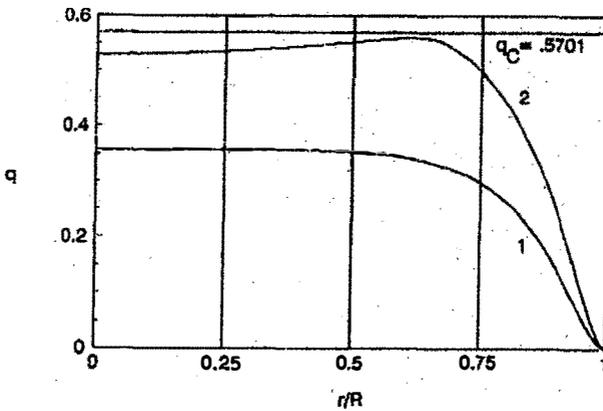


Fig. 1. Consecutive coking : intraparticle profiles of the fraction of blocked intersections, $C_A^s = 1.05 \times 10^{-2}$ kmol/m³, $C_B^s = 0$ kmol/m³; curve 1 : $\hat{C}_c = 0.045$ kg coke/kg cat; curve 2 : when inaccessible core has developed : $\hat{C}_c = 0.057$ kg coke/kg cat [Beyne & Froment, 1993].

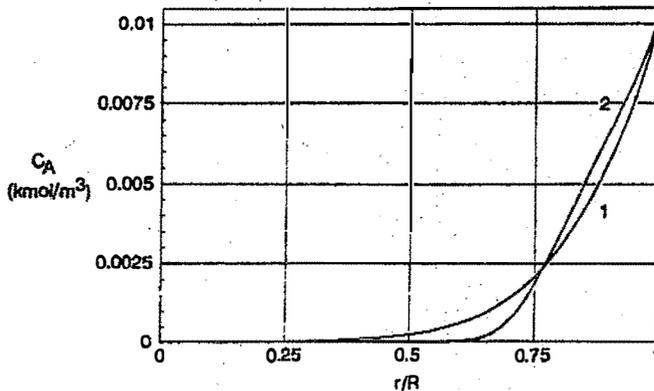


Fig. 2. Consecutive coking : intraparticle profiles of the reactant A, $C_A^s = 1.05 \times 10^{-2}$ kmol/m³, $C_B^s = 0$ kmol/m³; curve 1 : $\hat{C}_c = 0.045$ kg coke/kg cat; curve 2 : when inaccessible core has developed, $\hat{C}_c = 0.057$ kg coke/kg cat. [Beyne & Froment, 1993].

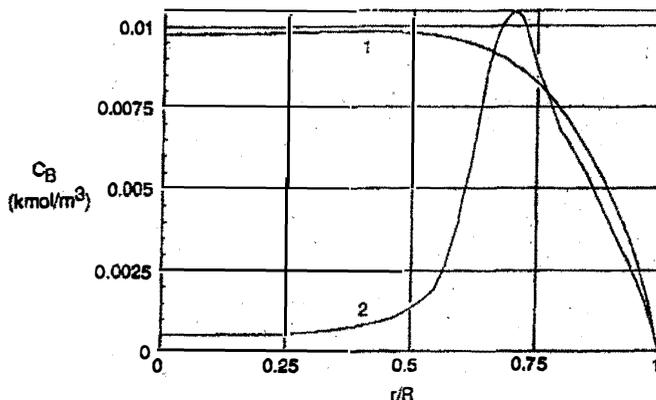


Fig. 3. Consecutive coking : intraparticle profiles of the reaction product B, $C_A^s = 1.05 \times 10^{-2}$ kmol/m³, when $C_B^s = 0$ kmol/m³; curve 1 : $\bar{C}_c = 0.045$ kg coke/kg cat; curve 2 : when inaccessible core has developed, $\bar{C}_c = 0.057$ kg coke/kg cat. [Beyne & Froment, 1993].

Since coke keeps on growing as long as it is accessible and termination has not occurred the coke content of the catalyst varies nonlinearly with the fraction of reaction centers covered with coke. For site coverage only or for site coverage and instantaneous growth leading to blockage the relation would be linear. When $[\phi_A]_s$ is plotted as a function of the fraction of covered reaction centers curves are obtained which are convex downward, also for parallel coking.

Fig. 4 illustrates the variation of $[\phi_A]_s$ and $[\phi_C]_s$ with the coke content of the catalyst particle, located at the reactor inlet, where $C_B^s = 0$. The vertical drop in activity corresponds to a coke content at which the percolation threshold is reached. Curves with this shape have been reported in the literature [Dejaifve et al, 1981].

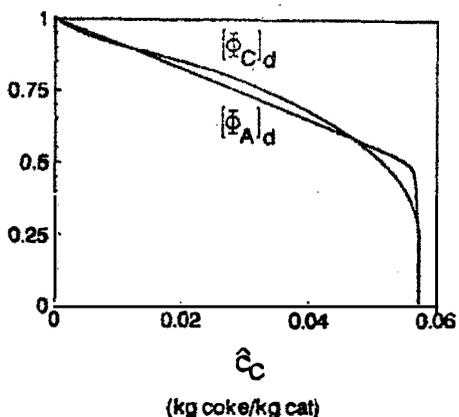


Fig. 4. Consecutive coking : $[\phi_A]_d$ and $[\phi_C]_d$ vs coke content, $C_A^* = 1.05 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$, $C_B^* = 0 \text{ kmol/m}^3$, [Beyne & Froment, 1993].

The treatment is easily extended to a combination of parallel and consecutive coking.

When the set of equations (5) - (16) is inserted into the model equations of a tubular reactor e.g. the coke content profiles are generated. Even with the complex model as dealt with here this has now become a tractable problem on fast modern computers. The knowledge of the coke content level and profile is important information for the adaptation of the operating conditions and for the choice of the policy for the catalyst regeneration. The major problem in such an approach is the derivation of the kinetic equations for coking, which has received insufficient attention so far, even if examples were given by Dumez and Froment. [1976] and Marin et al [1986].

Coking and deactivation in complex catalytic reactions.

The above example sets a fairly general framework for a rather realistic treatment of deactivation in a complex pore network in the presence of diffusional limitations and with a kinetic formulation of the coking equation, but is limited in the sense

that it only contains one main reaction and coking out of one, at most two, of the species involved in the main reaction. What if the reactant generates a network of reactions and several species generate coke?

Recently Beirnaert et al (1994) studied the reactions of n.hexane on an US-Y-zeolite, using an electrobalance with recycle. Table 1 shows quite a spectrum of products, even at low hexane conversion. Fig. 5 presents a reaction scheme that may be derived from this information and that will be called a molecular model.

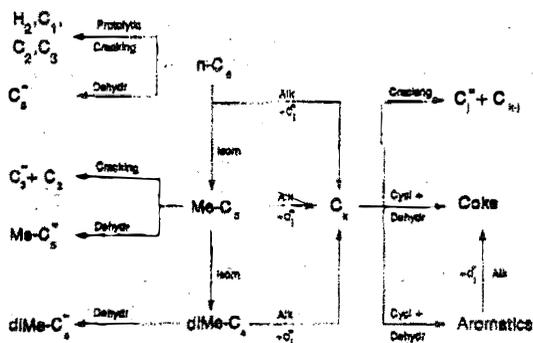


Fig. 5. Molecular reaction scheme for the catalytic cracking of n.hexane.

In this scheme the monomethylpentanes are lumped and so are the dimethylbutanes, reflecting that equilibrium among these components is rapidly established. The right hand side of the reaction scheme is somewhat more speculative in that the alkylation of nC₆ and its isomers leads to a lump, C_x, which either cracks or cyclizes and dehydrogenates into aromatics but also to coke, either directly or over the aromatics. The network contains 5 reacting components involved in 14 reactions belonging to 6 types, so that 6 rate coefficients (4 for the main reactions, 2 for coke formation) would have to be determined. The Hougen-Watson type rate equations contain one common denominator

sites and involve the same number of sites. The number of adsorption equilibrium constants then amounts to 14 (3 for the hexane isomers, 3 for the hexene isomers, 3 for the saturated C₆ to C₈ species and 3 for the corresponding olefins, 1 for the C₉ lump and 1 for the aromatics lump).

What about the deactivation effect of coke? Are all the reactions deactivated in the same way? Table 1 clearly illustrates that this is not the case. This could be related to the distribution of the strength of the acid sites. According to Wojciechowsky and Corma (1986) the required acidity increases in the order : isomerization, hydride transfer, alkylation, cracking, coking. Consequently, cracking should be more affected by coke deposition than hydride transfer e.g. The increase of the paraffin to olefin ratio with increasing coke content which can be deduced from Table 1 confirms that hydride transfer is less deactivated.

Fig. 6, on the other hand, reveals that the coke formation itself is not deactivated. Coke growth does not necessarily require true catalytic sites. Only pore blockage would then deactivate the coke formation itself. Pore blockage has probably not occurred yet in this US-Y-zeolite at the relatively low coke contents

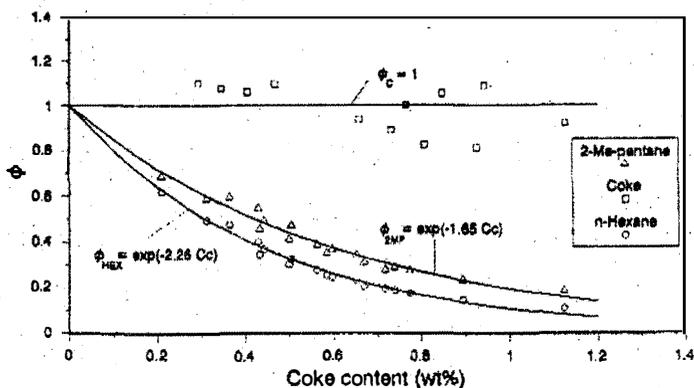


Fig. 6. Deactivation functions for various reactions in the catalytic cracking of n-hexane at 450°C [Beirnaert et al, 1994].

Coke content (wt %)	0.31	0.51	0.59	0.74	0.90
Methane	2.98	4.02	4.24	4.40	4.80
Ethylene	6.69	7.22	6.91	7.03	7.45
Ethane	2.49	3.30	3.30	3.35	3.83
Propylene	36.72	34.36	36.72	33.54	32.09
Propane	65.55	64.91	63.14	65.09	61.50
Butanes					
i-butane	13.38	12.54	12.23	12.11	12.00
n-butane	6.34	5.87	5.62	5.38	5.12
Butenes	4.17	3.41	3.68	2.94	2.83
Pentanes					
i-pentane	7.21	7.30	6.73	7.08	7.38
n-pentane	1.67	1.56	1.40	1.30	1.25
Pentenes	1.22	1.09	1.11	0.92	0.78
Hexanes					
2-Me-pentane	8.16	9.82	9.35	10.38	11.00
3-Me-pentane	5.18	6.15	5.80	6.32	6.73
2,3-di-Me-butane	2.59	3.03	2.77	3.13	3.28
2,2-di-Me-butane	0.45	0.40	0.35	0.31	0.33
Hexenes	2.47	2.52	2.93	2.34	2.57
Toluene	0.68	0.80	0.82	0.85	1.02
Xylenes	1.21	1.34	1.31	1.36	1.41
C9-aromatics	0.50	0.50	0.56	0.54	0.58
Coke	0.60	0.75	0.72	0.97	1.20

Table 1. Influence of the coke content on the product selectivities in n-hexane cracking at 7 % hexane conversion (mole/100 moles hexane reacted) [Beirnaert et al, 1994].

which were experienced. In contrast with this result Froment et al [1990] observed a strong deactivation of the coke formation in n-hexane cracking on ZSM-5, a small pore zeolite in which blockage can rapidly occur. In the absence of kinetic equations for the coke formation Beirnaert et al [1994] fitted the experimental deactivation functions in terms of various empirical

functions of the coke content. As in catalytic reforming (De Pauw & Froment, 1975) and butene dehydrogenation (Dumez & Froment, 1976) exponential relations led to the best fit [Fig. 6], but the deactivation constants, α , differ, even within the isomerizations (Table 2).

	α	95 % confidence interval
2-Me-pentane	1.65	$1.44 < \alpha < 1.83$
3-Me-pentane	1.76	$1.51 < \alpha < 2.02$
2,3-di-Me-butane	1.81	$1.57 < \alpha < 2.04$
2,2-di-Me-butane	2.62	$2.36 < \alpha < 2.89$
Coke	0	

Table 2. Estimated α -values of the exponential deactivation functions for some reactions leading to products of hexane cracking (Beirnaert et al, 1994).

Therefore, considering a unique deactivation function for the isomerization or any other type of reaction may not be very accurate and six or more values of α may be required, one for each type of reaction. Even with only six α -values the number of parameters to be determined for n.hexane cracking at a given temperature would amount to 26 with this molecular model.

Coking and deactivation in hydrocarbon conversion processes.

For the above exercise to be of practical value for the catalytic cracking of real feedstocks it should be repeated for a number of key components of vacuum gas oil. If the kinetic analysis were repeated for n-eicosane e.g. different rate coefficients would be obtained : the number of isomerization reactions is larger in n-eicosane than in n.hexane. Clearly, the number of rate parameters to be determined in a mixture would become

overwhelming.

This is why the molecular level described above has not been applied in the kinetic modeling of the catalytic cracking. Limitations in the chemical analysis, of course, is another reason. Instead, the modeling has been based upon a small number of lumps : the three lump model of Nace et al [1972] and later the 10-lump model of Jacob et al [1976], with one common deactivation function for the effect of coke. It is clear that this approach can not lead to invariant rate coefficients and that extensive experimentation is required for each type of gas oil. More recently various approaches were taken to remedy this [Allen (1991), Klein and co-workers (1991), Froment and co-workers (1989, 1991, 1993), Jaffe and Quann (1992)]. The former lumping based upon boiling ranges is replaced by a detailed account of the chemical character of the various components involved in the reaction network. The approach introduced by Froment is based upon truly elementary steps as contributions to the reaction expressed on a molecular level. Reactions on zeolites, which are often used in hydrocarbon conversion processes, proceed through carbenium ion mechanisms. In the absence of a metallic dehydrogenation component, as is the case in catalytic cracking, carbenium ions are generated by protolytic scission, hydride transfer and protonation of olefins. Isomerization takes place through various contributions at the elementary step level : hydride- or methyl-shift or, when branching is involved, through protonated cyclopropane intermediates. Cracking of the carbenium ions occurs through scission of the C-C bond in β -position with respect to the carbon carrying the positive charge. Alkylation of the carbenium ion by means of an olefin is also possible. Cyclization followed by a sequence of deprotonations leads to aromatics and deprotonation to an olefin.

The molecular scheme of n-hexane catalytic cracking of Fig. 5 is now developed in terms of elementary steps of carbenium ion chemistry in Fig. 7.

In this scheme isomerizations occur by hydride- and methyl shifts but also, when branching is involved, by PCP mechanisms.

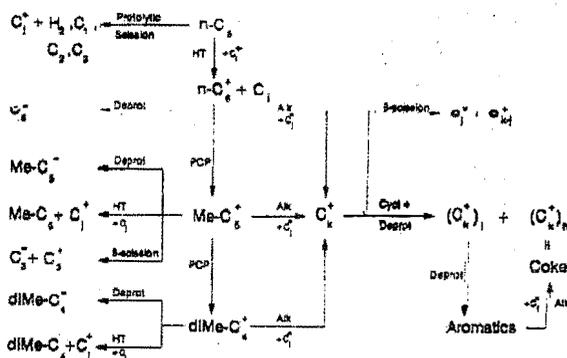


Fig. 7. Reaction network in terms of elementary steps for the catalytic cracking of n-hexane.

Excluding CH_3^+ and primary carbenium ions, which are far less stable than secondary and tertiary carbenium ions, leads to $k_{\text{HS}}(s, s)$; $k_{\text{HS}}(s, t)$; $k_{\text{HS}}(t, s)$; $k_{\text{HS}}(t, t)$ and $k_{\text{HS}}(s, s)$; $k_{\text{HS}}(s, t)$; $k_{\text{HS}}(s, t)$; $k_{\text{HS}}(t, t)$ and $k_{\text{PCP}}(s, s)$, $k_{\text{PCP}}(s, t)$; $k_{\text{PCP}}(t, s)$; $k_{\text{PCP}}(t, t)$. If the Me-C_5^+ are considered to be in equilibrium $k_{\text{HS}}(m, n)$ and $k_{\text{HS}}(m, n)$ do not have to be considered. Lumping - not necessarily satisfying the rules of Wei and Kuo [1969] for rigorous lumping - also enters in the alkylation products C_k^+ originating from n-C_6^+ , Me-C_5^+ and diMe-C_4^+ . Indeed, C_k^+ is considered to be one single carbenium ion. It reacts in two ways: by β -scission yielding C_3^+ , C_4^+ and C_5^+ and the corresponding C_j^+ or by cyclization and a sequence of deprotonations yielding two lumps: $(\text{C}_k^+)_n$, which does not desorb any more and is therefore called "coke" and $(\text{C}_k^+)_1$, which is lighter, but also leads to $(\text{C}_k^+)_n$ i.e. coke, after deprotonation into light aromatics followed by alkylation. This brings the coking to the same level of mechanistic modeling as the "main" reactions. Now the effect of the coke on the activity of the catalyst has to be introduced. Fig. 6 indicates that no deactivation function needs to be introduced in the rate coefficients for the coke formation. The rate coefficients to be retained for such a reaction scheme are given in Table 3. Rate

coefficients for hydride and Me-shifts are not included in Table 3, since the components within the Me-C₅-lump and within the diMeC₄-lump are at equilibrium.

It should be added here that the $k_p(s,t)$, $k_p(t,s)$ and $k_p(t,t)$ are not encountered in the cracking of n-hexane itself, but are added for the sake of expansion to higher paraffins. In addition, the C_k⁺ may crack according to (s,t), (t,s) and (t,t) mechanisms. This leads for hexane cracking to 14 rate coefficients for the "main" reactions and 10 for the coking reactions : a total of 24 per temperature. The number of α would then amount to 16, so that the total number parameters is 41. This is to be compared with the 26 parameters in the molecular scheme, which is likely to be less reliable, however.

The superiority of the elementary step approach over the molecular approach becomes evident when mixtures have to be dealt with.

Rate coefficients at the molecular level for reactions of paraffins e.g. increase with chain length, so that with complex mixtures the number of rate coefficients to be determined from experiments becomes very large. This is not so with the elementary step approach. It is a plausible assumption that the elementary step rate coefficients do not depend upon the chain length, so that their number does not increase for complex mixtures. Because of this property their values can be determined from the reactions of e.g. short chain paraffins, which enables complete identification of the product spectrum. This is true also for the parameters related to the formation or decomposition of naphthenes and aromatics. Schemes for these conversions were written in terms of carbenium ion chemistry for the main reactions already [Vynckier & Froment, 1991]. A judiciously chosen program involving experiments with specific paraffins, naphthenes and aromatics should enable the significant estimation of some 40-50 parameters. Examples are there in the thermal cracking for olefins production [Willems & Froment, 1988] and in the catalytic cracking of gas oil [Wu Feng et al, 1993]. Including the coking reactions in the kinetic analysis is a

Protolytic scission	3; $k_{p,ota}(m)$	(m = p, s, t)
Protonation	2; $k_p(m)$	(m = s, t)
Deprotonation	2; $k_m(m)$	(m = s, t)
PCP-isomerization	4; $k_{pcp}(m, n)$	(m, n = s, t)
β -scission	4; $k_\beta(m, n)$	(m, n = s, t)
Hydride transfer	2; $k_{ht}(m)$	(m = s, t)
	17	
Alkylation	4; $k_{al}(m, n)$	(m, n = s, t)
Cyclization	4; $k_{cy}(m, n)$	(m, n = s, t)
Aromatization	2; $k_{ar}(m)$	(m = s, t)
	10	

Table 3. Kinetic parameters for the catalytic cracking of paraffins.

natural extension of what has been shown to be feasible already. Finally, it should be recognized that a component analysis of a VGO is not possible, even if substantial progress has been achieved lately. Therefore, a certain degree of lumping is still inevitable, but the rate coefficients for the reactions between the lumps can be constructed on the basis of the rate coefficients of the elementary steps entering in the reactions of the components of the lump [Vynckier & Froment, 1991].

List of publications.

D.T. Allen.

Structural models of catalytic cracking chemistry.

In "Kinetic and thermodynamic lumping of multicomponent mixtures".

Eds. G. Astarita and S.I. Sandler, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1991.

M.A. Baltanas, K.K. Van Raemdonck and G.F. Froment.

Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and

hydrocracking on noble-metal-loaded faujasites rate parameters for hydroisomerization.

Ind. Eng. Chem. Res. 28, 899-910, 1989.

J.W. Beeckman, G.F. Froment.

Catalyst deactivation by active site coverage and pore blockage.

I. & E.C. Fundamentals, 18, 245, 1979.

J.W. Beeckman and G.F. Froment.

Catalyst deactivation by site coverage and pore blockage.

Finite rate of growth of the carbonaceous deposit.

Chem. Eng. Sci., 35, 805, 1980.

J.W. Beeckman and G.F. Froment.

Deactivation of catalysts by coke formation in the presence of internal diffusional limitation.

I. & E.C. Fundamentals, 21, 243, 1982.

H.C. Beirnaert, R. Vermeulen and G.F. Froment.

A recycle electrobalance reactor for the study of catalyst deactivation by coke formation.

Proceedings 6th International Symposium on Catalyst Deactivation, 1994. B. Delmon and G.F. Froment (Eds.).

Studies in Surface and Catalysis, Vol. 88, 97-112,

Elsevier Science B.V., 1994.

A.O.E. Beyne and G.F. Froment.

A percolation approach for the modeling of deactivation of zeolite catalysts by coke formation.

Chem. Eng. Sci. 45, 2089-2096, 1990.

A.O.E. Beyne and G.F. Froment.

A percolation approach for the modeling of deactivation on zeolite catalysts by coke formation : diffusional limitations and finite rate of coke growth.

Chem. Eng. Sci., 48, 550, 1993.

P. Dejaifve, A. Auroux, P.C. Gravelle, J.C. Védrine, Z. Gabelica and E.G. Derouane.

Methanol conversion on acidic ZSM-5, offretite and mordenite zeolites : a comparative study of formation and stability of coke deposits.

J. Catal., 70, 123, 1981.

R.P. De Pauw and G.F. Froment.

Deactivation of a platinum reforming catalyst in a tubular reactor.

Chem. Eng. Sci., 30, 789, 1975.

F.J. Dumez and G.F. Froment.

Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. Kinetics, catalyst coking and reactor design.

I. & E.C. Process Design & Development, 15, 291, 1976.

Wu Feng, E. Vynckier and G.F. Froment.

Single-event kinetics of catalytic cracking.

Ind. Eng. Chem. Res, 32, 2997, 1993.

G.F. Froment.

Catalyst deactivation by coking.

Proc. 6th Int. Congr. Cat., Vol. 1, 10 - 31 - Chemical Society, London, 1976.

G.F. Froment.

A rigorous formulation of the effect of coke formation on catalyst activity.

Progress in Catalyst Deactivation, 103-126, 1982

Ed. : J. Figueiredo, Nijhoff, Den Haag, 1982.

G.F. Froment.

Kinetic modeling of complex catalytic reactions.

Revue de l'Institut Français du Pétrole, 46, 491, 1991.

G.F. Froment.

PL-3

The modeling of catalyst deactivation by coke formation.
In : "Catalyst Deactivation 1991". Eds. C.H. Bartholomew and J.B. Butt.

Elsevier Science Publishers B.V., 53-83, 1991.

G.F. Froment, J. De Meyer and G.F. Froment.
Deactivation of zeolite catalysts by coke formation.
J. of Cat., 124, 391, 1990.

S.M. Jacob, B. Gross, S.E. Voltz and V.W. Weekman.
A lumping and reaction scheme for catalytic cracking.
A.I.Ch.E.J. 22, 701-713, 1976.

R.J. Quann and S.B. Jaffe.
Structure-oriented lumping : describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures.
Ind. Eng. Chem. Res, 31, 2483 (1992).

M.T. Klein, M. Neurock, A. Nigam and C. Libanato.
Monte Carlo modeling of complex reaction systems : an asphaltene example.
In "Chemical Reactions in Complex Mixtures". Eds. A.V. Sapre & F.J. Krambeck, Van Nostrand, Reinhold, N.Y., 1991.

G.B. Marin, J.W. Beeckman and G.F. Froment.
Rigorous kinetic models for catalyst deactivation by coke deposition : application to butene dehydrogenation.
J. of Catal., 92, 416, 1986.

D.M. Nace, S.E. Voltz and V.W. Weekman.
Application of a kinetic model for catalytic cracking. Effect of charge stocks.
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 10, 530-537, 1972.

M. Sahimi and T.T. Totsis.
A percolation model of catalyst deactivation by site coverage and pore blockage.

J. Catal. 26, 552, 1985.

M. Sahimi, G.R. Gavalas and T.T. Tsotsis.

Statistical and continuum models of fluid-solid reactions in porous media.

Chem. Eng. Sci., 45, 1443, 1990.

E. Vynckier and G.F. Froment.

Modeling of the kinetics of complex processes based upon elementary steps.

In "Kinetic and Thermodynamic lumping of multicomponent mixtures". Eds. G. Astarita and S.I. Sandler, Elseviers Publishers B.V. , Amsterdam, 131-161, 1991.

Wei J. and Kuo J.C.W.

A lumping analysis in monomolecular reaction systems.

Ind. Eng. Chem. Fundam. 8, 114-123, 1969.

P. Willems and G.F. Froment.

Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons.

1. Calculation of frequency factors.

Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1959, 1988.

P.A. Willems and G.F. Froment.

Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons.

2. Calculation of activation energies.

Ind. Eng. Chem. Res. 27, 1966, 1988.

B.W. Wojciechowski and A. Corma.

Catalytic cracking : catalysts, chemistry and kinetics.

Chemical Industries 25, Marcel Dekker Inc. 1986.

Notation.

C concentration, kmol/kg cat; kmol/m³,

C_c local coke content, kg coke/kg cat

- \bar{C}_c global coke content of the catalyst, kg coke/kg cat
 C_c total concentration of reaction centers, kmol centers/kg cat
 D diffusivity, kg cat/m cat/s
 k reaction rate coefficient, s⁻¹, kg cat/kmol/s
 k_{HS} , k_{MS} , k_{PCP} rate coefficients for isomerization through hydride shift, methyl shift or a protonated cyclopropane mechanism.
 k_p rate coefficient for carbenium ion cracking through β -scission.
 K adsorption equilibrium constant, kg cat/kmol
 MW molecular weight, kg/kmol
 F percolation probability, dimensionless
 \bar{F} accessibility, dimensionless
 q blockage probability, dimensionless
 q_c percolation threshold, dimensionless
 r distance to catalyst center, m
 r_A , r_i reaction rate of A or i, kmol/kg cat.s
 r_c rate of coke formation, kg coke/kg cat.s
 R radius of catalyst particle, m
 S probability that an accessible reaction center is active, dimensionless
 t time, s

Greek letters.

- β critical exponent for the percolation probability, dimensionless
 ρ_{cat} catalyst density, kg cat/m³ cat
 $[\phi]_d$ deactivation function in the presence of diffusional limitations, dimensionless
 $[\phi_A]$, $[\phi_C]$, $[\phi_i]$ deactivation functions for main reactions and coking

Subscripts

- A reactant A
 acc accessible part of the catalyst
 avg average over accessible and inaccessible parts of the catalyst

B reaction product B
Cg growing coke
Cl reaction centers covered with coke
Cp coke precursor
Ct terminated coke
d deactivation problem
g coke growth
i conversion to coke precursor
p percolation
pg formation of growing coke out of coke precursor
t termination of coke growth

Superscript

o initial value
s at the catalyst surface

PL-4

Catalytic hydrogenation reactors for the fine chemicals industries. Their design and operation

By K.R. Westerterp¹, E.J. Molga² and K.B. van Gelder³

Chemical Reaction Engineering Laboratories,
Faculty of Chemical Engineering, University of Twente,
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, the Netherlands

Abstract

Design and operation of reactors for catalytic hydrogenation in the fine chemical industries are discussed. The requirements for a good multiproduct catalytic hydrogenation unit as well as the choice of the reactor type are considered. Packed bed bubble column reactors operated without hydrogen recycle are recommended as the best choice to obtain a flexible reactor with good selectivities. The results of an experimental study of the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene (DNT) in a miniplant installation are presented to prove that the maximum yield in such a reactor can be achieved with a hydrogen supply somewhat higher than the stoichiometric amount without a hydrogen recycle. Some characteristic properties of the reactor system and the influence of the reactor pressure and the hydrogen supply ratio are elucidated.

¹ author to whom correspondence should be addressed
University of Twente

² permanent address:
Chemical and Process Engineering Department
Warsaw Technical University
ul. Warynskiego 1, 00-645 Warsaw, Poland

³ permanent address:
Dow Benelux N.V.
PDCD, P.O. Box 48
4530 AA Terneuzen, Netherlands

Introduction

In fine chemicals industries the so-called Béchamps reaction was widely spread for hydrogenation reactions. Here hydrogen is produced by the interaction of Fe or Zn powder and hydrochloric acid, producing very active hydrogen. This reaction is executed in the batch mode and in the liquid phase. The reaction rate can be controlled by the addition rate of the metal powder and it occurs at low temperatures. These properties made it the most important hydrogenation tool for fine chemicals. Regretfully large amounts of waste materials are being coproduced after neutralization, like iron hydroxide sludges and neutralization salts, both often contaminated with organic chemicals. The amounts of waste materials are often 5 to 20 times larger than the amount of desired chemicals produced. This waste problem demanded for measures to protect the environment and therefore catalytic hydrogenation came into the picture also in the fine chemicals industries. Catalytic hydrogenation, of course, already for many years has been applied in bulk chemical processes, but for fine chemicals a number of problems cannot so easily be solved. For fine chemicals the same installations are normally used for many different chemicals and production series usually last only from a few days to a few weeks, so that in the same installation often 10 to 30 different chemical reactions are executed during the course of one year. Production quantities are so small, that the construction of a unit dedicated to a single product is economically not feasible. So multiproduct use is a *conditio sine qua non*, also for a catalytic hydrogenation unit for fine chemicals. In our laboratories therefore a large experimental and theoretical study was made to determine the most economical method to switch from Béchamps to catalytic hydrogenation reactors [1]. To this end a number of possible reactors has been tested in the course of the years and here we will report on our initial considerations to come to a selection, discuss the arguments pro and contra for certain solutions and the final choice made.

As experimental proof has not yet been provided for one of the important recommendations, we will here also report on the last experimental work to corroborate our selection, the continuously operated, packed bubble column reactor filled with a packed bed of solid catalyst pellets and with hydrogen feed rates, a little higher than the stoichiometrically required amount. In the experimental part we will investigate this stoichiometric hydrogen dosage.

Requirements for a good multiproduct catalytic hydrogenation reactor for fine chemicals

For catalytic hydrogenations we usually are concerned with three phases: gaseous hydrogen, an often dissolved component to be hydrogenated in the liquid phase and a heterogeneous solid catalyst. Homogeneous catalysis is not very widespread. A number of good three phase reactors is available in process industries. Therefore we will restrict ourselves to the classical three phase reactors which already so often have proven their value in bulk chemicals processes. However, for fine applications a number of *special requirements* have to be met, which will be discussed in detail below.

Universal catalyst

In a multiproduct unit a universal catalyst should be applied. Quick changing of catalyst is difficult. Slurry catalysts, of course, can be washed out and filtered off, but also here their removal is very time consuming and specially for expensive catalysts, filtration with a high catching efficiency is difficult to achieve and slow. Filtration can be avoided if a stationary bed of catalyst particles is used, but also the exchange of a fixed bed catalyst is

very time consuming. Therefore it is best to keep the catalyst in the reactor system. This is most easy for a catalyst bed of larger particles. In order to avoid the replacement by each time different catalysts, preferably one universal catalyst is used for all different hydrogenation reactions to be executed. Ni, Pt and Pd catalysts are all rather universal and each company should determine which catalyst is most suited for her production programme. We tested all three of them and selected Pd. Ni catalysts are cheaper as is well known, but for our applications demanded for much higher temperatures and hydrogen pressures to achieve the same conversion rates as with Pd catalysts. In the selection of a universal catalyst also possible deactivation should be investigated and methods be developed to regenerate the catalyst in an economic way.

A universal method of heat removal

Hydrogenation reactions usually are very exothermic. Therefore much cooling area must be installed in the reactor per unit of volume and also agitation levels must be high in order to obtain high heat transfer coefficients. This often demands for extensive and complicated cooling coils or externally located circulating coolers for batch equipment in order to prevent that cooling capacity limits the production rates in a plant. Further mixing and/or recirculation may influence the selectivity in a process, as will be discussed later.

As the method to remove the reaction heat under all circumstances and at all rates, we opted for heat withdrawal by evaporation of a solvent. Most reactions are executed in dissolution or reactants evaporate themselves.

A wide range of temperatures and solvents must be handled

For many different hydrogenation reactions also various solvents with different properties have to be used, specially with respect to vapour pressure characteristics and boiling points. Also each reaction demands for its own temperature range and also this requires a great flexibility of a multiproduct reactor.

Good selectivities

A multiproduct hydrogenation reactor demands for good selectivities. Many hydrogenations are carried on up to completion, but as soon as only partial hydrogenation of a molecule must be attained, also selectivity plays a major role. For multicomponent reactions of the consecutive type it is known that the batch or plug flow mode results in much higher yields and selectivities than in mixed reactors, so mixing should be suppressed. This is often more complicated if competing reactions are of different reaction orders, but in general mixing should be avoided as much as possible.

Ease of operation also without much information on kinetics

The determination of adequate and reliable kinetic data is very laborious and time consuming. To test three phase catalytic reactors we developed as a test reaction the hydrogenation of 2,4-dinitro toluene to intermediate and final products. Langmuir-Hinselwood expressions were developed for the five main reactions and it took us several years to obtain accurate rate equations valid over an adequate range of temperatures [2,3,4]. It is evident that such a large input of manhours cannot be afforded in fine chemicals industries, where often only a few tonnes of product are made in a few weeks. Therefore units must be well operated with the highest possible selectivities and yields without detailed information on kinetics.

Ease of control

For a wide range of process conditions the reactor must be reliably controlled and kept under all circumstances at the desired conditions avoiding runaways or other instabilities. The control system also cannot be too complicated, it must be easy to understand and to

handle, so that operators can dedicate their time above all to the execution of the ever changing recipes for the production of desired chemicals.

Process economics

It is evident that the process economics must be sound. This not only demands for much detailed attention to equipment selection and mechanical design, but also to further process development and easy possibilities for modifications.

Hydrogen excess and recirculation is often costly, the gas carries away evaporated liquids, which have to be condensed in expensive condensers with low heat transfer coefficients due to the presence of gas, and after that the gas must be recompressed and recycled to the reactor. Compression is an expensive unite operation and, moreover, in recirculation systems also a purge is required to prevent accumulation of inert components, which inevitably leads to hydrogen losses. *Short switch over times* must be elaborated to reduce losses to off-spec products to a minimum and for the same reason also rapid *start-up* and *shut down methods* must be developed. Besides that, both are also highly important to achieve long on-stream-times and a good productive use of the plant. Also the *catalyst life* is extremely important. The change of catalyst batches should be avoided as much as possible. Specially the replacement of a fixed catalyst bed is cumbersome and often involves a loss of several weeks of production time. So some kind of rapid in situ regeneration is to be preferred.

Choice of reactor type and batch or continuous mode of operation

In fine chemicals industries the *batch reactor* is the work horse which has to do almost all the reaction jobs. Its value has been proven over the centuries. For catalytic hydrogenations this batch reactor has a number of inconveniences in case a slurry catalyst is used. The complicated cooling coils, dead spaces behind baffles and so on are difficult to clean if the catalyst has to be removed from the vessel. After each batch the vessel has to be emptied, which also implies that the catalyst falls dry. It is known that specially in this period all reactants and products, still contained in the pores of the catalyst, now rapidly may deteriorate via unwanted side reactions and so deactivating the catalyst. Usually deactivation starts as soon as the catalyst is no more protected by the solvent. As a production series for one product consists of a number of batches, the exposure of the catalyst to deactivation conditions is frequent.

Despite the routine and experience of the operators with batch reactors it may be worthwhile to train them to operate continuous reactors. *Continuously operated reactors* only demand for one start-up and shut-down during the production series for one product. This increases very much the operating time efficiency and prevents the deactivation of dry catalysts; this implies that the reactor volume can be much smaller than for batch reactors. As to the reactor type for three phase systems an *agitated slurry tank reactor* [5,6] is not advisable, because of the good mixing characteristics. Specially for consecutive reaction systems the yields to desired products and selectivities will be considerably lower than in plug flow type reactor. The cocurrent down flow *trickle flow reactor* [7,8,9,10] at high flow rates approaches best a plug flow character. Regretfully, for a good wetting of the catalyst particles, liquid velocities must be high so that residence times usually are limited and not higher than a couple of minutes to a maximum of say a quarter of an hour. Many reactions demand for much longer reaction times. For that reason *the packed bubble column reactor* remains; this reactor has been tested extensively by us and its many features were amply discussed [11,12,13]. In this reactor

PL-4

the liquid and the gas flow cocurrently upward through the packed catalyst bed. It exhibits axial dispersion in the liquid phase [13], but by choosing a high and slender column the influence of the axial dispersion can be largely suppressed: under normal operating conditions and with not too large catalyst particles several "reaction units" per meter column height can be obtained. By changing the liquid flow rate any residence time for the liquid phase can be achieved, a residence time of several hours is not a problem. This implies that also selectivities approaching those in a plug flow reactor can be expected in this type of reactor, as is desired. For the case of heat removal in the reactor by evaporation of the reactant or a solvent and condensing of the vapour a cooler-condensor in the exit vapour line, a wide range of operating temperatures can be chosen. For these reasons we feel the packed bubble column reactor filled with a stationary solid catalyst bed is the best suited reactor with a very high versatility for application in the fine chemicals industries.

Operation of the continuous packed bubble column reactor

A number of the previously mentioned points will now be further elaborated. For further information see o.a. [14].

Start-up and shut-down

The solvent, which is heated up via a feed preheater to a temperature at which the reaction ignites, can be put in the reactor and the reactor completely filled with liquid. After that the liquid-reactant feed and the hydrogen gas are supplied to the reactor in the desired ratio. The reaction starts, the reaction mixture heats up and at reaching a temperature somewhat below the boiling point of the solvent at the set reactor pressure, the evaporation will become so high that a stable operating point is reached. Solvent vapours are condensed and returned to the reactor, the liquid phase leaves the top of the catalyst bed via an overflow. For stopping the reaction the catalyst bed is washed out with pure solvent and the catalyst is kept covered with liquid.

Switch over to a new product

If for the new product a different solvent is used, first the old solvent is pushed out over the top of the catalyst bed by the new solvent and the solvent mixture sent to the solvent recovery system of the plant. After that the same start-up procedure as before is followed and the reactor pressure adjusted if necessary. The catalyst is kept wet under liquid all the time in order to prevent decomposition reactions or coke formation at the catalyst surface if exposed to gas and/or air.

catalyst life and reactivation

We observed that for our reactions the catalyst was prone to deactivation if the catalyst was exposed to gas or air. Via polymerisation and condensation reactions tar and coke was formed. We could reactivate our catalyst bed by burning off of cokes and tar [11] with air diluted with steam or nitrogen. The bed had to be preheated to a temperature where the tar and coke combustion started. This empirically determined temperature in our case was 130°C. In [15] we have described how the oxygen content in the regeneration gas can be determined and where thermocouples in the catalyst bed must be placed to be sure that always at least one thermocouple measures the highest temperature in the bed, where the combustion takes place.

ease of control

Besides rate controllers for the gas and liquid feed flows and some liquid level controllers, the most important instrument is the reactor pressure controller. By setting the pressure also the maximum temperature is set. The liquid will evaporate at a

temperature somewhat below the boiling temperature at the set pressure. At the boiling temperature itself no hydrogen can dissolve anymore in the liquid and so the reaction would automatically stop. This also insures that a runaway never can occur; the temperature never can surpass the solvent boiling temperature. By adjusting the pressure we also automatically adjust the temperature level in the reactor.

A large temperature range can be covered depending on the vapour pressure curve of the liquid reaction phase and on the maximum allowable pressure of the reactor vessel.

The reactor, as is evident, can easily be controlled and operated safely.

hydrogen excess and gas recirculation

In [1] and [12] on the basis of the analysis of a mathematical model describing the packed bubble column reactor for catalytic hydrogenation applications, it was suggested - in order to make an intermediate product in a consecutive reactions system - to supply a hydrogen stream slightly larger than stoichiometrically required amount to hydrogenate the feedstock to the desired intermediate product. It was suggested that in this way also automatically the highest yield was obtained. The reaction stops as soon as almost all hydrogen supplied has been consumed. This implicates that the feed rate is so low that the reaction stops already before the top of the catalyst bed is reached. Or in other words the catalyst bed is larger than required for the desired conversion at the feed rate set. The hydrogen stream in such a case must be diluted e.g. with nitrogen in order to carry the solvent vapours to the condenser. The same holds, of course, also for a complete hydrogenation. This mode of operating a packed bubble column reactor has two great advantages.

The first one is that we do not use an excess of hydrogen. This implies that we do not need to recirculate the excess of hydrogen and that the very costly hydrogen recycle compressor can be avoided, resulting in important investment and energy savings.

The second advantage is that we do not need to know the reaction kinetics, we only need to know the stoichiometry. Of course, in preliminary laboratory tests a suitable solvent has to be found and also a minimum temperature level has to be determined at which sufficiently high reaction rates are obtained. In the upper part of the catalyst bed, where the reaction has stopped, no temperature increase takes place anymore. In order to increase the capacity of the reactor the gas and liquid flow rates can be raised simultaneously as long as the last two thermocouples in the upper part of the reactor indicate equal temperatures.

These suggestions based on a study of the mathematical model have been verified experimentally. We present results of the hydrogenation of 2,4-DNT obtained in a miniplant packed bed bubble column reactor and in methanol as the evaporating solvent. The corresponding reaction network consisting of parallel and consecutive pathways is shown in Fig. 1. The outlined method of operating the reactor to obtain the maximal yield of an intermediate product is used in Figure 2, where the yield to the hydroxylamine compound C is plotted as a function of the hydrogen supply ratio.

Summary and conclusions

Experimental results obtained in a miniplant installation with a packed bed bubble column reactor for the catalytic hydrogenation of 2,4- DNT with an evaporating solvent have been presented and discussed. The method, as suggested by Westerterp *et al.* [1] and by van Gelder *et al.* [12], to obtain the maximal yield of an intermediate product without hydrogen recycle has been experimentally evaluated. The packed bubble column reactor can be run with a correct amount of hydrogen supplied to achieve the maximum yield of

intermediate product at a certain feed rate of reactant in the liquid phase. A small amount of the inert gas - in our case nitrogen - must be added to the reactor to assure a stable performance of the reactor in case almost all supplied hydrogen is consumed. The reactor pressure must be high enough to maintain a sufficiently high hydrogen consumption rate and assure almost complete conversion. Both the hydrogen supply ratio as well as the required reactor pressure can be determined experimentally without studying reaction kinetics. For the investigated system and after stabilizing the catalyst activity good conditions were $\alpha_{\text{DAT}} = 0.53$ and $P = 0.81$ MPa at which the maximal yield of the intermediate product C is obtained without losses of not consumed hydrogen. This proves the suggestion of Westertep, Van Gelder *et al.* [1, 12] that the maximum yield of a desired product can be made with a supply of hydrogen slightly higher than stoichiometric, provided the reactor pressure is set high enough for sufficiently high reaction rates to convert the hydrogen supplied.

We also discussed the choice of the reactor. A batch reactor has a much larger volume per unit of reaction product and tank like pressure vessels are much more expensive than cylindrical vessels. This combined with the difficulties of handling catalyst slurries and above all of preventing losses of the often rather expensive catalysts made us consider continuously operating reactors with fixed catalyst beds too. We eventually chose for the packed bubble column as a well suited reactor.

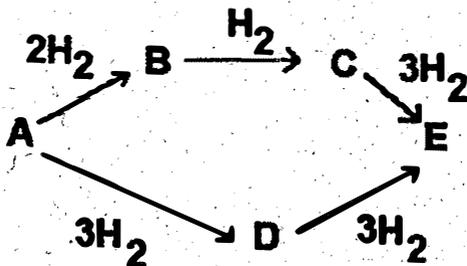


Fig. 1. Reaction scheme for the catalytic hydrogenation of 2,4-DNT.

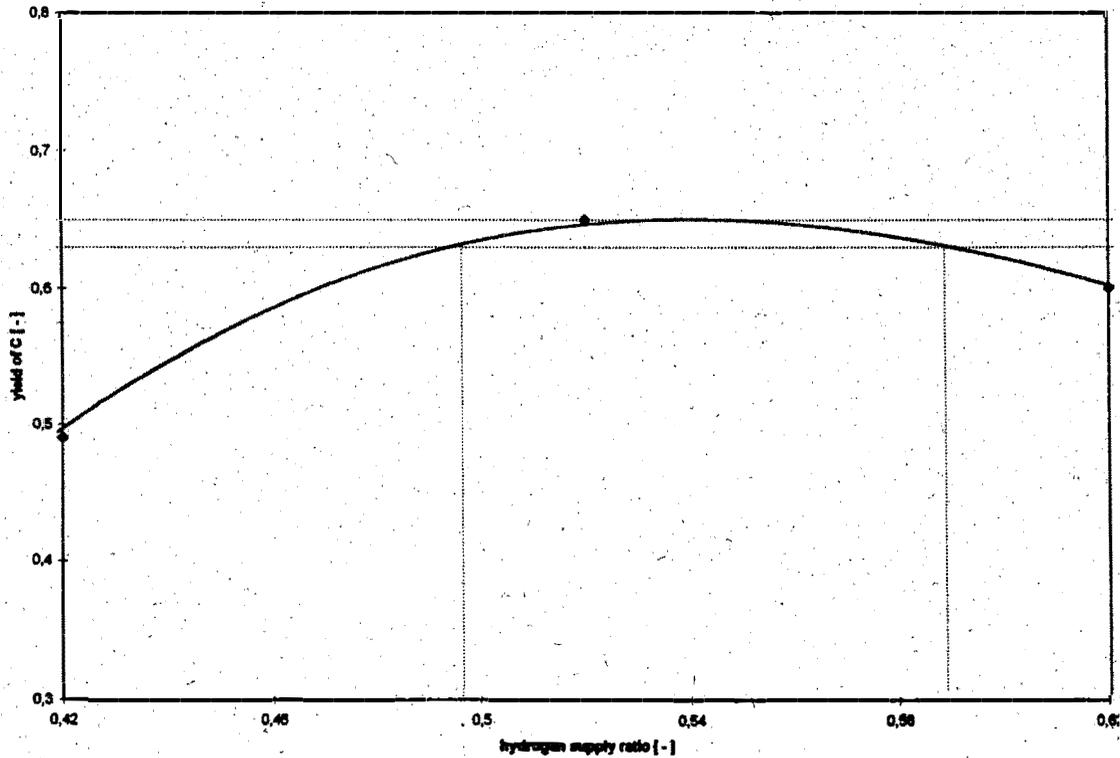


Fig. 2. Yield of the intermediate C as a function of the hydrogen supply. Fixed reactor pressure $P = 0.81$ MPa.

Notation

c_i	concentration of component i, mole/m ³
P	reactor pressure, MPa
q_L	liquid flow rate, m ³ / s
q	gas flow rate, NI/min
T	temperature, K
T_o	temperature of gas and liquid entering the reactor bed, K
u	gas or liquid flow velocity, m / s
x_i	mole fraction of i-th component in liquid phase,-
X_i	relative mole fraction of i-th component
z	axial coordinate, m

Greek letters

α_{DAT}	hydrogen supply ratio,-
η	yield,-
ξ_j	hydrogen conversion at j-th measurement point.,-
ϕ	molar flow rate, mol/s

Subscripts and superscripts

in	inlet
G	gas
N ₂	nitrogen
o	initial
out	outlet
H	hydrogen
L	liquid

Abbreviations

A	2,4-DNT,	2,4-dinitrotoluene
B	4-HA-2-NT,	4-hydroxylamino-2-nitrotoluene
C	4-A-2-NT,	4-amino-2-nitrotoluene
D	2-A-4-NT,	2-amino-4-nitrotoluene
E	2,4-DAT,	2,4-diaminotoluene

Literature

1. K.R. Westerterp, K.B. van Gelder, H.J. Janssen and M.H. Oyevaar: Development of catalytic hydrogenation reactors for the fine chemicals industry, 1988, Chemical Engineering Science, **43**, pp. 2229-2236.
2. H.J. Janssen, A.J. Kruithof, G.J. Steghuis and K.R. Westerterp: Kinetics of the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene, 1. Experiments, reaction scheme and catalyst activity, 1990, Industrial and Engineering Chemistry Research, **29**, pp. 754-766.
3. H.J. Janssen, A.J. Kruithof, G.J. Steghuis and K.R. Westerterp: Kinetics of the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene. 2. Modelling of the reaction rates and catalyst activity, 1990, Industrial and Engineering Chemistry Research, **29**, pp. 1822-1829.
4. E.J. Molga and K.R. Westerterp: Kinetics of the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over a palladium on alumina catalyst, 1992, Chemical Engineering Science, **47** (7), pp. 1733-1749.

5. K.R. Westerterp, H.J. Janssen and H.J. van der Kwast:
The catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene in a continuous stirred three-phase slurry reactor with an evaporating solvent,
1992, Chemical Engineering Science, 47, pp. 4179-4189.
6. H.J. Janssen, H.J. Vos and K.R. Westerterp:
A mathematical model for multiple hydrogenation reactions in a continuous stirred three phase slurry reactor with an evaporating solvent,
1992, Chemical Engineering Science, 47, pp. 4191-4208.
7. W.J.A. Wammes, S.J. Mechielsen and K.R. Westerterp:
The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures,
1990, Chemical Engineering Science, 45, pp. 3149-3158.
8. W.J.A. Wammes and K.R. Westerterp:
The influence of the reactor pressure on the hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor,
1990, Chemical Engineering Science, 45, pp. 2247-2254.
9. W.J.A. Wammes, J. Middelkarnp, W.J. Huisman, C.M. de Baas and K.R. Westerterp:
Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle bed at elevated pressures. Part I: gas-liquid interfacial areas,
1991, AIChE Journal, 37, pp. 1849-1854.
10. W.J.A. Wammes and K.R. Westerterp:
Hydrodynamics in a pressurized cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor,
1991, Chemical Engineering and Technology, 14, pp. 406-413.
11. K.B. van Gelder, J.K. Damhof, P.J. Kroijenga and K.R. Westerterp:
Three-phase packed bed reactor with an evaporating solvent - I. Experimental: the hydrogenation of 2,4,6-trinitrotoluene in methanol,
1990, Chemical Engineering Science, 45, pp. 3159-3170.
12. K.B. van Gelder, P.C. Borman, R.E. Weenink and K.R. Westerterp:
Three-phase packed bed reactor with an evaporating solvent - II. Modelling of the reactor,
1990, Chemical Engineering Science, 45, pp. 3171-3192.
13. K.B. van Gelder and K.R. Westerterp:
Residence time distribution and hold-up in a co-current upflow packed bed reactor at elevated pressure,
1990, Chemical Engineering and Technology, 13, pp. 27-40.
14. M.H. Oyeveaar, T. de la Rie, C.L. van der Sluijs and K.R. Westerterp:
Interfacial areas and gas hold-ups in bubble columns and packed bubble columns at elevated pressures,
1989, Chemical Engineering and Processing, 26, pp. 1-14.
15. K.R. Westerterp, H.J. Fontein and F.P.H. van Beckum:
Decoking of fixed-bed catalytic reactors,
1988, Chemical Engineering and Technology, 11, pp. 367-375.
16. J.L. Turpin and R.L. Huntington:
Prediction of pressure drop for two-phase, two-component flow in packed beds,
1967, AIChE Journal, 13, pp. 1196-2001.
17. M.Y. Saada:
Assessment of interfacial area in cocurrent two-phase flow in packed beds.
1972, Chem.Ind. Genie Chem., 105, pp. 1415-1418.

PL-5

CASALE COMPANIES' PRESENTATION
to the XIII International Conference on Chemical Reactors
"Chemreactor-13"
June 18-21, 1996 - Novosibirsk

G.Sioli, U.Zardi

Latest Commercial Reactors for the Large Scale Production of Syngas Derivatives: Ammonia and Urea, Methanol and Formaldehyde.

EXTENDED ABSTRACT

In all practical cases Ammonia and Methanol production start with conversion of a hydrocarbon into a gas mixture, generally called Syngas.

The modern Syngas industry, originally born from a rather complicated elaboration of the coke-derived water-gas technology and mainly for feeding the early ammonia synthesis plants, switched mostly to the natural gas feedstock after the war. This led to the design of integrated single-product plants, producing such products as ammonia and methanol.

Initially, methanol remained as a minority chemical in comparison to ammonia, but the growth of petrochemical industry increased demand for methanol, mainly for the dramatic growth in Formaldehyde production.

In the meantime ammonia had to satisfy the enormous demand for synthetic fertilisers, among which Urea continued to have a substantial share.

This link between ammonia, urea, methanol and formaldehyde derives from precursor syngas, as created through industrial development, and corresponds with the consistent growth of our activity, started in Switzerland from 1921 by the mother-company Ammonia Casale.

Methanol Casale, Urea Casale and Casale Chemicals, generated later on, are dealing with the main syngas derivatives, down to formaldehyde and derivated resins.

Because of the innovative trend impressed by the founder Luigi Casale, and the heritage and experience of the subsequent management, CASALE companies have invested significantly into the technological development, achieving a leadership in the specific field of large catalytic reactor design, a key point in the syngas derivatives production processes.

Relevant aspects of the latest developments will be illustrated in the next chapters, in connection to a review of the "modern state of art" relevant to ammonia, urea, methanol, formaldehyde large scale reactors.

1. Fluid Dynamic Modelling of an Axial-radial Ammonia Synthesis Reactor

The axial-radial reactor is a new type of catalytic, fixed bed chemical reactor which has been developed and initially used for the synthesis of ammonia. It contains one or more catalyst beds, each one between two concentric, cylindrical perforated walls, and a closed bottom section.

Part of the process gas enters the catalyst bed from the top cross section (or axially to the reactor), while the remaining gas gets in through a vertical, perforated wall (radially to the reactor).

The study we are presenting herein is aimed at modelling axial-radial reactors from the fluid mechanics point of view. The axial-radial reactor is characterised by a gas-flow configuration which is an hybrid between the classical axial-flow and radial-flow configurations.

The reacting gas is carefully distributed along the surface of the catalytic bed by a special perforated wall, controlling the flow in the radial direction, while the axially directed flow is controlled by the height of the top part of the bed. The steady-state behaviour of this configuration has been investigated through a fluid dynamic model specifically set up. A second simulation model has been created for the study of fluid dynamics through the catalytic bed itself. Both programs have contributed substantially to optimising the design of more than one hundred ammonia (and methanol) synthesis reactors.

During the last year progresses have been made with the introduction of a general-purpose, fluid dynamic simulation program of FLUENT trade name, with the aim of determining at once the complete picture of the gas distribution parameters across the catalytic basket, including the periphery of the gas distribution devices. The elaboration of data by means of FLUENT requires a powerful computer as the one we have available at Swiss Centre for Scientific Computing. Some of the obtained results, in relation to large size ammonia reactors are shown.

2. Design of High-efficiency Urea Producing Reactors

In industrial reactors urea is produced in the liquid phase of a vapour-liquid heterogeneous reaction system. The vapour phase contains CO_2 , NH_3 , some water and inert gases. The liquor is made up by some NH_3 , ammonium carbamate, ammonium bicarbonate, urea and water.

The reactants CO_2 and NH_3 are progressively transferred from the vapour into the liquid phase, where they react producing carbamate.

Mass and heat transfer, conditioned by fluid dynamics play a substantial role in determining the reactor productivity.

Because of a global increase in production capacity demand, together with energy saving and investment cost reduction, a specific effort has been paid to the study of increasingly efficient urea reactor design.

Starting from an existing mathematical model (Dente et al., 1992) recent developments have emphasised the fluid dynamics aspects.

By simulating several present "state of art" urea reactors, the model has demonstrated that with conventional designs the conversion was severely limited both by fluid dynamics and by mass and heat transfer phenomena rather than by the chemical equilibrium.

This consideration has been the starting point for the development of a new urea reactor tray design, an original gas-liquid contacting device which can improve the fluid dynamics behaviour and generate better heat and mass transfer rates than the conventional design.

Comparisons of CO_2 theoretical and experimental conversions improvements, obtained on commercial plants using these type of trays and model predictions, are satisfactory.

3. Simulation and Design of Methanol Synthesis Reactors

In a regime of steady while slow and somehow fluctuating methanol demand the opportunity of improving plant performance or transformation of existing, ammonia producing plants to either produce, or co-produce methanol is gaining more and more attention.

Modernisation of existing methanol synthesis reactors has proven to be an effective tool in order to improve production economy. Main goals are:

- to achieve a performance similar to the brand new equipment;
- to minimise the modernisation cost, in comparison with the total replacement of the reactor;
- to design parts which may be replaced during normal maintenance shut-down periods;
- to reduce the impact on auxiliary equipment.

Preliminary to any reactor modernisation activity is the study of the possible alternatives, requiring a proper process and mechanical engineering knowledge, supported by adequate organisation and tools.

Methanol Casale claims a sound experience in this activity, partially supported by the experience of the mother company Animonica Casale in the fixed-bed, catalytic reactor design.

This presentation deals with the reactor design developed under the name of ARC, meaning Advanced Reactor Concept, successfully implemented in several industrial applications.

ARC is basically an adiabatic, quench-cooled, single vessel reactor provided with an improved quench mixing technology, suitable for application to various type of syngas converters.

We will make here an illustration of the ARC mixing application to the well known ICI "quench lozenge" type design, as widely used in many methanol producing plants. The ARC design embodies a typical peripheral mixer.

The advantages of its realisation can be summarised by a reduced pressure drop, simple sealing devices, simplified design of reactor internals, while the space available to the catalyst is maximised.

A key point for the application of this new mixing process is the preliminary engineering study through fluid dynamic modellisation. Examples of models elaboration and display of related results will be presented, together with practical data validating the expectations.

4. Advanced Design of Adiabatic-type, Methanol-to-Formaldehyde Oxidation Reactors

Formaldehyde is a basic chemical commodity that finds its largest volume of application in the manufacture of thermosetting resins. A large number of smaller, miscellaneous uses has also developed, and a steady growth in formaldehyde consumption is expected.

Nearly all of the world's formaldehyde is made from methanol. The two competing processes are based respectively on a silver catalyst and a metal oxide catalyst. During the last decade, no new processes have emerged, and refinements have continued to be made on said processes.

The chemical reaction converting methanol into formaldehyde is strongly exothermic, and its industrial realisation requires the presence of a proper catalyst and a careful control of the operating conditions, in order to minimise undesired secondary reactions.

Metal oxide catalyst, in form of small cylinders or rings, in state of art reactors is loaded inside tubes while a heat transfer medium is circulated on the shell side, to remove the reaction heat.

The drawbacks of the tubular reactor type, other than the use of heat transfer media involving relevant engineering and safety problems, are at least the following:

- reactor size limited to a production capacity of max. 40'000 t/y of 37% formalin each;
- high reactor cost, due to its design which requires thousands of small catalytic tubes;
- presence of localised hot spot inside the catalyst bed where the reaction heat release is maximum, with local predominance of undesired side reactions;
- reduced catalyst life, due to deterioration phenomena connected to the relatively high operating temperature, markedly at the hot spot zone;
- substantial increase in pressure drop across the catalyst bed, due to above ageing effects, with consequent increase in gas compression power demand;
- difficult catalyst unloading due to sinterisation phenomena;
- long annual plant off-time for catalyst loading/unloading and start-up.

The wide experience accumulated by CASALE companies in the engineering design of fixed-bed, catalytic reactors was a valuable background for facing new technological aspects of formaldehyde producing reactors.

The new basis is the concept of multi-staged, adiabatic methanol oxidiser, using metal oxide catalyst. In principle, the methanol oxidation reaction is carried on stepwise, dividing the total catalyst volume in separate stages.

The amount of catalyst constituting each stage is such as to limit the extent of the reaction, and consequently the amount of heat released. The gas is cooled down before being fed to any next stage. This sequence of catalytic steps, which alternates with cooling steps, is the basic idea defining the new process.

Furthermore, the inter-stage cooling is realized by direct steam generation, without the interposition of heat transfer media. In conclusion, the new reactor design overcomes the problems raised by tubular reactors as follows;

- absence of use of molten salts or other heat transfer fluids, the cooling being made directly by generating steam;

- absence of hot spot zones thanks to a controlled distribution of the gas and the fractionation of the catalyst volume into portions. This prolongs the catalyst life, and increases the oxidation efficiency;

- easy catalyst accessibility and replacement;

- lower reactor cost;

- maximum capacity of a single reactor virtually unlimited.

The resulting configuration is very compact, allowing to design plants of minimal land requirement.

PL-6

**Современное состояние нефтепереработки
и каталитических технологий**

И. Б. Б р о н ф и н

ОАО "Омский нефтеперерабатывающий завод",

Омск, Россия

**CONTRIBUTED TALKS
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

О РОЛИ СТОРОННИХ ПРОЦЕССОВ В РЕГУЛИРОВАНИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

А.А.Иванов

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

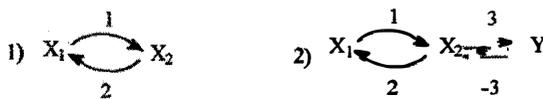
Нестационарные методы успешно используются в гетерогенном катализе в течение более 30 лет. Во-первых, благодаря применению нестационарных методов достигнут значительный прогресс в исследовании кинетики каталитических реакций. Во-вторых, сформировалась область исследований, направленная на повышение эффективности процессов путем регулирования нестационарного состояния.

В данной работе рассмотрены особенности кинетических моделей для управления нестационарным состоянием катализатора.

Кинетические модели.

Проблема управления нестационарным состоянием катализатора неразрывно связана с концепцией Г.К.Борескова о воздействии реакционной среды на катализатор [1]. Согласно концепции, каждому составу реакционной смеси и температуре отвечает определенное стационарное состояние катализатора, не зависящее от исходного. Существенным моментом концепции является то, что состояние катализатора определяется не только стадиями каталитического превращения, составляющими механизм реакции, но и различными сторонними процессами химической и физической природы. Влияние последних на скорость и направление реакции заключается в изменении числа активных центров и состояния поверхности катализатора. Сторонние процессы могут быть быстрыми и сколь угодно медленными, но в стационарных условиях они находятся в равновесии. В нестационарных условиях медленные сторонние процессы определяют время и характер приближения катализатора к стационарному состоянию.

Рассмотрим влияние стороннего процесса на кинетику двухстадийной каталитической реакции [2]. Сравним две схемы:



X- промежуточные вещества, Y- неактивная (или малоактивная) форма катализатора.

Вторая схема характеризуется наличием сторонней стадии 3, которая влияет на состав катализатора через воздействие реакционной среды. В стадии 3 могут участвовать как основные реагенты, так и астехиометрические компоненты (газовые промоторы или химические яды). В общем случае стадия 3 может состо-

ять из двух и более отдельных стадий или представлять собой дополнительный, но более медленный маршрут реакции. Наличие стадии 3 уменьшает число активных центров, если исходное состояние X. Если в исходном состоянии катализатор не активен (состояние Y), то каталитическая реакция сама активирует поверхность катализатора. В стадии 3 в обратном направлении может участвовать продукт реакции. Этот случай характеризует явление автокатализа. Теоретические основы активации катализатора реакционной средой развиты А.Я. Розовским /3/.

Соответствующие кинетические уравнения для двух примеров:

$$1) w = \frac{b_1 b_2}{b_1 + b_2} \quad 2) w = \frac{b_1 b_2}{b_1 + b_2} \cdot \frac{b_1 + b_2}{b_1 + b_2 + b_1 B_3} \quad (1)$$

где b - веса стадий, $B_3 = b_3/b_{-3}$ - некоторый аналог константы равновесия, зависящий от концентраций реагентов.

Последнее уравнение представлено в виде произведения двух членов. Первый член характеризует зависимость, обусловленную механизмом протекания реакции, т.к. он совпадает с выражением для скорости в первом примере. Второй член характеризует зависимость, отражающую воздействие реакционной среды на состав катализатора, и равен количеству состояний X, на которых собственно и протекает каталитическая реакция.

Нестационарная кинетическая модель является количественным описанием механизма протекания реакции в виде совокупности кинетических уравнений отдельных стадий, включающих превращение промежуточных веществ и состояний катализатора.

Если каталитические стадии являются быстрыми относительно сторонних процессов, то каталитическая реакция протекает квазистационарно относительно превращения состояний катализатора. В этом случае для примера 2 нестационарная кинетическая модель запишется в виде:

$$W_2 = \frac{b_1 b_2}{b_1 + b_2} [1 - Y] \quad \frac{dY}{dt} = b_3 \frac{b_1}{b_1 + b_2} [1 - Y] - b_{-3}[Y] \quad (2)$$

Как видно, второе уравнение, характеризующее нестационарные свойства модели, включает кинетические характеристики не только стороннего процесса, но и каталитических стадий. В этом заключается существенное отличие от процессов с изменяющейся активностью катализатора.

Если стадия 2 каталитической реакции является лимитирующей, то нестационарная модель преобразуется к виду:

$$W_2 = b_2 [1 - Y] \quad \frac{dY}{dt} = b_3 [1 - Y] - b_{-3}[Y] \quad (3)$$

СТ2

и становится подобной моделям процессов с изменяющейся активностью катализатора, т.е. изменение состояния катализатора не зависит от кинетических характеристик каталитических стадий.

Рассмотрим пример кинетической модели для многомаршрутной реакции, в частности, для реакции окисления углеводородов. Будем считать, реакции парциального и глубокого окисления протекают на разных активных центрах. Медленными стадиями являются взаимные превращения центров, а каталитические реакции протекают квазистационарно относительно медленных стадий. Модель запишется в виде:

$$1) W_1 = b_1[X] \quad 2) W_2 = b_2[Y] \quad 3) dX/dt = -dY/dt = b_3[X] - b_4[Y] \quad (4)$$

Данная модель обладает свойствами некоторой общности и минимальности для анализа эффектов, проявляющихся при нестационарном состоянии катализатора. Свойства модели рассмотрены в докладе /3/. Количество реакций, характер стадий превращения активных центров, их кинетика могут быть изменены, но основные качественные свойства моделей сохраняются.

Параметры управления нестационарным состоянием катализатора.

Чтобы получить эффект от нестационарного состояния катализатора, очевидно, что характерные времена физических процессов в реакторе и химических превращений катализатора должны быть соизмеримы. В работе /5/ М.И.Темкин показал, что времена релаксации собственно каталитической реакции для промышленных процессов малы и не превышают одной минуты. Сторонние процессы могут быть медленными и использованы для управления нестационарным состоянием катализатора в реальных условиях катализа.

Из химических параметров, присущих каталитической системе, можно выделить концентрации, давление и температуру. Обработка катализатора в условиях, отличных от условий катализа, часто приводит к изменению его состояния. Примеров в литературе имеется достаточно много. Из реализованных процессов можно отметить окисление бутана в малеиновый ангидрид, который осуществлен в двухреакторной системе с раздельной подачей реагентов и циркуляцией катализатора между реакторами /6/. В результате такой организации процесса достигнуто увеличение селективности и концентрирование продукта на выходе из реактора. В качестве управляющих параметров в этом процессе использованы концентрации реагентов. В отсутствие кислорода селективность реакции выше, чем в обычных условиях.

Температура (в сочетании с концентрацией) является наиболее эффективным параметром управления нестационарным состоянием катализатора. Эффективность этого параметра наглядно проявляется в неизотермическом кипящем слое /7/. Частицы катализатора движутся в поле температуры и концентраций реаген-

тов, и если характерное время движения частиц меньше или соизмеримо со временем релаксации катализатора, то катализатор находится в нестационарном состоянии. Оптимизация температурных профилей может быть осуществлена с помощью насадок, проницаемых решеток, разделением реакционного пространства на зоны с циркулирующей катализатора между ними и дифференцированным по высоте слоя отводом тепла реакции.

Окисление о-ксилола во фталевый ангидрид.

Современные катализаторы парциального окисления о-ксилола во фталевый ангидрид представляют собой систему V_2O_5/TiO_2 с промоторами. В промышленности на лучших катализаторах выход фталевого ангидрида остается на уровне 80-82% уже более 15 лет.

Наряду с быстрыми стадиями катализа /8,9/, в этой системе обнаружены медленные процессы изменения состояния катализатора. После обработки катализатора в восстановительной смеси наблюдали более высокую селективность, которая сохранялась более часа /10/. При проведении процесса в организованном неизотермическом кипящем слое при оптимальных условиях достигнут выход фталевого ангидрида 97% /11/. Реакцию проводили в лабораторном реакторе диаметром 32 мм и высотой реакционной зоны 1,5 м. Высокий выход можно объяснить наличием медленных сторонних стадий, изменяющих состояние катализатора. В низкотемпературной зоне катализатор подвергается воздействию восстановительной смеси и переходит в высокоселективное состояние. Основная реакция протекает в высокотемпературной зоне. Между зонами происходит обмен частицами катализатора по диффузионному механизму.

Результаты эксперимента были удовлетворительно описаны после введения в кинетическую модель медленной стадии, управляющей состоянием катализатора. Время релаксации катализатора, определяемое медленной стадией, соизмеримо со временем движения частиц в слое. Кинетическая модель процесса рассмотрена в докладе /12/. Здесь приведем результаты обработки некоторых экспериментальных данных, взятых из работы /11/. Расчеты проведены совместно с Е.М.Садовской и В.Д.Мещеряковым.

Таблица

Профиль	Эксперимент выход,%	Расчет	
		конверсия,%	выход,%
Изотермический	71	99,8	79,4
Неизотермический	97	99,2	96,7

Экспериментальные профили температуры для этих режимов приведены на рис.1.

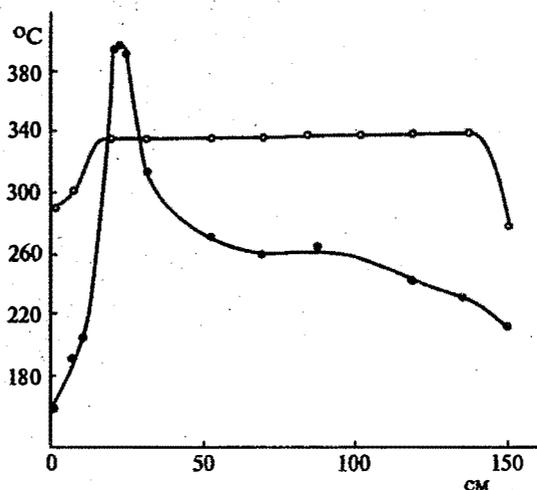


Рис.1. Температурные профили в реакторе для экспериментов, приведенных в таблице.

Следует отметить, что экспериментальное значение выхода фталевого ангидрида в изотермическом слое отличается от расчетного довольно значительно. Наиболее вероятно, это отличие связано с недостатками двухфазной модели кипящего слоя, которая использовалась в этих расчетах.

В целом применение кинетической модели с медленной сторонней стадией позволило получить адекватное описание кинетических стационарных и нестационарных данных, а также экспериментов в изотермическом и неизотермическом кипящем слое.

Окисление диоксида серы.

Активным компонентом ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы являются пиросульфонованадаты, растворенные в расплаве пиросульфата калия и нанесенные на силикагель. Исследование кинетики и механизма реакции релаксационными методами показало, что данная система характеризуется широким спектром времен релаксации /13/. Медленным сторонним процессом является фазовое превращение активного компонента. Кристаллическая фаза неактивна, и ее образование при пониженных температурах и конверсиях вызывает снижение каталитической активности. Кинетика образования и растворения твердой фазы в условиях реакции изучена в работах /14-15/.

Исследования показали, что наряду с устойчивым состоянием, соответствующим равновесию между кристаллической фазой и жидким расплавом активного

компонента, существуют неустойчивые метастабильные состояния. Время существования неустойчивого состояния сильно зависит от степени пересыщения расплава и может быть при соответствующих условиях чрезвычайно большим. Этот факт может быть использован для повышения конверсии при нестационарном состоянии катализатора. Если катализатор находится периодически в условиях пониженных и повышенных температур, то образование кристаллической фазы будет затруднено, а катализатор будет находиться в более активном состоянии. Различие стационарной и нестационарной активности в области 360-380° составляет порядок. Названную процедуру возможно реализовать либо периодическим изменением условий на входе в слой /17/, либо путем перемещения катализатора в поле температур. Последнее осуществимо в неизотермическом кипящем слое. На Рис. 2 приведены расчетные результаты сравнения времени контакта для достижения заданной конверсии при стационарном и нестационарном состоянии катализатора /18/. Выигрыш во времени контакта составляет более двух раз.

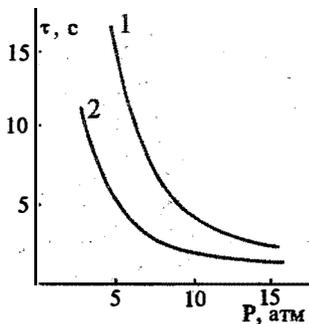


Рис.2. Зависимость времени контакта от давления в кипящем слое при оптимальном профиле температуры.

SO₂ = 11%, O₂ = 10%, конверсия - 99,8%

1 - стационарное состояние катализатора

2 - нестационарное состояние катализатора

Заключение

В гетерогенных каталитических системах, наряду со стадиями катализа, часто наблюдают медленные сторонние процессы превращения состояния катализатора. Эти процессы могут быть использованы для регулирования нестационарного состояния катализатора. Для целей моделирования пригодны квазистационарные кинетические модели.

Литература

1. Г.К.Боресков. Журн.физ.химии.1958, т.32, 12, с.2739-2747; 1959, т.33, 9, с.1969-1975.
2. А.А.Иванов. В кн. "Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления", Новосибирск. Институт катализа СО РАН, 1993, с.103-128.
3. А.Я.Розовский. Катализатор и реакционная среда. Москва, Наука, 1988, 304 с.

4. Е.А.Иванов, А.А.Гванов, С.И.Фадеев. Исследование неединственности режимов в двухреакторной схеме для процессов парциального окисления при нестационарном состоянии катализатора. ХИМПРЕАКТОР-13.
5. М.И.Темкин. Кинетика и катализ, 1976, т.17, с.1095.
6. R.M.Contractor, A.W.Sleight. Catal.Today, 1988, v.3, p.175.
7. A.A.Ivanov, B.S.Balzhinimaev. In: "Unsteady State processes in Catalysis", 1990, VSP, Netherland p.91-112.
8. A.A.Yabrov, A.A.Ivanov. React.Kinet.Catal.Lett., 1980, v.14, p.347-352.
9. E.M.Sadovskaya, S.A.Pokrovskaya, A.A.Yabrov, A.A.Ivanov. React.Kinet.Catal.Lett., 1989, v.39, p.431-436.
10. О.М.Ильинич, Г.К.Боресков, А.А.Иванов Докл. АН СССР, 1983, т.268, с.1171-1173.
11. А.А.Ябров, Г.К.Боресков, А.А.Иванов и др. Патент РФ 1272669, 17 декабря 1993 г.
12. С.И.Решетников, А.А.Иванов, В.П.Гаевой, Е.М.Садовская, Л.Г.Пинаева, Е.А.Иванов, Б.С.Бальжинимаев. Множественность режимов в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора при окислении о-ксилола во фталевый ангидрид. ХИМПРЕАКТОР-13.
13. А.А.Иванов, B.S.Balzhinimaev, React.Kinet.Catal.Lett., 1987, v.35, p.413-424.
14. B.S.Balzhinimaev, N.P.Belyaeva, A.A.Ivanov, React.Kinet. Catal.Lett., 1985, v.29, p.465-472.
15. Б.С.Бальжинимаев, Н.П.Беляева, А.А.Иванов, Расплавы, 1987, т.1, вып.1, с.92-99.
16. E.S.Yudina, S.I.Reshetnikov, B.S.Balzhinimaev, N.P.Beljaeva. React.Kinet.Catal.Lett., 1989, v.39, N2, p.357-363.
17. M.P.Unni, R.R.Hudgins, P.L.Silveston, Can.J.Chem.Eng. 1973, v.51, N6, p.623-629.
18. Ю.П.Ермаков. Канд. дисс. "Оптимизация интенсивных способов получения серного ангидрида". Институт катализа СО РАН, 1983 г.

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ И ЯВЛЕНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ СИСТЕМ.

О. П. Криворучко

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

При производстве носителей и катализаторов в качестве веществ-предшественников широко используются малорастворимые в воде соединения различной природы. В докладе изложены научные принципы конструирования катализаторов с заранее заданными свойствами из малорастворимых гидроксидов. Процесс формирования таких катализаторов происходит в сложной иерархической системе с взаимодействующими уровнями: аква-катионы; ключевые полиядерные гидроксокомплексы (КПК); первичные частицы (ПЧ), субструктура которых образована из КПК; агрегаты ПЧ; вторичные кристаллы (ВК) как продукты когерентной самоорганизации окристаллизованных ПЧ; продукты твердофазных реакций после термообработки гидроксидов. Важным является обращение к молекулярному уровню системы, который в значительной мере предопределяет существенные для катализа свойства твердых тел: фазовый и химический состав, структуру, морфологию и дисперсность частиц, величину удельной поверхности и характер пористой структуры.

Системы с химическими реакциями образования малорастворимых гидроксидов являются открытыми (поступление реагирующих веществ и энергии), сильно неравновесными (пересыщения относительно новой фазы достигают 5-10 порядков), с обратной связью (взаимодействие частиц с дисперсионной средой). Это с необходимостью приводит к нелинейной динамике процессов в таких системах и явлениям континуальной и когерентной самоорганизации микро-и макрообъектов (А. П. Руденко, Рос. хим. ж. 1995, т. 39, №2). На большом числе индивидуальных и бинарных гидроксидов II-III групп проанализирована роль неравновесности процессов на уровне формирования ПК и ПЧ, агрегатов ПЧ и ВК, самоорганизации как основы механизма создания периодических наноразмерного масштаба материалов.

МНОЖЕСТВЕННОСТЬ И НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РЕЖИМОВ В РЕАКТОРАХ С ОРОШАЕМЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

В. А. Кириллов

Институт катализа СО РАН Новосибирск, Россия

В настоящее время имеется ограниченное число работ, в которых сделаны попытки подойти к анализу множественности стационарных режимов [1-5] и исследованию возникновения неустойчивости [5-8] при протекании процессов в орошаемом слое катализатора. Согласно полученных в [1-4] результатов, возникновение множественности связывается с протеканием экзотермической химической реакции на смоченной и, главным образом, на сухой поверхности зерна катализатора. Это приводит к его разогреву, возникновению "горячих" пятен и срыву процесса в высокотемпературный режим. Используя экспериментальные данные, полученные в течение ряда лет на реакторе гидрокрекинга, в [4] была построена диаграмма, позволяющая предсказать условия появления "горячих" пятен и аварийных ситуаций на реакторе. Там же был предложен полуэмпирический критерий неустойчивости, основанный на теории Франка-Каменецкого для гетерофазных реакций [8].

Задача анализа множественности стационарных и неустойчивых режимов в реакторах с орошаемым слоем катализатора, в котором происходят химические и фазовые превращения, гораздо более сложная, чем достаточно хорошо исследованная задача при движении реагирующего газа через неподвижный слой катализатора. Это связано со взаимодействием химических и фазовых превращений, тепловых режимов, со сложной гидродинамикой двухфазных потоков.

Все многообразие физических механизмов возникновения неустойчивых режимов при течении двухфазных потоков можно свести к трем наиболее характерным - расходной, гидравлической и кинетической (термокинетической) типам неустойчивостей.

В основе расходной неустойчивости лежит нелинейная зависимость

перепада давления от расхода через аппарат. Ее конкретными воплощениями являются неустойчивости типа Лединегга, колебания давление-расход и плотность-расход [10]

Одним из необходимых условий возникновения неустойчивых режимов по гидравлическому механизму является наличие сопротивления на выходе из аппарата, благодаря которому изменение расхода вещества на выходе из реактора сопровождается изменением давления одновременно во всем реакторе. В свою очередь, изменение давления сопровождается изменением расхода реагентов на входе в реактор.

В случае чисто гидравлического механизма неустойчивость может возникать и при постоянной удельной скорости реакции. При этом необходимо наличие довольно сильной зависимости расхода жидкого реагента на входе в аппарат от давления и существование запаздывания между изменением расхода на входе в реактор и выходе из него. Таким образом, гидравлический механизм неустойчивости можно рассматривать как отрицательную обратную связь с запаздыванием: рост давления → уменьшение расхода на входе → уменьшение двухфазного участка → уменьшение общей скорости фазового перехода → уменьшение расхода на выходе из реактора → падение давления по слою катализатора.

Наряду с гидравлической имеет место и внутриреакторная неустойчивость, связанная с изменением скоростей химической реакции или фазового перехода при изменении давления (или температуры) в реакторе. Этот механизм определим как кинетический (или как термокинетический). Для возникновения неустойчивости необходимо, чтобы наблюдаемая скорость химической реакции достаточно сильно зависела от давления в реакторе (кинетический механизм) или существовали условия снижения наблюдаемой скорости химической реакции при увеличении температуры (термокинетический механизм). Кинетический механизм неустойчивости можно рассматривать как положительную обратную связь неустойчивого вида: рост давления → рост удельной скорости реакции → рост общей скорости реакции → увеличение расхода на выходе из реактора → рост давления в аппарате.

Механизм термокинетической неустойчивости при протекании химической реакции только на смоченной поверхности катализатора характеризуется следующими процессами: рост температуры катализатора → уменьшение доли смоченной поверхности → уменьшение скорости реакции в жидкой фазе → уменьшение скорости тепловыделения → снижение температуры зерен катализатора. Таким образом, в рассматриваемом случае механизм термокинетической неустойчивости характеризуется отрицательной обратной связью.

Если наряду с жидкофазной реакцией на сухой поверхности зерна катализатора также протекает экзотермическая реакция в парогазовой фазе, то анализируемый механизм неустойчивости имеет положительную обратную связь. Действительно, повышение температуры катализатора хотя и уменьшает тепловыделение за счет реакции в жидкой фазе, но увеличивает за счет испарения концентрацию в паре реагирующих компонентов. Это приводит к увеличению скорости химической реакции на сухой поверхности катализатора и к дальнейшему росту температуры.

Анализ механизмов неустойчивости.

Запишем уравнение импульса для двухфазного потока, движущегося через слой катализатора со скоростью u_1 (газ) и u_2 (жидкость).

$$\frac{d}{d\ell} (\alpha_1 \rho_1 u_1^2 + \alpha_2 \rho_2 u_2^2) = - \frac{dP}{d\ell} - F_{\text{тр}} + \rho_2 g \alpha_2 \quad (1)$$

Здесь $F_{\text{тр}}$ - сила трения между движущимися фазами и катализатором, остальные обозначения совпадают с приведенными выше.

Проинтегрируем (1) по ℓ от 0 до L и в итоге получим:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{P|_0 - P|_L}{L} = \frac{1}{L} \int_0^L F_{\text{тр}} d\ell - \rho_2 g \int_0^L \alpha_2 d\ell + \left. \frac{\alpha_2 \rho_2 u_2^2 + \alpha_1 \rho_1 u_1^2}{L} \right|_L - \left. \frac{\alpha_2 \rho_2 u_2^2 + \alpha_1 \rho_1 u_1^2}{L} \right|_0$$

Запишем в этом выражении силу трения в форме уравнения Эргуна, но с учетом долей, занятых фазами [11]:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{K_1}{L} \int_0^L \frac{(1 - \varepsilon \alpha_1)^2}{\varepsilon^3 \alpha_1^3} G_1 v_1 dl + \frac{K_2}{L} \int_0^L \frac{1 - \varepsilon \alpha_1}{\varepsilon^3 \alpha_1^3} G_1 u_1 dl - \left. \frac{\rho_2 g}{L} \int_0^L \alpha_2 d\ell + \frac{\alpha_2 \rho_2 u_1^2 + \alpha_2 \rho_2 u_2^2}{L} \right|_L - \left. \frac{\alpha_1 \rho_1 u_1^2 + \alpha_2 \rho_2 u_2^2}{L} \right|_0 \quad (2)$$

Здесь: K_1, K_2 - константы, $\alpha_1, \rho_1, U_1, v_1$ - доля, плотность, скорость, и вязкость фазы соответственно, ε - пористость слоя, L - его длина, $G_1 = \alpha_1 \rho_1 u_1$.

Продифференцируем (2) по G_1 :

$$\frac{1}{L} \frac{d\Delta P}{dG_1} = \frac{K_1}{L} \int_0^L \left[\frac{v_1 (1 - \varepsilon \alpha_1)^2}{\varepsilon^3 \alpha_1^3} + G_1 \frac{d}{dG_1} \frac{v_1 (1 - \varepsilon \alpha_1)^2}{\varepsilon^3 \alpha_1^3} \right] dl + \frac{K_2}{L} \int_0^L \left[\frac{u_1 (1 - \varepsilon \alpha_1)}{\varepsilon^3 \alpha_1^3} + G_1 \frac{d}{dG_1} \frac{u_1 (1 - \varepsilon \alpha_1)}{\varepsilon^3 \alpha_1^3} \right] dl \quad (3)$$

Условием возникновения множественности стационарных гидродинамических режимов является обращение в нуль производной

$$d\Delta P/dG_1.$$

Из (3) можно получить следующее условие возникновения расходной неустойчивости:

$$\int_0^L \left(\varphi + G_1 \frac{d\varphi}{dG_1} \right) dl \leq 0, \quad (5)$$

$$\text{где } \varphi = \frac{K_1 v_1 (1 - \varepsilon \alpha_1)^2}{\varepsilon^3 \alpha_1^3} + \frac{K_2 u_1 (1 - \varepsilon \alpha_1)}{\varepsilon^3 \alpha_1^3}.$$

Из (5) следует, что для возникновения неустойчивости необходимо чтобы доля газовой фазы уменьшалась при увеличении расходонапряженности по газовой фазе. Это может иметь место при смене гидродинамических режимов, например, при переходе от режима движения равномерно распределенного по сечению газа к его струйному течению. Этот факт уже отмечался в литературе при анализе гистерезиса по перепаду давления в орошаемом слое катализатора [12-15]. Аналогичная ситуация имеет место и при вариации расходонапряженности по жидкой фазе.

Поскольку рассмотренный случай не ограничивается только двухфазными потоками через слой катализатора, то, по-видимому, он будет справедливым и при течении однофазных потоков. Для перехода к ним

СТ-4

положим в (4) $\alpha_1=1$ и, переходя к средним значениям вязкости и скорости потока, получим:

$$(\overline{A}\overline{v}_1 + \overline{B}\overline{u}_1) + G_1 \left(\overline{A} \frac{d\overline{v}_1}{dG_1} + \overline{B} \frac{d\overline{u}_1}{dG_1} \right) \leq 0,$$

$$\text{где } \overline{v}_1 = \frac{1}{L} \int_0^L v_1 d\ell; \quad \overline{u}_1 = \frac{1}{L} \int_0^L u_1 d\ell; \quad \overline{A} = \frac{K_1(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}; \quad \overline{B} = \frac{K_2(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}.$$

Поскольку $\overline{A}\overline{v}_1 + \overline{B}\overline{u}_1 > 0$, то условие возникновения неустойчивости сводится к тому, что

$$\left| G_1 \left(\overline{A} \frac{d\overline{v}_1}{dG_1} + \overline{B} \frac{d\overline{u}_1}{dG_1} \right) \right| > \overline{A}\overline{v}_1 + \overline{B}\overline{u}_1$$

Ранее такое условие было предложено в [15]. Оно может иметь место, если при увеличении G_1 будет уменьшаться средняя скорость потока в слое \overline{u}_1 , или средняя вязкость \overline{v}_1 , или обе эти величины вместе.

Параметрами системы в наибольшей степени влияющими на устойчивость стационарных режимов являются: \overline{h}^{-1} , n , ε , A [6-8].

Параметр \overline{h}^{-1} ($\overline{h}^{-1} = 1/\overline{h}$) характеризует степень гидравлической неустойчивости системы и равен отношению выходного коэффициента гидравлического сопротивления k_L ко входному k_0 . В нашем случае \overline{h} есть также величина, обратная к безразмерному стационарному перепаду давления на входе в реактор

$$\overline{h}^{-1} = \frac{1}{\overline{h}} = \frac{k_L}{k_0},$$

где $\Delta P_0 = P_0 - P_S$.

Параметр n характеризует степень кинетической неустойчивости системы и равен производной от скорости химических и фазовых переходов по давлению в безразмерном виде в стационарной точке

$$n = \left. \frac{dW}{dP} \right|_{P=P_S} \frac{P_S}{W_S}$$

Параметр ε_s равен отношению длины чисто газофазного участка реактора (который демпфирует колебания) к длине двухфазного участка (который возбуждает колебания) на стационаре $\varepsilon_s = L_1/L_2$.

Параметр A характеризует отношение плотности жидкой и газовой фазы в стационарном режиме $A = \ln(\rho_2/\rho_1)$.

Из результатов [6-8] следует, что повышению устойчивости стационарных режимов способствует:

-уменьшение степени зависимости скорости химической реакции или фазового перехода от давления (уменьшение параметра n).

-увеличение входного коэффициента гидравлического сопротивления и снижение выходного сопротивления (уменьшение \bar{h}^{-1}).

-увеличение длины чисто газофазного участка, т.е., среднего газосодержания в реакторе (увеличение ε_g).

-увеличение давления в реакторе (уменьшение отношения ρ_2/ρ_1).

Для исследования условий, при которых возникает термомеханическая неустойчивость, рассмотрим математическую модель, приведенную ранее в [5]. Пусть однокомпонентная жидкость реагирует на смоченной поверхности катализатора в жидкой фазе со скоростью W_2 и одновременно при этом испаряется со скоростью W_{11}^* с поверхности катализатора и скоростью W_{11} в свободном объеме слоя. На сухой поверхности зерна катализатора происходит реакция в паровой фазе W_1 с образованием плохо растворимых в жидкости компонентов. Таким образом, парогазовая фаза состоит из двух компонентов - паров реагентов и продуктов химических реакций. Выберем участок слоя катализатора, в котором градиенты температур по катализатору и потоку незначительны. Кроме того, примем, что процессы переноса вещества квазистационарны относительно прогресса катализатора.

Таким образом, можем записать следующее уравнение математической модели:

$$\begin{aligned} \frac{dT_3}{dt} &= Q[W_1Q_1 + W_2Q_2 - W_{11}^* + \alpha(T - T_3)] \\ \delta \frac{dT_3}{dt} &= Q[G(T_0 - T) - W_{11} + \alpha(T - T_3)] \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь: $Q = \frac{Sh_1}{V\rho_3C_3(1 - \varepsilon)}$; $\delta = \frac{\rho C_p \varepsilon}{\rho_3 C_3(1 - \varepsilon)}$; $Q_1 = \frac{\bar{Q}_1}{h_1}$;

СТ-4

$$Q_2 = \frac{\bar{Q}_2}{h_1}; \quad \alpha = \frac{\bar{\alpha}}{h_1}; \quad G = \frac{\bar{G}C_{P_2}}{h_1S}.$$

Обозначения: V_P - объем реактора, S - сечение реактора, C_P - теплоемкость двухфазного потока, \bar{Q}_1, \bar{Q}_2 - тепловые эффекты реакций, α - коэффициент теплообмена между катализатором и потоком; ρ_3, C_3 - соответственно, плотность и теплоемкость катализатора, G - массовый расход.

$$W_1 = k_1^0 \rho_1 y_{11} (1 - f) \exp\left[\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T_3^*} - \frac{1}{T_3}\right)\right] \quad W_2 = k_2^0 \rho_2 f \exp\left[\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{T_3^*} - \frac{1}{T_3}\right)\right]$$

$$y_{11} = \frac{P_0}{P} \exp\left[\frac{h_1}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

Здесь T' - опорная температура, соответствующая давлению P_0 , f - доля смоченной поверхности, h_1 - теплота испарения, T - температура потока, T_3 - температура катализатора. С использованием методики, описанной в [5], получены следующие условия возникновения термокинетической неустойчивости.

Так необходимо, чтобы:

- доля смоченной поверхности не зависела от температуры газожидкостного потока и уменьшалась с ростом T_3 ;
- скорость испарения на поверхности катализатора уменьшалась с ростом температуры катализатора (что связано с выполнением первого условия) и увеличивалась по мере повышения температуры потока;
- скорость испарения в свободном объеме слоя возрастала с увеличением температур катализатора и потока;
- скорость тепловыделения за счет реакции на поверхности катализатора в парогазовой фазе превосходила тепловыделение за счет реакции в жидкой фазе,
- коэффициент теплообмена между газожидкостным потоком и катализатором, отнесенный к теплоте фазового перехода был ограничен и не превышал значений производных от скоростей испарения W_{11}^* и W_{11} по температуре катализатора.

Приведенные здесь условия отражают только общие закономерности, которым должны удовлетворять скорости химических и фазовых превращений, чтобы возникла термокинетическая неустойчивость.

Литература.

1. Bhatia S.K. Steady state multiplicity and partial of catalyst particles //AIChE Journal.-1988.-V.34, N 6.-P.969-979.
2. Parulekar S.J., Raghuram S., Shah J.T. Multiple steady state in adiabatic gas-liquid-solid reactor //Chem.Eng.Sci.-1980.- V.35.-P.750-752.
3. Ну R., Но Т.С. Steady-state multiplicity in a incompletely wetted catalyst particle // Chem.Eng.Sci.-1979.-V.42, N 5.-P.1239-1241.
4. Barkeley S.H., Gambhir B.S. Stability of trickle-bed reactors //ACS Sympos. Series N 237.-1984.-P.62-81.
5. Акрамов Т.А., Кириллов В.А. Анализ модели химического процесса с фазовым превращением //Физика горения и взрыва.-1985.-N 1.-С.86-93.
6. Шигаров А.Б., Стегасов А.Н., Кириллов В.А. Метод расчета переходных и колебательных режимов при течении двухфазных потоков с фазовым переходом //ТОХТ.-1991.-Т.25, N 4.-С.534-532.
7. Стегасов А.Н., Шигаров А.Б., Кириллов В.А. Анализ неустойчивой работы трехфазных реакторов. Ч.1 и 2. - Новосибирск, 1990.-Препринты ИК СО РАН.
8. Кириллов В.А., Стегасов А.Н. Множественность и неустойчивость режимов в реакторах с орошаемым слоем катализатора //ТОХТ.-1993.-Т.27, N 3.-С.241-258.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1987.-492 С.
10. Делайе Д., Гио М., Ритмюллер М. Теплообмен и гидродинамика в атомной и тепловой энергетике. - М.: Энергatomиздат, 1984.-422С.
11. Wang R., Mao Z., Chen J. Experimental and theoretical studies of pressure drop hysteresis in trickle-bed reactors //Chem.Eng.Sci.-1995.-V.50, N 4.-P.2321-2328.
12. Kin-Mun Kan, Greendfield P.F. Multiple hydrodynamic states in cocurrent two-phase downflow through packed beds //Ind.Eng. Chem.Proc.Des.Dev.-1978.-V.17, N 4.-P.482-485.

СТ-4

13. Lazzaroni C.L., Keselman H.K., Figoli N.S. Trickle-bed reactors. Multiplicity of hydrodynamics states. Relation between the pressure drop and liquid hold up //Ind.Eng.Chem. Res.-1989.-V.29, N 1.-P.119-121.
14. Levec J., Grosser K., Carbonell R.G. The hysteresis behavior of pressure drop and liquid hold up in trickle-beds // AIChE Journal.-1988.-V.34, N 6.-P.1027-1030.
15. Стегасов А.Н., Кириллов В.А., Шигаров А.Б. Множественность гидродинамических состояний при течении реагирующего газа через зернистый слой катализатора //ИФЖ.-1990.-Т.58, №2.-С.238-244.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ

А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Д.А. Мельчаков, Н.А. Васильева

Томский политехнический университет

Применение метода математического моделирования - это объективная необходимость для повышения эффективности модернизации и создания новых технологий в химической промышленности. Возможности метода физического моделирования ограничены, особенно при проектировании химических реакторов, оптимизации ХТС, прогнозирования уровня активности катализаторов. Использование метода математического моделирования значительно усложняется в случае реакторных процессов переработки широких фракций углеводородного сырья. С одной стороны - учет в модели детального механизма позволяет решать задачи расчета конкретных аппаратов, прогнозирования работы установки на длительный период. С другой стороны - приводит к сложности математического описания, затрудняет практическое использование вследствие неточности определения параметров модели. Эти трудности могут быть решены сокращением размерности математического описания, но без потери чувствительности к составу сырья.

Известны формализованные (нехимические), и химические подходы к укрупнению математического описания. При этом происходит замена (лам-пинг-анализ) индивидуальных веществ на псевдокомпоненты, а детальный механизм реакции заменяется на формализованный. Следует отметить, что эти теоретические подходы непригодны для прогнозирования действующих производств и проектирования новых процессов, так как интервал разброса параметров, характеризующих превращение псевдокомпонентов, слишком велик.

Предлагаемый подход к разработке интеллектуальных систем с использованием новых информационных технологий представляет собой последовательную совокупность этапов формирования адекватной схемы механизма процесса с последующим его кинетическим описанием, на базе которого формируется нестационарная обобщенная модель контактных аппаратов и

СТ-5

всей химико-технологической системы в целом, позволяющая не только оперативно оценить оптимальные режимы процессов для данного сырья, но и прогнозировать активность катализатора в течение межрегенерационного периода и общего срока службы, решать задачу комплексной переработки нефтяного сырья на НПЗ и модернизации действующих промышленных установок (Рис. 1).

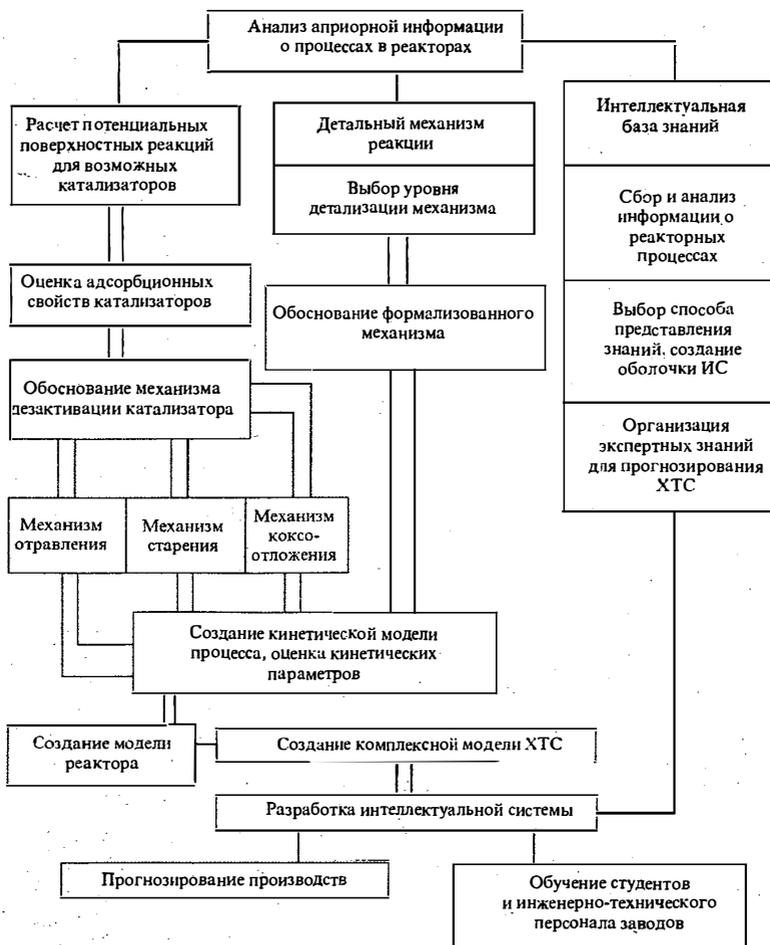
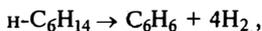


Рис. Этапы построения и использования интеллектуальной системы (ИС)

Рассмотрим, например, этапы построения ИС на примере промышленного процесса переработки углеводородного сырья на Pt-катализаторах. При составлении математического описания важным этапом является обоснование уровня детализации описаний химических превращений сложных углеводородных смесей с анализом механизма протекания реакций. Основные направления превращения углеводородов на Pt-катализаторах при температуре 350-500°C и давлении 0.5-2.5 МПа - характеризуются следующими реакциями.

Реакции изомеризации нафтенов протекают по механизму. Промежуточный продукт реакции - циклоолефин, образующийся в результате дегидрирования нафтена на металлическом участке катализатора. Циклоолефин мигрирует на кислотный участок носителя, где превращается в карбокатион. Реакции карбокатиона ведут к образованию изомерного циклоолефина, в результате гидрирования которого на металлическом участке получается углеводород, изомерный исходному. Третичный карбокатион наиболее устойчив и не всегда способен к перегруппировкам. Поэтому протеканию перегруппировок может способствовать образование менее устойчивого, но более реакционно-способного вторичного карбокатиона. Суммарная реакция: $NC_5 \rightleftharpoons NC_6$

Обычно скорость ароматизации циклогексана на алюмоплатиновом катализаторе значительно больше скорости его изомеризации. Дегидроциклизация парафинов ведет к образованию как ароматических углеводородов:



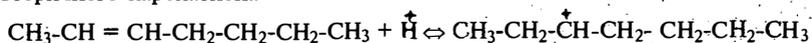
так и циклопентанов:



В условиях каталитического риформинга C₅- дегидроциклизация также ведет к превращению парафинов в ароматические углеводороды, так как образующиеся циклопентаны подвергаются дегидроизомеризации.

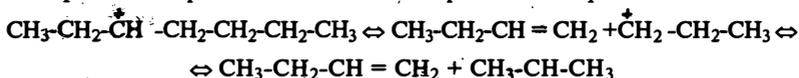
Изомеризация парафинов на платинооксидных катализаторах протекает по бифункциональному механизму и включает следующие стадии:

1. Дегидрирование n-парафина в n-олефин на металлических центрах катализатора.
2. Адсорбция n-олефина на кислотных центрах катализатора с образованием вторичного карбокатиона

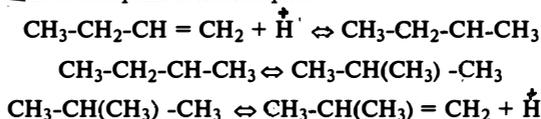


СТ-5

3. Превращение вторичного карбокатиона в более стабильный, третичный, либо крекинг с образованием меньшего карбония и олефина



4. Изамеризация n-олефина в изоолефин

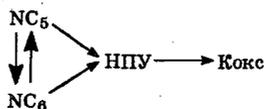


5. Гидрирование образовавшихся олефинов

Суммарная реакция: n-П ↔ и-П

Механизм образования кокса на металлических центрах бифункциональных катализаторов можно представить схемой последовательных реакций: углеводороды → смолы → асфальтены → кокс, где смолы и асфальтены являются неопределенными промежуточными продуктами уплотнения (НПУ). Исходными углеводородами для образования НПУ служат ароматические углеводороды и пятичленные нафтены; образование НПУ происходит в результате реакций уплотнения, конденсации и по механизму диенового синтеза.

Суммарная реакция:



Предложенный уровень детализации формализованного механизма, в отличие от существующих, позволяет учесть превращение моно- и дизамещенных алканов широкой бензиновой фракции.

Различный химический состав платиновых катализаторов предполагает различные скорости превращения углеводородов бензиновой фракции. Как показано в [2], реакционная способность компонентов существенно зависит от химического состава и свойств применяемых катализаторов. Если при использовании так называемого “непрерывного подхода” [1] предэкспоненциальные множители и энергии активаций рассматривались как функции от длины углеводородной цепи, то на платиноцеолитных катализаторах наблюдается клеточный эффект зависимостей кинетических параметров и

коэффициентов диффузии от числа атомов углерода в молекуле углеводорода. С учетом вышеизложенного математическая модель реактора идеального вытеснения, согласно формализованному механизму превращения углеводородов, представлена системой дифференциальных уравнений материального и теплового балансов:

$$G \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_i W_j \quad (1)$$

$Z=0, C=0, V=0, C=C_0, j$ - номер реакции по механизму, представленному на рис. 1.

Уравнение теплового баланса реактора с неподвижным слоем катализатора:

$$G \frac{\partial T_i}{\partial Z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{1}{C_p^{cm}} \sum_i Q_j \quad (2)$$

$$Z=0, V=0, T=T_0;$$

Для описания процессов с движущимся слоем катализатора рассматривается двухфазный поток.

L - длина реактора; $i - 1, \dots, N$; N - число веществ, участвующих в реакциях (Табл.1); W - суммарная скорость протекания реакций; Z - объем переработанного сырья; G - расход газопродуктовой смеси; Q - тепловой эффект j -реакции, V - объем катализатора в реакторах, C - концентрация реагентов на входе в реактор, T - температура.

Преобладающая часть промышленно важных процессов переработки углеводородного сырья протекают на катализаторах, которые под воздействием окружающей среды изменяют свою активность. В [4] нами обоснованы закономерности превращения углеводородов. С учетом влияния на катализатор реакционной среды, общий вид выражений (1-2) не изменяется, но константы имеют иной физический смысл; это уже не адсорбционные коэффициенты, а совокупности констант скоростей отдельных стадий. Поглощение реагентов каталитической поверхностью, а также изменение структуры и размеров кристаллитов, весьма существенно меняют адсорбционные свойства металлов. При этом изменяется гидратация кислотных центров, соотношение Бренстедовских и Льюисовских центров.

$$W_j = R(C_i) f(C_i, V_j, K_{0j}, E_j) \quad (3)$$

В зависимости от природы катализатора, времени его эксплуатации и состава реакционной смеси, обобщенная функция дезактивации катализатора $R(C_i)$ может изменяться в широких пределах. Количественное изменение $R(C_i)$ мало исследовано экспериментально даже для наиболее изученных Pt-каталитических систем. Кроме того, для выполнения прогнозирующих расчетов необходим закон изменения $R(C)$. Выяснение кинетических зависимостей при стационарном состоянии катализатора дает представление о механизме реакций, а раскрытие функциональной зависимости $R(C)$ - об изменении состояния катализатора. Эти два этапа взаимосвязаны. С учетом бифункциональной природы промышленных катализаторов алгоритм оценки параметров модели учитывает различную степень дезактивации активных центров, обусловленную их гетерогенностью. Дезактивация при длительной эксплуатации вызвана необратимыми процессами, связанными с явлениями глубоких химических и физических превращений контактов. Полная математическая модель гетерогенных процессов учитывает динамический процесс падения активности и селективности промышленных катализаторов во времени, то есть изменение размеров кристаллитов платины, а следовательно, ее удельной поверхности. Анализ механизма протекания структурно-чувствительных реакций дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга парафиновых углеводородов, количественные данные, полученные в эксперименте, позволили составить кинетические модели старения катализатора [3], количественно связывающие константы скоростей структурно-чувствительных реакций с их энтропийными и энергетическими характеристиками. Параметры старения зависят не только от срока службы, но и от режимов регенерации. В табл. 1 представлены результаты расчета процесса риформинга и сравнение с экспериментальными данными. Уровень дезактивации катализатора соответствует примерно 360000 часам работы установки после пятой регенерации. Для сравнения и анализа приведены экспериментальные данные.

Автономное использование моделей контактных аппаратов не дает возможности моделирования комплексных технологий нефтепереработки. Более высокий уровень представляет собой моделирование ХТС с учетом

разделительных аппаратов. Это обеспечивает рациональное распределение нефтяного сырья для совокупности процессов переработки. С другой стороны, исключение необходимости использования пилотных и полупромышленных установок для испытания новых технологий существенно снижает экономические затраты на ее разработку. Моделирование процессов разделения нефтяных систем наряду с моделированием каталитических реакторов, помогает решить принципиальные вопросы технологии - проблему синтеза с определением оптимальных параметров процессов разделения для повышения глубины отбора целевых компонентов, улучшения качества продуктов и снижения энергозатрат на разделение. С использованием ИС выполнен анализ эффективности работы установки селектоформинга Ачинского НПЗ и показано: 1) возможность модернизации секции риформинга установки ЛК-6У Ачинского НПЗ; 2) усовершенствование технологии захлаживания сырья блока селектоформинга.

Таблица 1. Результаты расчета процесса риформинга на установке ЛЧ-35-11/1000

Даты расчета и регенерации:		08.02.94	25.10.93				
Температура на вх. в	P-2= 482	P-3= 482	P-4= 483				
Давление, атм	15.5	14.5	13.2				
Расход дихлорэтана, ррм	1.2	1.2	1.2				
Сера в гидроген., ррм,	2.23	Расход	130.0				
		сырья, м/ч					
Влага в сырье, ррм	11.430	Влага в всг.,					
		ррм	10.000				
Кратность циркуляции							
ВСГ,		нм/м = 1515.4,	моль/моль=10.1				
Весовые % в расчете на катализат							
н-Парафины		Нафтены-5		Нафтены-6		Ароматиса	
Расчет	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.
	Экс.п.						
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

СТ-5

.59	.56	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
1.63	1.54	1.18	1.13	.00	.00	.00	.00	.00	.00
1.82	1.72	2.86	2.73	.08	.12	.00	.00	.00	.00
3.68	3.47	3.24	3.09	0.83	1.25	.03	.07	6.85	6.92
3.33	3.14	3.54	3.38	.53	.80	.02	.05	12.42	12.55
.21	.20	1.02	.97	.11	.17	.01	.02	11.80	11.92
.63	.59	2.48	2.37	.00	.00	.05	.11	21.91	22.14
1.58	1.48	.78	.74	.00	.00	.35	.74	5.48	5.53
Групповой состав									
13.48	12.70	26.04	24.85	1.5	2.34	.46	.99	58.47	59.06

Распределение продукта по реакторам

Углеводороды	Сырье	P-2	P-3	P-4	Катализат
1	2	3	4	5	6
H ₂	.00	.58	1.18	1.71	.00
C ₁	.00	.00	.00	.00	.00
C ₂	.00	.01	.01	.01	.00
C ₃	.00	.27	.16	.18	.59
nC ₄	.00	.58	.41	.52	1.63
nC ₅	.33	.77	.73	.96	1.82
nC ₆	4.46	4.19	3.63	2.46	3.68
nC ₇	6.47	6.28	5.40	2.53	3.33
nC ₈	.37	.37	.37	.17	.21
nC ₉	6.69	5.09	3.24	.52	.63
nC ₁₀	9.63	7.50	3.38	1.14	1.58
iC ₄	.00	.42	.29	.46	1.18
iC ₅	.26	1.25	1.20	2.03	2.86
iC ₆	1.91	3.53	4.56	6.69	7.02
iC ₇	10.27	7.21	14.16	11.45	10.70
iC ₈	.08	.53	1.37	1.21	1.02
iC ₉	13.83	13.17	10.55	3.40	2.48
iC ₁₀	4.82	4.14	1.99	.86	.78
ZP	.07	.07	.06	.08	.08

MZP	3.95	2.91	1.96	.90	.83
DMZP	7.07	3.81	1.39	.63	.53
ZG	3.74	1.09	.21	.04	.03
MZG	2.08	.78	.18	.03	.02
C ₈ N	2.61	.35	.18	.06	.12
C ₉ N	6.07	2.48	.32	.05	.05
C ₁₀ N	4.82	3.28	1.74	.37	.35
BENZ	.38	2.53	3.69	6.86	6.85
TOLY	.50	4.01	7.52	12.92	12.42
KSIL	3.08	5.86	9.74	12.56	11.80
AP9	3.26	9.55	16.87	24.31	21.91
AP10	3.26	2.39	4.22	6.08	5.48
в т.ч.					
ДМБ	.13	1.21	.38	.48	.97
МП	1.78	5.49	2.67	2.99	4.70
ДМП	8.05	7.52	8.45	8.54	7.60
МГ	2.20	2.61	2.53	2.56	2.54
Перепад темпер. 50.0 43.00 21.0 Выход продукта= 87.20 %					
Октановое число катализата, пп м.м.			83.0		
Октановое число катализата, пп и.м.			92.4		
Октановое число (эксперим.), пп			92.4		
Кокс на катализаторе:			0.57 2.0 6.4		
Хлор на катализаторе:			0.9 0.99 0.99		
Число дней после регенерации 106.			Число регенераций 5		

Одновременно нами разработаны интеллектуальные обучающие комплексы, в состав которых входят модели основных процессов нефтепереработки: риформинга, изомеризации, селектоформинга, изоселектоформинга.

Таким образом, при прогнозировании производственного процесса, как системы совокупных явлений, наиболее эффективной является ИС, построенная на базе обобщенной математической модели ХТС,

СТ-5

учитывающей физико-химические особенности процесса, а также всю информацию, полученную на лабораторных и промышленных установках.

В основу предлагаемого нами подхода построения ИС положены физико-химические и технологические закономерности термokatалитических превращений сложных углеводородных смесей, разумно объединяющие экспертные знания об исследуемом объекте с его математическим описанием, позволяющие проводить качественные и количественные оценки в числовой и семантической форме. Разработанная ИС внедрена на ряде нефтеперерабатывающих заводов.

Литература

1. Кравцов А.В. и др. // React.Kinet. Catal.Lett. - 1986. -v.30. - N12. -p. 215-220.
2. Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Варшавский О.М. Моделирование промышленного процесса риформинга бензинов с учетом дезактивации и старения катализаторов.- Препринт. -Изд-во СО РАН. -1992. -40с.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Варшавский О.М., Мельчаков Д.А. Физико-химические основы моделирования гетерогенно-каталитических процессов с учетом дезактивации и старения катализаторов. -Хим.пром. - 1995. -1, с.241-243.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Моделирование комплексных технологий производства высокооктановых бензинов. - Препринт. -Изд-во Со РАН. 1995. -50с.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

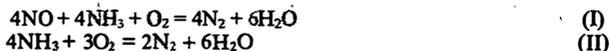
А.С. Носков

Государственный научный центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова"
СО РАН, г. Новосибирск (ГНЦ ИКСО РАН)

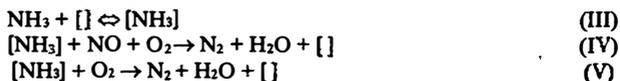
В середине 70-х годов проф. Ю.Ш. Матросом с сотрудниками был предложен способ осуществления гетерогенных каталитических реакций при периодических изменениях направлений пропускания реакционной смеси через слой катализатора [1,2]. Такой способ осуществления каталитических реакций получил название РЕВЕРС-ПРОЦЕСС. Наибольшее распространение этот способ получил в процессах каталитической очистки газов. В настоящее время РЕВЕРС-ПРОЦЕСС реализован более чем на 30 промышленных установках и их число постоянно возрастает.

При периодических изменениях направлений фильтрации газа через слой катализатора происходит изменение состояния поверхности катализатора, ее подстройка под новые условия [2]. В зависимости от типа каталитической реакции, используемых катализаторов и реакционных условий, время переходного процесса может составлять от нескольких секунд до десятков минут. Наличие таких свойств позволяет разрабатывать новые технологические решения, обеспечивающие целенаправленное поддержание катализатора на нужном уровне активности.

Первоначально эффект нестационарного состояния поверхности катализатора для очистки газов был использован для очистки газов от оксидов азота [3,4]. Очистку газов от оксидов азота в присутствии кислорода ведут путем их селективного каталитического восстановления (СКВ) аммиаком. Особенностью данного процесса является взаимодействие используемого восстановителя с оксидами азота в присутствии кислорода. Основные реакции, протекающие при восстановлении оксидов азота в кислородсодержащей среде, следующие:



Упрощенно механизм процесса СКВ на промышленных ванадийсодержащих катализаторах ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ или $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$) описывается следующими стадиями:



Первая стадия - адсорбция (хемосорбция) аммиака. Обратимость данной стадии позволяет приближенно описать существование по крайней мере двух форм адсорбированного аммиака (прочносвязанного и физически адсорбированного). Вторая стадия - взаимодействие адсорбированного аммиака с оксидами азота. Третья стадия - окисление адсорбированного аммиака кислородом.

Такой механизм позволяет оценить на основе экспериментальных данных адсорбционную емкость поверхности ванадиевых катализаторов. Для типичных катализаторов СКВ адсорбционная емкость (α) составляет 3-10 объемов аммиака на объем катализатора.

Изменение концентрации адсорбированного аммиака (θ) описывается следующим уравнением:

$$a \frac{d\theta}{dt} = k_1^+ C_{\text{NH}_3} (1 - \theta) - k_1^- \theta - k_2 C_{\text{NO}} \theta - k_3 \theta \quad (1)$$

здесь k_1^+, k_1^- - константы скорости адсорбции и десорбции аммиака, соответственно;

k_2 - константа скорости взаимодействия оксидов азота с адсорбированным аммиаком;

k_3 - константа скорости окисления адсорбированного аммиака;

$C_{\text{NH}_3}, C_{\text{NO}}$ - концентрация аммиака и оксидов азота соответственно.

Динамические режимы в слое катализатора описываются двухфазной моделью [1], дополненной уравнением (1).

Процесс очистки газов от оксидов азота осуществляется по схеме, приведенной на рис. 1 [3,4]. Исходные газы пропускаются через слой инерта и катализатора, где они нагреваются, затем в них вводится аммиак и на слое катализатора 1 происходит взаимодействие оксидов азота и аммиака. Одновременно избыточный аммиак адсорбируется в этом слое. Через заданное время (обычно 5 - 60 мин) направление фильтрации газов изменяют на противоположное. Очищаемый газ первоначально проходит через слой инерта и катализатора 1, где оксиды азота взаимодействуют с аммиаком, адсорбированным в предыдущем полуцикле. Затем в частично уже очищенный газ вводят NH_3 и смесь поступает на слой катализатора 2, где одновременно протекают реакции восстановления оксидов азота и адсорбция аммиака. Через заданное время весь цикл полностью повторяется.

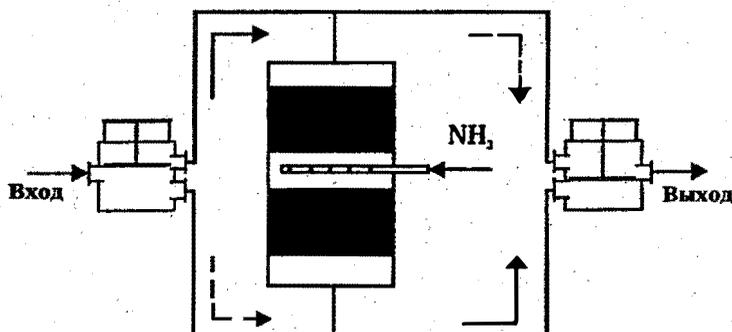


Рис. 1. Технологическая схема процесса СКВ с периодическим реверсом потока в слое катализатора.

- > - направление фильтрации газов при первом полуцикле;
- > - направление фильтрации газов при втором полуцикле;

На рис. 2 приведено распределение адсорбированного аммиака по длине слоя катализатора в течение полуцикла, рассчитанное по нестационарной (рис. 2 А)

и стационарной (рис. 2 Б) моделям. Расчеты, представленные на рис. 2, демонстрируют качественные отличия изменения распределения θ в течение полуцикла для этих моделей.

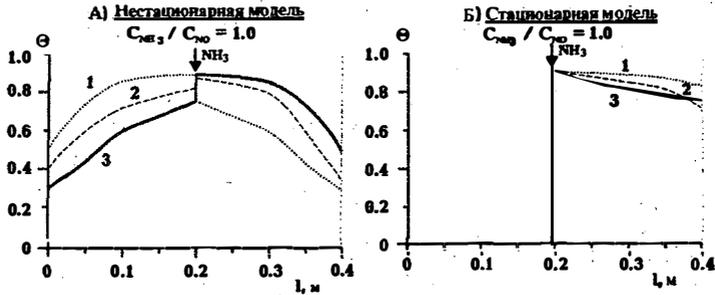


Рис.2. Динамические режимы в слое катализатора при периодическом реверсе потока газа.

$\tau_k = 0,4$ с; $T_{вх} = 260^\circ\text{C}$. 1 - $t = 0$ мин; 2 - $t = 2,5$ мин; 3 - $t = 5$ мин (время после реверса потока).

В первом по ходу газа слое катализатора происходит снижение количества адсорбированного аммиака за счет его взаимодействия с оксидами азота. Во втором слое после ввода NH_3 в очищаемый газ со временем происходит его накопление. Иначе выглядят результаты расчетов по стационарной кинетической модели (рис. 2 Б). В этом случае реакция взаимодействия NO_x с NH_3 протекает на втором по ходу газа слое катализатора после ввода аммиака. Это эквивалентно сокращению эффективного времени контакта в два раза.

При нестационарном состоянии катализатора за счет периодического реверса потока газа в слое катализатора по сравнению с процессом СКВ в стационарном режиме удастся повысить степень очистки и, главное, уменьшить остаточное содержание NH_3 на выходе из слоя (см. табл. 1). Последний факт обусловлен адсорбцией остаточного аммиака в слое катализатора.

Таблица 1.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

$T_{вх} = 260^\circ\text{C}$; $C_{\text{NO}_x}^{\text{вх}} = 0,2\%$ об.; $\tau_k = 0,4$ с; $t_{u/2} = 5$ мин.

	Эффективность очистки, %		Остаточное содержание NH_3 , ppm	
	РЕВЕРС-ПРОЦЕСС	Стационарный режим	РЕВЕРС-ПРОЦЕСС	Стационарный режим
$C_{\text{вх}}^{\text{NH}_3} = 0,2\%$ об.	98.0	94.0	5	100
$C_{\text{вх}}^{\text{NH}_3} = 0,18\%$ об.	90.0	88.0	2	28

Подтверждением теоретических расчетов являются показатели промышленной установки, работающей более 6 лет на Бийском олеумном заводе. Для очистки газов от NO_x после абсорбционных колонн там создана установка на основе технологической схемы, приведенной на рис. 1. При значительных колебаниях содержания оксидов азота на входе в установку (см. рис. 3, кривая 1) концентрация NO_x на выходе не превышает 70 мг/м^3 (см. рис. 3, кривая 2). Аммиак на выходе отсутствовал в 90% проведенных замеров.

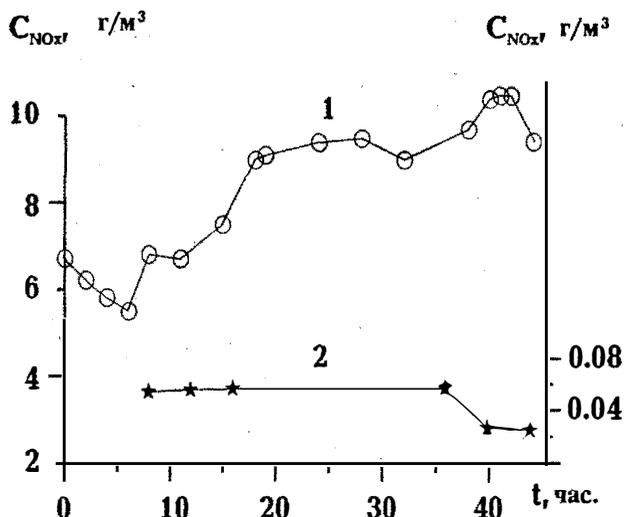


Рис. 3. Концентрация оксидов азота на входе (1) и выходе (2) из промышленной установки.

Анализ работы промышленной установки СКВ показывает, что при периодическом реверсе потока газа в слое катализатора эффективно используются не только тепловые свойства катализатора, но и его адсорбционная емкость по аммиаку. В целом это позволяет добиться большей по сравнению со стационарным режимом эффективности очистки газов в реверс-процессе.

Использование нестационарного состояния поверхности катализатора при окислении SO_2 в SO_3 основано на чередовании стадий "адсорбция-окисление" и "десорбция-восстановление" [5]. Технологическая схема такого процесса выглядит следующим образом (рис. 4).

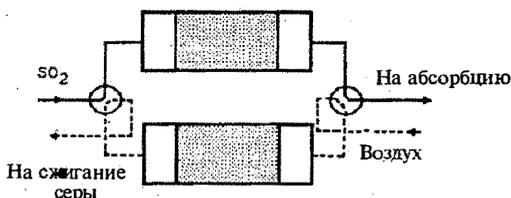


Рис. 4. Технологическая схема окисления SO_2 в SO_3 при периодической активации катализатора кислородом.

Процесс по данной схеме осуществляют следующим образом. В течение первого полупериода через слой катализатора пропускают исходную реакцию смесь, содержащую SO_2 , которая затем подается на абсорбцию. В течение следующего полупериода через слой катализатора в противоположном направлении пропускают воздух, подаваемый затем, например, на сжигание серы.

Для математического моделирования процесса была использована двухфазная модель адиабатического слоя. Процессы на поверхности катализатора описывались нестационарной кинетической моделью, учитывающей растворение SO_2 в расплаве, окисление и восстановление активных центров [6].

В качестве примера на рис. 5 приведены средние расчетные зависимости степени превращения SO_2 на выходе из слоя при подаче исходной реакционной смеси.

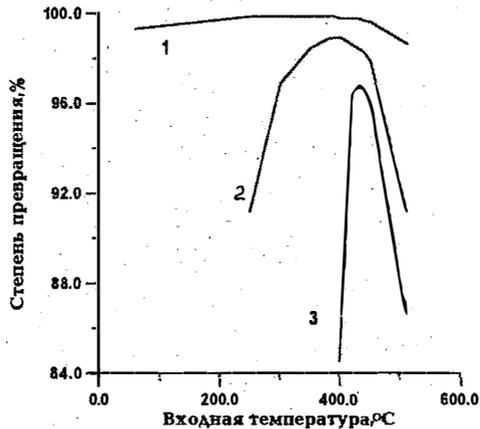


Рис. 5. Зависимости средней степени превращения от входной температуры при различных длительностях полупериода: $t_{п2} = 2,5$ мин. (1), 5 мин. (2), 10 мин. (3). Входные концентрации $C_{\text{SO}_2} = 1\%$, $C_{\text{O}_2} = 3\%$.

(Расчеты выполнены Н.В. Верниковской, ГНЦ ИК СО РАН).

Как видно из рис. 5, при малых длительностях полупериода (кривая 1) степень превращения слабо зависит от входной температуры. С ростом длительности полупериода, интервал температур, в котором степень превращения достигает максимальных значений, сужается и сдвигается в область более высоких температур. Степень превращения, которая достигается при малых временах полупериода ($t_{п2} = 2,5$ мин), значительно превышает равновесное значение. Это объясняется тем, что наряду с окислением SO_2 происходит его растворение в расплаве активного компонента. Для того, чтобы поддерживать катализатор в таком активном состоянии используют периодическую продувку слоя горячим воздухом. Это позволяет десорбировать SO_3 из расплава и поддерживать высокую концентрацию пентавалентного ванадия.

Для проверки проведенных расчетов были выполнены пилотные испытания способа. В целом результаты экспериментов подтвердили расчеты. Остаточная

СТ-6

концентрация SO_2 на выходе из слоя изменяется в течение полуцикла от 30 до 60 ppm.

Для очистки газов от ароматических органических соединений (стирол, толуол и др.) теоретически и экспериментально разработан процесс, основанный на чередовании стадий хемосорбции удаляемых примесей и их последующего окисления до CO_2 и паров воды в режиме РЕВЕРС-ПРОЦЕССА [5].

При глубоком окислении алкилароматических соединений вплоть до температуры 300°C процесс протекает через стадию предварительной хемосорбции органических соединений (VI) с последующим окислением хемосорбированных соединений кислородом (VII):



Обработка экспериментальных данных [7] по окислению алкилароматических соединений (стирол, кумол) на оксидном меднохромовом катализаторе позволила определить энергию активации и вид кинетических зависимостей стадии хемосорбции - $W_{\text{VI}} = k_1 \cdot C^{0.5} (1 - \theta)$ ($E_{\text{VI}} = 8,9$ ккал/моль) и стадии окисления поверхностных соединений - $W_{\text{VII}} = k_2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot \theta$ ($E_{\text{VII}} = 18,1$ ккал/моль)¹. Здесь C , C_{O_2} - концентрация алкилароматических соединений и кислорода, соответственно; θ - доля поверхности катализатора, занятая продуктами хемосорбции.

В качестве примера применения расчетных зависимостей на рис.6 приведены расчетные и экспериментальные зависимости изменения скорости образования CO_2 в зависимости от состава реакционной смеси на входе в лабораторный реактор [5]. Скорость образования CO_2 практически мгновенно убывает до нуля после прекращения подачи кислорода на входе в реактор (кривая 1). В случае же прекращения подачи кумола скорость образования CO_2 убывает значительно медленнее (кривая 2). Это доказывает, что на поверхности катализатора накоплено значительное количество продуктов хемосорбции кумола и образование CO_2 обусловлено их окислением.

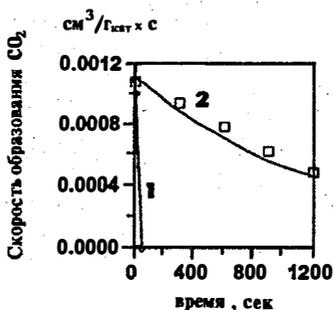


Рис. 6. Скорость образования CO_2 в зависимости от состава реакционной среды на входе в реактор при окислении кумола.

$T = 250^\circ\text{C}$; 1 - прекращение подачи кислорода; 2 - прекращение подачи кумола. \square , \diamond - экспериментальные данные, --- - расчетные кривые.

¹ Обработка экспериментов выполнена А.Н. Загоруйко (ГНЦ ИК СО РАН).

Для очистки газов от алкилароматических соединений, концентрация которых невелика, предлагается адсорбционно-каталитический метод, основанный на периодическом чередовании стадий (VI) и (VII). При низких температурах очищаемые газы пропускаются через слой катализатора, где происходит адсорбция примесей и очистка газов. Спустя заданное время на входе в слой осуществляют подъем температуры до необходимого уровня.

Одновременно с повышением температуры на входе в реактор по длине слоя распространяется волна окисления адсорбированных примесей, сопровождающаяся повышением температуры. Использование при регенерации слоя катализатора (окислении адсорбированных соединений) реверса потока газа позволяет значительно снизить энергозатраты [8].

Типичные температурные профили по длине слоя катализатора во время окисления адсорбированных примесей показаны на рис. 7. Через 30 мин. после начала регенерации, температура в слое достигает значения примерно $300 \div 450^\circ\text{C}$, достаточного для самопроизвольного распространения волны окисления по длине слоя. После этого нагрев на входе может быть прекращен.

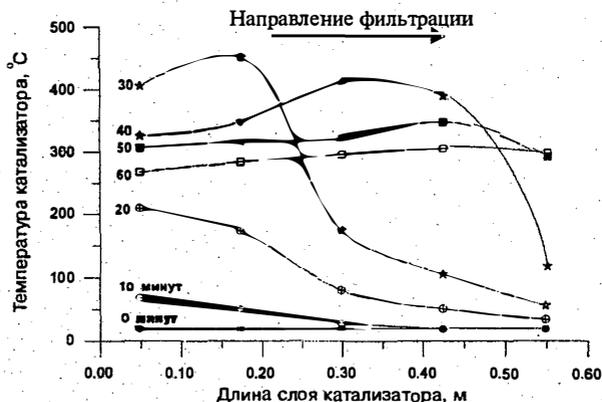


Рис. 7. Экспериментальный температурный режим в слое катализатора при окислении адсорбированных соединений.

В ходе экспериментов на пилотной установке при очистке газов, содержащих 50 мг/м^3 , были получены следующие результаты:

1. Время цикла, час
 - адсорбция - 200
 - регенерация - 2
2. Максимальная температура, $^\circ\text{C}$
 - эксперимент - 450
 - расчет - 490
3. Средняя эффективность очистки, % - более 99,4

Адсорбционно - каталитический процесс очистки газов характеризуется экстремально низкими энергозатратами на очистку газов - не более $0,5 \div 0,8 \text{ ккал/м}^3$.

Резюме. Таким образом, искусственное поддержание в нестационарных условиях поверхности катализатора дает возможность значительно повысить эффективность процессов каталитической очистки газов и проводить этот процесс при минимальных энергозатратах.

Литература

1. Матрос Ю.Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. Новосибирск: Наука, 1986. - 229 с.
2. Boreskov G.K., Matros Yu.Sh.// Cat. Rev.-Sci. Eng., 1983, v. 25, p. 551.
3. Noskov A.S., Bobrova L.N., Matros Yu. Sh// Cat. Today, 1993, v. 17, p. 293.
4. Patent USA № 5401479.
5. Noskov A., Bobrova L., Bunimovich G., Goldman O., Zagoruiko A., Matros Yu., // Cat. Today, 1996, v. 27, pp. 315-319.
6. Ivanov A.A., Balzhinimaev B.S.// React. Kinet. Catal. Lett., 1987, v. 35, p. 413.
7. Цырульников П.Г., // В сб. "Экология и катализ", Новосибирск: Наука, 1990, стр. 117 - 150.
8. Zagoruiko A.N., Kostenko O.V., Noskov A.S.// The Second Int. Conf. on Unsteady - State Process in Catalysis, St. Louis, USA, 1995, Abstracts, D9.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ КРИСТАЛЛОВ

И.В. Мелихов, (Московский государственный университет, Москва)

Промышленность мира производит около 200.000 твердых продуктов, проходящих в технологическом цикле через кристаллизацию. Большинство продуктов должно иметь определенный средний размер кристаллов и содержание основного вещества (двухпараметрические продукты), примерно 30% еще и заданные дисперсию размера и содержание добавок, а примерно 10% - кроме того заданную форму и структуру кристаллов (многопараметрические продукты). Ассортимент многопараметрических продуктов быстро растет, так что задача управления кристаллизацией с целью получения продукта с заданными свойствами становится все более актуальной. При переходе от двухпараметрических продуктов к многопараметрическим продуктам эта задача резко усложняется и требует перехода от макрокинетического описания кристаллизации к микрокинетическому.

Возможности кристаллизации при получении многопараметрических продуктов определяются тем, что любая твердая фаза в процессе кристаллизации меняет свои свойства в широком диапазоне проявляя высокую чувствительность к условиям реализации процесса.

Сейчас в основном используют два способа кристаллизационного синтеза твердых продуктов. При первом способе (эволюционный метод) осуществляют спонтанную кристаллизацию, условия которой меняют так, чтобы твердая фаза приобрела необходимые свойства. При втором способе (метод кристаллизационного модифицирования) с помощью кристаллизации меняют свойства почти готовой твердой фазы.

Эволюция свойств твердой фазы

Если кристаллизатор заполнен раствором (расплавом, паром), то в его объеме образуются кластеры молекул кристаллизующегося вещества (кристаллизанта). Некоторые из них распадаются, а другие укрупняются и ограняются, превращаясь в зародыши кристаллов.

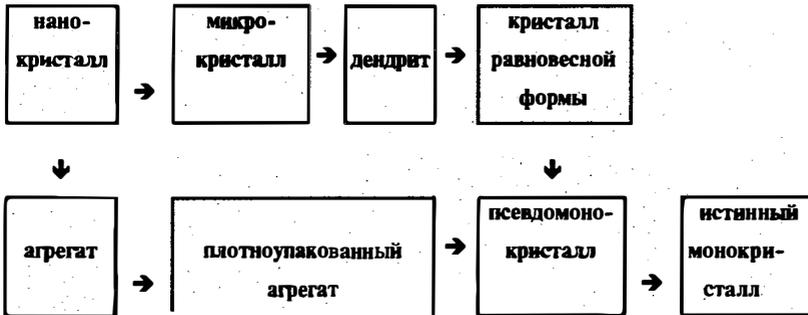
Укрупнившись до размера ~ 1 нм, зародыши приобретают устойчивость и способность расти аналогично крупным кристаллам. Далее они растут, снижая пересыщение раствора. Кристаллы имеют различный размер, а следовательно разную растворимость. Поэтому, когда пересыщение раствора понизится настолько, что концентрация раствора сравняется с растворимостью наиболее растворимого (наименьшего) кристалла, в кристаллизаторе начнется растворение мелких при продолжающемся росте более крупных кристаллов (созревание). Процесс закончится, когда в кристаллизаторе останется небольшое количество кристаллов размером 0.1- 1.0 см.

Скорость роста и размер кристаллов всех веществ флуктуируют. Рост каждого кристалла то ускоряется, то замедляется, а средние (по времени) скорости роста соседних кристаллов, находящихся казалось бы в одинаковых условиях, различаются иногда в несколько раз. Макроскопические флуктуации скорости роста и размера кристаллов - это общее свойство кристаллизующихся фаз, отражающее кооперативное взаимодействие молекул в неравновесных условиях. В результате флуктуаций скорости роста и созревания распределение $\varphi(l,t)$ кристаллов по размеру расширяется в ходе кристаллизации.

Если исходное пересыщение раствора достаточно велико, то через некоторое время после зарождения кристаллы могут превращаться в дендриты, которые позже переформируются в полиэдры равновесной формы.

При столкновениях друг с другом кристаллы с некоторой вероятностью объединяются в агрегаты. Часть агрегатов впоследствии распадается. Вероятность распада агрегата тем больше, чем он более рыхлый. Поэтому, если интенсивность движения суспензии в кристаллизаторе достаточно велика, то в кристаллизаторе накапливаются агрегаты не только плотной упаковки, но и правильной формы. Со временем все агрегаты превращаются в полиэдры, внешне не отличающиеся от монокристаллов (псевдомонокристаллы). Кристаллы внутри псевдомонокристаллов срастаются, границы между ними

залечиваются, отражая стремление псевдомонокристаллов превратиться в истинные монокристаллы. Таким образом, форма кристаллов эволюционирует при кристаллизации по схеме



Столь же сложно эволюционируют состав и структура кристаллов. Так, схема эволюции структуры может включать несколько полиморфных модификаций и кристаллосольватов разной сольватности, а также дефектных состояний с различным уровнем разупорядоченности.

Возможности эволюционного метода

Эксперименты показали, что основное эволюционное уравнение кристаллизации целесообразно представить в виде

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial}{\partial l_i} \left[\frac{\partial}{\partial l_i} (D_i \varphi) - G_i \varphi \right] - Q \quad \text{при} \quad \left[G_i \varphi - \frac{\partial}{\partial l_i} (D_i \varphi) \right]_{l_i=0} = J \quad (1)$$

где D_i и G_i - коэффициент флуктуаций и скорость направленного изменения l_i свойства кристаллов в результате непрерывных процессов, Q - интенсивность дискретного изменения $\varphi(l_i, t)$, J - скорость зарождения кристаллов.

Основными действенными условиями кристаллизации являются локальное пересыщение и температура раствора, скорость его движения и концентрация примесей, а также градиенты этих величин. Под влиянием данных условий функция $\varphi(l_i, t)$ становится резко зависящей от конструкции аппарата. В аппаратах сложной конструкции при программном изменении потоков тепловой и механической энергии

СТ-7

кристаллизанта и растворителя диапазон доступных функций $\varphi(l, t)$ оказывается весьма широким.

Получение нанофаз

Нанофазы получают, обеспечивая высокое пересыщение и кратковременность пребывания твердой фазы в кристаллизаторе. При высоком пересыщении скорость зарождения кристаллов велика, так что в кристаллизаторе появляется множество нанокристаллов. Сокращение же времени пребывания приводит к тому, что нанокристаллы не успевают вырасти или срастись в агломераты.

При синтезе нанофаз, как показал опыт, применимо уравнение (1) при $Q=0$. Точных данных о функциях $\varphi(l, t)$ для нанокристаллов пока нет, однако опыты показали, что величины D_i и G_i почти не зависят от размера нанокристаллов, а их грани растут независимо друг от друга. Вследствие флуктуаций скорости роста одни грани обгоняют в росте другие и форма кристаллов усложняется. Если раствор пересыщен по ряду полиморфных модификаций и кристаллосольватов, то нанокристаллы всех этих модификаций образуются одновременно с собственной частотой J . Позднее нанокристаллы более растворимых модификаций растворяются и меняют структуру на более устойчивую.

Для синтеза используют кристаллизаторы сложной формы, обеспечивающие пересыщение среды до 10^5 , а время пребывания в зоне кристаллизации - до 10^{-3} - 10^{-5} с. Сейчас имеется принципиальная возможность получения нанофаз большинства веществ.

Проблема получения монодисперсных фаз

При кристаллизации многих веществ форма, состав и дефектность кристаллов меняются симбатно с их размером. В этом случае задачу о многопараметрическом продукте можно свести к задаче о фазе с заданной функцией $\varphi(l, t)$. Наиболее распространенный вариант такой задачи - о монодисперсной фазе, у которой

$$K = \sigma / \langle l \rangle \leq 0.1 \quad (2)$$

где σ среднеквадратичное отклонение размеров от среднего значения $\langle l \rangle$. Как показало решение уравнения (1), монодисперсную фазу нельзя получить в аппарате полного перемешивания при спонтанной кристаллизации с непрерывным зарождением кристаллов при $Q > 0$. В этом случае $K \geq 0.3$. Однако если в кристаллизатор до кристаллизации введена затравка малого размера в достаточно большом количестве и обеспечено условие $Q=0$, то

$$K = y^{1/2} (1 - 0.710y + 0.402y^2 - 9.3710^{-2} y^3) \quad (3)$$

где $y = h\langle l \rangle^{-1}$, h - масштаб скорости роста. Из соотношений (2) и (3) следует, что в присутствии затравки монодисперсную фазу можно получить только при достаточно больших $\langle l \rangle$. Нанофаза не может быть монодисперсной, если не предпринимаются специальных мер к сужению функции $\phi(l, t)$. Методов такого сужения сейчас разработано множество, так что задачу о монодисперсной фазе можно считать принципиально решенной.

Проблема профилированных кристаллов

Опыт показал, что кристаллы произвольной формы можно получить только в определенном интервале пересыщений среды, если кристаллы имеют блочную структуру или являются псевдомонокристаллами. В таких условиях форма растущего кристалла обусловлена пространственной неоднородностью среды: если блоки кристалла растут с разной скоростью при слабой связи с соседними блоками, то профиль кристалла повторяет пространственную неоднородность среды.

В качестве простых приемов воздействия на форму кристаллов можно назвать топохимическое и фазовое профилирование. топохимическое профилирование возможно, если микрокристаллы продукта реакции зарождаются на поверхности кристалла реагента и растут как в сторону среды, так и вглубь кристалла, причем у каждого микрокристалла скорость роста участков граней, контактирующих со средой, отличается от участков, контактирующих с матрицей кристалла. В результате этого микрокристаллы, например, монокальцийсульфата, образующиеся при реакции фторапатита с фосфорной кислотой, имеют

форму бутылки, горло которой торчит из кристалла фторапатита. Если такие микрокристаллы растворить, то останется кристалл фторапатита с цилиндрическими углублениями. Если же растворить апатит, то останется фаза монокальцийсульфата с кристаллами бутылкообразной формы.

Фазовым профилированием мы называем нанесение на поверхность кристаллов капель жидкости, из которой кристаллы растут иначе, чем в окружающей среде, и последующее наращивание кристаллов. В этом случае, если участки поверхности, покрытые каплями, растут медленнее остальной поверхности, то появляются кристаллы с каналами, на дне каждого из которых лежит капля жидкости. Если же участки под каплями растут быстрее, то на кристаллах растут нитевидные отростки.

Синтез текстурированных фаз

Фазы, частицы которых являются сростками ориентированных кристаллов, можно получить несколькими способами, среди которых важнейшие:

1. Механостимулированное текстурирование. Текстурированные фазы образуются в результате длительной кристаллизации в турбулентном потоке раствора, если пульсации скорости потока достаточно интенсивны для разрушения рыхлых агрегатов. При дозированном изменении скорости потока процесс можно довести до полного превращения частиц в псевдомонокристаллы, а затем до образования многоярусных текстур. Пример многоярусной текстуры - псевдомонокристаллы фосфогипса, образующиеся в экстракторах при получении экстракционной фосфорной кислоты полугидратным способом.

2. Топохимическое текстурирование. Во многих случаях топохимическую реакцию можно проводить так, что микрокристаллы продукта реакции формируются на поверхности кристаллов реагента и образуют там текстурированный слой заданной конфигурации.

3. Межфазовое текстурирование. Если кристаллизация происходит в системе из двух несмешивающихся жидкостей (или раствора и газа), а кристаллы частично смачиваются обеими жидкостями, то кристаллы скапливаются на границе раздела жидкостей и ориентировано сростаются

там, если их достаточно много. В результате образуются частицы- текстуры, формы которых можно изменять, варьируя форму границы раздела фаз. Это показано нами при кристаллизации ацетилацетоната циркония из испаряющихся капель раствора, находящихся в воздухе. Анализ показал, что кристаллизация в условиях пенной флотации может привести к "пенным текстурам".

Получение фаз из полых частиц

Текстурированные фазы из полых частиц можно получить методами топохимического и межфазового текстурирования. Так, если топохимический процесс направить так, что слой сросшихся микрокристаллов продукта накроет всю поверхность кристалла реагента, а после этого растворить кристалл, не затрагивая микрокристаллов, то получится текстура в виде полых частицы, форма которой близка к форме исходного кристалла реагента. Это показано нами при кристаллизации гипса на поверхности кристаллов фторапатита. Если же насыщенный раствор кристаллизанта диспергировать в потоке газа и обеспечить быстрое испарение образовавшихся капель, то из- за охлаждения и испарения капель в их объеме начнется кристаллизация, локализованная вблизи поверхности капель. В результате каждая капля превратится в полую сферу из сросшихся микрокристаллов, что показано нами на примере ряда кристаллизантов.

Кристаллизационное модифицирование

Важнейшая форма кристаллизационного модифицирования- наращивание островкового или сплошного слоя кристаллизанта на поверхность протофазы. Метод широко используется для протофаз с размером кристаллов от 1 нм до 10 см.

Метод особенно используется в рамках молекулярно- лучевой эпитаксии и поверхностной кристаллизации продуктов газофазных реакций. Распространено наращивание слоев кристаллизанта с заданной концентрацией легирующих добавок. Возможно также получение кристаллов с заданным содержанием вакансий в кристаллической решетке. Известно, что при достаточно большой скорости роста доля вакантных

СТ-7

узлов в слое может достигать 10^{-2} - 10^{-3} . Это приводит к тому, что после быстрого отложения такого слоя на поверхности совершенного кристалла происходит его “накачка” вакансиями. Если наращивание чередовать с растворением, избегая укрупнения кристалла, то накачка может быть доведена до высокого уровня. В случае ионного кристаллизанта наращивание кристалла приводит к появлению “ростового заряда” объема твердой фазы относительно Среды, изменению электрического рельефа и ростовой поляризации поверхности. При этом величина и знак ростового заряда могут изменяться под влиянием ионогенных примесей. Весьма эффективным может оказаться сочетание кристаллизационного модифицирования с другими видами физического и химического модифицирования

Актуальные задачи

Сейчас основная информация о кристаллизационном синтезе относится к многопараметрическим продуктам, у которых лишь одно свойство является независимым, так что синтез описывается решением одномерного уравнения (1). Такое описание для большого числа продуктов является слишком грубым. Нужно переходить к многомерным моделям (описывать многомерную кристаллизацию). Это потребует уточнения информации о термодинамических свойствах кристаллизантов, особенно о растворимости нанокристаллов, о величинах G_i и D_i для всех независимых свойств кристаллизанта, проведения вычислительных и натуральных экспериментов по многомерной кристаллизации в аппаратах разной конструкции.

ORAL PRESENTATIONS

**Section A. Physico-chemical and mathematical fundamentals of processes occurring on catalysts surface.
Kinetics of catalytic reactions**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**Секция А. Физико-химические и математические основы процессов на поверхности катализаторов.
Кинетика каталитических реакций.**

ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ ОБЩЕСТВА

А.Г.Стоппе

Научный совет по катализу и его промышленному использованию, Москва

В современном мире образование является одним из важнейших факторов устойчивого социально-экономического развития, обеспечивая воспроизводство интеллектуального ресурса.

Необходимо учитывать, что образование, наука и наукоемкие технологии являются в настоящее время одним из узловых моментов в системе общественных отношений. Именно их развитие определяет переход общества от индустриального к постиндустриальному.

Устойчивое развитие России, выбор стратегии цивилизационного развития определяется в первую очередь духовной сферой, которая реализуется в материальном мире наукоемкими технологиями, а в системе социальных отношений — их творцами, формируемыми системой образования.

Советская и вместе с ней российская системы образования к середине 80-х годов начали постепенно утрачивать лидирующие позиции в мире. Несмотря на то, что в СССР все еще сохранялся высокий уровень преподавания физико-математических и естественных дисциплин, спрос на качественное образование со стороны профессиональных элит начинает не удовлетворяться. Результаты выступления российских школьников на международных предметных олимпиадах, особенно по химии, оставляют желать лучшего.

Попытки разработки новых высокоэффективных технологий обучения и реформирования системы образования не принесли ожидаемых результатов, во многом в силу того, что экономически они не были серьезно подкреплены: образование осталось *дешевым государственным институтом*.

В 1992 году в результате политики жесткой бюджетной экономии кризис образовательной сферы переходит из латентной фазы в открытую, нарастают структурные диспропорции. Принятие Закона РФ "Об образовании" обусловило быстрое становление системы "альтернативного" образования. Однако ожидания, что образовательная система стихийно адаптируется к новым социально-экономическим условиям, не оправдались. Тем более, что образовательные услуги предлагались в основном в сфере гуманитарного образования.

В настоящее время во всех индустриально развитых странах полное среднее образование (как правило 11-12 лет обучения) является в своей основе бесплатным; во многих из них расширяется доступность бесплатного высшего образования; нарастает его массовость.

В России же набирают силу следующие негативные процессы:

-происходит деградация большей части государственной системы среднего профессионального и высшего образования;

-доля негосударственных образовательных структур стабилизировалась и даже начала сокращаться;

-возможности развития инновационной составляющей образования на его собственной основе исчерпаны; без целевой поддержки государства инновационные процессы в системе образования начнут сворачиваться;

-растет региональная дифференциация уровней образования и его оторванность от требований современного развития наукоемких технологий.

Для формирования государственной образовательной политики необходимо четко осознавать реалии происходящих процессов. В частности, надо честно признать, что единое образовательное пространство России уже не более, чем иллюзия, что в ближайшее время начнется открытая дифференциация сроков и качества обучения на региональном уровне, что основная часть населения подошла к пределу своих возможностей по оплате образовательных услуг, что мы движемся к технократической модели образования, которая может привести к росту социальной напряженности и потере высокого образовательного потенциала нации.

Необходимо отметить, что нормативные затраты на образование составили в 1995 году лишь около 50% от уровня фактических затрат 1989 г., когда они рассматривались как крайне заниженные. При этом, если учесть, что в России сегодня практически полностью отсутствует полноценная и эффективная государственная система "образования взрослых", а массовая культура приходит через СМИ в ее худших западных образцах, то мы можем оказаться на пороге образовательного и культурного кризиса общества.

Все это не может не сказаться на эффективности экономики, вызовет прогрессирующее технологическое отставание страны, снижение доли наукоемких технологий, что может привести к историческому поражению России, скатыванию ее на "обочину мировой цивилизации".

Исключительно важным становится определение технологического облика реформируемой России, идентификация ее национальных образовательных, научных и технологических традиций и предрасположенности. Потеря Россией своих достижений в сфере образования - угроза не стратегического и даже не политического, а исторического масштаба.

Цели и приоритеты образовательной политики должны быть встроены в общий контекст социально-экономических реформ и систему национальных интересов России, а она сама - рассматриваться как один из инструментов модернизации экономики и общества, обеспечения устойчивости, стабильности его развития.

Периодические режимы в реакторах с противотоком компонентов.

Акрамов Т.А.

Бакирский государственный университет, г.Уфа

Периодические режимы работы химических реакторов представляют большой интерес с практической точки зрения, позволяя при определенных условиях получать преимущества по сравнению со стационарными режимами. Поэтому является актуальной задача нахождения условий, при которых такие режимы существуют или отсутствуют.

Математическая модель химических реакторов идеального вытеснения с противотоком компонентов представляет собой гиперболическую систему нелинейных уравнений в частных производных совместно с краевыми и начальными условиями. Известные методы Ляпунова, Андронова—Хопфа, используемые для обыкновенных дифференциальных уравнений, находят дальнейшее развитие и для уравнений с частными производными. Большую библиографию можно найти, например, в работах [1]–[5]. Результаты работ [6, 7] позволяют доказать зарождение периодического решения из стационарного для гиперболической задачи.

В настоящей работе приводятся аналог теоремы Андронова—Хопфа о бифуркации периодического решения из стационарного, а также теорема о стабилизации граничных решений при наличии функционала Ляпунова. Исследуется устойчивость возникающих стационарных решений. Рассматриваются примеры математических моделей химических процессов, где указанные функционалы строятся явно.

В полосе $\Pi = (0, 1) \times (-\infty, +\infty)$ рассмотрим задачу

$$u_i(x, t) = L(\mu)u + F(x, \mu, u), \quad (x, t) \in \Pi \quad (1)$$

$$Bu = I_0 u(0, t) + I_1 u(1, t) = 0. \quad (2)$$

Здесь $u(x, t) = (u_1(x, t), \dots, u_n(x, t))^T$ —вектор неизвестных функций, $F(x, \mu, u)$ — n -мерный вектор гладких функций. Оператор $L(\mu)u$ имеет вид

$$L(\mu)u = -K u_x + A_0(x)u + \mu A_1(x)u + \mu^2 A_2(x, \mu)u, \quad (3)$$

где K —диагональная матрица с постоянными элементами $k_i > 0$, $i = 1, \dots, p$ и $k_i > 0$, $i = p+1, \dots, n$, причем $p(n-p) \neq 0$.

Матрицы $A_0(x), A_1(x), A_2(x, \mu)$ —вещественные квадратные матрицы порядка n , элементы которых—гладкие функции от x, μ при $0 \leq x \leq 1, |\mu| \leq \mu_0, \mu_0 > 0$.

Диагональные матрицы I_0 и I_1 имеют вид

$$I_0 = \begin{pmatrix} E^{p,p} & 0^{p,n-p} \\ 0^{n-p,p} & 0^{n-p,n-p} \end{pmatrix}, \quad I_1 = \begin{pmatrix} 0^{p,p} & 0^{p,n-p} \\ 0^{n-p,p} & E^{n-p,n-p} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Здесь $E^{p,p}, 0^{p,n-p}$ —соответственно единичная и нулевая матрицы размерности $p \times k$.

Сформулируем основное предположение о бифуркационности на спектр следующей задачи.

Спектральная задача

$$L(\mu)v(x, \mu) = \lambda(\mu)v(x, \mu); \quad Bv(x, \mu) = 0 \quad (5)$$

обладает при $|\mu| \leq \mu_0$ свойствами:

В1. Существуют ровно два комплексно-сопряженных собственных значения $\gamma(\mu)$ и $\bar{\gamma}(\mu)$ такие, что

$$\gamma(0) = i, \quad \bar{\gamma}(0) = -i, \quad \operatorname{Re} \gamma'(0) = \gamma_0 \neq 0.$$

В2. Существует такое $\delta_0 > 0$, что все остальные собственные числа $\lambda(\mu)$ при $|\mu| \leq \mu_0$, удовлетворяют неравенству $\operatorname{Re} \lambda(\mu) \leq -\delta_0 < 0$.

В силу В1-В2 очевидно, что для задачи (5) существуют комплексно-сопряженные функции $v_+(x)$ и $v_-(x)$ такие, что

$$L_0 v_{\pm}(x) = L(0)v_{\pm}(x) = \pm i v_{\pm}(x) \quad (6)$$

и 2π -периодические решения задачи (1-2)

$$g_+ = g_+(x, t) = e^{it} v_+(x); \quad g_- = g_-(x, t) = e^{-it} v_-(x) \quad (7)$$

при $\mu = 0$ и $F(x, \mu, u) \equiv 0$. Введем операторы

$$\begin{aligned} Gu &= u_t - L_0 u = u_t + K u_x - A_0(x)u \\ G^* z &= -z_t - L_0^* z = -z_t - K z_x - A_0^T(x)z, \end{aligned} \quad (8)$$

определенные на функциях из $C^1(\bar{\Pi})$. Пусть функции $v_+^*(x)$ и $v_-^*(x)$ являются решениями следующей задачи

$$L_0^* v_{\pm}^*(x) = K v_{\pm}^*(x) - A_0^T(x) v_{\pm}^*(x) = \mp i v_{\pm}^*(x) \quad (9)$$

$$B^* v_{\pm}^* = I_1 v_{\pm}^*(0) + I_0 v_{\pm}^*(1) = 0. \quad (10)$$

В силу В1-В2 из [8] следует, что функции $v_{\pm}^*(x)$ из $C^1[0, 1]$ определены и являются комплексно-сопряженным, а функции $g_+^* = g_+^*(x, t) = e^{it} v_+^*(x)$; $g_-^* = g_-^*(x, t) = e^{-it} v_-^*(x)$ являются 2π -периодическими решениями задачи

$$G^* g_{\pm}^* = 0; \quad B^* g_{\pm}^* = 0. \quad (11)$$

На множествах $C^1([0, 1])$ и $C_{2\pi}^1(\bar{\Pi})$ 2π -периодических функций из $C^1(\bar{\Pi})$ введем скалярные произведения

$$[u, z] = \int_0^1 \sum_{i=1}^n u_i(x) \bar{z}_i(x) dx \quad (12)$$

$$\langle u, z \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \sum_{i=1}^n u_i(x, t) \bar{z}_i(x, t) dx dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} [u(x, t), z(x, t)] dt. \quad (13)$$

Выбрав соответствующую нормировку функций $v_{\pm}(x)$ и $v_{\pm}^*(x)$ можно считать выполненными следующие равенства [8]:

$$[v_+, v_+^*] = [v_-, v_-^*] = 1; \quad [v_+, v_-^*] = [v_-, v_+^*] = 0$$

$$\langle g_+, g_+^* \rangle = \langle g_-, g_-^* \rangle = 1; \quad \langle g_+, g_-^* \rangle = \langle g_-, g_+^* \rangle = 0. \quad (14)$$

Введем банахово подпространство $H_{2\pi}^1$ пространства $C_{2\pi}^1(\bar{\Pi})$ 2π -периодических непрерывно дифференцируемых в $\bar{\Pi}$ вещественнозначных вектор-функций

$$H_{2\pi}^1 = \{u(x, t) \in C^1(\bar{\Pi}) : Bu = 0, u(x, t + 2\pi) \equiv u(x, t)\}$$

с нормой

$$\|u\|_{H_{2\pi}^1} = \max |u_i(x, t)| + \max |u_{ix}(x, t)| + \max |u_{it}(x, t)|,$$

где максимум берется по всем $0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq 2\pi, 1 \leq i \leq n$.

Сформулируем теперь теорему о бифуркации периодических решений из стационарных для гиперболической задачи. Пусть линеаризация в окрестности стационарных решений $u_s(x, \mu)$ приводит нелинейную задачу к виду (1-2), где $F(x, \mu, u)$ является квадратично малой в окрестности нуля, то есть

$$F(x, \mu, 0) = 0, \quad F'(x, \mu, 0) = \frac{DF(x, \mu, 0)}{Du} \equiv 0,$$

$$\|F(x, \mu, u)\|_{H_{2\pi}^1} \leq K_0 \|u\|_{H_{2\pi}^1}^2,$$

$$\|F(x, \mu, u^1) - F(x, \mu, u^2)\|_{H_{2\pi}^1} \leq h_0(r) \|u^1 - u^2\|_{H_{2\pi}^1}, \quad (15)$$

где $|h_0(r)| \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$ и $\|u^i\|_{H_{2\pi}^1} \leq r, r \leq r_0$ равномерно по $0 \leq x \leq 1, |\mu| \leq \mu_0$.

Здесь r_0, μ_0 — достаточно малые положительные числа. Отметим, что, сделав гладкую "срезку" правых частей, можно считать неравенства (15) выполненными всюду, а не только в r_0 -окрестности нуля.

Т Е О Р Е М А 1. (Бифуркация периодических решений)

Пусть правые части в (1)–(2) функции класса C^3 от своих аргументов в области $0 \leq x \leq 1, |\mu| \leq \mu_0, \|u^i\|_{H_{2\pi}^1} \leq r_0$, для которых выполнены (15) и B1–B2. Тогда существуют $\epsilon_0 > 0$ и функции $\mu(\epsilon), 0 < \omega(\epsilon)$ из класса $C^1[-\epsilon_0, \epsilon_0]$ такие, что $\mu(0) = 0, \omega(0) = 1$, при которых для любого $|\epsilon| < \epsilon_0$ задача (1-2) имеет $2\pi/\omega(\epsilon)$ периодическое по t решение $u(x, t, \mu(\epsilon), \omega(\epsilon))$ из $C^1(\bar{\Pi})$.

Эта теорема дает достаточные условия для существования периодических решений. Используя функционалы Ляпунова, исследуем теперь вопрос о стабилизации достаточно гладких ограниченных решений начально-краевых гиперболических задач, как это сделано в параболическом случае [4, 10].

В полуполосе $\Pi_+ = (0, 1) \times (t > 0)$ рассматривается начально-краевая задача

$$u_t(x, t) = -Ku_x + F(x, u)(x, t) \in \Pi_+, \quad (16)$$

$$B(u - u_b) = I_0(u(0, t) - u_b) + I_1(u(1, t) - u_b) = 0, \quad (17)$$

$$u(x, 0) = u^0(x), \quad (18)$$

где $u_b = (u_{1b}, \dots, u_{nb})$ — постоянный вектор граничных значений решения $u(x, t) = (u_1(x, t), \dots, u_n(x, t))^T$, операторы B, I_0, I_1, K удовлетворяют ограничениям из (2) и (3). Здесь и далее $[u, v] = \sum_{i=1}^n u_i v_i$ — скалярное произведение в R^n .

Т Е О Р Е М А 2. (Стабилизация решений)

Пусть функции $H(u)$ и $F(x, u)$ трижды непрерывно дифференцируемы по своим аргументам и обладают свойствами:

H1. $H(u) = \sum_{i=1}^n H_i(u_i)$ — строго выпуклая функция;

Н2. $\phi(u) = [\nabla_u H(u), F(x, u)] \leq 0$ при $0 \leq x \leq 1, \forall u \in R^n$ и
 $\phi(u) = 0 \iff F(x, u) \equiv 0;$

Н3. $\nabla_u H(u_b) = 0$, то есть u_b —точка минимума $H(u)$.

Если решение задачи (16) - (18) равномерно по t ограничено в норме $\|u(x, t)\|_{C^2[0,1]} \leq K$, то оно стабилизируется, то есть

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \|u(x, t) - u_b\|_{C^1[0,1]} = 0. \quad (19)$$

Стабилизация всех нестационарных ограниченных решений $u(x, t)$ к стационарному решению не означает, вообще говоря, устойчивости стационарных решений. Однако, используя принцип линеаризации из [6, 7] для анализа устойчивости стационарных решений гиперболических задач и существование строго выпуклой функции $H(u)$ доказывается следующая

Т Е О Р Е М А 3. (Устойчивость стационарного решения)

Пусть выполнены условия Н1 ~ Н3 теоремы 2. Тогда стационарное решение u_b задачи (16)–(18) устойчиво по Ляпунову в норме $C^0[0, 1]$ при выполнении условий согласования нулевого порядка и в норме $C^1[0, 1]$ при выполнении условий согласования нулевого и первого порядков.

Из теоремы 3 и теоремы о повышении гладкости решений с возрастанием времени [6, 7] следует, что равномерно ограниченные в норме $C^2[0, 1]$ решения из теоремы 2 существуют и попадают в область притяжения стационарного решения u_b .

Рассмотрим примеры из приложений, в которых условия теорем 2–3 выполнены.

П Р И М Е Р 1. (Расщепленная система)

Пусть $F(x, u) \equiv 0$. Тогда очевидно, что $H(u) = \sum_{i=1}^n (u_i - u_{ib})^2$ удовлетворяет всем условиям Н1 – Н3. В этом случае, рассматривая поведение решений вдоль характеристик, легко установить, что время стабилизации к стационарному решению конечно.

П Р И М Е Р 2. (Модель химического реактора с противотоком компонентов)

Согласно закону действующих масс [10]–[13] скорости стадий химических реакций между веществами A_1, \dots, A_n

$$\sum_{j=1}^n \alpha_{ij} A_j \iff \sum_{j=1}^n \beta_{ij} A_j; \quad i = 1, \dots, m;$$

выписываются следующим образом

$$w_i^+(u) = k_i^+ \prod_{j=1}^n u_j^{\alpha_{ij}}; \quad w_i^-(u) = k_i^- \prod_{j=1}^n u_j^{\beta_{ij}}$$

$$w_i(u) = w_i^+(u) - w_i^-(u), \quad i = 1, \dots, m; \quad W(u) = (w_1(u), \dots, w_m(u))^T.$$

Здесь $k_i^\pm \geq 0$ –неотрицательные константы, α_{ij}, β_{ij} – неотрицательные целые числа. Вектор правых частей $F(u)$ определяется через $W(u)$ как $F(u) = \Gamma^T W(u)$, где матрица $\Gamma = (\beta_{ij} - \alpha_{ij}), i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n$.

Определение.

Точка $a = (a_1, \dots, a_n)$ –называется положительной точкой детального равновесия (п.т.д.р.), если $a_j > 0$ и $w_i(a) = 0$ при всех $i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n$.

Если существует хотя бы одна п.т.д.р., то для произвольных u_b –п.т.д.р. в [10]–[12] построена функция

$$H(u) = \sum_{j=1}^n u_j (\ln u_j - \ln u_{jb} - 1),$$

ОР-А2

которая удовлетворяет всем условиям $H1 - H3$ в конусе положительных векторов R_+^3 .

Гиперболические задачи вида (16)-(18) возникают при моделировании химических процессов с противотоком компонентов [13, 14].

Литература

- [1] *Veivoda Otto et al.* Partial differential equations: time periodic solutions. SIJTHOFF & NOORDHOFF Alphen aan den Rijn, The Netherlands. 1981, 358 p.
- [2] *Sattinger D.H.* Topics in stability and bifurcation theory. Springer Lecture Notes in Mathematics. 1973, v. 309.
- [3] *Марсден Д., Мак-Кракен М.* Бифуркация рождения цикла и ее приложения. М.: Мир, 1980. 368 с.
- [4] *Зеленяк Т.И.* Качественная теория краевых задач для квазилинейных уравнений второго порядка параболического типа. Новосибирск: изд. НГУ, 1972, 147 с.
- [5] *Белоносов В.С., Зеленяк Т.И.* Нелокальные проблемы в теории квазилинейных параболических уравнений. Новосибирск: изд. НГУ, 1975, 155 с.
- [6] *Елтышева Н.А.* К вопросу об устойчивости решений некоторых гиперболических систем, ДАН СССР, 289 (1986), 1, с. 30-32.
- [7] *Елтышева Н.А.* О качественных свойствах решений некоторых гиперболических систем на плоскости, Математический сборник, 135 (1988), 2, с. 186-209.
- [8] *Наймарк М.А.* Линейные дифференциальные операторы. М.: Наука, 1969, 526 с.
- [9] *Шобузов А.В.* Существование и единственность бифуркационного периодического решения в системах типа "реакция-диффузия". Математическое моделирование, 3 (1991), 3, с. 70-84.
- [10] *Акрамов Т.А.* Об одной смешанной задаче для квазилинейной параболической системы, ДАН СССР, 244 (1979), 3, с. 554-558.
- [11] *Groger K.* Asymptotic Behavior of Solutions a class of Diffusion-Reaction equations, Math. Nachr. 112 (1983), p.19-33.
- [12] *Horn F., Jackson R.* General mass action kinetics, Arch. Rational Mech. Anal., 47 (1972), p. 81-116.
- [13] *Moravec P., Akramov T.A., Stanek V.* A mathematical model as a tool the rating of gas-solid reactions with special reference to iron ore reduction, Proc. of 9th International congress CHISA, 1987, A4.1,—Praha, august 31-september 4.
- [14] *Акрамов Т.А.* Качественный и численный анализ модели реактора с противотоком компонентов, В сб.: Математическое моделирование каталитических реакторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1989, с. 195-214.

REVERSIBILITY, HYSTERESIS AND SELF-ORGANIZATION IN HETEROGENEOUS CATALYSIS

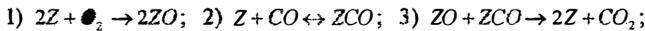
Gregory S. Yablonskii

Kiev Polytechnic Institute, Kiev, UKRAINE

REVERSIBILITY

Reversibility is a fundamental notion of chemical kinetics. According to the paradigm of this science, the complex chemical reaction is a set of the reversible elementary steps. Each step consists of two elementary reactions, forward and back.

Isothermic kinetic hysteresis, phenomena of very different kinetic behaviour during cyclic changing of parameters (concentration, temperature), is well known in heterogeneous catalysis (Boreskov, Slin'ko in 50-70--ies. Details can be found in /1, 2/). The simplest mechanism for the interpretation of the isothermic hysteresis in heterogeneous catalysis is the Langmuir-Hinshelwood mechanism (L.-H. mechanism). For the reaction of CO-oxidation on platinum group metals this mechanism has the form:



where Z are the free active sites of the catalyst /1-3/.

Regarding the mechanism the steady-state kinetic model model of CO-oxidation under assumption of mass-action-law validity is the following:

$$\begin{aligned} \dot{x}/dt &= 2k_1 p_{O_2} (1-x-y)^2 - k_3 xy \\ \dot{y}/dt &= k_2 p_{CO} (1-x-y) - k_{-2} y - k_3 xy \end{aligned} \quad (1)$$

where x , y , $(1-x-y)$ are the surface coverages by substances ZO , ZCO and Z (free active sites), respectively; p_{O_2} and p_{CO} are the partial pressures of reagents, assumed constant; $k_{\pm i}$ - are reaction rate coefficients.

The typical kinetic dependencies with hysteresis can be found in /1,2/.

There are four characteristic points of the hysteresis, for example, for the "clock-wise" hysteresis:

- A - "before the jump up" (pre-ignition)
- B - after the jump up (post-ignition)
- C - before the jump down (pre-extinction)
- D - after the jump down (post-extinction).

By the help of the special algebraic technique, so called "kinetic polynomial" /3/, the analytical expressions for all the branches of kinetic hysteresis were obtained at the asymptotic case (k_3 is sufficiently large). On the basis of these expressions it is possible to show critical simplifying.

For example, the steady-state rate at the critical point of ignition is governed only by the parameter of desorption and does not depend on the composition of the gaseous mixture. The temperature dependence of the reaction rate at this point must be governed by the activation energy of desorption, which is confirmed by experimental studies of CO-oxidation /4-5/. There is an analogous relation at the point of the pre-extinction, i.e. steady-state reaction rate is determined by only adsorption on free surface.

The essence of critical simplification is the following: in a critical point the rate of complex reaction is governed by the reaction rate constant of one reaction, forward or back, (or, more rigorously, by the value of the reaction rate at the unit concentrations of intermediates). This reaction rate is not obligatory the smallest.

"THERMODYNAMICS OF THE HYSTERESIS"

The simplest consequence of these results is the following: the ratio of reaction rates at critical points A and C will be governed by the pseudothermodynamic relationship

$$W_C / W_A = k_2 p_{CO}^C / k_{-2} = K_2 p_{CO}^C = K \quad (5)$$

where p_{CO}^C is the partial pressure of CO in point C; K_2 is the equilibrium constant of CO adsorption step. Now it has become trivial that the kinetic behaviour in the open chemical system "far from equilibrium" can be very complicated because of non-linearity of detailed mechanism. But it's interesting that despite of that non-linearity the kinetic characteristics at the critical points of the hysteresis can be controlled by the thermodynamic (or pseudo-thermodynamic) characteristics of the "hidden" reversibility, i.e. reversible step of adsorption which is a part of complex catalytic mechanism.

RELAXATION SELF-OSCILLATIONS AND HYSTERESIS

Many kinetic self-oscillations found in heterogeneous catalysis are relaxation oscillations. The Langmuir - Hinshelwood mechanism with "buffer" step is charac-

terized by relaxation self-oscillations. The "sway" of this oscillations is also governed by the same pseudothermodynamic "adsorption = desorption" parameter. As for period of the self-oscillation it is determined, mainly, by the parameters of the "buffer" step.

REPRODUCIBILITY OF THE HYSTERESIS

Detailed analysis of reproducibility of the kinetic hysteresis on different catalytic oxide systems was provided (Yablonskii, Bolelyi, Vonsyatsky, 1995). The difference between branches of kinetic dependence as for its reproducibility was found. The reason of this phenomenon is the difference between structures which are self-organizing on the surface at different conditions of catalytic system. The details of these structure transformations are very dependent on interplay between complex reactions and surface phase transitions governed by geometric rearrangements, lateral interactions between adspecies and "surface layer - skeleton of crystal" interaction /6-8/.

REFERENCES

1. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban A.N., Elokhn V.I. Kinetic models of catalytic reactions//Comprehensive Chemical Kinetics.-Vol.32. -Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, Elsevier, 1991.-392 p.
2. Yablonskii G.S., Elokhn V.I. Kinetic models of heterogeneous catalysis//Perspectives of Catalysis/Ed.J.A.Thomas, K.I.Zamaraev/ Blackwell Sci.Publ., 1992.-P.191-250.
3. Lazman M.Z., Yablonskii G.S. Kinetic polynomial: A new concept of chemical kinetic// Patterns and Dynamics in Reactive Media:IMA Proc.,1989.-S.I.:Springer-Verl., 1991.-P.117-149.
4. Wei H.-J., Norton P.R.//J.Chem.Phys./1988.-Vol.89.-P.1170-1176.
5. Ehsasi M., Block J.H.//Proceedings of International Conference "Unsteady State Processes in Catalysis", 5 - 8 June 1990, Novosibirsk/USSR /Ed. Yu. Sh. Matros.-VSP Netherlands, 1990.-P.47-56.
6. Myshlyavtsev A.V., Yablonskii G.S. New results in transfer-matrix-method for catalytic reactions//Mathematical Methods in Chemistry/Ed.S.I.Kuchanov.-New York : Gordon @ Breach, 1996.
7. Myshlyavtsev A.V., Samdanchap R.T., Yablonskii G.S. //Kinetika i Kataliz.-1992.-Vol.33, N 5-6.-P.1212-1221.
8. Shehtman S.O., Yablonskii G.S. New theoretical models of surface reconstruction//2nd International Congress "EUROPACAT-II, Maastricht, September 3-8, 1995.-S.I., s.a.-P.755.

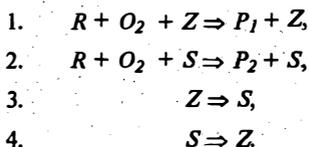
**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЕДИНСТВЕННОСТИ РЕЖИМОВ
В ДВУХРЕАКТОРНОЙ СХЕМЕ
ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ
НЕСТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ КАТАЛИЗАТОРА**

Иванов Е.А., Иванов А.А., *Фадеев С.И.

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 90
Институт математики им. С. Л. Соболева СО РАН, Новосибирск, 90

В реакциях парциального окисления особую актуальность имеет повышение селективности по целевому продукту. Одним из путей повышения селективности является проведение процесса при нестационарном состоянии катализатора. С точки зрения повышения эффективности процессов путем регулирования нестационарного состояния катализатора интерес представляют кинетические модели с медленными сторонними стадиями. В этом случае сама каталитическая реакция протекает квазистационарно, а нестационарное состояние катализатора управляется медленными стадиями.

Рассматривается следующая кинетическая модель в предположении, что реакции парциального и глубокого окисления идут на разных активных центрах, Z и S соответственно.



Стадии 3 и 4 являются медленными и отражают изменение доли центров Z и S , характеризующих состояние катализатора. В последних стадиях могут участвовать компоненты, присутствующие в реакционной смеси, в том числе астехиометрические (яды, газовые промоторы).

Данная модель является минимальной и в то же время общей для реакций парциального окисления углеводов.

Через θ обозначим долю активных центров типа Z от общего их числа на единице поверхности катализатора. Скорости стадий имеют следующий вид: $r_1 = k_1 y_R \theta$, $r_2 = k_2 y_R (1-\theta)$, $r_3 = k_3 \theta$, $r_4 = k_4 (1-\theta)$, где y_R - мольная доля реагента R в смеси. Зависимость кинетических констант от температуры

имеет обычный арреннусовский вид $k_i = k_{oi} \exp \{-E_i / R_g T\}$. Считаем, что кислород находится в избытке по отношению к исходному реагенту R , поэтому концентрация кислорода не входит явно в выражения для скоростей стадий.

Ниже приведен вариант набора кинетических параметров, обеспечивающий независимость селективности от температуры при стационарном состоянии катализатора. В этом случае анализируемые ниже эффекты представляются более наглядными.

Таблица 1. Значения кинетических параметров.

	k_i (500К), сек ⁻¹	E_i , ккал/моль
1	0.1	30
2	0.2	15
3	0.25×10^{-4}	20
4	1.0×10^{-4}	5

Одним из способов повышения селективности в сравнении со стационарным значением может служить подача в реактор катализатора с повышенной долей центров типа Z . Для данной реакции очевидно, что катализатор перед подачей в реакционную зону нужно выдержать при более низкой, чем в реакционной зоне, температуре для того, чтобы доля активных центров парциального окисления типа Z в нем была больше. Можно организовать циркуляцию катализатора между двумя реакторами, в одном из которых значение θ выше. При достаточно большой кратности циркуляции катализатора величину θ в реакционной зоне можно значительно повысить.

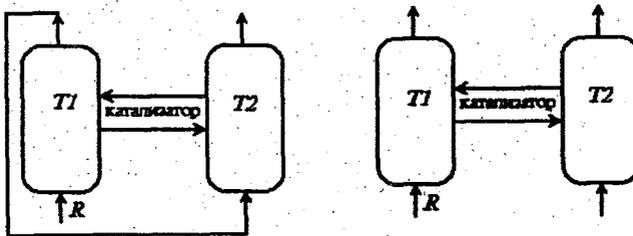


Схема 1

Схема 2

Можно предложить схемы с последовательным и параллельным прохождением реакционной смеси через два реактора с обменом катализатора

между ними. В реакторе с температурой T_1 проводится основной процесс, а в реакторе с более низкой температурой T_2 проводится подготовка катализатора. За счет циркуляции катализатора между реакторами доля центров селективного окисления в первом реакторе будет выше стационарной (соответствующей температуре T_1), селективность процесса в этом реакторе увеличивается. Снижение селективности во втором реакторе за счет уменьшения в нем доли θ не оказывает существенного влияния на выходные характеристики процесса вследствие малой скорости превращения при низкой температуре. Во второй схеме подготовка катализатора может осуществляться с помощью подачи другой газовой смеси. В каждом реакторе нужная температура поддерживается с помощью внутренних охлаждающих устройств. В первом реакторе температура хладагента T_{c1} , а во втором T_{c2} .

Для анализа режимов работы приведенных выше реакторных схем использовалась гетерофазная модель реактора идеального смешения.

Применение метода гомотопии с параметризацией, разработанной С.И. Фадеевым [1], позволило проанализировать зависимость режимов от различных технологических параметров. При этом были обнаружены области существования множественности режимов. Расчет границ множественности позволяет определить запас устойчивости работы обеих реакторных схем, а также определить способ запуска и вывода на рабочий режим.

На рисунках приведены результаты расчетов стационарных режимов для первой и второй схем. При этом в качестве варьируемого параметра использовалась температура хладагента T_{c1} в первом реакторе. Во втором реакторе температура хладагента оставалась постоянной ($T_{c2} = 500$ К). Концентрация исходного реагента на входе в первый реактор полагалась следующей $y_R = 0.03$. Количество катализатора загружаемого в реакторы разное, так что для первого реактора $\tau_1 = 1$ с, а для второго $\tau_2 = 4$ с. На рисунках для первого реактора представлены диаграммы стационарных значений доли θ , конверсии x , селективности S , выхода Y_{P1} и температуры T в зависимости от температуры хладагента T_{c1} в первом реакторе.

На рис. 1 при отсутствии циркуляции катализатора между реакторами видно, что в области температур $384 < T_{c1} < 465$ имеется три стационарных решения, среднее из которых неустойчиво, а остальные устойчивы. Селек-

тивность остается постоянной, $S_1 = 0.667$, а выход Y_{P1} полезного продукта $P1$ растет с увеличением температуры и степени превращения x_1 , но не превышает значения $Y_{P1} = 0.667$.

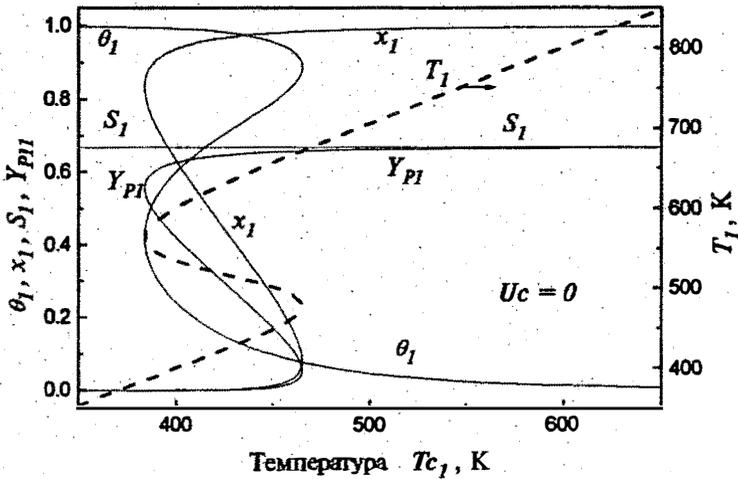


Рис. 1. Диаграммы стационарных значений в первом реакторе доли θ , конверсии x , селективности S , выхода Y_{P1} и температуры T в зависимости от температуры хладагента при отсутствии циркуляции катализатора ($U_c=0$).

Аналогичные зависимости от T_{c1} приведены на рис. 2 при наличии циркуляции катализатора между реакторами, $U_c=30 \text{ час}^{-1}$ (кратность циркуляции $U_c=w/(V_{s1}+V_{s2})$, где w - объемная скорость циркуляции катализатора, $V_{s1}+V_{s2}$ - суммарный объем катализатора). При $T_{c1} = 558 \text{ K}$ ($T_1 = 602$) достигается максимальное значение селективности $S_1 = 0.818$, которое значительно превышает значение селективности при отсутствии циркуляции катализатора между реакторами. Максимальное значение выхода целевого продукта $Y_{P1} = 0.801$ достигается при $T_{c1} = 656 \text{ K}$ ($T_1 = 647 \text{ K}$).

Для схемы 1 с последовательным потоком реакционной смеси через реакторы на выходе из второго реактора при кратности циркуляции катализатора $U_c = 30 \text{ час}^{-1}$ максимальная селективность $S_2 = 0.804$ наблюдается при $T_{c1} = 607 \text{ K}$ ($T_1 = 626$, $T_2 = 519 \text{ K}$), а максимум выхода при $T_{c1} = 635 \text{ K}$ ($T_1 = 636$, $T_2 = 5210 \text{ K}$).

При кратности циркуляции больше чем $Uc = 12 \text{ час}^{-1}$ режим единственный и устойчивый для обеих схем при любой температуре хладагента T_{c1} .

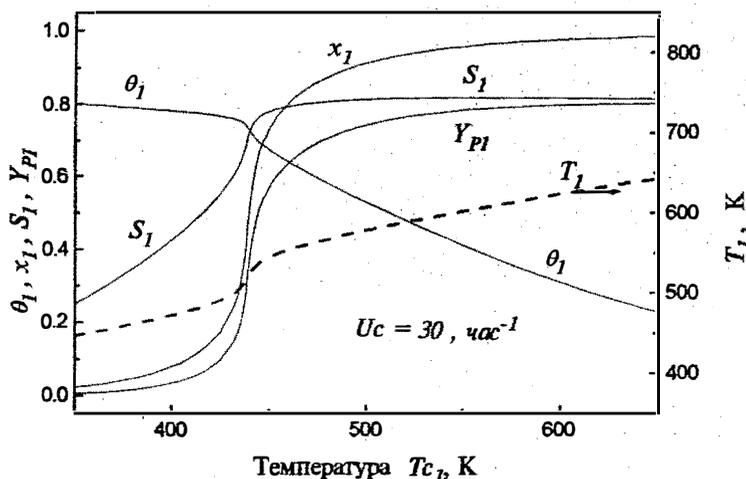


Рис. 2. Диаграммы стационарных значений в зависимости от T_{c1} при кратности циркуляции катализатора $Uc = 30 \text{ час}^{-1}$.

В результате исследований показано, что использование двухреакторной системы с обменом катализатора между реакторами дает существенное увеличение селективности и выхода продукта. С увеличением кратности циркуляции катализатора либо времени контакта во втором реакторе растет селективность и выход продукта, а область неединственности режимов, обусловленная тепловыделением и теплоотводом, уменьшается и исчезает. Кратность циркуляции катализатора влияет на температурный режим в реакторах, который зависит также от параметров теплообменных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.И. Фадеев, Вычислительные методы линейной алгебры. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, с. 104-198, 1990.

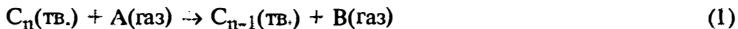
МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИИ

А.А.Багреев, А.В.Ледовских, Ю.А.Тарасенко

Институт Сорбции и Проблем Эндозкологии НАН Украины
Украина, Киев-142, пр. Палладина 32/34.

Поиск оптимальных условий для направленного синтеза углеродных адсорбентов с заданными характеристиками пористой структуры и возможность управления этим процессом представляет сложную физико-химическую задачу. Поэтому применение математических методов моделирования кинетики формирования пористой структуры углей на стадии парогазовой активации представляет несомненный интерес для получения новых углеродных адсорбентов.

Сущность парогазовой активации углеродных материалов заключается в обработке исходных пористых карбонизованных материалов окисляющими агентами (H_2O , CO_2 , O_2), которые при высоких температурах вступают в химическую реакцию с углеродным материалом поверхности пор. Взаимодействие окисляющего агента с углеродным материалом можно представить следующим грунто-уравнением:



Образующиеся летучие продукты удаляются из зоны реакции. При активации происходит изменение во времени параметров пористой структуры материала: увеличиваются имеющиеся поры, образуются новые поры, происходит слияние нескольких пор в одну, изменяются их поверхность и удельный объем.

При моделировании пористой структуры углей предполагали, что они состоят из твердого каркаса, в котором имеется система хаотически расположенных пор сферической формы (модель ХРС-полостей) [1-3].

Наиболее детальной характеристикой, дающей представление о пористом теле, является функция распределения пор по размерам $f(r,t)$. При этом нормируем $f(r,t)$ так, что величина $f(r,t)dr$ есть число пор в единице объема в момент времени t , имеющих размер от r до $r + dr$. В практике исследования пористых материалов чаще всего представляет интерес не сама функция распределения пор по размерам $f(r,t)$, а ее математические моменты:

$$M_n = \int_0^{\infty} r^n f(r,t)dr \quad (2)$$

Предположим, что число пор (N) в единице объема достаточно мало и поры не перекрываются, тогда можно ввести следующие эффективные характеристики пористого материала:

- число пор в единице объема:

$$N(t) = M_0, \quad (3)$$

- интегральная длина радиусов пор:

$$L(t) = M_1, \quad (4)$$

- интегральная поверхность пор:

$$S(t) = 4\pi M_2, \quad (5)$$

- объем пор в единице объема пористого материала (пористость):

$$E(t) = 4/3\pi M_3, \quad (6)$$

Будем рассматривать случай, когда размер пор изменяется вследствие происходящих на поверхности ее стенок химических реакций типа (1) т. н. случай "коррозионного" роста [2,4], а количество пор увеличивается вследствие появления новых пор. Уменьшение количества пор при их взаимном слиянии в данной модели не учитывается. В ряде работ [2-4] показано, что в таком случае эволюция функции распределения пор по размерам подчиняется уравнению непрерывности в пространстве размеров пор (уравнение баланса популяций пор):

$$\partial f(r,t)/\partial t + \partial/\partial r \{f(r,t) \partial r/\partial t\} = J(t) \delta(r-r_c) \quad (7)$$

с начальным

$$f(r,0) = f_0(r) \quad (8)$$

и граничным условиями

$$f(r,t) \partial r/\partial t \Big|_{r=r_c} = J(t), \quad (9)$$

где $J(t)$ - скорость возникновения новых пор в единице объема пористого материала; $\delta(r-r_c)$ - дельта-функция Дирака; r_c - критический размер "зародыша" поры (минимальный размер поры).

В большинстве случаев аналитическое решение уравнения баланса популяций пор (7) невозможно. Для того, чтобы этого избежать удобно решать уравнение (7) относительно моментов (2) функции распределения пор по размерам. Умножив левую и правую части уравнения (7) на r^n ($n \geq 0$) и проинтегрировав от 0 до ∞ , учитывая, что $f(0,t) = 0$, $f(\infty,t) = 0$, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений с соответствующими начальными условиями:

$$\begin{aligned}
 dM_0/dt - J(t) &= 0 & M_0(0) &= N_0, \\
 dM_1/dt - WM_0 - r_c I(t) &= 0 & M_1(0) &= L_E(0), \\
 dM_2/dt - 2WM_1 - r_c^2 I(t) &= 0 & M_2(0) &= S_E(0)/4\pi, \\
 dM_3/dt - 3WM_2 - r_c^3 I(t) &= 0 & M_3(0) &= V_E(0)/(4/3)\pi,
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

где $W = dr/dt$ - скорость роста одной поры.

Решение системы уравнений (10) дает искомые зависимости изменения числа пор, общей длины радиусов пор, поверхности пор и пористости от времени для случая, когда поры не пересекаются и известны функции, определяющие скорости роста (W) и возникновения новых пор ($J(t)$).

Будем рассматривать случай, когда диффузионное сопротивление проникновению окисляющих агентов в поры мало и реакция (1) на поверхности пор угля протекает в кинетическом режиме. В этом случае для скорости роста пор можно записать уравнение:

$$W = k_c C_A^m \exp(-E_A/RT), \tag{11}$$

где k_c , E_A , m - соответственно эффективная константа скорости роста, энергия активации и порядок гетерогенной реакции (1); C_A - концентрация окисляющих агентов в реакционном пространстве.

В случае большого количества пор в единице объема при их росте происходит взаимное перекрывание пор, что приводит к уменьшению фактических удельных характеристик объема (E), поверхности (S) и длины (L) пор. В рамках модели ХРС - полостей это приводит к следующим зависимостям между эффективными и фактическими параметрами [3]:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= 1 - \exp(-V_E), \\
 S &= S_E(1 - \varepsilon), \\
 L &= L_E(1 - \varepsilon).
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Если размер гранулы углеродного материала уменьшается в процессе активации незначительно, то выражения для степени превращения (X) и кажущейся плотности (d) образца с малым содержанием минеральных примесей можно записать:

$$X = (\varepsilon - \varepsilon_0)/(1 - \varepsilon_0), \tag{13}$$

$$d = d_0(1 - \varepsilon)/(1 - \varepsilon_0), \tag{14}$$

где ε_0 и d_0 - начальные пористость и плотность.

Комбинируя систему уравнений (10) с уравнениями (11-14) и зная функциональную зависимость скорости возникновения новых пор (нуклеации), можно получить зависимости длины радиусов пор, площади поверхности пор, плотности адсорбента, степени превращения и пористости от времени. Для случая отсутствия процесса образования новых пор ($J(t) = 0$) возможно получение достаточно простых аналитических зависимостей [5], в общем же случае, необходимо решать систему уравнений (10) численными методами.

Разработано специальное программное обеспечение для IBM-совместимых компьютеров, которое дает возможность не программирующему пользователю проводить моделирование процесса активации. С помощью этой программы проведена идентификация параметров модели и выполнено моделирование кинетики активации синтетических углей парами воды для различных условий процесса.

В результате установлено, что:

- поверхность микропор углей с начальной пористостью (или обгаром) ниже некоторой критической величины, по мере обгара сначала увеличивается, проходит через максимум и затем уменьшается;
- размер микропор при активации линейно возрастает в случае отсутствия нуклеации и проходит через минимум при ее наличии;
- зависимость степени превращения (обгара) от времени имеет "S"-образную форму для углей с малой исходной пористостью и не имеет перегибов для углей с пористостью выше критической.

Практически важным результатом исследования является возможность предсказания особенностей кинетики формирования пористой структуры и управления процессом активации углеродных материалов в реакторе идеального смешения.

Таким образом, предлагаемый подход к описанию кинетики формирования пористой структуры АУ позволяет решать практически важные задачи направленного синтеза новых АУ с оптимальными параметрами пористой структуры.

Литература.

1. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
2. S.K.Bhatia, D.D.Perlmutter, AIChE J., 25 298 (1979).
3. S.K.Bhatia, D.D.Perlmutter, AIChE J., 26 379 (1980).
4. K.Hashimoto, P.L.Silveston, AIChE J., 19 259 (1973).
5. A.Bagreev, Yu.Tarasenko, A.Ledovskikh, Proc. 22-nd Bien. Conf. on Carbon, San-Diego, p.610 (1995).

ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ПРЯМЫХ И ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В.Н. Бибин

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

В работе обсуждены эффективные методы решения прямых и обратных задач химической кинетики гетерогенного катализа [1-8]. Предложен пакет программ на языке "Фортран-77", реализованный на персональной ЭВМ типа IBM PC. Пакет программ применяли при исследовании кинетики реакций окисления метанола, пропилена и акролеина. Демонстрация возможностей программ дана на примере исследования кинетики окисления аммиака [8].

Одним из этапов математического моделирования каталитических процессов является решение прямых и обратных задач химической кинетики. Прямые задачи - вычисление концентраций реакционных веществ при известных кинетических уравнениях и константах для заданных условий ведения процесса. Обратные задачи - определение вида кинетических уравнений и констант по результатам опытов при варьировании условий эксперимента.

Введём некоторые определения.

Химические реакции описываются системой уравнений

$$\sum_{i,j} a(i, j) \cdot A(j) = 0. \quad i=1, \dots, N, \quad j=1, \dots, M.$$

Скорости реакций зависят от функции кинетических констант и функции концентраций

$$R(K, C) = K [T] \cdot [C].$$

Скорость расходования веществ определим уравнением

$$W(C) = \sum_{i,j} a(i, j) \cdot R(K, C).$$

В лабораторных условиях обычно реализуют изотермический процесс в реакторе идеального смешения, модель которого имеет вид

$$V_p \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = V^0 \cdot C^0 - V \cdot C + V_k \cdot \sum_{i,j} a(i, j) \cdot R(K, C).$$

Иногда проводят процесс в реакторе идеального вытеснения, для которого справедливо следующее описание

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -U \cdot \frac{\partial C}{\partial l} + \sum_{i,j} a(i, j) \cdot R(K, C) \cdot (1 - \varepsilon).$$

Если концентрации реакционных веществ не меняются во времени, то процесс называют стационарным, если меняются, то нестационарным.

ОР-А6

Разработанные нами алгоритмы позволяют считать как стационарные, так и нестационарные процессы.

Здесь приняты традиционные обозначения :

A(j) - названия реакционных веществ (обычно химические формулы),

a(i,j)- стехиометрическая матрица химических реакций,

i,j - индексы реакции и вещества, N, M - число реакций и веществ,

t - время, сек, l - координата по длине реактора, m, векторы,

C⁰, C - начальные и текущие концентрации веществ, моль/м³,

K - константы скоростей реакций, ε - порозность слоя,

R(K,C) - вектор скоростей реакций, моль/(м³ (кат.)сек),

W(C) - скорости расходования или образования веществ (вектор),

V⁰, V - объемная скорость подачи газа начальная и текущая, м³/сек,

V_p и V_k - свободный объем реактора и объем катализатора, м³,

U - скорость подачи реакционной смеси, м/сек,

F(X) - общее обозначение кинетической математической модели,

X - вектор концентраций (безразмерных),

n, n+1 - номер итерации или номер шага алгоритма.

Прямая кинетическая задача

Стационарный процесс в реакторе идеального смешения описывается системой нелинейных уравнений относительно вектора концентраций

$$v^0 \cdot C^0 - v \cdot C + v_k \sum_{i,j} a(i, j) \cdot R(K, C) = 0.$$

Для решения этой системы эффективным является двухшаговый метод /4/.

Решаем систему уравнений.

$$F(X) = 0. \quad X^0 = X(0).$$

$$0. F'(X^0) = \partial F(X^0) / \partial x = [F(X^0 + \Delta X) - F(X^0)] / \Delta X$$

$$\text{Шаг 1. } X^{n+1} = X^n - U_1, \quad U_1 = [F'(X^n)]^{-1} \cdot F(X^n)$$

$$\text{Шаг 2. } X^{n+2} = X^{n+1} - U_2, \quad U_2 = [F'(X^n)]^{-1} \cdot F(X^n - U_1).$$

$$F'(X^{n+2}) = [F'(X^n) - F'(X^{n+2})] / (U_1 + U_2)$$

Если $|| F'(X^{n+2}) || > \text{EPS}$ или $|| (U_1 + U_2) || > \text{EPS}$, то идти на шаг 1.

Если $(U_1 + U_2) \approx 0$, то конец вычислений.

Первый шаг - обычный метод Ньютона первого порядка, а второй - модифицированный метод Ньютона второго порядка. Производные вычисляются один раз на два шага и новые значения производных оценивают численно по результатам вычислений.

Стационарный процесс в реакторе идеального вытеснения можно описать системой нелинейных дифференциальных уравнений

$$U \cdot \partial C / \partial t = \sum_{i,j} a(i,j) \cdot R(K,C) \cdot (1-\epsilon), \quad C^0 = C(0).$$

Для эффективного решения таких систем разработаны [5] вложенные явные методы типа Рунге-Кутты с расширенной областью устойчивости и полужвные методы типа Розенброка. Нами [3] предложен оптимальный алгоритм выбора шага интегрирования. Алгоритм решения и выбор шага покажем для метода типа Розенброка.

Решаем систему

$$\partial X / \partial t = F[X], \quad X^0 = X(0).$$

Решение на шаге n

$$X^{n+1} = X^n + P1 \cdot K1 + P2 \cdot K2.$$

Вычисления на шаге n .:

$$\begin{aligned} A(X^n) &= \partial F[X^n] / \partial X, \\ D &= E - a \cdot H^n \cdot A(X^n), \\ D \cdot K1 &= H^n \cdot F[X^n], \\ D \cdot K2 &= H^n \cdot F[X^n + b \cdot K1], \\ Q^n &= C \cdot \text{MAX} \{ (K1 - K2) / (X^n + \text{TOP}) \}, \\ q(2.Sn) &= (EPS / Q^n). \end{aligned}$$

Оптимизация шага.

Начальный шаг вычисляем на основе оценки максимального собственного числа матрицы Якоби

$$H^1 = 0.01 / \text{SLED} [A(X^1)].$$

Последующие шаги проводим по анализу точности решения системы на данном шаге и нескольких предыдущих. Если при выполнении данного или предыдущего шага проводили деление величины шага, то величина нового шага не меняется.

Если $Q^n > EPS$, то $S_n < 0$, т.е. шаг не принят, уменьшаем шаг
 $H^n = H \cdot q(S_n - 0.85^{0.5})$ и повторяем вычисления.

Если $Q^n < EPS$, то $S_n > 0$, т.е. шаг принят, вычисляем
 $X^{n+1} = X^n + P1 \cdot K1 + P2 \cdot K2$,
 $H^{n+1} = H^n \cdot q(S_n - 0.90^{0.5})$ и переходим к новому шагу.

Предложенный метод имеет второй порядок точности. При заданной точности равной $10^{-3} - 10^{-4}$ успешно решает жесткие задачи.

OP-A6

Здесь: $f=\sqrt{2}$, $a=1-1/f$, $b=f$, $P1=0.5+0.5/f$, $P2=0.5-0.5/f$, $C=15$ - параметры метода, $F[\cdot]$ - правые части системы уравнений, $A(X)$ - матрица Якоби, E, D - единичная и специальная матрицы, H - шаг интегрирования, q - параметры шага, Sp - величина изменения шага, Q - точность вычислений, EPS - заданная точность вычислений, TOP - малая величина - оценка минимального значения величины X , (если $X < TOP$, то точность абсолютная, если $X > TOP$, то точность относительная), $SLED[A(X^1)]$ - след матрицы Якоби в точке X^1 вычислений, $K1, K2$ - промежуточные величины.

Обратная кинетическая задача

При создании новых или модифицированных катализаторов кинетические уравнения и константы необходимо найти или уточнить по экспериментальным данным, полученным в лабораторных установках. То есть решить обратную кинетическую задачу. Решение задачи проводим на основе нелинейного метода наименьших квадратов. Критерий согласия между опытными и расчетными величинами определим как

$$F(m,K) = \sum_j [WE_j - W_j(C,K)]^2, \quad j=1, \dots, N.$$

Здесь: $F(m,K)$ - минимизируемый функционал, m - число констант, K - вектор кинетических констант, $WE_j, W_j(C,K)$ - опытные и расчетные значения скоростей изменения веществ, C - концентрации реакционных веществ, j - индекс опыта, N - число опытов.

Задача минимизации функционала является достаточно трудной математической задачей. Сформулируем ее как задачу определения вектора констант из условия:

$$\partial F(m,K) / \partial K_i = 0, \quad i=1, \dots, m.$$

При этом возникает система нелинейных алгебраических уравнений, прямое решение которых требует больших затрат машинного времени. Более эффективный метод предложен в работе /6/ и реализован в нашей работе.

Поиск минимума функционала $F(m,K)$ будем вести на траектории градиентной системы нелинейных дифференциальных уравнений:

$$dK/dt = -\partial F(m,K) / \partial K_i, \quad i = 1, \dots, m,$$

поскольку на этой траектории

$$\frac{\partial F(m,K)}{\partial t} = \sum_{i,j} \frac{\partial F(m,K)}{\partial K_j} \frac{\partial K_j}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial F(m,K)}{\partial K_i} \right)^2 < 0,$$

то движение по ней приводит к уменьшению $F(m, K)$ до достижения точки минимума в которой $\partial F(m, K)/\partial K = 0$ при всех i .

Проведем линеаризацию правой части:

$$dU/dt = -A \cdot U - B,$$

где $U = K - K_0$; $B = \partial F(m, K_0)/\partial K$; $A = \partial^2 F(K_0)/\partial K_s \partial K_v$ $s, v = 1, \dots, n$.

Полученную линейную систему уравнений будем решать методом матричной экспоненты, что позволяет одновременно в процессе счета выявить число плохо определяемых констант по величине следа матрицы Гессе. Подробное описание решения и поиска минимума приведено в работе /6/.

В точке минимума функционала вычисляем среднюю ошибку описания, доверительные интервалы для констант /3/ и проводим анализ решения методом шкалированных главных компонент /7/, что позволяет найти хорошо определенные, закоррелированные и незначимые константы.

Пакет программ

Эффективные методы решения задач химической кинетики реализованы в пакете программ для персональной ЭВМ типа IBM PC/AT на языке "Фортран-77". Применение пакета программ позволяет быстро провести расчеты для нескольких вариантов кинетических моделей и выбрать из предложенных модель, дающую лучшее описание опытных данных по критерию согласия, имеющую минимальное число констант, с наименьшими доверительными интервалами и минимальной средней ошибкой описания.

Пример применения разработанных методов приведен в работе /8/.

Литература

1. Бибин В.Н. Автоматизированная система расчетов кинетических моделей каталитических реакций. //Химическая кинетика в катализе. Проблемы макрокинетики и методические вопросы. -Черноголовка 1987. -с.91-98.
2. Бибин В.Н., Ермакова А. Автоматизированная система расчетов кинетических моделей каталитических реакций. // "КИНЕТИКА 4" Ярославль 1987, УД-6.
3. Ермакова А., Бибин В.Н, Брин Э.Ф. и др. Сравнение интегрального метода решения обратных задач с одним из градиентных методов нелинейного оценивания. //Кинетика и катализ. - 1985. Т. 26. -С. 711-718.
4. Трауб Дж. Итерационные методы решения уравнений. Пер. с англ. -М.: Мир, 1985. -264 с.
5. Новиков Е.А. Численные методы решения дифференциальных уравнений химической кинетики. //Математические методы в химической кинетике. -Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990, с. 53-68.

ОР-А6

6. Брин Э.Ф., Павлов Б.В. Применение одной модификации градиентного метода поиска экстремума для оценки кинетических параметров. //Кинетика и катализ. - 1975. Т. 16. - С.223-240.
7. Ермакова А. Новый комплекс численных методов идентификации и анализа кинетических моделей. / /Сб. Математическое моделирование каталитических реакторов. -Новосибирск :Наука СО, 1989, с.120-150.
8. Славинская Е.М., Бибин В.Н., Малиновская О.А., Чумакова Н.А. Кинетика окисления аммиака на $V_2O_5/Pd/Al_2O_3$ катализаторе. //Стендовый доклад на конференции ХИМРЕАКТОР - 13.

Potential Controlled Nitrobenzene Hydrogenation - Contributions to the Reaction Mechanism

H. Ehwald

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.

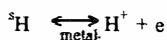
Rudower Chaussee 5, 12484 Berlin, Germany, Fax 0049-30-63924392

The characterisation of catalysts before and after their use in industrial processes has been the object of serious investigations. But up to now, characterisation in situ has remained a problem. Nowadays it became possible to watch elementary processes immediately under laboratory conditions - especially using surface science methods. In the technical catalysis catalyst temperature and product distribution are the only parameters accessible to direct measurement.

There are only a few exceptions from this gap of information on the state of the catalyst during reaction. One of them is the hydrogenation on suspended metallic catalysts in electrolytes.

With hydrogenation proceeding on metallic or metal containing catalysts, the metal component of the catalyst is involved in the charge transfer processes between molecular hydrogen and the substrate. It attains a definite electrochemical potential, which in electrolytes can be measured against a reference electrode. In the case of suspended catalysts, a captor electrode must get into contact per time unit with a number of particles high enough to impose the catalyst potential to the electrode.

The classical interpretation of the catalyst potential was given by SOKOLSKIJ [1], BECK and GERISCHER[2]. They considered the predominant redox process to be the charge transfer between the active one-atomic surface hydrogen and protons via the catalytic active metal.



This way, the catalyst's potential is to be interpreted as a hydrogen potential. Under equilibrium conditions it would not differ from a reversible hydrogen reference electrode. In the presence of substrate, however, surface hydrogen is spent to reduce it, the steady state hydrogen surface concentration $[\text{H}]_{\text{st}}$ becomes lower than the corresponding equi-

OP-A7

librium value $[H]_{eq}$ and the catalyst's potential is shifted to more positive values. By help of NERNST'S equation one can calculate the relative surface concentration of active hydrogen from the catalyst's potential.

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{st} - \epsilon_{eq} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{[H]_{st}}{[H]_{rel}} = -\frac{RT}{F} \ln [H]_{rel}$$

The catalyst potential value allows to draw conclusions about the hydrogen reserves of the catalyst. Low potential values of a few mV mean that the active hydrogen supply is nearly unlimited. High values of about 50-100 mV indicate that the hydrogen source for the hydrogenation process works at the maximum power or, in other words, there is a hydrogen shortage on the catalyst's surface.

We speak about potential controlled hydrogenation [3], if the substrate supply is controlled by the potential value and the reaction proceeds at a given potential. Controlling the potential, one controls the surface concentration of active hydrogen, and, this way, it is possible to regulate not only activity but also selectivities and the deactivation rate.

But first there are some questions about the reaction mechanism to be answered before one can trust any conclusions from the potential measurement and shall use potential values for technical process controlling. It must be sure, that the catalyst potential is really a hydrogen potential. This means, that the hydrogen path of the hydrogenation must include the rate controlling step(s) of the reaction.

For the hydrogenation of mononitrobenzene the hydrogen reaction pathway can be depicted in several steps:

- Gaseous hydrogen dissolves in the liquid phase.
- Dissolved hydrogen is adsorbed at the catalyst's surface
- Adsorbed molecular hydrogen dissociates into one-atomic surface species.
- One-atomic hydrogen transfers its electron to the metal and becomes a proton.
- Protons generated at the surface change their place with protons of the solvent.

According to HEYROVSKY, the last two steps are extremely fast reactions. Dissociation of molecular hydrogen, however, is expected to be a slow process.

The best way to measure the rate of the separate steps on the hydrogen path under equilibrium and steady state conditions is to trace the gas phase hydrogen by deuterium and to watch the time dependence of the hydrogen isotopic molecules' concentrations.

The best way to measure the rate of the separate steps on the hydrogen path under equilibrium and steady state conditions is to trace the gas phase hydrogen by deuterium and to watch the time dependence of the hydrogen isotopic molecules' concentrations.

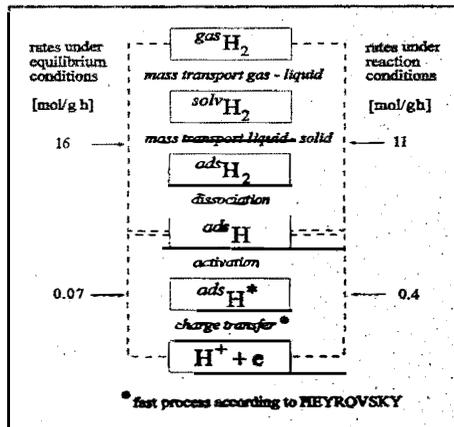
Thus, we preserve the chemical state of the investigated system and can, nevertheless, study the system relaxation after a given artificial disturbance. These relaxation processes are hydrogen exchange reactions between the hydrogen containing components of our system. They become visible by two isotopic exchange reactions.

One of them is the heteroexchange between gas phase and the other parts of the system. This exchange reaction results from hydrogen dissolving, adsorption processes, charge transfer (between hydrogen and catalyst) and proton exchange between solvents and the catalyst's surface. The other one is the homo(molecular) exchange of isotopes between the dihydrogen molecules of the gas phase. The homoexchange takes place because of hydrogen dissociation on the catalyst's surface.

For diatomic molecules MUZYKANTOV, POPOVSKIJ and BORESKOV [4] in Novosibirsk and KLIER, NOVAKOVA and JIRU [5] in Prag have solved the kinetics of tracer distribution. Using their formalism, we calculated the heteroexchange rates between the gas phase and the other hydrogen containing components of the system and the homoexchange rates between the hydrogen molecules in the gas phase. The

experiments were done on Ni/SiO₂ at 1 MPa and 360 K under equilibrium conditions as well as under steady state conditions ($\Delta\varepsilon = 50$ mV), too. Results are given in fig. 1.

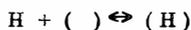
Surprisingly, the dissociation appears to be a fast process. The conversion of one-atomic surface hydrogen into solvent protons, however, proceeds very slowly. If charge transfer and proton exchange are fast processes, our system involves a slowly proceeding activation process. This process



OP-A7

must be located between dissociation and charge transfer and will result in some active hydrogen species ${}^{\text{ads}}\text{H}^*$. Thus, we are to add a new reaction step to the scheme mentioned above: One-atomic hydrogen gets active hydrogen. *The formation of this ${}^{\text{ads}}\text{H}^*$ is the rate determining step of the reaction.*

During hydrogenation by H/D mixtures the D-concentration in the gas phase increases strongly. That means that the hydrogenation of nitrobenzene proceeds with a strong kinetic isotopic effect: Deuterium reacts about 3 times slower than protium. This great value makes probable, that the formation of active hydrogen is connected with repeated bond-breaking between surface and hydrogen. Possibly, the atomic hydrogen moves stepwise (jumping) along the surface adsorption places () to reach the active sites Z.



If we assume a fast reaction between this active hydrogen and the substrate, the rate of activation will increase with a rising amount of adsorption places unoccupied due to hydrogen consumption. A catalyst potential of 50 mV means a decrease of hydrogen surface concentration of about one order of magnitude. In other words: nearly all active sites are unoccupied and the activation rate reaches its maximum value. That is why activation during reaction is half an order of magnitude faster than under equilibrium conditions. The opposite is the case with the dissociation proceeding under reaction conditions slower than during equilibrium. As the experimentally found decrease of the dissociation rate (5 moles per gram catalyst and hour) is about ten times greater than the hydrogen consumption rate (0.4 moles), this decrease cannot be explained by hydrogen consumption. Obviously, nitrobenzene or intermediates are blocking the dissociation (or hydrogen adsorption) centres on a part of the active surface. If this is true, at higher substrate concentrations the formal reaction order of nitrobenzene can obtain negative values. Indeed, in batch experiments we could show, that a range of conditions does exist, where the hydrogenation rate rapidly increases with decreasing nitrobenzene concentration. This is a dangerous situation for technical hydrogenation, because at these conditions the reaction becomes unstable.

Then, as it is shown in fig.2, the reactor temperature is rising rapidly and a runaway of the reaction vessel gets possible. This is one weighty reason to perform potential controlled hydrogenation. Then it is easy to be on the safe side working at low substrate concentration.

Summary:

The pathway of hydrogen from the gas phase to the

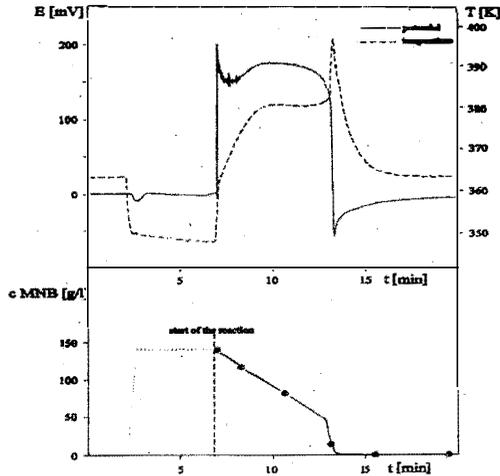
active hydrogen species on the surface of the catalyst was investigated in a stirred liquid phase batch reactor by the H/D-exchange.

During potential controlled nitrobenzene hydrogenation (steady state conditions) the hydrogen supply is not limited by the dissociation or by mass transport, but by the formation of an active species after dissociation.

We gratefully acknowledge the financial support of this work by the Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen "Otto v. Guericke", Köln.

Literatur

- | | | | |
|-----|---|-----|---|
| [1] | D.W. Sokolskii, <i>Hydrogenation in Solution</i> , Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964 | [4] | Muzykantov, V.S.; Popovskij, V.V., Borezkov, G.K.: <i>Kinetika i Kataliz</i> , 2 (1964) 624 |
| [2] | F. Beck, and H. Altscher, <i>Z. Elektrochem.</i> , 65 (1961) 504 | [5] | Klier, K.; Novakova, J.; Jiru, P.: <i>J.Catal.</i> , 2 (1963) 479 |
| [3] | Ehwald, H.; Altscher, G.: <i>Chem.Technik</i> , 47, 6 (1995) 297 | [6] | Kretschmer, A.; Ehwald, H.; Altscher, G.: <i>Chem.Technik</i> , accepted |



**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ
РЕЖИМОВ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕГЕНЕРАТОРА**

Кузнецов Ю.И., Жильцов А.С. *, Бобылев Б.Н., Евтушенко В.М. *,
Князьков А.Л. * Махоткин О.А. **

ТОО "Импульс",
*АООТ "Ярославнефтеоргсинтез", г.Ярославль,
**ВЦ СО РАН, г.Новосибирск

Разработана математическая модель регенерации закоксованного катализатора в псевдооживленном слое и программа расчета ее на ПК. Использована двухфазная модель для концентрации реагентов и диффузионная модель для частиц катализатора. Кинетическая модель регенерации выбрана по литературным данным. Программа составлена на алгоритмическом языке "Фортран-90". Проведено моделирование промышленных режимов.

Математическая модель.

Уравнение в безразмерном виде:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 X_i}{d\ell^2} - q \frac{dX_i}{d\ell} - Nu(X_i - Y_i) - \frac{tm_k}{C_0} \langle W_j f \rangle = 0$$

$$-(1-q) \frac{dX_i}{d\ell} + Nu(X_i - Y_i) = 0, \quad 0 < \ell < 1$$

$$(1) \quad \ell = 0: \quad dX_i/d\ell = qPeX_i, \quad Y_i = 0; \quad \ell = 1: \quad \frac{dX_i}{d\ell} = 0;$$

$$Pe = L \frac{V}{D}, \quad Nu = b_1 \frac{L}{V} = b_1 tm_k.$$

$$X_i = (C_{0i} - C_i)/C_{0i}, \quad Y_i = (C_0 - C_i)/C_{0i}, \quad C_{0i} > 0,$$

$i=1, 2, \dots, n_1$ - число реагентов в регенераторе.

Здесь: C_i, C_{0i} - текущие и начальные концентрации веществ в газовой фазе, причем, если $C_{0i}=0$, то соответствующие концентрации нормируются по начальной концентрации кислорода; q - доля газа, проходящего через плотную фазу; b_1 - коэффициент межфазного обмена, $1/c$; tm_k - время контакта, c .

Скорости $\langle W_j f \rangle$ в (1), если учитывается распределение частиц катализатора по закоксованности, имеют вид:

$$(2) \quad \langle W_j f \rangle = \sum_{j=1}^{m_1} v_{ij} \int_0^{a_{max}} f(\ell, a) r(a X_i) da$$

Если скорость горения кокса по данному маршруту можно представить в виде:

$$r(a, X_i) = F(a)r(X_i), \quad \text{то, обозначив} \quad \langle AS \rangle(\ell) = \int_0^{a_{max}} f(\ell, a) F(a) da, \quad \text{получим выражение для}$$

$$(2a) \quad \langle Wf \rangle = \sum_{j=0}^{m_1} v_{ij} r(X_i) \langle AS \rangle,$$

m_1 - число реакций; ij - стехиометрические коэффициенты; $f(\ell, a)$ - плотность распределения частиц катализатора по длине " ℓ " и состоянию " a " (закоксованности, которая описывается уравнением [1]).

$$(3) \quad \frac{1}{Pe_k} \frac{\partial^2 f}{\partial \ell^2} - \text{sign}(V_k) \frac{\partial f}{\partial \ell} - \frac{\partial}{\partial a} \text{tm}_r R_{kat}(a, X_i) f(\ell, a) = 0$$

$$0 < \ell < l, \quad 0 < a < a_{\max}; \quad a = a_{\max}: \quad f = 0;$$

$$\ell = 0: \quad \partial f / \partial \ell = S_1 Pe_k [f - f_0(a)]; \quad \ell = l: \quad \partial f / \partial \ell = S_2 Pe_k [f_0(a) - f];$$

$S_1=0, S_2=1$ - в случае противотока катализатора и газа [$\text{sign}(V_k)$: "-"]; $S_1=1, S_2=0$ - в случае прямотока катализатора и газа [$\text{sign}(V_k)$: "+"]; R_{kat} - скорости изменения состояния катализатора. В случае горения кокса некоторые из этих скоростей и скорости реакций газообразных компонентов одни и те же.

Температура потоков частиц и газа:

$$(4) \quad \frac{1}{Pe_k} \frac{d^2 T_1}{d\ell^2} - \text{sign}(V_k) q \frac{dT_1}{d\ell} - S_m (T_1 - T_2) + \text{tm}_r \langle W_j f \rangle T_{ad}$$

$$(1-q) \frac{dT_2}{d\ell} = S_m (T_1 - T_2); \quad 0 < \ell < l;$$

$$\ell = 0: \quad \frac{dT_1}{d\ell} = S_1 Pe_k (T_1 - T_{1i}), \quad T_2 = T_{2i}; \quad \ell = l: \quad \frac{dT_1}{d\ell} = S_2 Pe_k (T_1 - T_{1i}),$$

T_{1i}, T_{2i} - температуры входящего газа и катализатора; T_{ad} - адиабатический разогрев, град.; S_m и S_i - параметры теплообмена.

Метод решения.

Система (1)-(4) решалась методом установления: к уравнениям приписывались производные по времени и ставились начальные условия.

Нестационарная система в безразмерной форме имела вид:

$$(5) \quad \begin{aligned} \partial X_i / \partial t_g &= L_1 X_i - Nu(X_{ji} - Y_i) + \langle W_j(X_i) f \rangle \\ \partial Y_i / \partial t_g &= L_2 Y_i - Nu(X_i - Y_i), \\ t \geq 0: \quad X_i &= 0, \quad Y_i = 0, \quad (t_g = t / \text{tm}_k); \end{aligned}$$

$$(6) \quad \begin{aligned} \partial f / \partial t_p &= M_X f - \frac{\partial}{\partial t_p} R_{kat}(X_i, a) f, \\ t \geq 0: \quad f &= f_0(a), \quad (t_p = t / \text{tm}_r) \end{aligned}$$

Аналогично (5) представлялись и уравнения (4).

Система аппроксимировалась по времени: вводились шаги итераций

$$t_k = t / \text{tm}_k, \quad t_{k1} = t / \text{tm}_r,$$

ОР-А8

итерации строились по полуявной схеме $X_{j0} = 0$, $Y_{j0} = 0$, $f_0 = f_0(a)$.

$$(7) \left(X_i^{k+1} - X_i^k \right) / t_k = L_1 X_i^{k+1} - Nu \left(X_i^{k+1} - Y_i^k \right) + \left(W_j \left[\left(X_{i-1}, X_{i-1} \right)^{k+1} \left(X_i, X_{mi} \right)^k \right] \right) f^k;$$

$$(8) \left(Y_i^{k+1} - Y_i^k \right) / t_k = L_2 Y_i^{k+1} - Nu \left(X_i^{k+1} - Y_i^k \right); \quad i=1,2,\dots,m_i;$$

$$(9) \left(f^{k+1} - f^k \right) / t_{kl} = M_x f^{k+1} - \frac{\partial}{\partial a} R_{kat} \left(X^{k+1}, a \right) f^{k+1}, \quad k=1,2,\dots$$

По ℓ вводится сетка с постоянным шагом $h = \ell/n$, n - число точек сетки по ℓ .

По a - с произвольным $a_0 < a_1 < a_2 < \dots < a_{kp} = a_{\max}$, kp - число точек сетки по a .

Итерации по времени делались до тех пор, пока не удовлетворялись условия сходимости:

$$(10) \quad \begin{aligned} \max_i \left| \left(X_i^{k+1} \right) - \left(X_i^k \right) \right| < \epsilon X, \quad \left(X_i \right) = qX[i..n] + (1-q)Y[i..n] \\ \max_j \left| f^{k+1}[n] - f^k[n] \right| < \epsilon f \end{aligned}$$

Кинетические модели регенерации

использованы из литературы [2-13].

Большинство из опубликованных кинетических моделей получены на алюмосиликатных катализаторах, на которых происходит как полное (с образованием CO_2), так и неполное окисление кокса с образованием CO . Современные же катализаторы, как правило, промотированы с целью дожигания CO . Учитывая практически полное сгорание CO на промотированных катализаторах, можно полагать, что лимитирующей стадией является полное окисление кокса в CO_2 и использовать соответствующую скорость реакции для моделирования процесса.

В предположении горения кокса согласно уравнению



наиболее часто используют выражение для скорости реакции в виде:

$$(12) \quad W(T, C_k, q) = k \exp(-E/RT) C(O_2) q_k \quad [2-6],$$

где T - температура, К; $C(O_2)$ и q_k - концентрации кислорода и кокса; k , $E=30000-44000$ - предэкспонент и энергия активации, соответственно.

Цель и результаты моделирования.

Процесс регенерации катализатора неразрывно связан с основным процессом - каталитическим крекингом, поэтому разработанная математическая модель регенерации представляет часть более полной модели системы "реактор-регенератор". Пока эта полная модель не завершена, задачей работы является определение значений управляющих параметров (ими в данном случае являются времена контакта и

пребывания катализатора в регенераторе), обеспечивающие минимальное содержание кокса на катализаторе, выходящим из регенератора. Связь с реактором учитывается общими параметрами - скоростью циркуляции катализатора, температурой и закоксованностью катализатора; их выходные значения для реактора являются входными для регенератора и выбираются из конкретных промышленных данных, причем, начальная закоксованность катализатора рассчитывается из баланса кислорода на входе в регенератор и выходе из него.

Для проверки адекватности модели было проведено сопоставление результатов моделирования и промышленных данных. Усредненные промышленные данные приведены в таблице 1. Температура в реакторе была начальной, по которой рассчитывалась температура в регенераторе, а по составу дымовых газов определялось количество кокса на входе в него.

Таблица 1. Параметры процесса каталитического крекинга и показатели регенерации катализатора.

Температура, °С		Нагр. сырья т/сут	Расход возд тр.л.короба		Сост.дым. газ., % об.		Нач.кол. кокса:		Остаточный кокс		
реак	рег		т.нм	кб/ч	СО ₂	О ₂	т/сут	%мас кат	т/сут	%мас кат	
п	500.	620.	2478.	27.2	27.4	13.2	6.5	3.907	1.73	.297	.125
р		622.4								.276	.12

п - промышленные показатели, р - расчетные.

При моделировании менялось время контакта и время пребывания катализатора.

Результаты моделирования представлены в Таблице 2 (в скобках - промышленные показатели).

Таблица 2

Время, с: контакта пребывания	20	16	20		24	20
	1200	1500	1500	1500	1500	1800
Конверсия СО ₂ , доли	.64	.63	.69	-	.74	.69
Содержание в дым. газах, % мас: СО ₂	14.55	13.24	14.56	(13.2)	15.55	14.56
О ₂	6.45	7.78	6.44	(6.5)	5.45	6.44
Кокса на катализа-торе, % к массе кат-ра:						
вход	1.73	1.73	1.73	(1.73)	1.73	1.73
выход	.135	.101	.120	(.125)	.135	.107

Видно, что есть возможность уменьшить остаточную закоксованность за счет изменения концентрации кислорода (времени контакта) и времени пребывания в катализаторе.

Расчетная схема(5-10) реализована на алгоритмическом языке Фортран-90. Программа содержит основную часть и две подпрограммы (процедуры). Вещественная процедура WKIN(k, ℓ), k - номер вещества (целое), а ℓ - номер точки (целое) сетки по пространственной координате, рассчитывает скорости реакций и тепловыделения. При первом обращении к процедуре jrg=0, происходит вычисление кинетических констант - массивов ar(j,i), при всех последующих обращениях, jrg=2, рассчитываются последовательно скорости.

В процедуре RESULT обрабатываются и печатаются результаты расчета. По программе может рассчитываться от 1 до n_i вариантов.

Если при расчете достигается заданная сходимости по конверсиям и остаточной закоординности, то печатаются результаты расчета и вводится новый вариант. Если же сходимости не достигается, то выполняется заданное число итераций в цикле, после чего число шагов удваивается и выполняется новый цикл итераций.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Махоткин О.А., Слинко М.Г. //ДАН СССР.-1972.-Т.207, N 1.-С.145-148.
2. Hughes R., Shettigar U.R. //Trans.Inst.Chem.Engnrs.-V.51, N2.-P.192-198.
3. Shettigar U.R., Sebastian M.T. //Chem.Eng.J.-1974.-V.7, N2.-P.167-172.
4. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефте-переработки. - М.: Химия, 1978.
5. Ramashandran P.A., Duducovic M.P. //Chem.Eng.Sci.-1984.-V.39, N4.-P.669-680.
6. Sampath B.S., Hughes R. //Process Technol.Int.-1973.-V.18, N 1-2.-P.39-43.
7. Sampath B.S., Ramachandran P.A., Hughes R. //Chem.Eng.Sci.-1975.-V.30, N 11.-P.125-143.
8. Ramachandran P.A., Rashid M.N., Hughes R. //Chem.Eng.Sci.-1975.-V.30, N 11.-P.1391-1398.
9. Massoth F.E., Menon P.G. //Ind.Eng.Chem.Process Des. & Dev.-1969.-V.8, N3.-P.383-385.
10. Sotirchos S.V., Mon E., Amundson N.R. //Chem.Eng.Sci.-1983.-V.38, N 1.-P.55-68.
11. Макаров М.Г. //Тез.докл. Республиканской конференции молодых ученых.-Грозный, 1974.-С.12.
12. Кутепов Б.И. Кинетика образования и взаимопревращения продуктов окисления кокса на катализаторах крекинга.-Автореф.канд. дисс. Уфа: Уф.нефт.ин-т, 1980.-24с.
13. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии.-М.: Химия, 1987.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАНА НА
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ.**

Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Кувшинов Д.Г., Зайковский В.И., АВДеева Л.Б.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Процесс образования каталитического волокнистого углерода (КВУ) при разложении углеводородов на никельсодержащих катализаторах в настоящее время рассматривают как основу для переработки природного и попутного газов в ценный углеродный материал /1-3/. Известно большое число работ посвященных исследованию этого процесса на катализаторах с низким (до 30%) содержанием никеля /4-6/.

В предлагаемом докладе излагаются результаты исследования влияния реакционной среды и размеров центров роста (ЦР) /7/ КВУ на скорость образования и максимальный выход КВУ на никельсодержащем (88% масс) катализаторе при разложении метана.

Состав и способ приготовления катализатора описаны в работах /1,8/. Экспериментальные данные получены при осуществлении процесса разложения метана в проточном микрореакторе с виброоживленным слоем. Содержание водорода в метан-водородной реакционной среде изменялось в пределах 0- 40%, температурный диапазон- 490- 590С.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости скорости отложения КВУ от времени в среде чистого метана и смеси метана с 15% H_2 , соответственно. Видно, что в присутствии H_2 скорость отложения в начальный период короткое время возрастала, а затем снижалась до 0. Такой характер зависимости сохраняется до концентрации H_2 - 40%. Несколько неожиданной оказалась заключительная стадия процесса, характеризующаяся относительно медленной дезактивацией катализатора. Она сильно отличается от заключительной стадии процесса, проведенного в проточном реакторе /7/, без поддержания постоянного состава реакционной среды, но при заданном постоянном расходе CH_4 через реактор. В отличие от исследования /4/, где в чистом метане катализатор мгновенно дезактивировался, суммарный выход КВУ на использованном в настоящей работе катализаторе при тех же условиях достигал достаточно большой величины - 50 г/(г_{кат}·ч). Рис. 3 показывает отсутствие влияния температуры на суммарный выход КВУ в чистом метане и наличие такого влияния в присутствии H_2 в реакционной среде.

На скорость отложения и суммарный выход КВУ влияет не только состав реакционной среды, но и размеры и состояние ЦР [7], зависящие от процессов их диффузии и коалесценции. В связи с этим представляет интерес задача об определении вклада ЦР фиксированных размеров в суммарный объем образовавшегося КВУ. Представляющим интерес является так же вопрос о влиянии на выход КВУ на Ni - содержащих катализаторах поверхностных [4] и объемных эффектов [7]. Исследование этих вопросов осуществлялось на основе анализа проб КВУ, отбираемых через два часа после начала, определялись размеры и форма не менее 200 ЦР в каждом образце и распределение в образцах длин нитей КВУ по их диаметрам. Исходя из того, что диаметры ЦР и диаметры образующихся на них нитей близки по величине, с помощью полученных распределений (числа ЦР по диаметрам ЦР и длин нитей по диаметрам нитей) рассчитывались распределения по размерам ЦР выходов КВУ на единицу объема и единицу площади ЦР.

На рис. 4, 5, 6, приведены примеры распределений по размерам ЦР числа ЦР, длин нитей КВУ и выхода КВУ на единицу поверхности ЦР в чистом CH_4 при температуре 570 С. Анализ результатов для случая реакционной среды, состоящей из чистого CH_4 , показал: все исследованные ЦР имели сферическую форму; распределения числа ЦР по их диаметрам не зависят от температуры; сильную зависимость величины выхода КВУ на единицу объема ЦР существенно зависит от размеров ЦР, а выход КВУ на единицу площади ЦР слабо зависит от размеров ЦР (см. рис. 7).

Анализ образцов, полученных в смесях CH_4 и H_2 , показал: с понижением температуры и увеличением концентрации H_2 доля ЦР и нитей большого диаметра увеличивается; выходы КВУ на единицу объема ЦР и единицу поверхности ЦР сильно зависят от температуры и размеров ЦР; с увеличением концентрации водорода и уменьшением температуры в образцах появляются фасетированные ЦР и их доля увеличивается; каталитически активными являются все образцы, содержащие фасетированные ЦР, и некоторые образцы с нефасетированными ЦР.

На рис. 7 представлена зависимость (рассчитанная с помощью распределений числа ЦР по диаметрам ЦР) среднего диаметра ЦР от температуры для образцов КВУ, полученных после двух часов проведения процесса в средах с различными концентрациями H_2 и CH_4 . Средний диаметр ЦР в условиях смеси

водорода и метана снижается с увеличением температуры и увеличивается с увеличением концентрации H_2 .

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: 1) выход КВУ на высокопроцентном Ni-содержащем катализаторе в среде чистого CH_4 в большей степени лимитируется поверхностными эффектами, чем объемными; 2) на начальной стадии процесса (первые два часа) в случае смесей метана и водорода влияния на выход КВУ объемных и поверхностных эффектов не обнаружено; 3) с помощью изменения концентрации H_2 в реакционной среде можно направленно регулировать текстуру получаемого КВУ.

Представляемые в докладе результаты могут служить основой для формулировки подходов к математическому моделированию кинетики образования углерода и дезактивации катализатора в рассматриваемом процессе.

Литература:

1. Avdeeva L.B., Kuvshinov G.G., Goncharova O.V., Mogilnykh Yu.I. and Likholobov V.A. // Proceedings of the 1st World Congress Environmental Catalysis, Pisa (Italy) - 1995, pp. 459 - 462 .
2. Fenelonov V.B., Avdeeva L.B., Zheivot V.I., Okkel' L.G., Goncharova O.V., and Pimneva L.G. // Kinetics and Catalysis. V.34, No. 3, 1993, pp. 545 - 549 .
3. Кувшинов Г.Г., Авдеева Л.Б., Заварухин С.Г., Кувшинов Д.Г., Лихолобов В.А., Могильных Ю.И. /Вторая Международная Конференция по Химии Нефти, 27- 30 сентября, Томск, 1994, с. 168.
4. Demicheli M.C., Pouzi E.N., Ferretti O.A. and Yerman A.A. // The Chemical Engineering Journal, V. 46, 1991, pp. 129 - 136.
5. Alstrup.I. // Journal of Catalysis V.109, 1988, pp. 241 - 251.
6. Jens Rostrup - Nielsen. // Journal of Catalysis 48, 1977, pp. 155 - 165.
7. Гончарова О.В. / Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук., Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 1994, с. 142.
8. Гончарова О.В., Авдеева Л.Б., Фенелонов В.Б., и др. //Кинетика и катализ, т. 36, №2, 1995, с. 293 - 298.

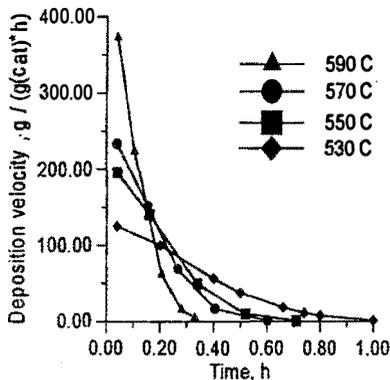


Рис1. Зависимость от времени скорости отложения КВУ в среде с чистым CH₄.

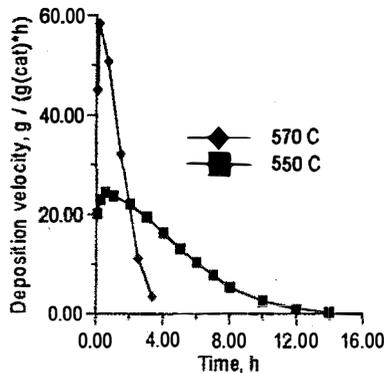


Рис2. Зависимость от времени скорости отложения КВУ в среде с 85% CH₄ и 15% H₂.

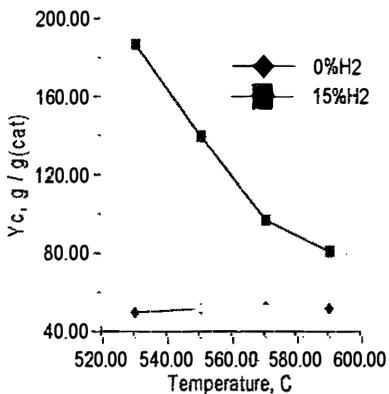


Рис3. Зависимость максимального выхода КВУ от температуры.

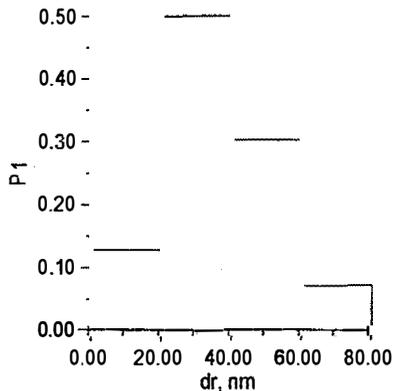


Рис4. Распределение относительного числа ЦР по их диаметрам после получения КВУ в среде чистого метана.

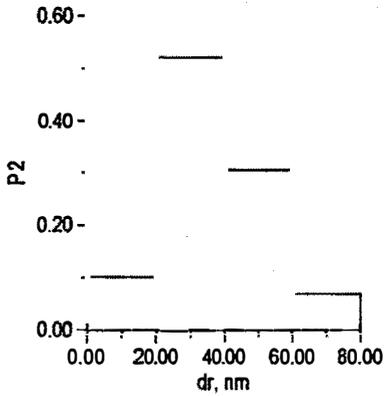


Рис5. Распределение относительных длин нитей по их диаметрам после получения КВУ в среде чистого метана.

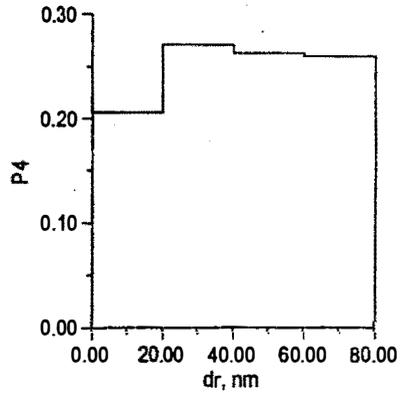


Рис6. Распределение выхода КВУ, отнесенного к единице площади ЦР по диаметрам ЦР в среде чистого метана

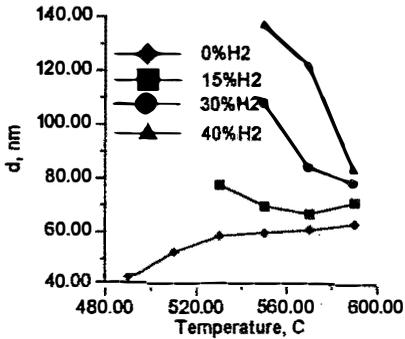


Рис7. Зависимость среднего диаметра ЦР от температуры.

**THE MATHEMATICAL MODEL OF NO+CO REACTION ON Pt(100).
BIFURCATION ANALYSIS AND COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA.**

E.S.Kurkina, A.G.Makeev

*Moscow State University, Department of Comput. Mathematics
& Cybernetics (BMK), Moscow, 119899, Russia.*

Keywords: microscopic approach, interactions between adparticles, ordinary differential equations (ODE), bifurcation analysis, region of auto-oscillations, explosive type bifurcation of limit cycle to limit cycle.

I. Mathematical model.

1. The new mathematical model of the reaction NO+CO on Pt(100) - (1*1) single-crystal surface is proposed. It is developed on the basis of the microscopic approach, which considers the interactions between the particles in the adlayer. The mechanism of this reaction is well-known [1-5], except for the one new elementary step, where the interaction of adsorbed nitrogen and oxygen atoms leads to NO formation.

The kinetic scheme:

- | | |
|---|---------------------------|
| 1) (NO)gas + (*) ----> (NO)ads | NO adsorption |
| 2) (CO)gas + (*) ----> (CO)ads | CO adsorption |
| 3) (NO)ads ----> (NO)gas | NO desorption |
| 4) (CO)ads ----> (CO)gas | CO desorption |
| 5) (NO)ads+(*) ----> (N)ads + (O)ads | NO dissociation |
| 6) (CO)ads+(O)ads ----> (CO ₂)gas + (*) + (*) | CO production |
| 7) (O)ads+(O)ads ----> (O ₂)gas + (*) + (*) | O ₂ desorption |
| 8) (N)ads+(N)ads ----> (N ₂)gas + (*) + (*) | N ₂ desorption |
| 9) (N) ads+(O)ads ----> (NO)ads + (*) | NO formation |

The mathematical model consists of four ordinary differential equations and describes the variations of NO, CO, oxygen and nitrogen coverages.

$$(1) \frac{d\theta_{NO}}{dt} = V_{ads,NO} - V_{des,NO} - V_{dis} + V_{ass},$$

$$(2) \frac{d\theta_{CO}}{dt} = V_{ads,CO} - V_{des,CO} - V_{CO_2},$$

$$(3) \frac{d\theta_O}{dt} = V_{dis} - V_{ass} - V_{des,O_2} - V_{CO_2},$$

$$(4) \frac{d\theta_N}{dt} = V_{dis} - V_{ass} - V_{des,N_2}.$$

$$\begin{aligned}
V_{\text{ads,NO}} &= P_{\text{NO}}K_1\theta_*I_1, & V_{\text{ads,CO}} &= P_{\text{CO}}K_2\theta_*I_2, \\
V_{\text{des,NO}} &= K_3\theta_{\text{NO}}I_3, & V_{\text{des,CO}} &= K_4\theta_{\text{CO}}I_4, \\
V_{\text{dis,NO}} &= K_5\theta_{\text{NO}}\theta_*I_5, & V_{\text{dis,CO}_2} &= K_6\theta_{\text{O}}\theta_{\text{CO}}I_6, \\
V_{\text{des,O}_2} &= 2K_7\theta_{\text{O}}^2I_7, & V_{\text{des,N}_2} &= 2K_8\theta_{\text{N}}^2I_8, \\
V_{\text{ass,NO}} &= K_9\theta_{\text{N}}\theta_{\text{O}}I_9; & \theta_* &= 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{N}}.
\end{aligned}$$

Here V_1, \dots, V_9 are the rates of elementary processes of the reaction mechanism. The rate constants K_1, \dots, K_9 have the Arrhenius form: $K_\alpha = k_\alpha \exp(-E_\alpha/(RT))$, where k_α , E_α are the prefactors and activation energies of the step with number α .

The characteristic feature of this model is that it takes into account the nonideality of the adsorbed layer by means of the factors I_α .

$$I_\alpha = [\sum_p \theta_p \exp(\epsilon_{\alpha,p}/(RT))]^{m_\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, 9; \quad p = 0, \dots, 4,$$

where α denotes the step number and p defines the type of adsorbed species: NO, CO, O, N, or the vacant site for $p=0$. Factors I_1, \dots, I_9 take into account the influence of lateral interactions; m_α is the number of first neighbors in square lattice, for one-site processes $m_\alpha = 4$ ($\alpha=1-4$), for two-sites processes $m_\alpha = 6$ ($\alpha=5-9$).

The values of prefactors and activation energies coincide with the parameters defined earlier [1,2]. The parameters for $\epsilon_{\alpha,p}$ were chosen in order to obtain the best fitting of all available experimental data [6].

The introduction of the step 9 - NO formation in the mechanism of reaction was demonstrated to be the necessary condition to describe the TPD and TPR (temperature programmed desorption and reaction) spectra of NO, CO, CO₂ and N₂ observed in experiment. However this step does not influence upon the existence region for oscillations and their properties. The interactions play the main role in mechanism of oscillations [6]. The phenomenon known as "surface explosion" was adequately simulated [6].

II. Bifurcation analysis.

1. The detailed bifurcation analysis in one parameter and two parameters of this model has been done. It detected the complex behavior of the system and revealed many bifurcations, represented in Table I. The model has multiple steady states (1-5) and time-periodic solutions (1-3), which lead to hysteresis phenomena, accompanied by self-oscillations. With the help of the path-following algorithms the bifurcations diagrams on planes (T, P_{NO}) , $P_{\text{CO}}=\text{const}$; $(P_{\text{CO}}, P_{\text{NO}})$, $T=\text{const}$; (T, P_{NO}) , $P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{CO}}=\text{const}$ have been constructed. They divided the space of external parameters into regions with different dynamical behavior. The boundaries of the multiple steady states region are sn - lines. The region of the fifth steady states looks like a typical swallow's tail in bifurcations diagrams.

Table I. Bifurcation points in the model.

Co-dimension - 1 bifurcations	
sn	Saddle node
h ⁺	Andronov-Hopf (supercritical)
h ₋	Andronov-Hopf (subcritical)
sl	Saddle loop
snp	Saddle node of periodic solutions
expl	Explosive type bifurcation of limit cycle to limit cycle
Co - dimension - 2 bifurcations	
sn/sn	C Cusp
sn/h/sl	TB Takens-Bogdanov
snp/h/h ₋	H Andronov-Hopf (critical)
	T Transcritical bifurcation of stationary solutions
h ₋ /h ₋	HI Disappearance of Andronov-Hopf bifurcation and appearance of isolated branch of periodic solutions

The boundaries of oscillation regions are the following: supercritical Andronov-Hopf bifurcation lines (h^+), sl - bifurcation lines and snp - lines. The region of multiple (two or three) limit cycle solutions is small. In the largest part of the oscillation region the single limit cycle exists in the region of three steady states.

The existence region for oscillations as well as the existence region for multiplicity steady states is higher the stoichiometric ratio $P_{NO}:P_{CO}=1:1$.

It has been shown that the region for oscillations disappears at high temperature ~ 462 K on bifurcation diagram on plane (P_{NO}, P_{CO}) , and at high ratio $P_{NO}:P_{CO} \sim 2.62$ on the diagram on plane (P_{NO}, T) , $P_{NO}:P_{CO} = \text{const}$.

The comparison with the experiments demonstrates that this model reproduces the existence range for oscillations and dependencies of the period of oscillations upon temperature rather good in the contrast of the previous model [4,5].

2. Bifurcation analyses revealed the existence of isolated branches of the limit cycle solutions and the isolated branches of steady-state solutions.

3. In some regions of parameters the dependencies of the oscillation period or radius look like steps. The oscillations appear via supercritical Hopf bifurcation. They have the small amplitude and period, which slowly grow with the changes of some external parameter. In the

very small range of parameter, nearly at one point there are intensive increase in the size and the period of the limit cycle. This is an "explosive" type bifurcation cycle to cycle. It is the discontinuous global bifurcation. The main peculiarities of this bifurcation are an explosive enlargement of amplitude and period. However it is not jump to a remote new attractor. The new attractor includes the old one. The hysteresis cannot be observed during the temperature variation in both directions. In the neighbourhood of this bifurcation point the oscillations look like chaotic: the large relaxation oscillations and the small semi-harmonica oscillations change each other. This phenomenon is named as the intermittence. In our case this phenomenon takes place because of calculation errors due to explosive enlargement of the attractor.

One end of explosive bifurcation line in the diagram merges with the sl -lines. Another end of this line is not vivid due to the character of this bifurcation.

III. Conclusions

1. The new mathematical model of the reaction $\text{NO}+\text{CO}/\text{Pt}(100)$ is proposed. It was developed on the basis of the microscopic approach, considering the lateral interactions between the particles in the adlayer.
2. The detailed bifurcation analysis of the developed model has been done. It revealed the new type of the explosive bifurcation, which had never been detected in the models of heterogeneous catalyses.
3. The model describes experimental data in a qualitative and quantitative way.

References

- [1] T.Fink, J.-P.Dath, M.R.Basset, R.Imbihl, G.Ertl. *Surf.Sci.*, 1991, Vol.245, P.96.
- [2] T.Fink, J.-P.Dath, R.Imbihl, G.Ertl. *J.Chem.Phys.*, 1991, Vol.95, P.2109.
- [3] T.Fink, J.-P.Dath, R.Imbihl, G.Ertl. *J.Chem.Phys.*, 1992, Vol.96, P.1582
- [4] R.Imbihl, T.Fink, K.Krischer. *J.Chem.Phys.*, 1992, Vol.96, P.6236
- [5] G.G.Yelenin, E.S.Kurkina. The bifurcation analysis of nonideal model of reaction $(\text{NO}+\text{CO})/\text{Pt}(100)$ in stirred tank reactor. *Math.Mod.*, 1996, N 2.
- [6] A.G.Makeev. Mathematical model of $\text{NO}+\text{CO}/\text{Pt}(100)$ reaction. Comparison of simulation results with experimental data. *Math.Mod.*, 1996, N 2.

Comparison of the experimental data about the NO+CO/Pt(100) reaction with the results of stochastic and deterministic simulations

A.G. Makeev, N.L. Semendayeva

Moscow State University, Department of Comp. Math. and Cybernetics, Moscow, Russia

The NO+CO reaction over Pt(100) single crystal surface displays interesting nonlinear behaviour under certain experimental conditions. Hysteresis phenomena, regular and chaotic reaction rate oscillations have been observed [1].

Previously, the mathematical model, consisting of 4 ordinary differential equations (ODE) for NO, CO, N and O surface coverages, has been developed for simulating the NO+CO reaction over Pt(100)-(1×1) [2]. This macroscopic model takes into account the lateral interactions in the adlayer, which were introduced not formally but on a basis of a microscopic model. The simulation results made it possible to explain the underlying reasons for the experimentally observed oscillatory behaviour. In addition, the same mathematical model was able to successfully reproduce the experimental data concerning TPD and TPR spectra. Lateral interactions in the adlayer were shown to play a crucial role in the adequate simulation of the experimental observations.

In that study [2] the spatial correlations between the positions of the species in the adlayer were ignored. The assumption of a well-mixed adlayer allows one to formulate a rather simple mathematical model in terms of ODEs, which nevertheless takes into account the influence of lateral interactions on the rates of the elementary steps. The inclusion of spatial correlations makes the problem very complicated from the mathematical point of view, and up to now only simple systems have been studied with the help of statistical approximations or using Monte Carlo type algorithms. However, when the lateral interactions are so large that the adsorbates form an ordered structures, simple statistical approximations (such as quasichemical approximation) frequently provide very inaccurate results, which do not correspond to the problem initially formulated on a microscopic level. The exact results can be obtained using dynamic Monte Carlo simulations. Moreover, Monte Carlo simulations make it possible to study the influence of internal fluctuations on the reactive dynamics.

Experimental results show that CO and NO adparticles can form ordered structures on a Pt(100) surface. CO-C(2x2) and NO-C(2x4) superstructures have been observed by LEED [3]. To investigate the influence of the spatial correlations and internal fluctuations on the oscillatory behaviour of the NO+CO/Pt(100) reaction, we performed Monte Carlo simulations using the reaction mechanism and parameters obtained in [2]. In this case the migration (or molecular diffusion) processes of adparticles have to be considered in addition. Two cases were studied:

- 1) The migration processes do not depend upon lateral interactions. If the lattice sizes are large enough and migration rates are high enough, Monte Carlo simulations provide exactly the same results as the deterministic model, including self-sustained oscillations of a global reaction rate. However, if migration rates are insufficiently high the oscillations are observed only on a local scale, whereas a global reaction rate is nearly constant. In this case, Monte Carlo simulations can reproduce damped oscillations of a global reaction rate. Damping occurs due to internal fluctuations when molecular diffusion is not able to maintain homogeneity over the entire lattice. This phenomenon was observed in the experiments as well [1].
- 2) The influence of the lateral interactions on the rates of migration processes provide formation of CO, NO-C(2x2) superstructures. It turned out that oscillations with nearly the same properties are observed both when a layer is well-mixed and when a layer contains ordered structures. The main features of the oscillating system are determined mainly by the influence of lateral interactions on the rates of the elementary steps, but not by the statistics of the a layer.

In summary, our results demonstrate that simple deterministic kinetic equations are useful for determination of the reaction mechanism and fitting the main internal parameters (prefactors, activation energies, energies of lateral interactions), whereas Monte Carlo simulations can be used further for more detailed studies.

References.

1. Th. Fink, J.P. Dath, R. Imbihl, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **95**, 2109 (1991).
2. A.G. Makeev, *Math. Modelling* **2**, 115 (1996).
3. Yeo, L. Vattuone, and D.A.King, *J. Chem. Phys.* **104**, 3811 (1996).

П.Ю.Артох, П.Г. Ишкова, А.Т. Лукьянов

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОТОЧНОМ НЕАДИАБАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Казахский государственный университет, Алматы

Для наиболее важных технических горючих количество возможных промежуточных продуктов окисления столь велико, что вероятность протекания горения по одной определенной кинетической схеме очень мала. Полное кинетическое описание явления оказывается безадачной задачей и часто приходится ограничиться качественным описанием кинетического механизма модельной схемой. Такого рода модельные схемы предложены для горения богатой смеси водорода-кислорода-азота, окисления высших углеводородов и т.д. Математические модели, учитывающие упрощенный кинетический механизм, дают результаты, согласующиеся с экспериментальными данными.

В настоящей работе, в дополнение к ранее полученным результатам, рассматривается горение готовой сжижаемой газовой смеси в непрерывном реакторе с потерями тепла на его входе и через его стенки. Исследуется влияние теплоотдачи, скорости течения, тепла реакции окисления и обрыва цепей на существование и устойчивость стационарных режимов и критические явления при горении. Кинетический механизм реакции, включая этап стадия окисления, две стадии разветвления и обрыв цепей.

При моделировании горения предполагаются следующие допущения: газ идеальный, давление постоянное, малучае пренебрежимо мало, вязкость и силы трения незначительны, диффузия каждого компонента относительно смеси подчиняется закону Фика, эффекты Соре и Дюфура пренебрежимо малы, коэффициенты теплопроводности всех веществ и произведение плотности на коэффициент диффузии для всех реагентов постоянны, причем для окислителя число Льюиса $Le_1 = 1$. С учетом этих предположений горение моделируется следующей записанной в безразмерных переменных системой уравнения диффузии:

-окислителя

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial \tau} + \text{Pe} \frac{\partial \eta_1}{\partial X} = \frac{\partial^2 \eta_1}{\partial X^2} - A_1 \frac{\eta_1 \eta_2}{\vartheta} \exp(-1 / \vartheta) - A_p \frac{\eta_1 \eta_2 \eta_3}{\vartheta^2} \exp(1 / \gamma \vartheta),$$

-промежуточного продукта

$$\frac{\partial \eta_2}{\partial \tau} + \text{Pe} \frac{\partial \eta_2}{\partial X} = \text{Le}_2 \frac{\partial^2 \eta_2}{\partial X^2} + A_1 R_1 \frac{\eta_1 \eta_2}{\vartheta} \exp(-1 / \vartheta) -$$

$$- A_1 \frac{\eta_1 \eta_2 \eta_3}{\vartheta^2} \exp(1 / \gamma \vartheta) - A_2 \frac{\eta_2^2 \eta_3}{\vartheta^2}, \quad (1)$$

тепла

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} + \text{Pe} \frac{\partial \vartheta}{\partial X} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial X^2} + q_1 A_1 \frac{\eta_1 \eta_2}{\vartheta} \exp(-1 / \vartheta) +$$

$$+ (q_p A_p + q_1 A_1) \frac{\eta_1 \eta_2 \eta_3}{\vartheta^2} \exp(1 / \gamma \vartheta) + q_2 A_2 \frac{\eta_2^2 \eta_3}{\vartheta^2} -$$

$$- \frac{\text{Bi}}{\delta^2} \frac{\vartheta^2}{\vartheta_c^2} (\vartheta - \vartheta_c),$$

с начальными условиями

$$\tau = 0: \eta_1 = \eta_{1H}, \eta_2 = \eta_{2H}, \vartheta = \vartheta_H.$$

На входе в реактор выполняются условия типа Данкверца

$$X = 0: \frac{\partial \eta_1}{\partial X} = \text{Pe}(\eta_{1i} - 1),$$

$$\text{Le}_2 \frac{\partial \eta_2}{\partial X} = \text{Pe} \eta_2, \vartheta = \vartheta_c. \quad (2)$$

На выходе из реактора - условия гладкости профилей температуры и концентрации;

$$X = 1, \frac{\partial \eta_1}{\partial X} = \frac{\partial \eta_2}{\partial X} = \frac{\partial \vartheta}{\partial X} = 0. \quad (3)$$

Здесь

$\vartheta = RT / E$, $\eta_{1i} = C_1 / C_{1c}$, $\eta_2 = C_2 / C_{1c}$, $\eta_3 = C_3 / C_{1c}$ - температура и концентрации, A_j , q_j - частные факторы и тепло реакции, Π_1 - стехиометрический множитель, Pe , Bi - числа Пекле и Био, δ - поперечный размер

реактора, γ - отношение энергий активации стадий разветвления к энергии активации стадии окисления. Индексы $j=1,2,P,1$ относятся к реакциям окисления, двум реакциям разветвления и обрыву цепей, H,C,OO - к началу процесса, входу в реактор и к окружающей среде.

Для приближенного аналитического исследования динамического поведения системы (1)-(3) со сложными химическими превращениями используется нульмерное приближение - динамическая система третьего порядка

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_1}{d\tau} &\approx \eta_1(1 - \eta_1) - A_1 \frac{\eta_1 \eta_2}{\theta} \exp(-1/\theta) - \tilde{A}_P \frac{\eta_1 \eta_2}{\theta^2} \exp(1/\gamma\theta) \equiv \varphi_1(\eta_1, \eta_2, \theta), \\ \frac{d\eta_2}{d\tau} &\approx -\eta_2 Le_2 \eta_1 + A_1 R_1 \frac{\eta_1 \eta_2}{\theta} \exp(-1/\theta) - \tilde{A}_1 \frac{\eta_1 \eta_2}{\theta^2} \exp(1/\gamma\theta) - \\ &- \tilde{A}_2 \frac{\eta_2^2}{\theta^2} \equiv \varphi_2(\eta_1, \eta_2, \theta), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &\approx -n_1(\theta - \theta_c) + q_1 A_1 \frac{\eta_1 \eta_2}{\theta} \exp(-1/\theta) + (q_P \tilde{A}_P + q_1 \tilde{A}_1) \times \\ &\times \frac{\eta_1 \eta_2}{\theta^2} \exp(1/\gamma\theta) + q_2 \tilde{A}_2 \frac{\eta_2^2}{\theta^2} - \frac{Bi}{\delta^2} \frac{\theta^2}{\theta_c} (\theta - \theta_c) \equiv \varphi_3(\eta_1, \eta_2, \theta), \end{aligned}$$

$$\tau = 0: \eta_1 = \eta_{1H}, \eta_2 = \eta_{2H}, \theta = \theta_H.$$

где

$n_1 = Pe(Pe + 4) / (Pe + 2)$; $n_2 = Pe(Pe + 4Le_2) / (Pe + 2Le_2)$; $n_3 = Pe + 4$ - коэффициенты, характеризующие эффективный тепло и массоперенос, $\tilde{A}_j = A_j / C_{1C}$.

Стационарные состояния химически реагирующей смеси определяются решениями системы алгебраических трансцендентных уравнения

$$\varphi_i(\theta_s, \eta_{1s}, \eta_{2s}) = 0, \quad i = 1, 3. \quad (5)$$

и могут быть найдены графоаналитически из бифуркационной диаграммы или диаграммы теплового баланса. Из-за нелинейной зависимости функция тепловыделения и теплоотдачи от температуры возможна неединственность стационарных режимов работы реактора и критические явления.

Анализ диаграмм теплового баланса и бифуркационных кривых позволил изучить влияние кинетического механизма, скорости подачи смеси, температуры на входе, тепловых эффектов реакций окисления и обрыва цепей, боковых теплотерьер и т.д. на число стационарных состояний, их координаты, квазистационарную неустойчивость, критические условия воспламенения и потухания. Установлено, что при простом механизме (окисление и обрыв цепей)

возможны от одного до трех стационарных состояний, а при четырехстадийном - одно, три и пять, причем промежуточные стационарные состояния неустойчивы и могут быть реализованы только принудительно.

Показано, что в зависимости от температуры на входе, скорости течения, интенсивности теплоотдачи возможны режимы с единственным условием воспламенения и потухания, а также с тремя условиями потухания и одним или двумя условиями воспламенения и т.д. С возрастанием входной температуры горение становится бескризисным.

Параметрический анализ динамики горения выполняется также с помощью границ полустационарности и нейтральной устойчивости. Граница неединственности определяется уравнением бифуркационной диаграммы совместно с условием существования ее экстремумов.

Для анализа устойчивости стационарных режимов реактора используется первый метод Ляпунова. Вводятся малые отклонения от положения равновесия $\xi_1 = \eta_1 - \eta_{1s}$, $\xi_2 = \eta_2 - \eta_{2s}$, $\xi_3 = \vartheta - \vartheta_s$ и линеаризованная в окрестности стационарного состояния система уравнений (4) записывается в виде
$$d\vec{\xi} / d\tau = M\vec{\xi}, \quad \text{где } M = (a_{ij})$$
 - матрица линейного преобразования.

В результате приближенного аналитического исследования системы уравнения (5) на неединственные стационарные состояния установлено, что граница неединственности стационарных состояний совпадает с определенной из условия

$$\theta = -\det M = 0, \tag{6}$$

а граница нейтральной устойчивости - с границей

$$D = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^3 (a_{ii}a_{jj} - a_{ij}a_{ji}) = 0. \tag{7}$$

Разрешив (6) и (7) относительно какого-либо параметра, например, характеризующего тепло реакции окисления или обрыва цепей, можно получить уравнения границ $\theta = 0$ и $D = 0$ на плоскости q_1, ϑ_s или q_2, ϑ_s . Этими уравнениями совместно с уравнением бифуркационной диаграммы на плоскости $\vartheta_c = \vartheta_c(\vartheta_s)$ определяются границы устойчивости (6) и (7) на плоскости ϑ_c, q_1 или ϑ_c, q_2 .

Расчеты показали, что в случае теплоизолированных боковых стенок реактора при двухстадийном механизме реакции ($A_p = A_t = 0$) граница неединственности (6) на плоскости Q_1, Q_2 имеет вид клина. Для параметров системы внутри клина возможна бистабильность стационарных режимов горения, а для параметров вне клина - режим горения единственный. Причем, при малой скорости течения реагирующей смеси ($Pe < 1$) с ее увеличением процесс горения стабилизируется, и область неединственности уменьшается. При большой скорости течения ($Pe > 1$), напротив, с ее увеличением область неединственности возрастает. Потухание при числах $Pe > 1$ связано с тем, что смесь не успевает прореагировать. Сравнение границ неединственности при различных значениях тепла реакции окисления показало, что с его уменьшением область неединственности сужается и смещается в сторону возрастания температуры на входе в реактор.

Усложнение кинетического механизма приводит к усложнению кривой, ограничивающей область неединственных стационарных состояний. Наряду с бистабильными стационарными состояниями появляются тристабильные.

Граница нейтральной устойчивости (7) на плоскости тепло-реакции окисления - температура на входе в реактор при малых скоростях течения смеси имеет форму линии с петлей. Для любой точки плоскости внутри этой петли критерия Рауса-Гурвица $D < 0$, и область параметров внутри петли соответствует автоколебательным режимам горения. С ростом числа Pe ($Pe < 1$) область автоколебательных режимов уменьшается, смещаясь при этом в сторону более низких значений тепла реакции окисления и входной температуры. При $Pe = 0$, эта область уже отсутствует.

Результаты приближенно-аналитического исследования проверялись сравнением с данными численного решения одномерной задачи (1)-(3) по условно-устойчивой явной конечно-разностной схеме. Реализованы предсказанные режимы горения вблизи стационарных значений температуры и концентраций, полученных графоаналитически.

Полученные результаты могут быть использованы для выбора оптимального режима работы проточного неадиабатического реактора.

**Проблемы испытания и прогнозирования
срока службы катализаторов**

Н.М. Островский

*ГНЦ "Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН",
Омский филиал, г. Омск*

Введение

Тестирование стабильности катализаторов (в частности, срока службы) в большинстве случаев невозможно проводить в условиях близких к промышленным и в реальном масштабе времени из-за недопустимой длительности испытаний. Главная проблема - создание экспрессной процедуры. Она требует решения ряда сложных задач, таких как:

- 1- обоснование условий тестирования;
- 2- выбор критерия стабильности;
- 3- правильная обработка результатов;
- 4- надежное прогнозирование.

Научно-обоснованное решение этих задач возможно только методами физического и математического моделирования, при условии комплексного их примерения. Оптимальная процедура, по-видимому, следующая:

1. Математическое обоснование физической модели (т.е. экспрессной процедуры испытаний) путем "проигрывания на ЭВМ" различных вариантов искусственного старения катализатора на основе имеющихся знаний механизма и кинетики реакций и дезактивации.

2. Проведение испытаний - т.е. физическое моделирование выбранного метода ускоренной дезактивации, с обязательной имитацией результатов испытаний на математической модели.

3. Анализ результатов испытаний и определение физико-химических данных (а не формальных параметров) необходимых для конструирования катализатора и оптимизации процесса.

Таким образом, проблема тестирования срока службы катализатора является примером, когда требование, сформулированное М.Г.Слинком об "оптимальном соотношении натурального и вычислительного экспериментов" [1], становится обязательным и единственно возможным способом решения задачи.

Выбор условий экспрессного тестирования

Обычно используют три метода ускоренной дезактивации - это повышенные температура, нагрузка по сырью, либо концентрация яда. Выбор конкретного способа требует знания механизма реакций и дезактивации. Иногда это отпугивает от какого-либо анализа вообще. В то же время, анализ даже простейших данных о кинетике и термостатике реакций позволяет правильно спланировать эксперименты.

Пример 1. При дегидрировании бутана дезактивация обусловлена высокой коксующей способностью дивинила (q), $q_{C_4H_6} \approx 10q_{C_4H_8} \approx 100q_{C_4H_{10}}$. В условиях процесса $P_{C_4H_6}$ близко к равновесному. Поэтому, скорость дезактивации становится зависящей только от температуры [2]:

$$- da/dt = kb_d K_p^2 a = k_n a = k_n^0 e^{-E_n/RT} a$$

где a - относительная активность, k - константа дезактивации, b_d - адсорбционный коэффициент дивинила, K_p - константа равновесия.

$E_n = E - Q_a + 2\Delta H$ оказывается поэтому очень большой (~65 ккал/моль), что приводит к резкой зависимости da/dt от температуры. Т.о. экспрессное испытание стабильности может проводиться при повышенной температуре.

Пример 2. Риформинг бензинов, из-за полифункциональной природы катализаторов (Pt/Al_2O_3 , $Pt-Re/Al_2O_3$), отличается сложной дезактивацией. Падение активности Pt^0 , Pt^{n+} и кислотных центров (КЦ) сложным образом зависит от состава сырья, давления водорода, температуры [2,3]:

$$- da_j/dt = k_j r_{j0} f(P_i, P_{H_2}) (a_j - a_s) / (1 - a_s)$$

где r_{j0} - начальная скорость реакции, a_s - уровень стационарной активности.

Экспрессная оценка стабильности заключается в переработке большого количества сырья за счет высокой объемной скорости и температуры с периодическим контролем активности в модельных реакциях.

Пример 3. Синтез винилхлорида. Главная причина дезактивации - взаимодействие C_2H_2 (P_A) с промежуточным активированным комплексом $HgCl_2 \cdot C_2H_2 \cdot HCl$. Поэтому $da/dt \sim P_A^2$ или скорости основной реакции ($r_0 a$) и отношению давлений C_2H_2 и HCl :

$$- da/dt = k b_1 P_A^2 / (1 + b_2 P_A + b_3 P_B) a = k^* r_0 a (P_A/P_B)$$

Ускоренное испытание стабильности здесь возможно при высоких P_A .

Кроме основного фактора, ускоряющего дезактивацию, важны также тип реактора, сырье, технологические параметры, область степеней превращения и т.п. Их выбор на основе лабораторных исследований катализатора - главная задача моделирования на этом этапе.

Так, в процессе риформинга, было показано, что состояние центров Pt^0 (ответственных за дегидрирование нафтенов) одинаково в мягких и жестких условиях, а их количество определяется только концентрацией кокса [4]. Этот факт, учет распределения концентраций коксующих компонентов в слое, а также анализ механизмов дезактивации активных центров Pt^0 , Pt^{n+} и КЦ [3], позволили разработать экспрессную методику испытаний.

Существует также ряд общих рекомендаций, справедливых для большинства процессов. Например, желательно использовать интегральный изотермический реактор и зерно промышленной крупности. Следует избегать большого запаса катализатора, т.к. при этом дезактивация послонная и динамика изменения состояния катализатора не видна, и т.п.

Критерии стабильности катализаторов

Для промышленных процессов естественный критерий - срок службы катализатора. При испытаниях катализаторов этот критерий непригоден из-за самой процедуры ускоренной дезактивации. Поэтому применяют такие характеристики как темп подъема температуры для компенсации активности $T(t)$, уровень стационарной (установившейся) активности a_S , количество регенераций выдерживаемое катализатором N_R , активность после специальной жесткой обработки a_T и др. Параметрами служат количество переработанного сырья G_P , пропущенного яда G_R , концентрация кокса C_C .

Выбор критерия - проблема, на первый взгляд простая, однако, как и предыдущая, требует предварительного анализа на модель. Например, достаточно универсальный критерий $T(t)$. Он применим для катализаторов риформинга, гидроочистки, изомеризации, гидрокрекинга и др. Однако, в процессах, где высоки требования к селективности (гидрирование, парциальное окисление, алкилирование и др.), рост $T(t)$ по мере дезактивации нежелателен, а иногда даже приводит к заведомо ложным результатам.

Другая опасность заключается в различии температурных режимов: изотермического - при испытаниях и адиабатического - при эксплуатации катализаторов. Поэтому прогноз работы реакторов на основе критерия $T(t)$ необходимо делать путем моделирования с учетом этого обстоятельства.

Удобен критерий "стабильной" активности a_T , измеряемой в стандартных условиях после специальной обработки катализатора. Он применяется для оценки катализаторов крекинга и заключается в измерении выхода бензина после паровой обработки катализатора при 775 °С. К сожалению, этот критерий (и прием) пока не нашел широкого применения в других процессах, хотя отличается экспрессностью и хорошо обоснован.

Критерий стационарной активности a_S удобен в процессах с саморегенерацией катализатора реагирующей смесью (H_2 , H_2O и др.). Это процессы гидрирования, изомеризации, риформинга, дегидрирования, конверсии CH_4 , CO и т.п. Однако, важно учитывать, что a_S зависит от температуры и в адиабатическом реакторе является распределенным параметром. Подобных нюансов довольно много и все они составляют серьезные проблемы тестирования и прогнозирования срока службы катализаторов.

Обработка результатов

Опыт показывает, что эта проблема чаще других оказывается источником ошибочных выводов. Т.к. обработка в принципе невозможна без математической модели, то это означает, что используются либо неполные модели, либо неверные, либо вообще формальные.

Наиболее распространенная ошибка - игнорирование процессов переноса вещества в слое и зерне. Падение активности, т.е. скорости, $a(t) = r(t)/r_0$ часто отождествляется с уменьшением выхода продукта $a_I(t) = Y(t)/Y_0$ или степени превращения $a_X(t) = X(t)/X_0$, измеряемыми на выходе из реактора. Легко показать, что даже при равномерной дезактивации слоя изменение среднеинтегральной его активности $\langle a \rangle(t)$ существенно отличается от изменения выхода продукта $Y(t)$:

$$- d\langle a \rangle / dt = k \langle a \rangle, \quad - dY / dt = k (1-Y) \ln(1-Y).$$

По этим причинам кривые $Y(t)$ часто имеют замедленный начальный период дезактивации и носят S-образный характер. Причем, точка перегиба соответствует либо $Y=0.5Y_P$ при отравлении исходным веществом, либо $Y=0.8Y_P$ при отравлении продуктом (здесь Y_P -равновесный выход). Сложность интерпретации заключается в том, что возможны другие причины запаздывания дезактивации в начале цикла, такие как внутридиффузионный режим процесса, либо механизм закупорки устьев пор. Без качественного моделирования этих явлений достоверная интерпретация невозможна.

Другой пример ложного толкования стабильности связан с наблюдаемыми порядками дезактивации (n), вытекающими из формального уравнения - $da/dt = k f(C) a^n$. Вид кривых, соответствующих этому уравнению, почти совпадает с зависимостями характерными для процессов с саморегенерацией катализатора, которые в действительности описываются уравнением - $da/dt = k f(C) (a-a_S)/(1-a_S)$. Так, при дегидрировании N_6 -нафтенов происходит простая блокировка поверхности коксом и саморегенерация водородом, поэтому $a(t \rightarrow \infty) = a_S$. При формальном же описании $n \approx 2$, что можно трактовать как двухцентровую адсорбцию предшественника кокса.

Заключение

Обсуждаемые в докладе проблемы тестирования стабильности катализаторов существуют давно, однако в последнее время их острота возросла. Во многих процессах достигнут предел активности катализаторов, и новые их поколения все чаще отличаются от предыдущих именно стабильностью. Цена ошибочных прогнозов стабильности гораздо выше, чем активности и требует, поэтому, надежных и обоснованных методов тестирования.

1. Слинько М.Г. // Химическая промышленность, 1993, № 1-2, с. 3-8.
2. Островский Н.М. // Сб. Проблемы дезактивации катализаторов, Новосибирск, 1989, с. 145-161.
3. Реугова О.А., Островский Н.М. // Изв. Вузов, Химия и хим. технol., 1993, 36, вып. 7, с. 64-71.
4. Ostrovskii N.M., Chalganov E.M., Demanov Yu.K., et. al. // React. Kinet. Catal. Lett., 1990, 41, No 2, p. 277-282.

МЕТОД КОМПЬЮТЕРНОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ УРОВНЕЙ АКТИВНОСТИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВА.В.Кравцов, Э.Д.Иванчина, А.В.Сгибнев

Томский политехнический университет

В области прогнозирования оптимальных составов катализаторов, в частности платиновых нанесенных, на многие вопросы не найдены однозначные ответы. Исследования, связанные с модифицированием катализаторов и прогнозированием уровня их активности в течение межрегенерационного цикла и общего срока службы, ведутся в основном на уровне качественных оценок, так как установить количественные закономерности затруднительно [1], [2].

Для выявления и количественного представления закономерностей протекания реакций необходимо описать образование связи, прочность связи и молекулярные орбитали, участвующие в образовании связи с поверхностью. Выполнение теоретических расчетов по прогнозированию активности и стабильности катализаторов может решить вопрос, связанный с выбором оптимальных каталитических систем. Катализаторы отличаются всего содержанием металлов на активном оксиде алюминия. На АП-64 нанесена только платина (монометаллический катализатор), в катализаторе КР-102 присутствует платина и рений, а в катализаторах серии КР-104, 110, кроме названных металлов содержатся также кадмий, иридий и другие металлы.

С учетом дисперсных систем, которые образуются в процессе приготовления промышленных катализаторов риформинга и изомеризации, можно отметить следующие этапы регулирования: модифицирование носителя и формирование его структуры; подбор оптимального соотношения платины и других активирующих добавок; подбор оптимального количества галогена в катализаторе [3].

Влияние добавок рения и олова на дегидрирующие свойства алюмоплатинового катализатора обусловлено совокупностью структурного и электронного факторов. Для олова структурный фактор проявляется в росте числа активных центров с повышением количества добавки по отношению к платине: $\text{Sn}:\text{Pt}=1,2$ и снижением числа активных центров при дальнейшем увеличении концентрации олова в контакте. Электронный фактор обуславливает подавление силы активных центров при росте отношений $\text{Sn}:\text{Pt}>1$. Электронная плотность на платине за счет олова возрастает, что способствует падению активности катализатора. Введение рения оказывает иное действие на алюмоплатиновый контакт: число активных центров сни-

жается, а их активность возрастает. Последнее вызвано уменьшением электронной плотности на платине за счет влияния Re, что способствует увеличению активности катализатора [2].

В табл.1 помещены данные об изменении активности и свободной поверхности (дисперсности) платины (YPt) при закоксовывании моно- и биметаллических катализаторов [1].

Введен для количественного выражения изменения стабильности катализатора критерий коксоустойчивости платины F (измеряемый количеством атомов углерода на поверхности катализатора, соответствующим уменьшению количества поверхностных атомов платины на 1 атом) [1].

Показатель стабильности ST промотированных катализаторов пропорционален величине коксоустойчивости F.

Значение коксоустойчивости рассчитывается по формуле:

$$F = [C] / [Pt] * \Delta YPt, \text{ (атом/атом)}, \quad (1)$$

F- коксоустойчивость;

[C]-концентрация кокса на катализаторе, масс.%;

[Pt]-весовая доля платины, масс.%;

ΔYPt -степень блокировки активных металлических центров (разница между дисперсностью платины до опыта и дисперсностью платины после опыта), (атом/атом).

Металлическая активность платинового катализатора определяется числом активных центров и пропорциональна дисперсности платины.

$$M = [Pt] * YPt * N / A_m Pt, \text{ где} \quad (2)$$

M-число активных металлических центров;

YPt-дисперсность платины, (атом/атом);

N-число Авогадро.

Кислотная активность связана с содержанием в Pt - контактах галогенов. Расчеты проводились на нестационарной математической модели, которая позволяет учитывать дезактивацию ренийалюмоплатинового катализатора с добавками других металлов в процессе каталитического риформинга на установке Киришинского НПЗ (табл. 2).

Из ряда полиметаллических алюмоплатиновых катализаторов, для которых были приведены серии расчетов их активности и стабильности можно выделить как наиболее эффективные следующие: сульфидированный алюмоплатиновый с добавками рения (0.05S, 0.35Re, 0.35Pt/Al, O₃), алюмоплатиновый

ОР-А14

с добавками иридия ($2.0\text{Ir}, 0.35\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), а также с добавками олова ($0.5\text{ Sn}, 0.35\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

В табл.2 приведены значения атомных радиусов исследуемых металлов, а также их валентные электронные конфигурации. Каталитическая активность металла непосредственно связана с этими факторами. Чем больше значение атомного радиуса, тем выше активность металла. Кроме того, активность элемента зависит от наличия подвижных электронов, которые могли бы вступать во взаимодействие.

Активность ренийевого и иридиевого алюмоплатиновых катализаторов объясняется с точки зрения электронного фактора. Рений и иридий являются высоковалентными металлами с наличием подвижных электронов ($\text{Re} : 5d^5 6s^2$; $\text{Ir} : 5d^7 6s^2$), которые могут выступать как акцепторы и понижать эффективный заряд на платине за счет перетягивания электронной плотности на себя, что способствует увеличению активности катализатора. Более того, эти металлы по своей природе обладают хорошими каталитическими свойствами. Они обладают сравнительно большими атомными радиусами (у рения $r=0,136\text{ нм}$, иридия $r=0,137\text{ нм}$), чем олово, германий, золото. Подвижность электронов может быть вызвана различными причинами. Наличие подвижных (обменивающихся) электронов является необходимым, но не достаточным свойством, так как стерический фактор доступности может свести к нулю потенциальную каталитическую активность соединения.

При введении олова в состав АПК активность и стабильность изменялись в зависимости от концентрации олова в контакте. Зависимости активности и стабильности платинооловянных катализаторов от концентрации олова имели экстремальный характер. Видимо, при различной концентрации проявляются различные факторы: структурный и электронный. Интересен факт, что при концентрации олова $0.20\text{ масс.}\%$ - высокое значение активности и низкое значение стабильности. Теоретически предсказать решающую роль какого-либо фактора сложно. Возможно, олово будет проявлять и акцепторные свойства, как полупроводник.

Таблица 1

Показатели активности и стабильности катализаторов
в сравнении с катализатором состава: 1.6 Cd, 0.35 Pt/Al₂O₃

Содержание промотора в масс. %	Число начальных металлических центров M 10 ²⁰	Относи- тельная активность YPt6	Относи- тельная стабиль- ность
-	5.09	0.95	2.076
0.2 Sn	4.86	0.91	1.46
0.5 Sn	4.48	0.84	0.923
1.0 Sn	3.82	0.72	0.538
2.0 Sn	2.66	0.5	0.308
1.0 Ge	2.76	0.53	0.231
2.0 Ge	3.03	0.58	0.462
1.6 Cd	5.15	1.00	1.00
2.0 Ir	4.84	0.91	0.462
0.35Re	5.15	0.97	1.538
0.35Re+0.05S	3.34	0.625	0.386

В результате выполненных исследований сформировались предпосылки для разработки и внедрения на нефтеперерабатывающих предприятиях метода компьютерного прогнозирования протекания реакций в промышленных условиях и оптимальных режимов эксплуатации Pt-катализаторов, который предполагает следующие основные этапы :

- Выявление и систематизация физико-химических закономерностей превращения углеводородов на бифункциональных катализаторах.
- Детальное рассмотрение основных и побочных реакций процессов.
- Формирование наиболее значимой совокупности реакций, исходя из детального механизма, экспериментальной информации и термодинамических расчетов.
- Оценка возможности объединения компонентов в группы по физико-химическим признакам.
- Рассмотрение технологических особенностей превращения углеводородов в промышленных условиях.
- Математическое описание процесса и обоснование способа представления всей совокупности знаний о рассматриваемом процессе, объединенных

в иерархическую структуру по характерным признакам.

Таблица 2

Суммарный выход ароматических углеводородов в % , масс.
на биметаллических алюмоплатиновых катализаторах (0.35 масс. % Pt)

Содержание промотора в катализаторе, масс.%	Валентные электроны атомов элементов	Атомные радиусы, нм	Энергия ионизации, эВ	Содержание ароматических углеводородов в катализате, масс.%	
				после 94х дней эксплуатации катализатора	после 394 дня эксплуатации катализатора
-	$5d^9 6s^1$	0.133	8.9	53.91	33.42
0.2 Sn	$5s^2 5p^2$	0.124	7.42	54.0	38.80
0.5 Sn	-	-	-	53.06	44.52
1.0 Sn	-	-	-	51.38	46.70
2.0 Sn	-	-	-	47.30	44.98
1.0 Ge	$4s^2 4p^2$	0.104	7.90	48.10	46.39
2.0 Ge	-	-	-	49.00	45.11
1.6 Cd	$4d^{10} 5s^2$	0.120	8.99	55.14	45.47
2.0 Ir	$5d^7 6s^2$	0.135	9.1	54.36	50.18
0.35Re	$5d^5 6s^2$	0.137	7.88	54.76	38.99
0.05 S				50.57	46.59
0.35Re+				50.00	46.83
0.05 S					

Нами представлены результаты компьютерного прогнозирования работы установки Д-35-8/300Б и сравнение их с промышленными данными. Основным практическим преимуществом предложенного метода компьютерного прогнозирования является тот факт, что модели, построенные на учете стационарных и динамических особенностей процессов рассчитывают суммарный временной потенциал межрегенерационного пробега катализатора, что обеспечивает возможность оценки реального потенциала действующей установки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Деактивация нанесенных платиновых катализаторов вследствие зауглеоживания. Новосибирск, 1990, с 14-31.
2. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в катализе М.: Наука, 1983, 247
3. Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Варшавский О.М. Моделирование промышленного процесса риформинга бензинов с учетом деактивации и старения катализаторов. - Препринт. - Изд-во СО РАН. - 1992. - 40с.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ЭМПИРИЧЕСКИХ
МОДЕЛЕЙ СЛОЖНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

П. А. Козуб, Н. В. Трусов, Г. И. Гринь

Харьковский государственный политехнический университет

Ранее нами установлено, что эмпирические модели позволяют объединять литературные данные, а также получать уравнения, описывающие сложный химико-технологический процесс. В качестве последнего был выбран метод Андруссова (окислительный аммонолиз метана, ОАМ), который на сегодняшний день является наиболее экономичным способом получения цианистого водорода.

В то же время, ряд обстоятельств свидетельствовал: традиционное построение эмпирических моделей не позволяет учитывать конкретные особенности реального производства, что существенно сказывается на надежности получаемых оптимизационных режимов. Для устранения этого недостатка нами были проведены исследования, изложение важнейших результатов которых составляет существо настоящего доклада.

В качестве тестовой задачи был выбран родственный методу ОАМ процесс каталитического окисления аммиака, объем теоретических и эмпирических представлений о котором позволяет осуществить корректное сопоставление расчетных и практических результатов.

Исходную базу данных составили показатели текущего контроля работы промышленного реактора (общее количество

Таблица
фрагмент базы данных, использованных
для построения эмпирической модели
процесса каталитического окисления аммиака

Расход, м ³ /ч		Объем- ное содер- жание NH ₃ , %	Дав- ление кон- вер- сии, ата	Тем- пе- ра- ту- ра, °С	Время пробега сеток, ч		Сте- пень кон- вер- сии NH ₃ в NO, %
воз- дух	амми- ак				1-6 сет- ки	7-12 сет- ки	
А	В	С	Р	Т	Е	Ф	У
50500	5400	10,20	6,10	890	34	34	94,80
52500	6200	10,46	6,60	890	73	73	92,24
51500	5400	10,17	6,20	890	84	84	94,72
51500	5700	10,37	6,70	890	120	120	92,52
53500	6200	10,38	6,90	900	406	406	93,67
52500	5900	10,27	6,60	890	527	527	93,93
56500	6500	10,25	6,90	890	733	733	91,73
57000	6800	10,24	7,20	890	945	945	91,65
49500	5650	10,28	6,20	890	988	988	94,15
53000	6000	10,36	6,60	890	1017	1017	93,47
59000	6700	10,32	7,00	890	1461	424	92,31
58000	6600	10,17	7,00	890	1723	686	94,30
52500	5950	10,27	6,80	890	1772	685	94,17
55000	6250	10,16	6,80	890	2078	991	93,74
54500	6200	10,31	6,70	890	2135	988	95,41
55000	6100	10,11	6,80	895	2334	1297	95,23
53000	5900	10,27	6,30	890	2378	2378	94,60
51500	5600	10,17	6,00	890	2570	1411	95,02

замеров - 335). В результате статистического анализа параметров и функции отклика (Y - степень конверсии аммиака в NO) были отобраны данные, фрагмент которых показан в таблице. Размерность величин соответствует используемым в реальном производстве. Разбиение времени пробега на два самостоятельных показателя (там же, переменные E и F) связано с особенностями формирования рабочего комплекта $Pt-Rh$ -го катализатора.

Важнейший принцип, предложенный нами для построения модели, заключается в учете внутрикорреляционных зависимостей между параметрами процесса. Такой подход позволяет понять и объяснить явления, происходящие в исследуемой химико-технологической системе, и выявить наиболее важные причинно-следственные связи. Благодаря ему было установлено всего два истинно независимых фактора: расход воздуха (см. табл., графа A) и время пробега катализатора (там же, E и F).

При статистическом анализе исходных данных было обнаружено, что многие внутренние зависимости могут быть описаны функцией общего вида

$$Fun(X_{min}, X_{max}, X_i) = \frac{X_{max} - X_{min}}{2} \cdot (th X_i + 1) \quad (1)$$

Параметры X_{min} и X_{max} задают граничное отклонение функции отклика, а величина X_i является входным параметром, определяющей выходную величину функции отклика. Использование уравнения (1) позволило существенно сократить объем последующих расчетных работ.

Внутренняя зависимость для расхода аммиака является статистической и не зависит от других параметров:

$$B = Fun(B_{min}, B_{max}, B_i) \quad (2)$$

где

$$B_i = -86,6358 - 1,42088 \cdot 10^{-3} \cdot A + 0,702639 \cdot A^{0,5} \quad (3)$$

A - нагрузка по воздуху (см. табл.)

Давление обладает более сложным характером корреляции с независимыми параметрами процесса, так как является функцией нескольких переменных. Анализ позволил выявить наличие обратной регулирующей связи между давлением и расходом воздуха, в результате чего влияние последнего на давление конверсии гораздо менее заметно:

$$P = \text{Fun}(P_{\min}, P_{\max}, P_i) \quad (4)$$

где

$$P_i = 15,575 - 2,264 \cdot 10^{-8} \cdot A \cdot B - 1,1292 \cdot 10^5 \cdot B^{-1} + 1,1296 \cdot A \cdot B^{-1} - 4,086 \cdot 10^{-8} \cdot A \cdot E + 3,557 \cdot 10^{-7} \cdot B \cdot E - 1,449 \cdot 10^{-3} \cdot F + 2,279 \cdot 10^{-6} \cdot B \cdot F \quad (5)$$

A, B, E и F - см. табл.

Уравнение (5) учитывает влияние времени пробега катализаторных сеток и показывает достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных величин. Из-за динамического характера регулирования давления и наличия обратной связи, наибольшие отклонения наблюдаются при резких колебаниях расхода воздуха и аммиака. Учитывая важность данного обстоятельства, этот вопрос был тщательно исследован.

Регулирование отношения "воздух/аммиак" имеет динамический характер. Поэтому в промышленном процессе возникают периоды неустойчивости, приводящие к колебаниям линейной скорости потока. На рис. 1 показана зависимость выхода продукта от скорости изменения расхода воздуха. Хорошо видны как интервалы уменьшения степени конверсии метана в оксид азота (II), так и его роста. Полученная картина хорошо согласуется с положениями теории нестационарных режимов.

Для учета выявленной корреляции была введена новая величина - коэффициент неустойчивости режима

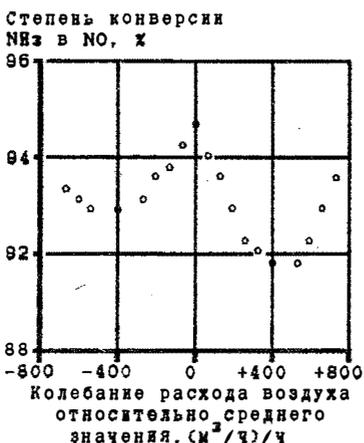


Рис. 1. Влияние колебаний нагрузки по воздуху на степень конверсии NH₃ ($\tau = 1,37 \cdot 10^{-4}$ с.)

коэффициент неустойчивости режима ($K_{нр}$), который представляет собой отношение производных давления по расходам каждого из реагентов без учета зависимости от времени пробега катализатора. Фактически этот показатель характеризует влияние предыдущего состояния системы на текущее. Использование $K_{нр}$ позволило существенно повысить надежность внутренних функций, что является обязательным условием адекватности обобщающей модели всего процесса. Так, в отличие от идеальной схемы смешения потоков, концентрация аммиака в реальных условиях зависит не только от расхода реагентов, но также от давления и коэффициента неустойчивости режима:

$$C = \frac{B \cdot 100}{K_1 \cdot B + K_2 \cdot A + K_3 \cdot B \cdot P + K_4 \cdot A \cdot P} \quad (6)$$

где $K_1 \dots K_4$ - коэффициенты, зависящие от нестабильности режима. Последующие расчеты подтвердили надежность уравнения (6) - среднее отклонение составило 0,24%; только 13 результатов исходной базы данных (см. табл.) дало отклонение более 1,2%.

Высокая надежность полученной модели позволила приступить к осуществлению на ее основе более сложных расчетов.

Изучена зависимость выхода NO от концентрации аммиака в исходной аммиачно-воздушной смеси (АВС). Установлено монотонное снижение показателя $\alpha(NO/NH_3)$ при увеличении содержания аммиака, особенно заметное для области повышенных концентраций аммиака, которые не используются в промышленном процессе (рис. 2).

Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что полученные зависимости не являются "чистыми", поскольку отражают влияние не только концентрации NH_3 , но и давления (хотя в рассмотренных примерах его воздействие на конверсию сказывается в значительно меньшей степени, чем содержание аммиака). Изменение давления при постоянном расходе исходной газовой смеси объясняется падением ее плотности по мере увеличения содержания в АВС более легкого компонента - аммиака. И хотя влияние этого параметра в данном случае невелико, это обстоятельство свидетельствует о принципиальной невозможности выявления корреляции $\alpha(NO/NH_3) = f(NH_3)$, не искаженной другими параметрами процесса.

Таким образом, в результате выполненной работы показана адекватность расчетных величин реальным промышленного процесса каталитического окисления аммиака под давлением 0,716 МПа.

Выполненный комплекс технологических расчетов подтвердил справедливость предложенных нами принципов построения эмпирических моделей сложных химико-технологических процессов, необходимых для оптимизации.

Степень конверсии
 NH_3 в NO , %

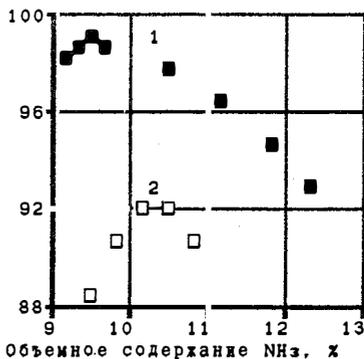


Рис. 2. Зависимость степени конверсии аммиака в NO от концентрации NH_3 и нагрузки: нагрузка, $m^3/ч$: 1 - 57000; 2 - 60000

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОРИСТЫХ ГРАНУЛАХ КАТАЛИЗАТОРА
С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА**

Андреев В.В.

Чувашский госуниверситет, Чебоксары

Современная химическая промышленность требует создания и внедрения новых высокоэффективных процессов. Целью данной работы является исследование и установление высокопроизводительных режимов осуществления различных химических реакций на пористых гранулах катализатора. С этой точки зрения проанализированы возможности увеличения выхода целевого продукта при проведении каталитических реакций на пористых гранулах различных геометрических форм в искусственно создаваемых нестационарных режимах. Исследования проведены с учетом неизотермичности гранулы, а также - сопротивления массо - и теплообмену между гранулой и обтекающей ее внешней реакционной смесью.

Рассмотрим реакцию вида

$$0 = \sum_{i=1}^n a_i A_i \quad (1)$$

(a_i - стехиометрические коэффициенты; $a_i > 0$ - для продуктов реакции и $a_i < 0$ - для исходных веществ; A_i - символы участвующих в реакции (1) веществ), протекающую на пористых гранулах катализатора сферической, цилиндрической или пластинчатой форм.

Предположим, что в ядре обтекающей пористую гранулу реакционной смеси концентрации C_{0i} веществ A_i ($i = 1, \dots, n$) и температура T_0 меняются со временем по закону:

$$\begin{aligned} C_{\alpha i}(t) &= \tilde{C}_{\alpha i} + \bar{C}_i(t), i = 1, \dots, n, T_0(t) = \tilde{T}_0 + \bar{T}(t), \\ \int_0^{\tau_i} \bar{C}_i(t) dt &= 0, \int_0^{\tau_{n+1}} \bar{T}(t) dt = 0, \tau_0 = \min(\tau_1, \dots, \tau_{n+1}), \tau_i = \frac{r_i d_i}{D_i}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\tilde{C}_{\alpha i}$ и \tilde{T}_0 не зависят от времени t ; r_i и d_i - любые положительные целые числа. Для облегчения анализа будем считать, что период τ_0 является достаточно большим (т.е. в ядре внешнего потока реакционной смеси концентрации реагентов и температура меняются со временем достаточно медленно) по сравнению с характерными временами протекания процессов в пористой грануле катализатора

(условие квазистационарности). В этом случае для описания совместного протекания реакции (1) на пористой грануле катализатора и диффузии реагентов в ее порах можно использовать стационарную квазигомогенную модель [1]. В случае реакции (1) данная модель запишется:

$$x^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^{\alpha} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + R_i^2 \frac{r}{D_i^*} = 0, i = 1, \dots, n+1 \quad (3)$$

с граничными условиями

$$x = 0: \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0; x = 1: D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial x} = R_n \beta_i (C_{\alpha} - C_{\pi}), i = 1, \dots, n+1, \quad (4)$$

где x - безразмерное расстояние от центра пористой гранулы катализатора радиуса R_n ; C_i - текущая концентрация i -го вещества ($i = 1, \dots, n$); $C_{n+1} = T$ - текущее значение температуры; C_{π} - концентрация i -го вещества у внешней поверхности гранулы ($i = 1, \dots, n$); $C_{\pi+1} = T_{\pi}$ - температура на внешней поверхности гранулы; $a_{n+1} = Q$ - тепловой эффект реакции; γ - скорость реакции, рассчитанная на единицу объема гранулы и являющаяся функцией концентраций реагентов C_i ($i = 1, \dots, n$) и температуры T ; D_i^* - эффективный коэффициент диффузии i -го вещества в порах ($i = 1, \dots, n$); $D_{n+1}^* = \lambda^*$ - эффективный коэффициент теплопроводности пористой гранулы катализатора; β_i - коэффициент массообмена по i -му веществу между внешним потоком реакционной смеси и внешней поверхностью гранулы катализатора; β_{n+1} - коэффициент теплообмена между внешним потоком реакционной смеси и внешней поверхностью гранулы; α - параметр, определяющийся геометрической формой гранулы ($\alpha = 0$ - пластинчатая; $\alpha = 1$ - цилиндрическая; $\alpha = 2$ - сферическая). Таким образом, в модели (3), (4) $(n+1)$ -е дифференциальное уравнение описывает распределение температуры в пористой грануле катализатора. В модели (3), (4) также предполагается, что величины D_i^* и λ^* являются постоянными.

Производительность пористой гранулы катализатора по i -му веществу определяется соотношением:

$$J_i = -\xi R_n^{\alpha-1} D_i^* \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \Big|_{x=1}, i = 1, \dots, n, \quad (5)$$

где $\xi = 4\pi$ при $\alpha = 2$; $\xi = 2\pi l$ при $\alpha = 1$ (l - высота цилиндра); $\xi = 2s$ при $\alpha = 0$ (s - площадь поверхности пластины, перпендикулярной оси x). Введем усредненное за период τ значение величины J_i :

$$\bar{J}_i = \tau^{-1} \int_0^\tau J_i(t) dt, \tau = \tau_0 \prod_{i=1}^{n+1} P_i. \quad (6)$$

В работе [2] было получено решение модели (3),(4) в виде ряда по степеням радиуса R_n пористой гранулы катализатора. Воспользовавшись этим решением для определения величины J_i напишем выражение в виде ряда до членов второго порядка по R_n :

$$J_i \approx \frac{\varepsilon R_n^{\alpha+1}}{\alpha+1} a_i \left\{ \bar{r}_0 - \frac{R_n^2}{(\alpha+1)(\alpha+3)} \sum_{i=1}^{n+1} \frac{a_i \bar{r}_0}{D_i} \left(1 + \frac{(\alpha+3)}{B_i} \right) \frac{\partial \bar{r}_0}{\partial a_i} \Big|_{\substack{\bar{c}_j(t)=0 \\ \bar{c}_{n+1}(t)=0}} \right\}, i = 1, \dots, n, \quad (7)$$

где $\bar{r}_0 = r(C_{01}, \dots, C_{0n}, T_0)$ и $\bar{r}_n = r(C_{n1}, \dots, C_{np}, T_n)$; $C_{ni} = C_{0i} - u_i, i = 1, \dots, n+1$; $B_i = \frac{R_n \beta_i}{D_i}, i = 1, \dots, n+1$. Для анализа влияния изменения со временем концентраций реагентов и температуры в ядре внешнего потока реакционной смеси на величину \bar{J}_i разложим функцию \bar{r}_0 в ряд по степеням $\bar{T}_0(t)$ и $\bar{C}_k(t)$, ограничившись членами второго порядка. Тогда, подставив соотношение (7) в формулу (6), получим:

$$\begin{aligned} \bar{J}_i \approx & \frac{\varepsilon R_n^{\alpha+1}}{\alpha+1} a_i \left\{ \bar{r}_0 + \sum_{m=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\varepsilon_{mj}}{2} \frac{\partial^2 \bar{r}_0}{\partial \bar{c}_m(t) \partial \bar{c}_j(t)} \Big|_{\substack{\bar{c}_i(t)=0 \\ \bar{c}_{n+1}(t)=0}} - \right. \\ & - \frac{R_n^2}{(\alpha+1)(\alpha+3)} \bar{r}_0 \left(\bar{\Delta} + \sum_{m=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \frac{\varepsilon_{mj}}{2} \frac{\partial^2 \bar{\Delta}}{\partial \bar{c}_m(t) \partial \bar{c}_j(t)} \Big|_{\substack{\bar{c}_i(t)=0 \\ \bar{c}_{n+1}(t)=0}} + \right. \\ & \left. \left. + \sum_{m=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \varepsilon_{mj} \frac{\partial \bar{r}_0}{\partial \bar{c}_m(t)} \Big|_{\substack{\bar{c}_i(t)=0 \\ \bar{c}_{n+1}(t)=0}} \frac{\partial}{\partial \bar{c}_j(t)} \Big|_{\substack{\bar{c}_i(t)=0 \\ \bar{c}_{n+1}(t)=0}} + \frac{\bar{\Delta}}{2} \sum_{m=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \varepsilon_{mj} \frac{\partial^2 \bar{r}_0}{\partial \bar{c}_m(t) \partial \bar{c}_j(t)} \Big|_{\substack{\bar{c}_i(t)=0 \\ \bar{c}_{n+1}(t)=0}} \right) \Bigg\}, \\ & \Delta = \sum_{i=1}^{n+1} \frac{a_i}{D_i} \left(1 + \frac{(\alpha+3)}{B_i} \right) \frac{\partial \bar{r}_0}{\partial a_i} \Big|_{\substack{u_i=0 \\ u_{n+1}=0}}, \quad (8) \end{aligned}$$

$$\bar{r}_0 = r(\bar{C}_{01}, \dots, \bar{C}_{0n+1}), \bar{\Delta} = \Delta(\bar{C}_{01}, \dots, \bar{C}_{0n+1}), \varepsilon_{mj} = \tau^{-1} \int_0^\tau \bar{C}_m(t) \bar{C}_j(t) dt, \varepsilon_{mj} = \varepsilon_{jm}.$$

Очевидно, что в стационарном режиме $\varepsilon_{mj} = 0$ ($m, j = 1, \dots, n+1$). Так как в выражении (8) мы ограничились первыми двумя членами ряда, то им можно пользоваться, когда второй член достаточно мал по сравнению с первым. В этом случае из анализа формулы (8) следует, что при справедливости условия:

$$a_i \sum_{m=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \varepsilon_{mj} \frac{\partial^2 \bar{r}_0}{\partial \bar{c}_m(t) \partial \bar{c}_j(t)} \Big|_{\substack{\bar{c}_i(t)=0 \\ \bar{c}_{n+1}(t)=0}} > 0, \quad (9)$$

i-й продукт при протекании на пористой грануле катализатора реакции (1) в нестационарном режиме образуется больше, чем в стационарном. Здесь учтено, что для продуктов реакции $\bar{J}_i > 0$. Так как для исходных веществ $\bar{J}_i < 0$, то при выполнении условия:

$$a_i \sum_{m=1}^{n+1} \sum_{j=1}^{n+1} \epsilon_{mj} \frac{\partial^2 r_0}{\partial \bar{C}_m(t) \partial \bar{C}_j(t)} \left| \begin{array}{l} \bar{C}_i(t) = 0 \\ \bar{C}_{n+1}(t) = 0 \end{array} \right. < 0 \quad (10)$$

i-е исходное вещество в нестационарном режиме образуется больше, чем в стационарном. Применим полученные результаты для анализа возможности увеличения выхода целевого продукта в нестационарном режиме в некоторых каталитических реакциях.

Рассмотрим простую реакцию:



где скорость реакции r_1 описывается выражением:

$$r_1 = k_{01} C_1^n \exp(-E_1 / (RT)) \quad (12)$$

Здесь k_{01} - предэкспоненциальный множитель; n - порядок реакции; E_1 - энергия активации; R - универсальная газовая постоянная. Подставив скорость реакции (12) в неравенство (9), в случае реакции (11) получим:

$$\frac{\epsilon_{11} n(n-1)}{\bar{C}_{01}^2} + \frac{2\epsilon_{12} n E_1}{R \bar{C}_{01}^2 \bar{T}_0} + \frac{\epsilon_{33} E_1 \left(\frac{E_1}{R \bar{T}_0} - 2 \right)}{R \bar{T}_0^2} > 0 \quad (13)$$

Таким образом, проведенный анализ показывает выгодность осуществления каталитических процессов при определенных условиях на пористых гранулах катализатора в нестационарном режиме.

Литература:

1. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слынько М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука. 1975. 268 с.
2. Андреев В.В., Возяков В.И., Кольцов Н.И. // Химическая физика. 1994. Т. 13. № 11. С.55.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТЕПЛООБМЕННЫХ УСТРОЙСТВ

А.М. Кутепов*, И.В. Мелихов**, Булатов М.А*, А.Я. Горбачевский**,
П.Н. Вабищевич***, А.Г. Чурбанов***

*ИОНХ РАН,

**МГУ им.М.В.Ломоносова,

*** Институт Математического моделирования РАН

Углубление познаний о кинетике образования и роста отложений твердой фазы на теплопередающих поверхностях (ТП) способствует разработке различных вариантов технологических приемов, схем и конструкций, отличающихся экономией металла, природных ресурсов и соответствующих принципам оптимального управления совмещенными тепломассообменными процессами. В большинстве случаев образование новой фазы связано с кристаллизацией малорастворимых солей кальция (сульфата и карбоната) [1].

Экспериментальные исследования процессов отложения на охлаждаемой раствором поверхности показали, что для солей с обратной температурной зависимостью растворимости ($\partial C_s / \partial T < 0$) толщина образующегося слоя с течением времени стабилизируется. Рост слоя осадка и термическое сопротивление теплопередаче, уменьшает температуру соприкасающейся с раствором поверхности. Это повышает равновесную концентрацию растворенного вещества вблизи поверхности, уменьшает пересыщение и скорость кристаллизации.

К моменту наступления стабилизации образуется слой отложений значительной толщины. Для компенсации тепловых потерь, связанных с ростом слоя осадка, необходимо увеличение поверхности теплопередачи в несколько раз. Экспериментально обнаружено, что при определенных степенях пересыщения на ТП образуется и может сохраняться в течение длительного времени островковая структура осадка (рис. 1). Эффект положительного влияния первичного слоя островковой структуры на длительность (почти безнакипной) эксплуатации оборудования обусловлен тем, что практически не создавая дополнительного термического сопротивления, такой слой создает условия для уменьшения температуры

поверхности, и уменьшения интенсивности отложений за счет интенсификации теплообмена с увеличением шероховатости ТП.

Предложена математическая модель ранней стадии процесса образования солевых отложений твердой фазы на теплопередающих поверхностях. Она включала:

- аналитическое описание процесса зарастания теплопередающей поверхности первичным слоем отложений при внешних воздействиях;
- разработку методов управляемого синтеза кристаллических отложений на ранней стадии в условиях теплопередачи, использующих эффект самоторможения роста слоя отложений.

Для большинства малорастворимых солей, обладающих отрицательным коэффициентом растворимости, фронт зарастания ТП распространяется от выхода к входу раствора в канал. Для математического описания перемещения фронта зарастания ТП необходимо учитывать кинетику закрытия ТП первичным слоем (ПС), который экранирует электрическую и геометрическую неоднородность.

Основными параметрами процесса образования первичного слоя являются время $\theta_{пр}$ закрытия ТП слоем осадка твердой фазы и его толщина $\delta_{с.пр.}$. Используя обобщенные параметры, характеризующие направленность протекания процесса образования отложений, записываем уравнение

$$\frac{dG}{dt} = (W_{ml}(d) + W_{pr})F \left[1 - \frac{W_{ds}}{W_{ml} + W_{pr}} \right] < \epsilon', \quad (1)$$

где ϵ' - величина допустимой скорости накопления осадка на теплопередающей поверхности, учитывающая варибельность процесса; $W_{ml}(d)$, W_{pr} , W_{ds} - массовые скорости роста отложений по молекулярному (диффузионному) механизму за счет закрепления готовых кристаллов и их разрушения соответственно; F - поверхность теплопередачи.

В задачу исследования входило определение кинетических параметров, служащих для расчета величин в уравнении (1). Результаты проведенных экспериментов по кинетике нарастания массы слоя осадка на ранней стадии позволили установить вид кинетической S-образной кривой с индукционным периодом. Вид кинетической кривой характерен для физико-химических превращений, с образованием и ростом ядер [2].

Кинетическое уравнение, учитывающее статистический характер перекрытия растущих центров кристаллизации для поверхностных процессов

$$\eta = \frac{F(\tau)}{F_{\text{ном}}} = 1 - \exp \left[- \int_0^{\tau} B_s(\xi) F_i(\tau - \xi) d\xi \right], \quad (2)$$

где ξ - момент образования ЦК, $(\tau - \xi)$ - время их роста; $F(\tau)$ -поверхность, занятая растущими центрами кристаллизации, $F_i(\tau - \xi)$ - поверхность, занятая растущим центром кристаллизации (ЦК), η - степень закрытия ТП первичным слоем отложений. Были приняты следующие допущения: центры кристаллизации возникают с определенной вероятностью, за исключением пространства, занятого другими ЦК, растут с линейной скоростью одинаковой для всех имеющихся в данный момент ЦК, при столкновении растущих ЦК рост каждого из них в направлении границы столкновения прекращается. В настоящее время отсутствуют количественные зависимости, позволяющие рассчитать скорость образования центров кристаллизации B_s на ТП, отсутствуют также данные об удельной поверхностной энергии образования ЦК σ_{ef} .

Рост осадка при отсутствии внешних воздействий может быть обусловлен различными механизмами поверхностной кристаллизации, переносом кристаллов в пристенном слое к межфазной границе и их встраиванием в кристаллическую решетку [1].

Значительные трудности в описании кинетики осаждения этого процесса связаны с отсутствием единой концепции о механизме возникновения турбулентности в каналах. Обычно, для расчета скорости осаждения используют полуэмпирические зависимости, с достаточной степенью точности описывающие кинетику роста осадка за счет диффузионного и турбулентно-диффузионного осаждения. В [1] проведена оценка кинетических коэффициентов процесса турбулентно-диффузионного осаждения и получена эмпирическая зависимость для расчета скорости роста осадка:

$$W_{\text{пр}} = 5,5210^{-3} \tau_+^2 C_L^{\text{сп}} U_* \quad (3)$$

где $\tau_s = \frac{\rho_{sp} d_{sp}^2 U_s}{18\mu L \nu L}$ - безразмерное время релаксации частицы.

Для рассмотренных кристаллизующихся систем разрушение образующегося на ТП слоя отложений под действием инерционных сил потока маловероятно. В диапазоне твердостей осадка по Герцу-Ауэрбаху-Ферсману от 1 до 10 и при $Re < 10^5$ разрушения не наблюдалось [3].

Для определения кинетических показателей процесса образования осадка на ранней стадии (B_s , L_s , σ_{ef}) был разработан универсальный комплекс экспериментальных установок [1], позволяющий использовать методы лазерной диагностики для изучения теплопередачи с учетом накипеобразования при течении в каналах гетерофазных сред в широком диапазоне изменения параметров. Оптическая система с разрешающей способностью порядка длины волны лазерного излучения позволила измерить интенсивности отраженного от поверхности светового потока, а по его изменению судили о кинетике закрытия ТП первичным слоем.

На основании изучения кинетики образования ЦК на ТП и результатов спектральных исследований ряда условно гладких металлических поверхностей, доказавших, что число активных центров (АЦ) на 3-4 порядка превышает число потенциальных кристаллических зародышей, был сделан вывод о постоянстве скорости образования ЦК на однотипных структурных элементах.

Линейную скорость роста ЦК в плоскости подложки определяли из временной зависимости функции распределения центров по размерам [4]. Нормальную скорость роста (L_s) определяли на основании экспериментальных данных о кинетике изменения высоты слоя отложений. Для определения кинетических параметров ранней стадии кристаллизации малорастворимых солей из объема раствора использовали методы фотонной корреляционной спектроскопии. При низком значении индекса влияния материала ТП [1] скорости роста ЦК L_z и L_y (в плоскости подложки) незначительно отличались от нормальной скорости. В этом случае введено значение скорости, усредненной по всем граням, и рассмотрен процесс роста центра кристаллизации как квазиизотропный.

OP-A17

Идентификация уравнения (2) в предположении $V_s = \text{const}$, $L_s = \text{const}$, $F(\tau) = L_s(\tau)$ позволяет записать

$$\eta = 1 - \exp\left[-\gamma B_s L_s^2 \tau^3\right], \quad (4)$$

Соотношение (4) дает возможность получить общее статистико-вероятностное решение задачи о нахождении времени экранирования электрической неравновесности

$$\theta_{pr}^{YE} = 0.87 \left(B_s L_s^2\right)^{-1/3}, \quad (5)$$

и геометрической неоднородности теплопередающей поверхности

$$\theta_{pr}^r = 1.29 \left(B_s L_s^2\right)^{-1/3} \quad (6)$$

Используя значения θ_{pr} можно рассчитать толщину первичного слоя $\delta_{s,pr}$ и количество образовавшегося осадка G_0 этому моменту времени:

$$\delta_{s,pr} = 0.5 L_s \theta_{pr}, \quad G_0 = 0.5 p_s L_s \theta_{pr} \quad (7)$$

Расчеты по (5-7) показали удовлетворительную сходимость с экспериментом. Исследование структурного совершенства первичного слоя в зависимости от соотношения величин B_s и L_s представляло большой практический интерес. Так, при $L_s = 0.5 \cdot 10^{-7}$ м/с и $B_s = 0.07 \cdot 10^6$ 1/(м²с) период образования укрупнённых ЦК увеличивался в 2...2,5 раза. Высота отдельных центров достигала 17 и более мкм и была соизмерима с толщиной δ_r теплового подслоя [1]. По мере роста индивидуальных центров, не перекрывающихся с соседними центрами, их эффективная скорость роста уменьшалась. Замедление нормальной скорости роста центров кристаллизации по сравнению со скоростями роста в плоскости подложки может быть объяснено возрастанием локального температурного перепада в растущем единичном центре и снижением температуры контакта вершины центра кристаллизации (ЦК) с раствором. При этом достигались условия "самоторможения роста" отложений. Различие между рассчитанными значениями локальных перепадов температуры в ЦК и экспериментом не превышало (10...15)%.

Проведена экспериментальная проверка допущений, позволяющих получить аналитическое решение уравнение (3) для систем $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -ТП. Расчетные значения толщины δ_r отличались от измеренных не более чем на (15...17)%. При пересыщениях $S < 1,3$ наблюдался эффект самоторможения роста слоя отложений, а при $S < 1,1$ время закрытия первичным слоем ТП, выполненной из графита, превышало 80 часов (рис. 1). Подбирая условия кристаллизации (соотношение между V_s и L_s), можно добиться увеличения периода образования островковой структуры. Исследования показали, что островковая структура играет роль определенного турбулизатора, эффект от которого идентичен эффекту, получаемому при использовании накатанных ТП. При $\eta = 0,25...0,35$ значение коэффициента теплоотдачи может возрасти на (10-12)%.

Для описания образования отложений около препятствий было проведено математическое моделирование тепло- массопереноса химически реагирующих веществ с применением уравнений Навье- Стокса в приближении Бусинеска. Полученные структуры течения и поля концентраций использованы для описания роста отложений по вычисленным скоростям потока, концентрациям и температуре реагентов.

Функция распределения кристаллов по размерам определена как $\varphi = \partial^2 N / \partial L \partial h$, где N - число частиц с размером вдоль стенки меньшим L и высотой кристалла инкрустации меньше h . Функция распределения $\varphi(L, h, t)$ подчиняется уравнению Фоккера- Планка:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial(\varphi G_L)}{\partial L} + \frac{\partial}{\partial L} \left(D_L \frac{\partial \varphi}{\partial L} \right) - \frac{\partial(\varphi G_h)}{\partial h} + \frac{\partial}{\partial h} \left(D_h \frac{\partial \varphi}{\partial h} \right)$$

Здесь G_L и G_h -линейные скорости роста кристалла вдоль стенки и по высоте кристалла соответственно, D_L и D_h - коэффициенты флуктуаций скорости роста.

Численно исследована задача сопряженного тепло- массообмена для проточного реактора с учетом роста отложений на стенке, в том числе для обтекания препятствий с различной геометрией.

ОР-А17

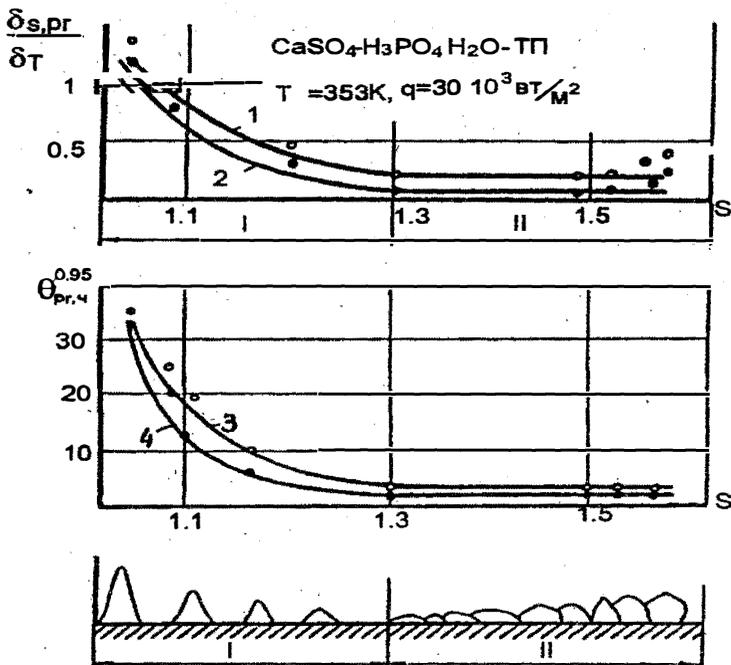


Рис.1 Режимы образования первичного слоя. Материал ТП- о-Х13Н10Т, • - графит ЭГ. I-Условно закрытая ТП, II-сплошная структура осадка

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов М.А. Процессы образования твердых отложений из растворов электролитов на поверхностях теплообменных устройств. Теория и методы расчетов.// Автореферат доктор. диссерт. М.: МГАХМ, 1994.
2. Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ.//Докл. АН СССР,6,(1946)с.515-518.
3. К.Джонсон. Механика контактного взаимодействия.// М.:Мир, 1989.
4. Мелихов И.В.,Присяжнюк В.А. К изучению активности затравочных кристаллов. Теор. Осн. Хим. Техн. 1977, т.11, N5.с. 665-671

Опыт моделирования в изучении механизма сложных реакций риформинга бензинов

Пашков В.В., Деманов Ю.К., Островский Н.М.

*ГНЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН",
Омский филиал, г. Омск.*

Каталитический риформинг - один из основных процессов нефтепереработки. Он предназначен для получения высокооктановых бензинов и для производства индивидуальной "ароматики"- бензола, толуола, ксилолов. Основные реакции риформинга: дегидрирование нафтенов ($N_6 \rightarrow Ar$), изомеризация парафинов ($n-P \leftrightarrow i-P$) и нафтенов ($N_5 \leftrightarrow N_6$), дегидроциклизация парафинов ($n-P, i-P \rightarrow Ar$) и их гидрокрекинг ($n-P, i-P \rightarrow \text{Газ}$).

Катализаторы риформинга ($Pt/\gamma-Al_2O_3$) традиционно считаются бифункциональными: на платине (Pt^0) протекают реакции гидрирования-дегидрирования, на кислотных центрах носителя (КЦ- H^+, Al^{3+}) - реакции изомеризации, циклизации и т.п. В последнее время доказано, что значительное влияние на эффективность катализаторов оказывает ионное состояние (Pt^{n+}). Авторами [1] оно названо (Pt^σ) по способности хемосорбировать σ -донорные лиганды (например воду) и предложен метод количественного определения Pt^σ . Тем не менее характер участия Pt^σ в основных реакциях риформинга и механизм ее действия не установлены.

Целью данной работы было выяснение роли активных центров платиновых катализаторов ($Pt^0, Pt^\sigma, КЦ$) в дегидроциклизации парафинов - наиболее трудной и многостадийной реакции риформинга.

Эксперименты по риформингу n -парафинов ($n-C_6, n-C_7$ и $n-C_8$) проводили в импульсном режиме при 350-400°C и атмосферном давлении. В качестве газа носителя использовали водород. **Катализаторы** отличались разным набором активных центров платины и носителя:

- содержащие только Pt^0 - $Pt/SiO_2; Pt/KBaL$
- содержащие Pt^0 и КЦ - $Pt/Al_2O_3; (Pt/SiO_2) + Al_2O_3(Cl)$
- содержащие Pt^0, Pt^σ и КЦ - $Pt/Al_2O_3(Cl); Pt-Re/Al_2O_3(Cl,S)$.

Для решения задачи потребовался комплекс методов, включающий как кинетические эксперименты, так и их математическое моделирование. Используются результаты предыдущих работ по кинетике риформинга гептана и бензина [2]. Информативность экспериментов повышена за счет использования метода селективного отравления активных центров.

Анализ превращений n-гексана и n-гептана на Pt⁰/SiO₂ в импульсном режиме показал, что при отравлении катализатора тиофеном (рис. 1а) происходит изменение зависимостей селективности от степени превращения $S_i = f(X)$ для N₅ и Ar. Т.о. даже "металлическая" платина (Pt⁰) неоднородна. Часть атомов - координационно ненасыщены - Pt^{δ+}. Они обратимо отравляются серой и ответственны за превращения N₅ в N₆. На физической смеси Pt⁰/SiO₂ и γ-Al₂O₃-Cl неоднородность Pt⁰ маскируется влиянием кислотных центров Al₂O₃ (рис. 1б). Катализаторы содержащие все три типа центров (Pt/Al₂O₃-Cl) демонстрируют еще более сложное поведение. Селективное отравление Pt приводит к тому, что селективности образования N₅ и i-P меняются местами (рис. 2), т.е. изменяется соотношение главных маршрутов превращения n-P (см. рис. 3). Все это не позволяет однозначно интерпретировать экспериментальные данные и сделать заключение о роли Pt⁰ и Pt^δ в схеме реакций. Поэтому для решения проблемы использовано математическое моделирование импульсных экспериментов и дополнительные опыты по превращению n-октана.

Математическая модель записана в виде уравнений изменения концентраций компонентов (Y_i) со степенью превращения n-P (X):

$$\frac{dY_i}{dX} = \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^R v_{ij} k_j^* Y_i \varphi_j / \sum_{j=1}^R v_{1j} k_j^* Y_1 \varphi_j$$

Она не содержит, поэтому, времени контакта (трудно измеряемого в импульсных экспериментах) и позволяет заменить константы скоростей k_j на относительные $k_j^* = k_j/k_1$. Абсолютные величины k_j в такой модели значения не имеют, кроме того $k_1^* = 1$. Выбор k_1 в качестве константы сравнения продиктован протеканием реакции n-P → N₅ на Pt⁰, присутствующей в катализаторах всех типов.

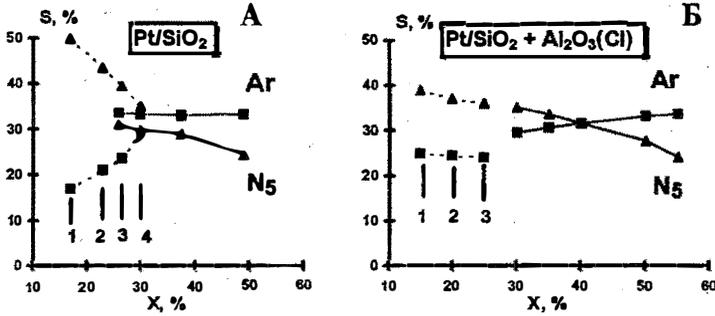


Рис.1. Риформинг гептана при селективном отравлении катализаторов. (—) - свежий катализатор, (-----) - отравление тиофеном. 1,2,3,4 - номера импульсов подачи сырья после подачи импульса тиофена.

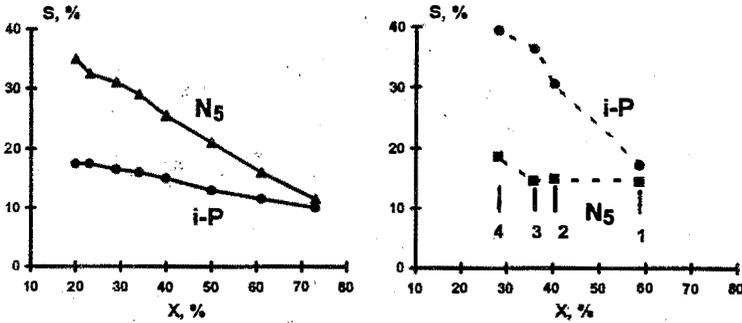


Рис.2. Селективное отравление катализатора Pt/Al₂O₃-Cl. (—) - свежий катализатор, (-----) - отравление тиофеном. 1,2,3,4 - номера импульсов подачи тиофена.

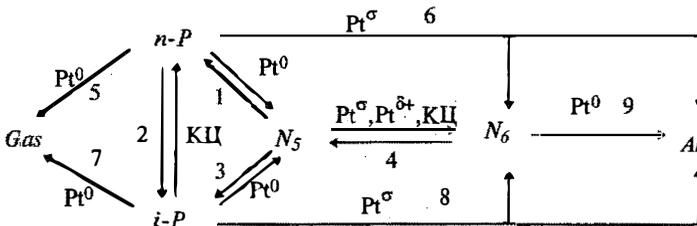


Рис. 3. Схема превращений компонентов на катализаторах риформинга.

Таблица 1. Относительные константы скоростей реакций.

Катализатор	k_1^*	k_2^*	k_3^*	k_4^*	k_5^*	k_6^*	k_7^*	k_8^*
Pt ^o /SiO ₂	1.0	--	0.5	3.66	0.15	--	--	--
Pt/KBaL	1.0	--	0.5	2.50	0.15	--	3.5	--
Pt ^o +Pt ^σ /Al ₂ O ₃	1.0	0.27	0.5	7.53	0.15	0.1	0.0	6.88
Pt-Re/Al ₂ O ₃	1.0	3.09	0.5	8.35	0.15	0.1	0.22	9.39

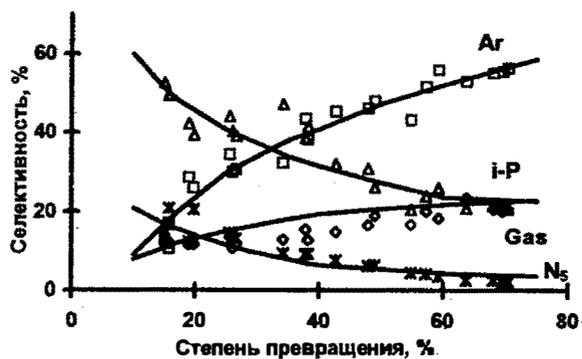


Рис. 4. Зависимости селективностей (S_i) от степени превращения n-октана (X) на катализаторе Pt-Re/Al₂O₃(S). Точки - эксперимент, линии - результат расчета.

Моделирование состава катализаторов заключалось в том, что значения k_j^* для всех реакций, идущих на Pt^0 , определяли из экспериментов на образцах, содержащих только Pt^0 (т.е. на Pt/SiO_2). Оказалось, что превращения на Pt/SiO_2 ограничиваются реакциями 1,3,5,9 на Pt^0 и 4 на $Pt^{\delta+}$, являющейся частью Pt^0 . При переходе к следующей по сложности системе $(Pt/SiO_2) + Al_2O_3(Cl)$, содержащей Pt^0 и КЦ, эти k_j^* фиксировали, и добились описания только за счет реакций идущих на КЦ. Таковыми оказались изомеризация $n-P \leftrightarrow i-P$ и $N_5 \leftrightarrow N_6$. Наконец, для катализаторов, содержащих ионную платину Pt^{σ} , потребовалось введение маршрутов прямой циклизации (6 и 8 на рис. 3), протекающих с промежуточным образованием олефинов. Результаты для части образцов представлены в таб. 1, а пример описания для катализатора $Pt-Re/Al_2O_3(S)$ приведен на рис. 4.

Отметим также ряд существенных деталей. Константы равновесия реакций 1,2,3,4 определяли независимо из термодинамических данных путем агрегирования констант равновесия для индивидуальных веществ методом теории графов [3]. Алкилциклогексаны (N_6) составляют 25-35% сырья риформинга, однако, при превращении индивидуальных парафинов практически не обнаруживаются, т.к. реакция 9 ($N_6 \rightarrow Ag$) в ~ 100 раз быстрее остальных. Поэтому соответствующая константа скорости определялась независимо [4].

Основной результат работы заключается в установлении роли отдельных типов активных центров (особенно ионной платины Pt^{σ}) в реакциях риформинга (рис. 3). Представления о характере действия Pt^{σ} явились основой при создании новых промышленных катализаторов.

1. A.S.Belyi, M.D.Smolikov, N.M.Ostrovskii, Yu.N.Kolomytsev, V.K.Duplyakin // React.Kinet.Catal.Lett., 37, 457 (1988).
2. Н.М.Островский, В.П.Соколов, Н.В.Аксенова, Б.Н.Луриянов // Труды конф. "Химреактор-10", Тольятти, 1989, ч. 1, с. 49.
3. С.Л.Лебедева, Н.М.Островский, С.И.Спивак // Кин. и катал., 34, 171 (1993).
4. Н.М.Островский, Л.А.Карпова, В.К.Дуплякин // Кин. и катал., 25, 1117 (1984).

РАСЧЕТ НАБЛЮДАЕМЫХ СКОРОСТЕЙ В РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА МНОГОКОМПОНЕНТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Алькаева Е.М., Андрушкевич Т.В., Малиновская О.А., Чумакова Н.А.,
Замулина Т.В.

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

Переход к промышленным условиям осуществления любого каталитического процесса сопряжен с рядом трудностей и, в первую очередь, требует описания скоростей химического превращения, наблюдаемых на крупном зерне катализатора.

Ранее [1] исследован процесс парциального окисления пропилена в акролеин на многокомпонентном катализаторе на основе упрощенных кинетических уравнений, описывающих протекание основной и побочной реакций в узкой области условий. Результаты для зерен разной крупности были получены аналитически.

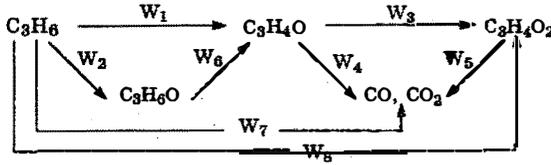
В настоящей работе в результате обработки на ЭВМ экспериментальных данных, полученных в кинетической и переходной к диффузионной областях, рассчитаны наблюдаемые скорости по полным кинетическим уравнениям, описывающим этот процесс в широкой области изменения концентраций и температуры.

Эксперимент

Окисление пропилена проводили на катализаторе, содержащем окисленные соединения Mo, Bi, Co, Ni, Fe, K, Si и имеющем удельную поверхность $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Кинетику исследовали в проточно-циркуляционной установке с хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси на частицах катализатора разного размера и формы: фракции 0.25-0.50 мм, кольцо диаметром и высотой 6 мм с толщиной стенки 2 мм, цилиндре диаметром и высотой 6 мм. Пористая структура кольцеобразного катализатора бидисперсна: объемы пор с радиусом 100-300 Å и 1000-2000 Å примерно равны. Цилиндрическое зерно имеет однородную пористую структуру, преобладающий радиус пор около 600 Å. Общий объем пор в обоих случаях $0.4 \text{ см}^3/\text{г}$.

Кинетика реакции

По результатам экспериментов, выполненных в кинетической области, установлена схема реакции и соответствующие ей кинетические уравнения:



$$W_1 = \frac{K_1 C_{\text{пр}} \cdot (1 + K_2 C_{\text{акр}})}{1 + K_3 C_{\text{акр}} + K_4 C_{\text{пр}} / C_{\text{O}_2} + K_5 C_{\text{ак}}}$$

$$W_4 = \frac{K_8 C_{\text{акр}} C_{\text{O}_2}}{1 + K_9 C_{\text{O}_2}}$$

$$W_2 = K_6 C_{\text{пр}} C_{\text{O}_2}$$

$$W_6 = K_{11} C_{\text{ал}}$$

$$W_3 = K_7 C_{\text{акр}}$$

$$W_7 = K_{12} C_{\text{пр}}$$

$$W_5 = K_{10} C_{\text{ак}}$$

$$W_8 = K_{13} C_{\text{пр}}$$

где $C_{\text{пр}}$, $C_{\text{акр}}$, $C_{\text{ак}}$, $C_{\text{ал}}$, C_{O_2} - концентрации пропилена, акролеина, акриловой кислоты, аллилового спирта и кислорода, соответственно. Методом нелинейного программирования [2] рассчитаны константы уравнений и их температурные зависимости, приведенные в Таблице 1.

Таблица 1.

Константы кинетических уравнений и их температурные зависимости

K_i	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7
Размерность	л/м ² ·с	л/моль	л/моль	-	л/моль	л ² /моль·м ² ·с	л/м ² ·с
Величина K_i , 330°С	2.0·10 ⁻⁴	235	63.6	4.8	5.9·10 ³	7.3·10 ⁻⁴	7.7·10 ⁻⁷
E_i , ккал/моль	0	12	10	-20	0	19	19

K_i	K_8	K_9	K_{10}	K_{11}	K_{12}	K_{13}
Размерность	л ² /моль·м ² ·с	л/моль	л/м ² ·с	л/м ² ·с	л/м ² ·с	л/м ² ·с
Величина K_i , 330°С	7.7·10 ⁻³	5.0·10 ³	1.2·10 ⁻⁷	1.0·10 ⁻⁶	2.3·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁸
E_i , ккал/моль	25	0	20	15	10	10

Кинетическая модель использована нами для моделирования процесса в зернах разной формы с целью расчета наблюдаемых скоростей, определения степени использования внутренней поверхности катализатора и селективностей процесса по отдельным веществам.

Расчет наблюдаемых скоростей

Стационарное распределение концентраций внутри зерна описывается краевой задачей для системы дифференциальных уравнений следующего вида:

$$D_i \left(\frac{d^2 C_i}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dC_i}{dr} \right) = \sum_m \alpha_{i,m} W_m, \quad r=0: \frac{dC_i}{dr} = 0; \quad r=R_{\text{экв}}: C_i = C_{i0},$$

где i - номер вещества, $i=1, \dots, 5$; D_i - эффективный коэффициент диффузии i -го вещества; C_{i0} - концентрация i -го вещества в потоке; $\alpha_{i,m}$ - элементы стехиометрической матрицы; $R_{\text{экв}}$ - эквивалентный радиус частицы.

На основе метода коллокации [3] разработан алгоритм для численного моделирования стационарных режимов в отдельном зерне катализатора. Узлы сетки по радиусу зерна располагаются в нулях полинома Якоби, порядок которого равен количеству внутренних точек сетки. Выбор порядка полинома гарантирует необходимую точность расчетов. Для решения возникающих в схемах систем нелинейных алгебраических уравнений используется метод Ньютона-Рафсона с коэффициентом демпфирования, отличным от 1 в случае необходимости [4].

В модели, кроме кинетических параметров, используются эффективные коэффициенты диффузии и эквивалентный радиус $R_{\text{экв}}$ сферического зерна. $R_{\text{экв}}$, как известно, равен $3V/S$, где V - объем, а S - внешняя поверхность частицы. В данном случае $R_{\text{экв}} = 0.225$ см для кольца и 0.36 см для цилиндра. Используя данные о пористой структуре зерен катализатора, коэффициент диффузии D_A вещества A в капилляре радиуса r определяется по формуле

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2},$$

где D_1 - молекулярный, а D_2 - кнудсенсовский коэффициенты диффузии [5]. Коэффициент проницаемости выбран равным 0.13 в результате численного моделирования условий, соответствующих эксперименту на крупных зернах. Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии компонентов реакционной смеси внутри зерна катализатора, имеющего форму цилиндра или кольца, приведены в таблице 2 для диапазона температур, исследованного в эксперименте.

Выполненные расчеты показали, что степень использования внутренней поверхности зерна η зависит от эквивалентного радиуса зерна, температуры и состава реакционной смеси (Таблица 3).

Таблица 2.

Коэффициенты диффузии компонентов реакционной смеси

$D_i, \text{см}^2/\text{с}$	Кольцо				Цилиндр			
	300°C	330°C	360°C	390°C	300°C	330°C	360°C	390°C
$D_{\text{пр}}$	0.192	0.203	0.213	0.224	0.156	0.164	0.172	0.179
$D_{\text{акр}}$	0.170	0.179	0.188	0.197	0.137	0.144	0.151	0.157
$D_{\text{ак}}$	0.153	0.162	0.170	0.178	0.123	0.130	0.136	0.141
$D_{\text{ал}}$	0.168	0.177	0.186	0.195	0.136	0.143	0.149	0.155
D_{O_2}	0.256	0.270	0.281	0.294	0.202	0.212	0.220	0.229

Таблица 3.

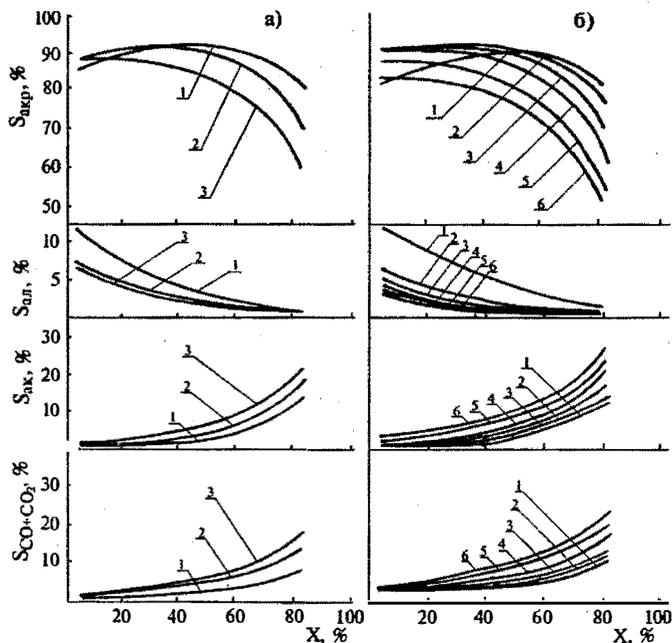
Степень использования внутренней поверхности зерна катализатора в зависимости от эквивалентного радиуса, температуры, состава реакционной смеси и степени превращения

$X, \%$	$C_{\text{пр}}/C_{\text{O}_2}=8:11;$ 360°C		Кольцо; $C_{\text{пр}}/C_{\text{O}_2}=8:11$				Цилиндр; 360°C $C_{\text{пр}}/C_{\text{O}_2}$			
	Кольцо	Цилиндр	300°C	330°C	360°C	390°C	8:11	6:11	8:25	6:20
5	0,81	0,65	1,00	1,00	0,81	0,64	0,65	0,60	0,44	0,44
10	0,77	0,53	1,00	1,00	0,77	0,64	0,53	0,50	0,45	0,45
20	0,73	0,50	1,00	0,92	0,73	0,63	0,50	0,47	0,45	0,45
30	0,72	0,50	1,00	0,87	0,72	0,63	0,50	0,47	0,45	0,45
40	0,71	0,50	0,98	0,84	0,71	0,63	0,50	0,47	0,45	0,46
50	0,71	0,49	0,96	0,82	0,71	0,64	0,49	0,46	0,45	0,46
60	0,71	0,49	0,94	0,81	0,71	0,64	0,49	0,46	0,46	0,46
70	0,71	0,49	0,93	0,80	0,71	0,64	0,49	0,48	0,47	0,47
80	0,72	0,50	0,92	0,80	0,72	0,66	0,50	0,49	0,48	0,48
85	0,72	0,51	0,92	0,81	0,72	0,66	0,51	0,50	0,48	0,49

Как видно, η уменьшается с увеличением размера зерна, температуры реакции и с уменьшением соотношения начальных концентраций пропилена и кислорода. Выявлено влияние степени превращения на степень использования: при пониженных температурах (300-330°C) η уменьшается с повышением конверсии, при увеличении температуры (360-390°C) это влияние сглаживается, но при большом содержании кислорода степень использования с увеличением степени превращения даже увеличивается.

Зависимость селективностей по продуктам реакции от степени превращения пропилена при разной степени использования, определяемой изменением размера зерна, температуры и соотношения реагирующих компонен-

тов, приведена на рисунке. Анализ этих зависимостей показывает, что селективность по основному продукту реакции - акролену - уменьшается с увеличением степени превращения, температуры и содержания кислорода в реакционной смеси независимо от формы зерна. Соответственно увеличиваются селективности по продуктам более глубокого окисления: амриловой кислоте, СО и CO_2 . Рост диффузионного торможения усиливает это влияние.



Зависимость селективностей по продуктам реакции от степени превращения пропилена.

- а) 1-3 - 360°C; $C_{\text{пр}}/C_{\text{O}_2} = 6:11$; 1 - фракция 0,25+0,50 мм, 2 - кольцо, 3 - цилиндр.
 б) 1-4 - кольцо; $C_{\text{пр}}/C_{\text{O}_2} = 6:11$; 1 - 300 °С, 2 - 330 °С, 3 - 360 °С, 4 - 390 °С.
 5-6 - цилиндр; 390 °С; 5 - $C_{\text{пр}}/C_{\text{O}_2} = 8:11$, 6 - $C_{\text{пр}}/C_{\text{O}_2} = 8:25$.

Таким образом, на основе констант, полученных при обработке эксперимента, выполненного в кинетической области, коэффициентов диффузии компонентов реакционной смеси и параметров пористой структуры катализатора в работе рассчитаны наблюдаемые скорости реакции парциального

окисления пропилена в акролеин для гранул многокомпонентного катализатора разной крупности и формы. Использование ~~этого~~ метода расчета позволяет предсказать изменения каталитических свойств на зернах разной крупности.

Литература

1. Малиновская О.А., Алькаева Е.М., Андрушкевич Т.В. Тез. докл. на 6 конфер. по окислит. гетер. катализу. - Баку, 1988, с174-175.
2. Розенброк Х., Сторн С. Вычислительные методы для инженеров-химиков. - Москва. Мир, 1968, с.107-112
3. Villadsen J., Michelsen M. Solution of differential equations models by polinomial approximation. - Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1978.
4. Чумакова Н.А. Математические методы в химии. VIII Всероссийская конференция. Тезисы докладов. - Тула, 1993, с.13.
5. Малиновская О.А., Бесков В.С., Слишко М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. - Новосибирск: Наука, 1975, - 205с.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for transparency and accountability, particularly in the context of public administration and government operations. This section also highlights the role of technology in streamlining record management processes and reducing the risk of errors or data loss.

2. The second part of the document focuses on the implementation of robust internal controls and risk management frameworks. It outlines the need for regular audits and assessments to identify potential vulnerabilities and ensure that organizational policies are effectively enforced. This section also discusses the importance of employee training and awareness in maintaining a strong internal control environment.

3. The final part of the document addresses the importance of stakeholder communication and engagement. It stresses that effective communication is key to building trust and ensuring that all parties involved in the process are well-informed and aligned with the organization's goals and objectives. This section also discusses the role of public participation in decision-making and the importance of providing clear and accessible information to the public.

ORAL PRESENTATIONS

Section C. New types of chemical processes and reactors

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция С. Новые типы химических процессов и реакторов

...

...

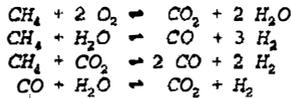
Synthesis Gas Production by Catalytic Partial Oxidation in Unidirectional and Reversed Flow Reactors.

Ann M. De Groote and Gilbert F. Froment

*Laboratorium voor Petrochemische Techniek, Universiteit Gent, Krijgslaan 281,
B9000 Ghent, Belgium.*

Synthesis gas is mainly produced by steam reforming of natural gas in multi-tubular reactors at temperatures of 850-900°C and pressures up to 30 bar. The H₂/CO-ratio of the obtained syngas is about 3, and is too high for further application in Fischer-Tropsch synthesis, methanol synthesis and oxo-synthesis. An alternative process leading to a synthesis gas with a lower H₂/CO-ratio is the partial oxidation, or autothermal reforming when steam is added, of natural gas.

This process consists of the total combustion of a fraction of the methane, the steam- and CO₂-reforming of the remaining methane and the water-gas shift reaction:



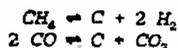
Detailed kinetics are required for the successful simulation of the before mentioned processes. Since the reactions are very fast, severe diffusional limitations occur. In the simulation of a unidirectional reactor a one-dimensional heterogeneous model accounting for internal diffusion limitations is applied, with effectiveness factors determined from a number of off line pellet simulations for various gas phase conditions.

The catalytic partial oxidation of CH₄/O₂-mixtures and CH₄/air mixtures in an adiabatic fixed bed reactor was simulated based upon the kinetics for total combustion, steam reforming and the water gas shift reaction and carbon deposition. The contribution of the homogeneous reactions during the catalytic partial oxidation was found to be negligible. The reactor model was tested for typical industrial conditions. The agreement between

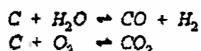
OP-C23

observed and simulated values was quite good.

In the partial oxidation process coke deposition can occur according to methane cracking and the Boudouard reaction:



Part of the coke can be gasified by either steam or oxygen:



The influence of the operating variables and the feed composition on coke deposition are also studied. The evolution of the coke content with time was included in the simulations so as to check whether or not a stable reactor operation was possible. It was proven that a stable reactor operation is possible for the partial oxidation of methane with air or oxygen, even when small amounts of carbon are deposited on the catalyst surface. When air is used, methane conversions of 85 % and higher are reached, depending upon the feed composition. The oxygen conversion varies between 96 % and 100 %. When oxygen is used instead of air, the methane conversion lies between 90 % and 100 %, which is slightly higher. The oxygen conversion is about the same. It also seems that the coke content of the catalyst is lower and that the zone in which carbon laydown occurs is shorter, when oxygen is used instead of air.

The addition of carbon dioxide and/or steam leads to a significant change in the H₂/CO-product ratio of the synthesis gas. The addition of CO₂ increases the C/O- and C/H-ratio of the feed, thus leading to a H₂-poor syngas. In the presence of steam the C/H-feed ratio is decreased and a synthesis gas with higher H₂/CO-ratio is obtained. Changes in the feed composition are reflected in the quasi steady state coke content of the catalyst as well. When steam is added, the coke content of the catalyst is higher and coke deposition occurs in a larger zone of the reactor. In the literature it is assumed that the addition of steam to the feed mixture inhibits coke formation, but the oxidising power of oxygen was underestimated when the rate equation for the combustion of the coke is independent of the partial pressure of oxygen. When carbon dioxide is added, the

coke content of the catalyst decreases faster in the first part of the reactor because of the very rapid reverse Boudouard reaction.

Finally, the feasibility of the catalytic partial oxidation of methane into synthesis gas in an adiabatic reversed flow reactor was investigated. The catalytic bed is fed at a relatively low temperature and serves as a combined heat regenerator and reactor. This is a transient operation and the traveling waves of temperature and concentrations are simulated for typical operating conditions.

The total combustion reaction is followed by the endothermic reforming reactions and the mildly exothermic water gas shift, leading to a temperature profile consisting of a plateau and a steep decrease. As the semi-cycle proceeds, the temperature wave wanders through the reactor at a constant velocity. Three different stages can be observed in a semi-cycle: a wave developing stage, a wave widening stage and a stable wave stage. This is a peculiarity of the reversed flow operation for processes with consecutive exothermic and endothermic reactions. In the wave developing stage, early in the semi-cycle, higher peak temperatures (curve 1, Figure 1) are encountered. The direction of the flow has to be reversed when the exit conversions to the secondary products, H_2 and CO , are still high, so that the temperature peak is located at the end of the reaction zone. The temperature profiles immediately after flow reversal exhibit a different shape than the later ones. As the semi-cycle proceeds, the peak at the end of the wave decreases, due to the endothermic reforming reactions, while simultaneously a peak develops at the onset of the reaction zone because of methane combustion, so that temperature profiles with two peaks are obtained.

When the second peak has disappeared the wave widening stage is reached and the temperature wave wanders through the bed with constant peak height, although the reaction zone broadens. This is caused by axial heat conduction at the end of the plateau with downward slope (curves 2 and 3, Figure 1). In the third stage, the stable wave travels through the catalyst bed without distortion (i.e. from curve 4 onwards).

The simulations showed that coke formation during the reversed

flow partial oxidation of methane into synthesis gas is not excessive. As the temperature wave wanders through the reactor, the coke deposition moves along too. During the wave widening stage of the semi-cycle, net gasification of coke was observed at the axial position corresponding to the end of the temperature plateau, so that part of the coke deposited in the previous semi-cycle is removed. At the downward slope of the plateau, net coking occurs, but most of the coke is removed as the semi-cycle proceeds. It seems justified to conclude that excessive coking can be avoided in a reversed flow reactor, provided that appropriate operating conditions are selected.

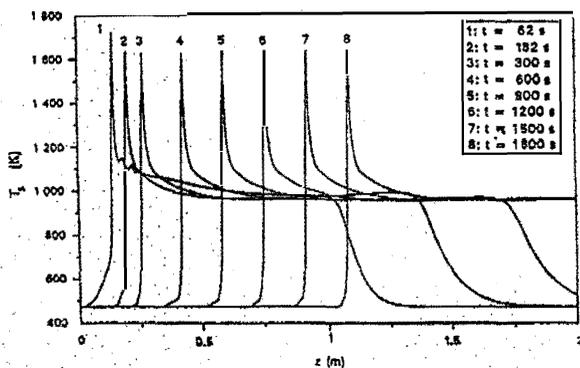


Figure 1:

Catalyst temperature through the reactor for various moments in a semi-cycle of the permanent regime. The flow is reversed every 1800 s. (t = clock time [s], T_c = catalyst temperature [K], z = axial position in the reactor [m])

Beeckman and Froment (1979) introduced a probabilistic kinetic approach for the coke formation and deactivation by site coverage which was then extended to include coke growth leading to pore blockage (1980). The topology of the pore network of the catalyst particle was described by means of a Bethe-tree. More recently Sahimi & Tsotsis (1985) and Beyne and Froment (1993) applied percolation theory for this. An example is given of coking in a network of pores corresponding to a zeolite catalyst. The coke is formed through a kind of polymerization process and diffusional limitations on the main reaction are accounted for. The effect of pore blockage on the mass transfer inside the catalyst was also introduced into the model equations.

The above example dealt with only one main reaction. Many catalytic hydrocarbon conversion processes consist of very complex reaction networks, so that selectivities are important features. Many components of the reaction mixture may lead to coke and the various reactions are likely to be deactivated in a different way. The paper proposes an approach for modeling this without introducing an excessive number of parameters.

References.

- J.W. Beeckman, G.F. Froment.
Catalyst deactivation by active site coverage and pore blockage.
I. & E.C. Fundamentals, 18, 245, 1979.
- J.W. Beeckman, G.F. Froment.
Catalyst deactivation by site coverage and pore blockage.
Finite rate of growth of the carbonaceous deposit.
Chem. Eng. Sci., 35, 805, 1980.
- A.O.E. Beyne, G.F. Froment
A percolation approach for the modeling of deactivation on zeolite catalysts by coke formation : diffusional limitations and finite rate of coke growth.
Chem. Eng. Sci, 48, 550, 1993.
- M. Sahimi, T.T. Tsotsis.
A percolation model of catalyst deactivation by site coverage and pore blockage.
J. Catal. 96, 552, 1985.

АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

А.Н.Загоруйко, О.В.Костенко, П.Г.Цырульников,
В.Н.Томилов, В.С.Сальников, А.С.Носков

Институт катализа СО РАН им.Г.К.Борескова

Очистка отходящих газов промышленных предприятий от летучих органических соединений (ЛОС) является весьма актуальной проблемой охраны атмосферного воздуха. В настоящее время для очистки отходящих газов используются различные технологии, основанные на извлечении примесей, либо на их уничтожении (что особенно выгодно при очистке газов, содержащих органические примеси в низких концентрациях или содержащих труднорастворимые смеси различных примесей), в основном, путем их глубокого окисления до экологически безвредных продуктов - диоксида углерода и воды. Среди последних технологий наиболее эффективными являются процессы основанные на каталитическом окислении.

Особенно среди процессов каталитического окисления органических соединений можно выделить реверс-процесс, основанный на периодическом изменении направления движения реакционной смеси через слои катализатора и инертного материала. При этом слои инертного материала выполняют роль регенератора тепла, что позволяет отказаться от громоздких рекуперативных теплообменников и автортермично перерабатывать газы с концентрацией примесей выше 0.8 г/м^3 . Способ отличается низкими энергозатратами, простотой управления, высокой стабильностью при переработке газов с переменными параметрами (расходом, температурой, составом). Для смесей с концентрацией 0.8 г/м^3 также требуется подвод топлива (природного газа) либо электроэнергии, хотя и в существенно меньшем количестве, чем в вышеописанных процессах.

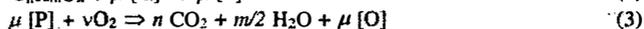
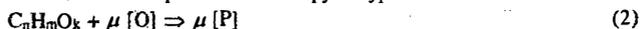
Для газов с еще более низким содержанием ЛОС (порядка десятков и сотен мг/м^3) наиболее перспективным представляется использование адсорбционно-каталитических процессов, которые позволяют накапливать органические соединения на поверхности оксидных катализаторов и проводить их периодическое окисление за счет разогрева катализатора. Настоящая работа посвящена разработке реверс-процесса, использующего указанный принцип.

Ранее делались попытки создать математическую модель каталитического слоя, периодически работающего в условиях адсорбции и выжигания органических соединений [1,2]. Общие закономерности сгорания горючих соединений, находящихся на твердой поверхности, в гетерогенных системах с фильтрующимся газом были рассмотрены ранее в рамках теории фильтрационного горения [3]. Главной проблемой в этих исследованиях была невозможность точного количественного описания моделируемых систем ввиду отсутствия представительной кинетической модели.

В рамках настоящей работы было показано [4,5], что в первом приближении кинетическая схема реакции



протекающей через образование поверхностных продуктов хемсорбции органических соединений, может выражена в виде брутто-уравнений:



где [P] - поверхностное соединение, а [O] - окисленный активный центр катализатора. Данной кинетической схеме соответствует следующая наблюдаемая кинетическая модель:

$$W_1 = K_1 \hat{C}^{n_1} Z_o^{n_2} \quad (4)$$

$$W_2 = K_2 Z^{n_3} \hat{C}_o^{n_4} \quad (5)$$

Кинетические параметры определялись на основании экспериментов по окислению кумола на меднохромалюмооксидном катализаторе ИКТ-12-8 [6]. Наблюдаемый порядок скорости хемсорбции W_1 по кумолу (n_1) близок к 0.5, остальные порядки (n_2 - n_4) близки к единице. Наблюдаемые энергии активации реакций составили 37.3 и 75.8 кДж/моль, соответственно.

Предложенная нестационарная кинетическая модель обеспечивает удовлетворительное описание релаксационных экспериментов, а также может быть использована для описания процессов окисления не только кумола, но и других ароматических углеводородов.

Для математического моделирования процесса была предложена математическая модель адиабатического слоя катализатора, включающая в себя описания процессов физической адсорбции и хемсорбции, окисления поверхностных соединений кислородом, тепло- и массообмена между катализатором и газовым потоком, теплопроводности скелета слоя катализатора.

Для численного решения модели была создана программа для персонального компьютера на языке PASCAL. Алгоритм решения модели основан на балансных конечно-разностных схемах с трехуровневой итерационной структурой: на первом уровне проводился расчет концентраций компонентов в газовой фазе, далее на втором уровне рассчитывались инерционные поверхностные концентрации, а на третьем уровне проводилось итерационное решение уравнения теплопроводности. Тестовые примеры подтвердили хорошую точность алгоритма и выполнение теплового и материального баланса в системе.

Моделирование режима адсорбции органических соединений при комнатной температуре показало, что в этом случае в слое катализатора образуется фронт адсорбции, медленно движущийся в направлении фильтрации газа. При этом слой остается практически изотермическим в связи с незначительным тепловым эффектом адсорбции (адиабатический разогрев не более 1°C) ввиду низкой концентрации органических примесей в моделируемой смеси (50-200 мг/м³). Скорость движения фронта определяется уравнениями материального баланса, а структура фронта (ширина, градиент концентраций по длине слоя) - параметрами массообмена.

В начале цикла адсорбции содержание ЛОС в отходящих газах практически равно нулю до момента, когда фронт адсорбции достигнет выхода из слоя катализатора. Например, максимальная длительность защитного действия слоя катализатора (при времени контакта 3 сек) при очистке газов, содержащих 50 мг/м^3 стирола, составляет величину около 230 часов.

Выжигание хемосорбированного ЛОС моделировалось как в режиме постоянного направления, так и в режиме периодического реверса потока газа.

Показано, что при подаче в реактор воздуха с высокой температурой в слое катализатора распространяется тепловая волна, причем нагрев газа необходим только в начальной фазе цикла выжигания, так как далее тепловая волна может распространяться даже при низкой входной температуре. Моделирование также показало, что в определенных условиях фронт может распространяться в направлении, противоположном направлению фильтрации газа за счет аксиальной теплопроводности слоя катализатора. Этот факт ранее наблюдался экспериментально [7]. Такой фронт, однако, может существовать только в условиях низкой скорости фильтрации газа и высокого содержания хемосорбированных ЛОС на поверхности.

В режиме реверса потока газа нагрев газа производится за счет подвода тепла в центр слоя катализатора. В течение нескольких первых циклов наблюдается медленный нагрев слоя до тех пор, пока температура катализатора в центральной части слоя не достигает точки зажигания реакции окисления хемосорбированных примесей. После этого в слое также начинает распространяться тепловой фронт. На рис. 1 показаны профили температуры катализатора по длине слоя во время предпоследнего и последнего циклов выжигания.

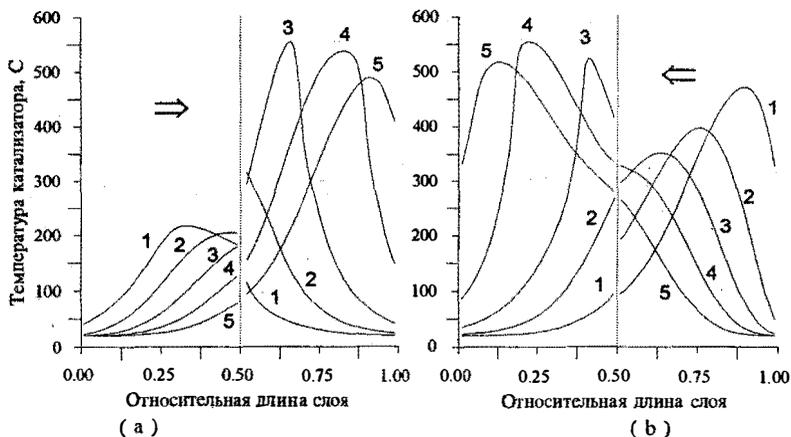


Рис.1.

Профиль температуры катализатора по длине слоя в течение двух последних циклов между переключениями потока в режиме периодического реверса потока газа: (а) - предпоследний, (б) - последний цикл. Числа на кривых показывают время от начала соответствующего цикла через каждые 180 сек, пунктиром показано расположение нагревателя ($\Delta T=130^\circ\text{C}$), стрелками - направление движения газа.

Во время адсорбции эффективность очистки газов от ЛОС практически равна 100%. Учитывая, что длительность выжигания составляет 1-1,5 часа, а адсорбции - 200-230 часов, средняя степень очистки газов за полный цикл адсорбция/регенерация равна 99,9% и выше.

Адсорбционно-каталитический процесс требует подвода энергии только в начальном периоде разогрева слоя катализатора. Далее тепловой фронт распространяется уже за счет тепла реакции окисления примесей. Моделирование показывает, что за счет "накачки тепла" в режиме реверса потока энергопотребление на разогрев газа ниже, чем в режиме выжигания при постоянном токе газа (на 20-30%), причем для разогрева требуется существенно менее мощный нагреватель (в 2-3 раза). В таблице 1 приведены величины затрат энергии на очистку газа (без учета энергозатрат на прокачивание газа) для предлагаемой технологии и традиционных процессов.

Таблица 1

Энергозатраты на очистку газа, содержащего стирол в концентрации 200 мг/м³

#	Наименование процесса	Энергопотребление, кДж/м ³ очищаемого газа
1.	Терморегенеративный	50-60
2.	Каталитический реверс-процесс	25-30
3.	Адсорбционно-каталитический реверс-процесс	2-3

Необходимо отметить, что в отличие от традиционных процессов энергопотребление процесса снижается при уменьшении концентрации ЛОС в очищаемых газах (см.рис.2). Рост энергозатрат при увеличении содержания примесей в газах связан с необходимостью более частого проведения регенераций катализатора, во то время как энергозатраты на одну регенерацию практически постоянны.

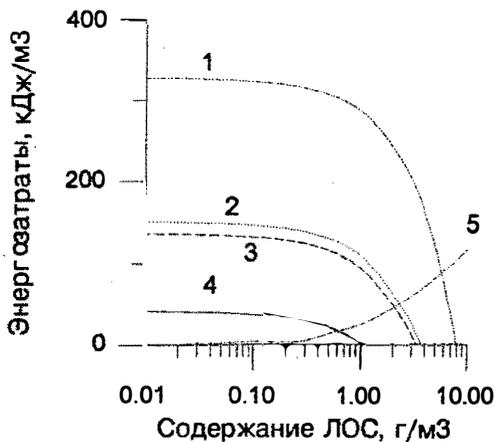


Рис.2
Зависимость энергозатрат на очистку газов от концентрации ЛОС:
1 - термический способ,
2 - термокаталитический,
3 - терморегенеративный,
4 - реверс-процесс,
5 - предлагаемый процесс.

Пилотные испытания процесса были проведены на установке мощностью по газу до 30-50 м³/час. В качестве тестовых ЛОС были выбраны толуол и стирол в концентрациях от 50 до 800 мг/м³. Были проведены сравнительные испытания различных марок коммерческих катализаторов глубокого окисления. Результаты пилотных испытаний (максимальная температура, эффективность очистки, продолжительность периодов адсорбции и выжигания) показали хорошее соответствие экспериментальных данных расчетным.

Можно заключить, что предлагаемая технология выглядит перспективно на рынке процессов очистки газов от органических примесей, причем наиболее привлекательным выглядит ее применение для очистки низкокцентрированных газов.

Литература.

1. О.С.Рабинович, И.Г.Гуревич, В.М.Кисаров, Г.Н.Торопкина, Л.И.Калинкина. "Регенерация сорбента в волне фильтрационного горения", в тезисах Международной конференции по теплообмену, Минск, ИТМО, 1988, с.80-82.
2. Orlyk V.M., Tereshenko A.D., Martcenyuk-Kucharuk M.G., Vorobey A.S., Farafonova I.A., "Adsorptional-Catalytic Gas Cleaning From Organic Impurities", in "Proc. of the 1st World Congress on Environmental Catalysis", G.Genti, S.Perathoner, C.Cristiani and P.Forzatti, Eds., Pisa, Italy, 1-5 May 1995, Societa` Chimica Italiana, Roma (1995), pp.671-674.
3. А.П.Алдушин, А.Г.Мержанов. "Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований", в сборнике "Распространение тепловых волн в гетерогенных средах", Новосибирск, Наука, 1988, с.9-52.
4. П.Г.Цырульников "О разработке научных основ процессов и катализаторов дожигания", в сборнике "Экология и катализ", Новосибирск, Наука, 1990, с.117-150.
5. Noskov A.S., Bobrova L.N., Bunimovich G.A., Goldman O.V., Zagoruiko A.N., Matros Yu.Sh., "Application Of The Nonstationary State Of A Catalyst Surface For Gas Purification From Toxic Impurities", in "Proc. of the 1st World Congress on Environmental Catalysis", G.Genti, S.Perathoner, C.Cristiani and P.Forzatti, Eds., Pisa, Italy, 1-5 May 1995, Societa` Chimica Italiana, Roma (1995), pp.203-206.
6. Ю.А.Качуровский "Глубокое окисление примесей ароматических углеводородов в воздухе на алюмомеднохромовом катализаторе ИКТ-12-8 и разработка узла дожигания в нестационарном режиме", канд. диссертация, ИК СО РАН, Новосибирск, 1988.
7. Kalinkina L.I., Kisarov V.M., Igolkina S.M., Toropkina G.N., Kvashnina E.M., Gurevich I.G., Fateev G.A., "Catalytic-Adsorption Method Eliminating Styrene From Exhaust Gases", in "Proc. of Int. Conf. on Unsteady-State Processes in Catalysis", Yu.Sh.Matros, Ed., Novosibirsk, USSR, 5-8 June 1990, VSP, Utrecht (1990), pp.525-528.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В РЕАКТОРЕ ТИПА "СЭНДВИЧ"

В.А. Чумаченко, Л.Ю. Зудилина, Н.А. Чумакова

АО "Катализатор", Новосибирск, Россия

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

За последние 10-15 лет прогресс в развитии методов очистки промышленных газов от токсичных примесей был в основном обусловлен процессами, осуществляемыми в искусственно создаваемых нестационарных условиях. Уникальные технологические свойства нестационарных режимов и новые катализаторы сделали эту технологию конкурентоспособной по сравнению с другими методами и весьма привлекательной для практического использования [1].

Многокомпонентные смеси углеводородов, которые подлежат каталитической очистке, часто состоят из легкоокисляемых и трудноокисляемых компонентов. Оптимальные условия процессов полного окисления таких веществ могут быть реализованы на катализаторах различного типа. В то же время, при реализации нестационарного процесса с реверсом потока реакционной смеси через слой катализатора, внутри реактора существуют зоны с высокой и низкой температурой, и этот факт может способствовать применению различных катализаторов:

- "высокотемпературного" - более активного в окислении трудно-окисляемых компонентов при высоких температурах;
- "низкотемпературного" - более активного в окислении легко-окисляемых компонентов при низких температурах.

В настоящем докладе проведено математическое моделирование нестационарного процесса глубокого окисления бинарных смесей на двух катализаторах, загруженных в аппарат в виде "сэндвича".

Упрощенная схема организации процесса приведена на рис.1. Высокотемпературный катализатор помещался в середине реактора, между слоями низкотемпературного катализатора, а инертная насадка размещалась по торцам.

Кинетические параметры реакций полного окисления компонентов на обоих катализаторах представлены в таблице 1.

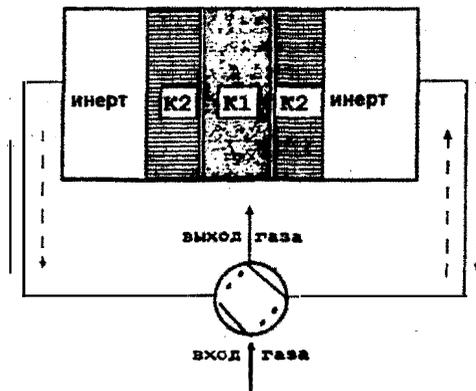


Рисунок 1.

Таблица 1.

Индекс компонента	Индекс катализатора	Кинетические параметры	
		$K_0, 1/c$	$E, \text{ ккал/моль}$
A	1	$7.0 \cdot 10^7$	11.6
(трудноокисляемый)	2	$5.65 \cdot 10^5$	14.1
B	1	$1.4 \cdot 10^8$	6.4
(легкоокисляемый)	2	$6.3 \cdot 10^7$	9.6

Другие параметры, использованные в расчетах:

размер зерна катализатора: 5 x 10 мм; инертный материал - керамические кольца 15 x 15 x 3 мм; время между переключениями: $t^* = 7.5$ мин; линейная скорость (н.у.): $U = 0.65$ м/с; адиабатический разогрев: $\Delta T_A = \Delta T_B = \Delta T_{A+B} = 30; 50; 100$ К; степени превращения: $X_A = 99.5\%$; $X_B = 99.5\%$.

Математическое моделирование нестационарных процессов проводилось по двухфазной модели следующего вида:

$$\gamma \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - \alpha (\Theta - T) + \Delta T_A W_A(\Theta, Y) + \Delta T_B W_B(\Theta, Y), \quad (1)$$

$$\tau \alpha (\Theta - T) - \frac{\partial T}{\partial \xi} = 0 \quad (2)$$

$$\tau \beta (X - Y) - \frac{\partial X}{\partial \xi} = 0 \quad (3)$$

$$\tau \beta (X - Y) - \Delta T_A W_A(\Theta, Y) - \Delta T_B W_B(\Theta, Y) = 0. \quad (4)$$

Граничные условия:

$$\xi = 0: T = T_{in}, X = X_{in}, \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0; \quad \xi = \xi_L: \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0; \quad (5)$$

Начальные условия:

$$t = 0: \Theta = T^0(\xi). \quad (6)$$

Условия реверса потока:

$$t = n t_{\text{оп}}: \Theta(\xi, t) = \Theta(1 - \xi, t). \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (7)$$

Модель замыкают условия непрерывности всех функций Θ , T , X , Y и теплового потока Q по твердой фазе на внутренних границах слоев разного материала (инерт-катализатор 1; катализатор 1 - катализатор 2 и т.д.).

Расчетная область $\{(\xi, t): 0 < \xi < \xi_L, t > 0\}$ естественным образом разбивается на пять подобластей в соответствии с числом слоев в "сэндвиче". Сетка по ξ внутри каждой подобласти выбирается равномерной, но шаг ее может зависеть от номера подобласти и регулируется из соображений достаточной точности расчетов.

В алгоритме используется сплайн-разностная схема второго порядка точности для аппроксимации уравнения (1) и полуаналитический метод для получения дискретного аналога уравнений (2) и (3). Концентрация Y выражается из уравнения (4) явно, поскольку все реакции имеют кинетические зависимости первого порядка. Возникающая на каждом временном слое блочная система алгебраических уравнений решается методом матричной прогонки. Программа написана на языке FORTRAN и реализована на персональном компьютере.

Характеристики периодического режима определяются методом установления, то есть моделируется динамика процесса в зависимости от заданных начальных условий.

Сравнение основных показателей (максимальная температура, степени превращения обоих компонентов, перепад давления, общее время контакта) двух-катализаторной и одно-катализаторной систем проводилось при условии равенства прочих параметров.

На рис.2 приведены результаты расчетов при загрузке реактора "высокотемпературным" катализатором 1 (рис. 2,а), "низкотемпературным" катализатором 2 (рис. 2,б) и при загрузке равными количествами этих двух катализаторов типа "сэндвич" (рис. 2,в).

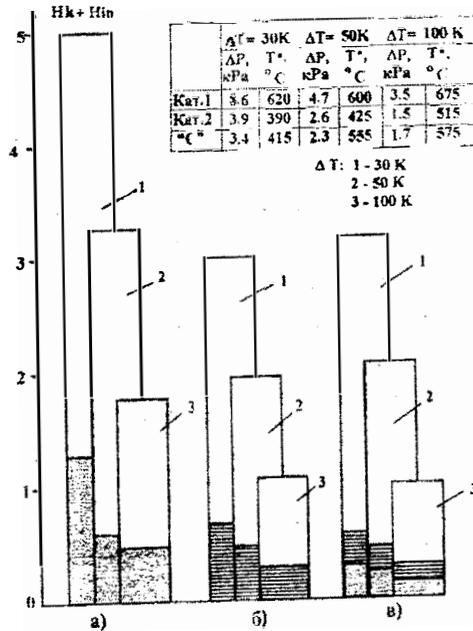


Рисунок 2

Во всех случаях смесь состояла из равных долей компонентов А и В ($\Delta T_A:\Delta T_B = 1:1$). Рассчитывались минимальные величины высот слоев катализатора и инерта, при которых достигалось заданное значение X_A и X_B .

Сравнение показывает, что загрузка катализатором 2 предпочтительнее загрузки катализатором 1 вследствие более высокой средней активности. При этом загрузка "сэндвичем" предпочтительнее, чем катализатором 2. Несмотря на некоторое увеличение высоты слоя инерта, общая высота реактора и перепад давления в этом случае ниже, чем при оптимальных загрузках любого из катализаторов.

На рис.3 приведены результаты моделирования процесса при различном исходном соотношении концентраций компонентов А и В и фиксированной общей высоте "сэндвича", H_k . Варьировалось также соотношение H_{k2}/H_k . Показано, что существует оптимальное соотношение $H_{k1}/H_{k2}=1:5.1$, при котором высота слоя инерта H_{in} минимальна. Эта тенденция сохраняется во всем диапазоне соотношений концентраций А и В - от 5:1 до 1:5. Чем больше концентрация трудноокисляемого компонента А, тем больше должна быть высота слоя инерта.

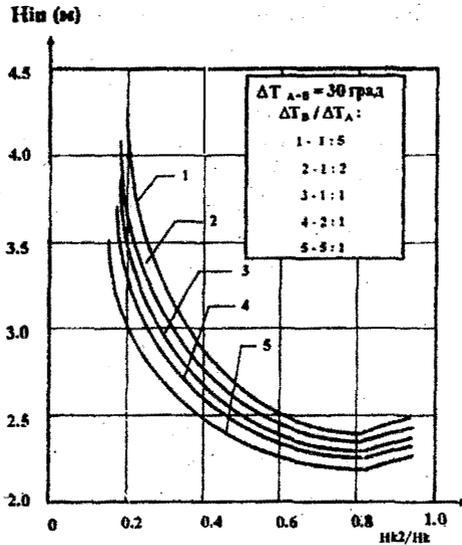


Рисунок 3

При фиксированной высоте слоя инерта H_{in} существует оптимальная общая высота слоев катализатора. Каждому соотношению концентраций А и В отвечает оптимальное соотношение высот катализаторов 1 и 2. Например, если в смеси преобладает трудноокисляемый компонент А, и $\Delta T_A / \Delta T_B = (1.5-5) : 1$, то H_{K1} / H_{K2} должно быть примерно 5:1. В обратном случае, при $\Delta T_B / \Delta T_A = (2-5) : 1$, соотношение H_{K2} / H_{K1} должно быть примерно 10:1.

Из результатов проведенного моделирования нестационарного процесса следует, что глубокое окисление многокомпонентных смесей с сильно различающимися кинетическими характеристиками целесообразно проводить в реакторе типа "сэндвич". Общая высота реактора, необходимая для достижения одинаковых конверсий компонентов, ниже, чем реактора, загруженного любым из этих катализаторов.

Литература

1. Yu.Sh. Matros, A.S. Noskov and V.A. Chumachenko. Progress in reverse-process application to catalytic incineration problems // Chemical Engineering and Processing, 32 (1993) 89-98.

АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАЭРИТРИТА ФОРМИАТНЫМ СПОСОБОМ

В.Г. Шарыкин, Ю.Л. Вяткин,*

Фирма "ЭСКАХИМ", * НПО "Спектр ЛК", г. Москва

Пентаэритрит находит широкое применение в лакокрасочной промышленности, прежде всего для синтеза алкидных лаков, в производстве пластификаторов и смазочных масел. Тетранитропентаэритрит, известный под названием ТЭН, используется в производстве взрывчатых материалов.

Существует несколько промышленных способов получения пентаэритрита, среди которых одним из распространенных и наиболее перспективных является формиатный метод. Особенностью данного метода производства является то, что использование в качестве щелочного агента гидроксида натрия позволяет иметь близкий к стехиометрическому расход формальдегида на реакцию, а избыточный по реакции формальдегид после удаления примеси метанола возвращается на повторное использование. Кроме того, в процессе образуется формиат натрия, который является товарным продуктом.

Технологическая схема формиатного способа производства пентаэритрита состоит из следующих основных стадий.

1. Подготовка сырья

2. Конденсация альдегидов, на которой пентаэритрит образуется из ацетальдегида и формальдегида в присутствии гидроксида натрия в качестве щелочного катализатора. При этом гидроксид натрия на последней стадии синтеза расходуется на образование формиата натрия.

Мольные соотношения реагентов, используемых на стадии синтеза: ацетальдегид / формальдегид / гидроксид натрия / вода = 1:(4,2÷10,5):(1,05÷1,3):(35÷100). Оптимальные соотношения выбираются исходя из качества исходного сырья, требований к качеству готового продукта и заданных технико-экономических показателей. Температура процесса 10 ÷ 40 °С.

По завершении реакции реакционная смесь нейтрализуется небольшим количеством муравьиной кислоты для предотвращения дальнейшего превращения формальдегида в побочные продукты.

3. Стадия удаления избыточного формальдегида из реакционного раствора. Избыточный после реакции формальдегид удаляется из реакционной массы в колонне под давлением до 5 атм.

Из верхней части колонны отгоняется непрореагировавший формальдегид, метанол, который присутствует в исходном формальдегиде, а также образуется на реакционной стадии и в колонне отгонки, и вода.

Из куба колонны реакционный раствор с содержанием альдегидов (в расчете на формальдегид) не более 0,15% масс., подается на стадии упаривания.

4. Стадия упаривания реакционного раствора. Упаривание реакционного раствора осуществляется на вакуум-выпарной 2-х ступенчатой установке.

Первая стадия процесса упаривания проводится в аппарате при атмосферном давлении и температуре не ниже 80 °С.

Вторая стадия - вакуум-выпарка. После упаривания до определенной плотности реакционный раствор подается на кристаллизацию.

5. Стадия кристаллизации технического пентаэритрита. Кристаллизация технического пентаэритрита осуществляется как в периодическом режиме, так и в непрерывном режиме. Охлаждение кристаллизаторов производится захлажденной водой.

6. Стадия фильтрации и промывки технического пентаэритрита. Образовавшаяся на стадии кристаллизации суспензия пентаэритрита подается на фильтрацию, где кристаллы пентаэритрита отфильтровываются и промываются. Допускается промывка осадка деминерализованной водой или пожарохозяйственной водой.

Предусмотрена 2-я стадия фильтрации после распульповки отфильтрованного на первой стадии технического пентаэритрита в аппаратах. Приготовление суспензии в пульпаторе осуществляется смешением осадка после первой стадии фильтрации с товарным маточником.

Фильтрат с обеих стадий фильтрации, включая промывные воды, поступает в емкости, откуда подается на переработку вместе с техническим маточником.

7. Стадия растворения технического пентаэритрита. Промытый технический пентаэритрит поступает на стадию растворения, где технический продукт растворяется в конденсате и полученный раствор нагревается до температуры не менее 90 °С.

8. Стадия кристаллизации товарного пентаэритрита. Полученный на предыдущей стадии раствор пентаэритрита, который отфильтровывается от механических примесей на фильтре, поступает на стадию кристаллизации товарного пентаэритрита. Кристаллизация проводится в кристаллизаторах периодического типа.

9. Стадия фильтрации товарного пентаэритрита. Кристаллы пентаэритрита отделяются от маточного раствора, отфильтрованный пентаэритрит

подвергается промывке, отжиму и подается на сушку. Маточный раствор и промывные воды собираются в емкости и используются в процессе при распульповке технического пентаэритрита или подаются на упаривание реакционного раствора.

10. Стадия сушки товарного пентаэритрита. Товарный пентаэритрит подвергается сушке, после чего через питатель подается на фасовку в бумажные мешки.

11. Стадия переработки технического маточника.

Для анализа технологической схемы производства пентаэритрита форматным методом и ее оптимизации была успешно использована программа SPT ХТС, разработанная А.С.Шмелевым с сотрудниками НИИХимтехнология (г. Северодонецк, Украина). Система рассчитывает материальные балансы жидких технологических систем (ХТС).

Для выполнения расчетов материального баланса ХТС в данной программе функционально все аппараты рассчитываемой технологической схемы представляются в виде комбинации трех простейших аппаратов: смесителей, делителей и реакторов.

Математическое описание смесителя:

$$G_1 C_{1i} + G_2 C_{2i} = (G_1 + G_2) C_i$$

где: G_1, G_2 -- количество смешиваемых потоков; C_{1i}, C_{2i}, C_i - концентрации i -го компонента в исходных потоках и на выходе из смесителя.

Делители рассматриваются двух типов: простые и термодинамические (или линейные). Для простых делителей:

$$G_{ВХ} = G_1 + G_2$$

где: $G_{ВХ}, G_1, G_2$ - потоки на входе и на выходе, при этом

$$G_1 = \beta G_{ВХ} \quad \text{и} \quad G_2 = (1 - \beta) G_{ВХ}$$

$$C_{i(ВХ)} = C_{i1} = C_{i2},$$

где: β - коэффициент деления входного в делитель потока.

Для термодинамических делителей:

$$G'_{i(ВХ)} = k_i G_{i(ВХ)} + (1 - k_i) G_{i(ВХ)},$$

$$C_{i(ВХ)} \neq C_{i1} \neq C_{i2}.$$

то есть происходит деление по каждому компоненту отдельно.

Математическое описание реактора основывается на задании степени превращения ключевого компонента и использовании коэффициентов стехиометрических уравнений брутто-превращений для сложной реакции.

При анализе и оптимизации в вариантах технологической схемы содержалось от 20 до 25 аппаратов, в реакционной смеси учитывалось 10 компонентов.

Стадия переработки технического маточника в указанном анализе не рассматривалась.

Проведение анализа и оптимизации расчетным путем исходной проектной технологической схемы действующего производства пентаэритрита формиатным методом сопровождалось проведением как лабораторных, так и опытно-промышленных экспериментов с последующим внесением корректив в действующую технологическую схему производства.

Выполненная работа позволила определить пути оптимизации отдельных стадий в технологической схеме, а также повысить качество выпускаемого товарного пентаэритрита, организовать выпуск товарного формиата натрия, значительно сократить количество сточных вод и твердых отходов и снизить потребление тепловой энергии.

В результате проведенных исследований:

- разработаны рекомендации по подготовке и подаче в технологический процесс сырьевых компонентов;

- на основе разработанной кинетической модели реакции образования пентаэритрита с учетом проведенных методом радиоактивных индикаторов гидродинамических исследований действующих реакторов предложена новая конструкция реактора конденсации альдегидов, внедрение которой при одновременном изменении ряда технологических параметров на этой стадии позволило повысить селективность образования пентаэритрита до 96% вместо 80% по проекту и повысить производительность этой стадии на 20-25%;

- разработаны и внедрены рекомендации по стабилизации работы узла оттонки формальдегида из конденсационного раствора, достигнуто снижение остаточных альдегидов в кубе колонны до 0,06-0,08% вес., повышено давление верха колонны, что позволило решить практически проблему рецикла формальдегида в процесс, снижен расход греющего пара в кипятильнике колонны;

- определены режимы работы стадии упаривания конденсационного раствора, что обеспечило стабильный режим работы стадий фильтрации и промывки пентаэритрита, рост качественных показателей товарного пентаэритрита;

- проведенная работа позволила сократить количество сокового конденсата, выходящего на утилизацию из производства, с 2587 кг/т пентаэритрита до 2350 кг/т, снизить содержание органических компонентов, главным образом, пентаэритрита, в техническом маточнике в 1,4 раза. уменьшить

ОР-С26

количество воды, уходящее на переработку с техническим маточником, с 2587 кг/т пентаэритрита до 2218 кг/т.

Разработана и передана для внедрения в действующее производство схема переработки технического маточника с использованием очистительных сепараторов и последующим выделением из осветленного маточника товарного формиата натрия.

В качестве одного из вариантов переработки твердой фазы, выделенной при осветлении технического маточника на очистительных сепараторах, принят экстрактивный метод с использованием в качестве экстрагента изобутилового спирта. Выделенные таким методом формали пентаэритрита после отгонки изобутилового спирта подвергаются кислотному расщеплению с получением пентаэритрита и раствора формальдегида.

Таким образом, проведение данной работы позволило представить технологическую схему производства пентаэритрита форматным методом логически завершенной по всем стадиям, удовлетворяющую современным технико-экономическим и экологическим требованиям.

ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ СПОСОБА СОЖ

З.П.Пай, А.Ермакова

*Государственный научный центр "Институт катализа им. Г.К.Борескова
СибРАН", Новосибирск, Россия*

В настоящее время десульфуризация отходящих промышленных газов занимает одно из ключевых мест в области охраны окружающей среды. В большинстве стран с высоким уровнем развития промышленности, десульфуризация отходящих промышленных газов стала самостоятельной отраслью хозяйства.

В первоначальной постановке решения проблемы десульфуризации газов, исходили прежде всего из задачи снижения выбросов SO_2 в промышленных районах. Такой односторонний подход к проблеме привел к тому, что для достижения поставленной цели в странах центральной Европы, США, а также в Японии, наибольшую поддержку и распространение получили технологии десульфуризации в основе которых использовались жидкофазные методы простой абсорбционной очистки газов (нерегенерационного типа). Такие тенденции были характерны вплоть до конца 70-х годов, которые, в свою очередь, привели к возникновению новых проблем, связанных с охраной окружающей среды. Применение методов щелочной, двойной щелочной или известковой (известняковой) очистки влечет за собой образование больших количеств твердых и жидких отходов.

При извлечении серы из газов можно получать различные продукты, в зависимости от типа применяемой технологии. Например, для электростанции с блоком мощностью 500 МВт., работающей на угле при содержании серы - 3,5% со степенью извлечения серы из газа 95%, образуется (час) [1]:

- 90 т. сульфит-сульфатной пульпы или
- 45 т. гипса, или
- 31 т. сульфата аммония, или

ОР-С27

- 23 т. серной кислоты, или
- 15 т. диоксида серы, или
- 7,5 т. серы.

В свете нового подхода к проблеме десульфуризации газов, возможность использования этих продуктов определяет, какая из технологий очистки может быть применена в конкретной ситуации. В целом, несмотря на большое количество работ, проводимых во всем мире по разработке технологий очистки газов от SO_2 , наибольшее распространение получили жидкофазные методы, это прежде всего нерегенерационный известняковый метод (более 70% действующих установок десульфуризации работают по этому методу) и регенерационные: сульфит-бисульфит натриевый метод "Wellman Lord" (37 установок) и аммиачный процесс "IFP" (более 40 установок) [2].

Рассматривая регенерационные процессы, как наиболее перспективные с точки зрения их безотходности, следует отметить, что технологические схемы указанных процессов "Wellman Lord" и аммиачный процесс "IFP" могут быть организованы по нескольким вариантам с получением различных продуктов (конц. SO_2 , серной кислоты, серы или сульфата аммония) в зависимости от отрасли промышленности, в которой эти технологии применяются. К абсорбционно-восстановительным методам относятся те варианты данных технологий, где конечным продуктом является сера.

В Институте катализа им.Г.К.Борескова СО РАН в течении ряда лет проводились исследования позволившие создать метод СОЖ (сероочистка жидкофазная), который в последствии стал основой для создания группы технологий, предназначенных для очистки промышленных газов, содержащих не только диоксид серы, но и сероводород, цианид водорода, оксид мышьяка (III), а также оксиды азота.

Первоначально процесс разрабатывался для доочистки "хвостовых" газов установок Клауса и отходящих газов металлургических производств, содержащих диоксид серы (Рис.1, п.п.1,2). Принципиальное отличие метода СОЖ от существующих абсорбционно-восстановительных методов заключается в том, что реакция Клауса в жидкой фазе осуществляется в

присутствии гомогенного катализатора ИК-27-1 или ИК-27-2, или ИК-27-3. Хемосорбцию SO_2 из газа осуществляют раствором фосфатов аммония в комбинации с тиосульфатом при температуре 20-50°C и pH раствора 6,5-4,5 в аппарате, предпочтительно типа скруббера Вентури. Регенерацию раствора сероводородом ведут при температуре 40-70°C в барботажном аппарате (преимущественно газ-лифтного типа). При этом обеспечивают соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ в подаваемых газах в интервале 1,5-4.

Позднее, применительно к металлургическим газам были предложены три варианта технологий [3]:

1. СОЖ-2 - утилизация серы из "слабых" SO_2 -содержащих газов ($\leq 3,5\%$ об.).
2. СОЖ-3 комплексная переработка "крепких" и "слабых" SO_2 -содержащих газов с получением серы.
3. СОЖ-As - комплексная очистка газов, содержащих SO_2 и As_2O_3 с получением серы и сульфида мышьяка (III).

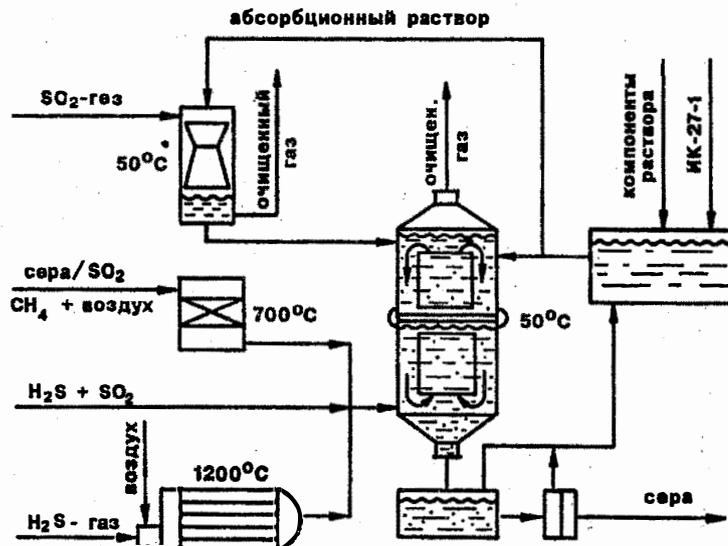
Для переработки кислых газов ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$) нефте- и коксохимических предприятий была предложена технология, включающая в себя следующие стадии: термическую, жидкофазную, каталитическую и отделение серы от раствора (Рис.1, п.3). Особенностью способа (СОЖ-КОКС), переработки кислых газов, содержащих цианид водорода, является то, что при специально выбранных режимах проведения реакции Клауса в жидкой фазе абсорбированный цианид водорода перерабатывается в роданид аммония [4]. Область применения данного способа ограничена производительностью установки по сере. При мощности установки не превышающей 15 тыс.т. серы в год данная технология становится экономически более выгодной по сравнению с традиционной технологией газофазного Клаус-процесса, который незаменим при переработке больших потоков H_2S -газа с производительностью установок достигающих 100 тыс. т. серы в год, как это имеет место в газовой промышленности.

Одной из последних модификаций процесса является СОЖ-ТЭЦ, предназначенная для совместной очистки дымовых газов от SO_x и NO_x [5]. В отличие от известных методов абсорбционно-восстановительного типа метод СОЖ-ТЭЦ:

ТЕХНОЛОГИИ СОЗЖ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРОВЕДЕНИИ РЕАКЦИИ КЛАУСА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ. $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

ОБЪЕКТЫ ОЧИСТКИ:

1. Отходящие газы металлургических производств и дымовые газы ТЭС.
2. Отходящие газы установок газофазного Клауса.
3. Переработка кислых газов ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$) нефте- и коксохимических предприятий.



- не требует введения специального восстановителя для оксидов азота, так как в качестве восстановителя используются продукты абсорбции SO_2 ;
- позволяет утилизировать извлекаемые примеси в виде ценных товарных продуктов: элементарной серы и удобрения аммофоски.

Для всех рассмотренных вариантов технологий СОЖ получение товарных продуктов позволяет окупать текущие эксплуатационные расходы, а для установки переработки кислых газов ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$) производимая сера позволит окупить капитальные затраты на строительство установки за 2-3 года.

Литература

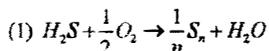
1. Saleev A., Janssen K.E., Ireland P.A. Аммиачная абсорбция приобретает значение / Мир серы, N,P,R.,1994, 4,с.23-29.
2. Гладкий А.В. Современное состояние и перспективы мирового развития методов десульфуризации отходящих промышленных газов. М: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1990, 28с.
3. Пай З.П., Ермакова А., Кириллов В.А. и др. Жидкофазная каталитическая очистка промышленных газов от диоксида серы и сероводорода. Сб. док. конф. "ХИМРЕАКТОР-11", Харьков, 1992, ч.111, с.561-565.
4. Патент РФ 2022916. Способ получения серы из сероводородсодержащего сырья // З.П.Пай, А.Ермакова, Н.Н.Кундо, Б.Н.Лукьянов, В.А.Кириллов и др. (1994), Б.И. 21.
5. Патент РФ 1834695. Способ очистки выбросных газов от оксидов серы и азота // З.П.Пай, С.В.Каптерев, В.А.Кириллов, и др. (1993), Б.И. 30.

ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА С ОБРАЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Ханаев В.М., Лебедев М.Ю.

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

1. Введение. На протяжении последнего десятилетия в Институте катализа им. Г.К. Борескова ведутся работы по созданию новых технологических процессов очистки газов от сероводорода и получения серы, основанных на осуществлении гетерогенной каталитической реакции окисления сероводорода кислородом:



Приемлемая селективность реакции обеспечивается при температурах ниже 300 °С. Необходимость реализации этого процесса при повышенных давлениях (до 100 атм.) связана с перспективой создания высокоэффективных крупнотоннажных технологий очистки природных и попутных газов от сероводорода без снижения их естественного давления.

В рассматриваемых условиях основные трудности реализации процесса связаны с проблемами отложения конденсированной серы на катализаторе и отводом тепла из реакционного объема. Достаточно эффективно эти проблемы могут быть решены на основе осуществления процесса в псевдооживленном слое.

2. Математическое моделирование реактора с псевдооживленным слоем катализатора. В общем случае, кроме реакции (1), при наличии сероводорода и кислорода возможны и другие реакции [1,2], которые необходимо рассматривать при расчете конверсии и селективности превращения сероводорода в серу.

Из-за перемешивания в одном и том же поперечном сечении слоя могут находиться частицы катализатора с различным содержанием серы φ ($0 < \varphi < \varphi_m$). Если распределение частиц по содержанию серы в сечении x реактора задать с помощью функции распределения

$$(2) \rho(x, \varphi) = \frac{d(n/n_s)}{d\varphi}, \int_0^{\varphi_m} \rho(\varphi) d\varphi = 1$$

где n - число частиц в единице объема слоя на высоте x , имеющих содержание серы от $\varphi - 1/2d\varphi$ до $\varphi + 1/2d\varphi$, $n_x = n_x(x)$ - число частиц в единице объема слоя на высоте x , то среднюю по сечению x скорость образования i -го компонента можно представить соотношением

$$(3) \bar{W}_i(x) = \int_0^{\varphi} \left[\sum_j v_j w_j(\bar{c}_s, \varphi) \right] \rho(\varphi, x) d\varphi$$

где i - номер вещества, v - стехиометрический коэффициент, c_s - концентрации веществ в плотной фазе (моль/м³), w_j - скорость реакции j , моль/(с м³ (плоти. слоя кат.)).

Ниже в достаточно общей постановке рассматривается изотермическая двухфазная модель проточного по частицам каталитического реактора псевдооживленного слоя в предположении, что свойства слоя изменяются лишь в продольном направлении, а механизм перемешивания частиц - диффузионный /3,4/. Модель включает следующие уравнения:

- уравнение баланса частиц

$$(4) \frac{\partial \rho}{\partial \tau} + D_{ef} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + U_p \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial(\dot{\varphi} \rho)}{\partial \varphi} = 0$$

где D_{ef} - эффективный коэффициент диффузии частиц (м²/с) /4/, U_p - расходная скорость частиц в реакторе (по плотному слою) (м/с);

- соотношение для скорости изменения содержания серы в частице

$$(5) \dot{\varphi} = \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial(V_s/V_p)}{\partial \tau} - \frac{M_s \varphi W_i(\bar{c}_s, \varphi)}{\rho_s(1 - \epsilon_s)}$$

где V_s , V_p - объем серы в частице и объем частицы, M_s , ρ_s - молярная масса (кг/моль) и плотность (кг/м³) серы, ϵ_s - порозность плотной фазы, ψ - доля серы, оставшейся на частице, от образовавшейся на частице.

- Материальный баланс i -го компонента для фазы пузырей и эмульсионной фазы (газ движется в режиме идеального вытеснения):

$$(6) \frac{\partial(f_s c_{bi})}{\partial \tau} + \frac{\partial(f_b U_b c_{bi})}{\partial x} + \beta_s (c_{bi} - c_{si})(1 - f_b) = 0$$

$$(7) \frac{\partial(\varepsilon_s c_{si})}{\partial \tau} + \frac{\partial(U_s c_{si})}{\partial x} + \beta_s (c_{si} - c_{bi}) - \bar{W}_i = 0$$

$$c_{si} = c'' \quad (\text{для серы}),$$

где индексы e,b,s- плотная фаза, фаза пузырей, сера, f_b - доля сечения, занятая фазой пузырей, β_s - коэффициент массообмена (1/c).

- Изменение объема газа в результате реакции:

$$(8) \frac{\partial((1-f_b)U_s)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial(f_b U_b)}{\partial x} = (1-f_b) V_\mu \left[\sum_i \bar{W}_i(x) + (c'' - c_{si}) \beta_s \right]$$

где V_μ - молярный объем ($m^3/\text{моль}$).

- Граничные и начальные условия:

$$(9) \tau = 0: \rho(\tau, x, \varphi) = \begin{cases} 1, \varphi = 0 \\ 0, \varphi > 0 \end{cases}, \quad c_{bi} = 0, \quad c_{si} = 0$$

$$x = 0: \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0, c_{bi} = c_{oi}; \quad x = \frac{L}{1-f_b}; \quad \rho = \rho_0$$

где L- высота неподвижного слоя (м), индекс o- вход в реактор.

К сожалению, из-за отсутствия кинетических данных в настоящее время вопрос о селективности не может быть исследован на основе предложенной модели. В качестве упрощенного примера применения модели, позволяющего получить аналитические решения, рассмотрим вопрос о конверсии сероводорода, предполагая, что перемешивание газа и частиц в плотной фазе - идеальное, проточный по частицам реактор работает в стационарном режиме, весь газ проходит через слой в виде пузырей (это предположение плохо работает лишь в случае псевдооживления грубодисперсного материала), изменение объема газа в результате реакции мало, в реакторе протекает единственная реакция (1) первого порядка по концентрации сероводорода. В случае одной реакции знак суммирования можно опустить. Принимая далее зависимость скорости реакции (1) от содержания серы аналогично установленной в [5], можно записать

$$(10) \bar{W}(x) = -2 \int_0^{\varphi_m} k c_s \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m} \right) \rho(\varphi) d\varphi$$

С учетом принятых ограничений уравнения предлагаемой модели перепишем в виде

$$(11) \frac{\partial(\bar{\varphi}\rho)}{\partial\varphi} = \frac{(\rho_s - \rho)}{\theta}, \quad \int_0^{\varphi_0} \rho(\varphi) d\varphi = 1$$

$$(12) U \frac{\partial(c_b)}{\partial x} + \beta_s(c_b - c_s)(1 - f_b) = 0, \quad 0 < x < L/(1 - f_b), \quad x=0: c_b = c_{b0}$$

$$(13) \int_0^L \beta_s(c_b - c_s) dx = \bar{W}L$$

$$(14) U \frac{\partial(c_{sb})}{\partial x} + \beta_s(c_{sb} - c''_s) = 0, \quad x = \alpha c_{sb} = c_{s0}$$

где U - приведенная к полному сечению реактора скорость газа, $c_s, c_s -$ концентрации сероводорода и серы, $\theta = L/U_p$.

Решение системы дает (если $\psi = \frac{\bar{W}L - U c_{sb}(L)}{\bar{W}L}$),

$$(15) \rho = \frac{1}{A\theta} \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^{-(A\theta - \varphi_0)/(A\theta)}$$

$$(16) \bar{\varphi} = \varphi_m \frac{A\theta}{A\theta + \varphi_m}, \quad \text{где } A = \frac{M_s \psi \bar{W}(c_s)}{\rho_s(1 - \varepsilon_0)}$$

$$(17) c_b(x) = (c_{b0} - c_s) \exp(-\beta_s x / U) + c_s$$

$$(18) c_{sb}(x) = (c_{s0} - c''_s) \exp(-\beta_s x / U) + c''_s$$

$$(19) c_s(x) = \frac{c_{s0}(1 - \exp(-\beta_s L / U))}{(1 - \exp(-\beta_s L / U) + kL(1 - \bar{\varphi} / \varphi_m) / U)}$$

$$(20) \chi(L) = \frac{c_{b0} - c_b(L)}{c_{b0}}$$

Совершенно аналогичные результаты получены, при определении $\bar{\varphi}$ с использованием функции распределения частиц по времени пребывания в реакторе.

На рис. представлены рассчитанные по полученным соотношениям зависимости конверсии сероводорода на выходе из реактора в зависимости от скорости циркуляции катализатора через реактор для различных значений параметров

ОР-С28

модели. Качественно представленные кривые соответствуют наблюдаемым в экспериментах. При наличии информации о реальной кинетике реакций, которую предполагается получить в ближайшем будущем, данная модель обеспечит более точные расчеты конверсии и селективности в зависимости от условия осуществления процесса.

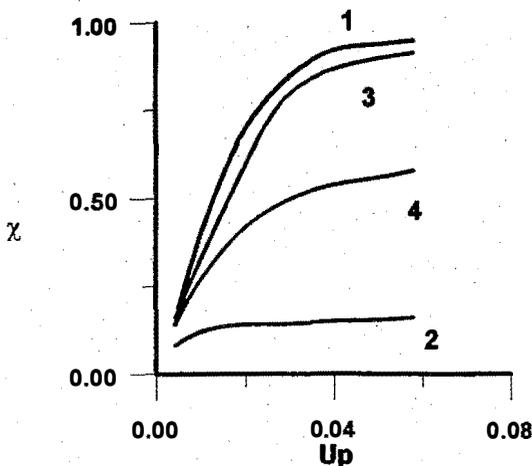


Рис. Зависимость конверсии сероводорода от скорости циркуляции частиц

1 - $k=10$ 1/с, $\beta_g=5$ 1/с, $u=0.5$ м/с, $\phi_0=0.5$, $L=2$ м; 2 - $k=0.10$ 1/с, $\beta_g=5$ 1/с, $u=0.5$ м/с, $\phi_0=0.5$, $L=1$ м; 3 - $k=10$ 1/с, $\beta_g=5$ 1/с, $u=0.5$ м/с, $\phi_0=0.5$, $L=1$ м; 4 - $k=1$ 1/с, $\beta_g=5$ 1/с, $u=0.5$ м/с, $\phi_0=0.5$, $L=1$ м

Литература

1. Алхазов Т.Г., Амиргюлян Н.С. // Кинетика и катализ. т.23, вып.5, 1982, с.1130-1134; 2. Alkhazov T.C., Virzoev I.M. // Soviet-French seminar on catalysis. Novosibirsk. 1990.; 3. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И. Препринт. Новосибирск.; Институт катализа СО АН СССР. 1990 55 с.; 4. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. Вып. 2 1990. С.17- 24.; 5. Загоруйко А.Н., Мокринский В.В., Маршнева В.И., Матрос Ю.Ш. // Кинетика и катализ. 1993. Т.34, №6. С.1049.

**КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ФОРМАЛЬДЕГИДА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА БАЗЕ АО
"МЕТАФРАКС"**

Даут В.А., Макаренко М.Г.*, Иванов С.Ю.***, Андрушкевич Т.В.**,
Попова Г.Я**, Зенковец Г.А.**.

"АО МЕТАФРАКС", г. Губаха

**АО "Катализатор", г. Новосибирск*

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

Разработка новых высокоэффективных каталитических процессов зачастую позволяет расширить технологические и технико - экономические возможности существующих химических производств. Технология прямого синтеза муравьиной кислоты из формальдегида высокорентабельная, экологически чистая и не обремененная большими капитальными затратами, представляет самостоятельный интерес для реализации в промышленности. В совокупности с процессом получения формалина она позволяет существенно повысить технико - экономические показатели некоторых смежных производств, например, пентаэритрита.

Изменение структуры потребления, цен и сырьевых потоков в сложившихся экономических условиях диктует необходимость переработки метанола непосредственно на предприятии - изготовителе.

Исходя из этих соображений АО "Метафракс" (г. Губаха) приняло решение о строительстве производства безметанольного формалина с узлом получения муравьиной кислоты в цехе пентаэритрита.

Технология производства безметанольного формалина в адиабатическом реакторе на оксидном железомолибденовом катализаторе многократно реализована в промышленности.

Новая технология получения муравьиной кислоты разработана в Институте Катализа СО РАН в содружестве с "Инженерной Компанией Института Катализа - XXI". Процесс основан на прямом окислении формальдегида кислородом воздуха в трубчатом реакторе в присутствии оксидного ванадийтитанового катализатора [1] с последующей конденсацией продукта.

В сравнении с традиционными технологиями у новой имеются следующие преимущества:

- наиболее простая и надежная технологическая схема с минимальным количеством стадий;
- полная экологическая безопасность, обусловленная отсутствием сточных вод, твердых отходов и вредных газовых выбросов;
- низкая себестоимость конечного продукта;
- наименьшие удельные капитальные вложения и сроки их окупаемости;
- возможность создания небольших производств в непосредственной близости от потребителя;
- использование стандартного технологического оборудования;
- наименьшие занимаемые производственные площади.

Освоение узла получения муравьиной кислоты планируется осуществить в два этапа:

Первый этап предусматривает получение муравьиной кислоты с массовой долей основного вещества 50-57 %. При этом стадия обезвоживания формальдегид- содержащих газов отсутствует.

Второй этап предусматривает получение муравьиной кислоты с массовой долей основного вещества до 85 %.

Технологический процесс получения муравьиной кислоты на базе производства формалина является непрерывным и включает следующие стадии:

- обезвоживание формальдегидсодержащих газов (в случае получения муравьиной кислоты с концентрацией более 57 %);
- контактное превращение формальдегида в муравьиную кислоту;
- конденсация муравьиной кислоты.

Обезвоживание формальдегидсодержащих газов.

Часть формальдегидсодержащих газов агрегата получения формалина на оксидных катализаторах отводится из линии подачи газов на абсорбцию и направляется либо сразу на каталитический реактор для получения 50-57%-ой муравьиной кислоты, либо в парциальный конденсатор традиционной конструкции [2], где происходит быстрое охлаждение газов, конденсация воды и частично формальдегида. Для увеличения содержания формальдегида в газе предусмотрена возможность подпитки концентрированным формалином.

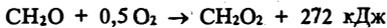
В межтрубное пространство парциального конденсатора подается холод с температурой на входе минус 10 °С. Конденсат в виде слабого раствора формалина направляется в стандартизаторы формалинового агрегата, обеспечивая отсутствие сточных вод. При этом стадия абсорбции формалинового агрегата должна работать в режиме, обеспечивающим концентрацию формальдегида в кубе колонны до 50 %, что достигается уменьшением подачи технологической воды на орошение.

Контактное превращение формальдегида в муравьиную кислоту.

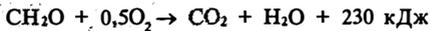
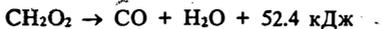
При получении концентрированной кислоты осушенный в парциальном конденсаторе формальдегидсодержащий газ подогревается в теплообменнике паром до температуры 115 - 120 °С. Далее газы смешиваются с воздухом для обеспечения заданной концентрации кислорода и направляются в реактор. В контактные трубки реактора загружен оксидный ванадийтитановый катализатор.

В реакторе протекает каталитический процесс окисления формальдегида в муравьиную кислоту по реакциям:

основная реакция



побочные реакции



Температура газов на выходе из реактора 120-130 °С. Тепло реакции отводится маслом, циркулирующим по межтрубному пространству реактора. Масло поступает в реактор с температурой 110-120 °С и, снимая тепло реакции, нагревается на 10 °С. Из межтрубного пространства реактора масло поступает в теплообменник, где отдает свое тепло на получение горячей воды. Стабилизация температурного режима в реакторе осуществляется байпасированием части горячего масла мимо теплообменника.

Перед пуском производится разогрев масла паром в пусковом теплообменнике.

Конденсация муравьиной кислоты.

После реактора газы с температурой 120-130 °С поступают в двухступенчатый конденсатор, где на первой ступени газы охлаждаются

ОР-С29

оборотной водой с температурой 20 °С на входе; на второй ступени охлаждение происходит с помощью подачи в трубное пространство холода с температурой минус 8 °С.

Конденсат, содержащий 50 - 57% или 85% муравьиной кислоты, и соответствующее количество воды, собирается в сборнике кислоты, откуда направляется в стандартизаторы. Готовый продукт подается в складские емкости и далее - в производство пентаэритрита.

Отходящие газы после конденсатора направляются в дожигатель формалинового агрегата.

Компоновка производства формалина с производством муравьиной кислоты позволяет глубже перерабатывать метанол, производимый в Губахе, в более широкий ассортимент продуктов: формалин, муравьиную кислоту, пентаэритрит.

Ежегодные нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 т муравьиной кислоты (в пересчете на 85%) приведены в таблице:

Наименование	Значение
Метанол, кг	848
Катализатор оксидный, кг	1.34-1.64
Масло, кг	1.0
Вода охлаждающая с перепадом температуры 10°С, м ³	32
Холод, Гкал	0.7
Сжатый воздух КИП, м ³	20
Сжатый воздух технологический, м ³	0.1
Производимая горячая вода(90°С), Гкал	1.38
Пар 12 ати на период пуска, Гкал	0.01

Себестоимость муравьиной кислоты по этой технологии составляет 215 - 225 USD за тонну в пересчете на 85%-ую.

Литература:

- [1] Макаренко М.Г., Андрушкевич Т.В., Зенковец Г.А., Способ получения муравьиной кислоты, Патент России 2049770, БИ 34, 1995.
- [2] Огородников С.К. Формальдегид, Л., 1984.

Гетерогенные каталитические реакторы с твердым мелкодисперсным теплоносителем.

Крупник Л.И., Овсиенко П.В., Фурен Э.Л.

ГосНИИ "Химтехнология", г. Северодонецк, Украина.

Реакторы с неподвижным зернистым слоем катализатора - наиболее распространенный тип аппаратов для проведения каталитических процессов. Уровень температуры и количество отводимого (подводимого) тепла в зоне катализа играют решающую роль при протекании химических процессов с жесткими температурными ограничениями (конверсия природного газа, синтез метанола, синтез аммиака и др.) обусловленными с одной стороны активностью катализатора, а с другой - равновесием химического превращения. При этом естественные требования обеспечения высоких скоростей реакции и высокой удельной производительности слоя катализатора зачастую сопряжены исключительно с интенсивностями процессов тепло-массобмена в катализаторном слое.

Традиционные методы формирования температурного профиля по высоте каталитического реактора, как правило, сводятся к ступенчатому отводу тепла реакции в реакторах с адиабатическими слоями, либо реализуют принцип переноса тепла из зоны катализа через теплопередающую поверхность в трубчатом реакторе.

Существенно новое техническое решение, разработанное институтом "Химтехнология", в организации теплонапряженных каталитических процессов подчинено идее формирования заданного температурного профиля в слое катализатора за счет сочетания известных преимуществ работы неподвижного и псевдооживленного зернистых слоев. Принцип основан на увеличении объемной теплоемкости газовой смеси и эффективной теплопроводности слоя катализатора при вводе в последний твердого мелкодисперсного теплоносителя (ТМТ) в виде частиц сышучего материала размером 50-100 мкм.

На рис.1 представлены несколько типов гетерогенных каталитических реакторов с неподвижным слоем катализатора, реали-

ОР-С30

зующих принцип переноса и отвода тепла реакции с помощью промежуточного ТМТ. Поясним работу реактора с ТМТ на примере работы реактора по типу "в". Двигаясь вверх вдоль оси реактора в объеме камеры теплообмена и в объеме порового пространства зоны катализа с неподвижным слоем катализатора синтез-газ (газовый поток) контактирует с мелкодисперсными частицами ТМТ, переводя их в псевдооживленное состояние по всей высоте реактора. По мере протекания химического превращения, например экзотермической реакции, частицы ТМТ аккумулируют тепло реакции, перераспределяют его за счет перемешивания в объеме зоны катализа и выносят за пределы последней. На выходе из слоя катализатора частицы ТМТ отделяются от газового потока и по перетоку возвращаются в камеру теплообмена, где тепло реакции воспринимается циркулирующей по трубам встроенного теплообменника кипящей водой и расходуется на образование пара заданных параметров. В теплообменной камере частицы ТМТ смешиваются с потоком свежего синтез-газа и цикл повторяется.

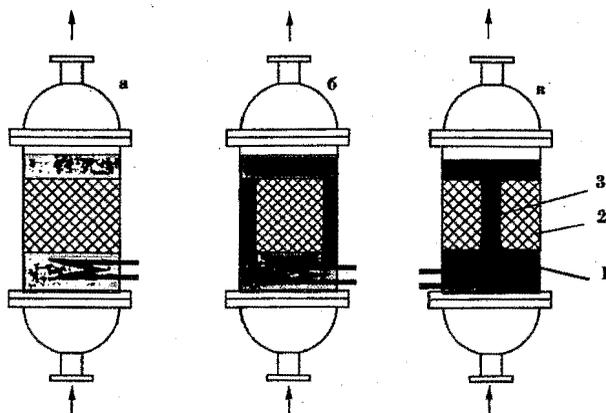


Рис.1 Реакторы с промежуточным ТМТ.

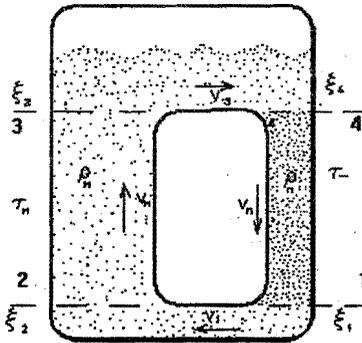
а) Реактор с заторможенным кипящим слоем. б) Реактор с периферийным перетоком ТМТ. в) Реактор с центральным перетоком ТМТ.

1-теплообменная камера. 2- зона катализа. 3-переток.

Ранее возможности метода экспериментально продемонстрированы на примере работы опытного реактора синтеза метанола с объемом катализатора 3 л. [1].

В настоящем докладе изложены некоторые результаты изучения гидродинамических аспектов работы каталитических реакторов с циркуляционным контуром ТМТ.

В реакторах с организованным циркуляционным контуром частиц ТМТ в слое катализатора доминирует продольный конвективный перенос тепла, а величиной, определяющей интенсивность переноса тепла является скорость движения частиц ТМТ в контуре или их расходная массовая концентрация μ .



$$\rho_n > \rho_g$$

Рис. 2. Эквивалентная гидравлическая схема циркуляционного контура ТМТ.

При решении задачи о циркуляции ТМТ в реакторе с заторможенным кипящим слоем ТМТ и центральным перетоком (рис.1в) исходили из представления, что движущей силой циркуляции ТМТ является разность гидростатических давлений столба ТМТ в слое катализатора и перетоке. Запас потенциальной энергии, обусловленный этой разницей расходуется (рис.2) на создание циркуляции ТМТ в перетоке со скоростью $V_{П}$, в слое катализатора со скоростью $V_{П}$, в нижней зоне со скоростью V_1 , в верхней зоне со скоростью V_3 и на компенсацию потерь $\Delta E_{пот}$. Полагая смесь газа и ТМТ квазигомогенной жидкостью, потери $\Delta E_{пот}$ можно представить в виде суммы двух слагаемых одно из которых учитывает трение квазигомогенной жидкости о внутреннюю поверхность перетока и слоя катализатора, а второе - потери, связанные с изменением площади поперечного сечения

ОР-С30

потока при его движении вдоль циркуляционного контура. Таким образом получено выражение

$$V_n = \sqrt{2 \frac{(\rho_n H \frac{\varepsilon_{\text{мн}} - \varepsilon_n}{1 - \varepsilon_n} - \frac{\tau_0}{\rho_n (1 - \varepsilon_n)})}{D_1 + D_2 + D_3}} \quad (1)$$

$$\text{где } \tau_0 = \frac{2H}{R_n} \tau_n + \frac{2H}{r_n} \tau_n; \quad D_1 = 1 + \xi_1 + \xi_4;$$

$$D_2 = \left(\frac{1 - \varepsilon_n}{1 - \varepsilon_n} \right) \cdot \left(\frac{S_n}{\varepsilon_n S_0} \right)^2 \cdot (1 + \xi_2 + \xi_3); \quad D_3 = 2 \left(\frac{S_n}{S} \right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_n}{1 - \varepsilon_n} \right)$$

Из выражения для V_n следует, что скорость ТМТ в перетоке является функцией 9 аргументов $V_n = V(H, S_n, S, \varepsilon, \varepsilon_n, \varepsilon_{\text{мн}}, \rho_n, \tau_n, \tau_n)$, которые в совокупности полностью характеризуют как геометрические размеры аппарата, так и физико механические свойства ТМТ и слоя катализатора.

Из уравнения (1) следует также условие циркуляции ТМТ в реакторе:

$$\varepsilon_{\text{мн}} - \varepsilon_n > \frac{\tau_0}{\rho_n g H}$$

При данном размере таблеток катализатора и физико-механических свойствах ТМТ управлять величиной потока теплоносителя и, следовательно, величиной расходной массовой концентрации μ можно путем изменения геометрических размеров перетока.

Определим связь между основной гидродинамической характеристикой реакторов с ТМТ - расходной массовой концентрацией μ и термохимическими параметрами реакции, протекающей в аппарате с ТМТ. Заведомо ограничимся приближенной оценкой возможности теплопереноса в газофазных каталитических реакторах с естественной циркуляцией ТМТ.

Для простоты рассмотрим уравнение теплопереноса в одномерном адиабатическом реакторе идеального вытеснения пронизываемом потоком ТМТ плотностью $\rho_{\text{ТТ}}$ со скоростью $w_{\text{Т}}$. Примем также, что тепловой эффект реакции ΔH не зависит от температуры. Запишем

$$r_A \Delta H = \rho c_p w \frac{dT}{dl} + \rho_{\text{ТТ}} c_{\text{Т}} w_{\text{Т}} \frac{dT}{dl}$$

Учитывая, что $\frac{\rho_T w_T}{\rho w} = \mu$ $\Gamma_A = w \frac{dC_A}{dl}$

получим выражение для величины адиабатического разогрева в присутствии ТМТ:

$$\Delta T_{ад} = \frac{\Delta H C_{AO} X_A}{\left(1 + \mu \frac{c_T}{c_P}\right) \rho c_P} \quad (2)$$

Выражение (2) дает приближенную связь между расходной массовой концентрацией μ и параметрами, характеризующими химическую сторону процесса - тепловыделение реакции ΔH , степень превращения реагента A - X_A , начальную концентрацию реагента - C_{AO} и величину адиабатического разогрева слоя катализатора $\Delta T_{ад}$.

Задавая термозимические параметры процесса можно получить представление о необходимой величине μ , что служит основанием для дальнейшего гидродинамического расчета каталитического реактора с ТМТ.

Список обозначений.

H - высота слоя катализатора, S - площадь поперечного сечения перетока и реактора, $\varepsilon_p, \varepsilon_n, \varepsilon_{MN}, \varepsilon_p$ - порозность кипящего слоя ТМТ, порозность слоя катализатора, порозность кипящего слоя ТМТ в зоне катализатора, порозность движущегося слоя ТМТ в перетоке, ρ_T - плотность частиц ТМТ, τ_n, τ_n - напряжение трения на поверхности перетока и в слое катализатора, Γ_A - скорость реакции, ρ_T, ρ_B - плотность потока ТМТ в перетоке и насадке, C - теплоемкость, w - скорость газа.

Список литературы.

1. Krupnik L.I., Pavlova N.P., Fedorchenko A.N. Methanol reactors: Principle of effective organization of catalytic processes. Unsteady state processes in catalysis. Proceeding of international conference 5-8 june, 1990, Novosibirsk.

Двухступенчатый реактор конверсии природного газа с твердым мелкодисперсным теплоносителем.

Крупник Л.И., Фурен Э.Л., Олейник В.Н., Овсиенко П.В.

ГосНИИ "Химтехнология". г. Северодонецк. Украина

Природный газ находит широкое применение в химической промышленности в качестве сырья. В производствах аммиака, метанола, водорода, уксусной кислоты природный газ подвергается каталитической конверсии с водяным паром, кислородом и диоксидом углерода. В современных производствах указанных продуктов паровая или пароуглекислотная конверсия проводится в трубчатых печах, а парокислородная или паровоздушная в шахтных адиабатических реакторах. С целью уменьшения габаритов аппаратов и создания агрегатов большой единичной мощности, а также для снижения энергозатрат на компремирование на стадиях синтеза процесс конверсии проводят под давлением до 4 МПа. Температура газа в реакционных трубах печей конверсии изменяется от 450⁰С на входе до 860⁰С на выходе; температура в шахтных реакторах на выходе составляет 950⁰С -1000⁰С. В качестве катализаторов как на первой, так и на второй ступенях конверсии используется никелевый катализатор.

Процесс паровой конверсии природного газа идет с большим поглощением тепла, которое подводится через стенки реакторных труб печей риформинга. Тепло образуется за счет сжигания топлива в межтрубном пространстве печей. Реакционные трубы должны выдерживать давление до 4 МПа и температуру до 930⁰С - 960⁰С и изготавливаются из жаропрочных никель-хромовых сталей. Печи риформинга в зависимости от мощности агрегатов имеют от нескольких десятков до нескольких сотен реакционных труб и являются весьма дорогостоящими инженерными сооружениями. В производствах аммиака, метанола, водорода на стадиях конверсии природного газа приходится 50 - 70% капитальных и эксплуатационных затрат.

В двухступенчатых схемах конверсии природного газа, где на первой ступени проводится паровая конверсия, а на второй - парокислородная или паровоздушная конверсия, было предложено проводить первую ступень конверсии в трубчатом реакторе обогреваемом теплом конвертированного газа, выходящего из второй ступени конверсии и имеющего температуру порядка 1000°C .

Размеры трубчатого реактора гораздо меньше габаритов трубчатой печи, так как расстояние между трубами в трубчатом реакторе значительно меньше, чем в трубчатой печи. Давление реакционной смеси в трубах трубчатого реактора выше давления конвертированного газа в межтрубном пространстве на $0.3 - 0.5$ МПа, что позволяет использовать более тонкостенные трубы, нежели в трубчатых печах. Поскольку реакционные трубы трубчатого реактора испытывают влияние разности давлений в трубах и межтрубном пространстве, это позволяет проводить процесс конверсии при любом давлении, т.е. и под давлением последующего синтеза. Конверсия природного газа под давлением синтеза исключает компримирование синтез-газа, что приводит к снижению энергетических и капитальных затрат.

В трубчатом реакторе, как и в трубчатой печи, подвод тепла для проведения процесса паровой конверсии природного газа осуществляется через стенку реакционных труб, изготовленных из жаропрочной стали.

Для проведения двухступенчатой конверсии природного газа разработан реактор позволяющий исключить применение трубчатой конструкции на первой ступени конверсии. Подвод тепла на первую - паровую ступень конверсии осуществляется твердым мелкодисперсным теплоносителем (ТМТ), который нагревается за счет тепла конвертированного газа после второй ступени конверсии.

На рис.1 приведена принципиальная схема двухступенчатого реактора. Смесь природного газа с водяным паром подается снизу на первую ступень конверсии. Под слоем катализатора парогазовая смесь (ПГС) смешивается с нагретым ТМТ, нагревается до температуры порядка 700°C и поступает на катализатор первой ступени, расположенный в цилиндрической обечайке в центральной части аппарата. На первой

ступени конверсии процесс осуществляется в режиме заторможенного кипящего слоя ТМТ, который кипит в поровом пространстве между зернами катализатора.

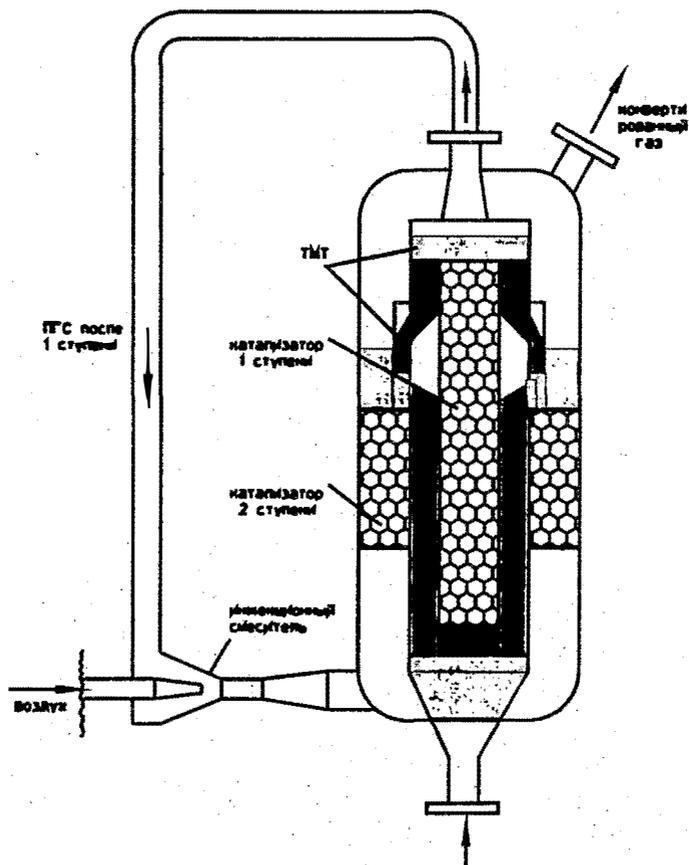


Рис.1. Принципиальная схема двухступенчатого реактора конверсии природного газа с твердым мелкодисперсным теплоносителем.

Гранулы катализатора на первой ступени имеют форму цилиндров или колец с внешним диаметром и высотой примерно 15 мм, т.е. используются такие же катализаторы, как и трубчатом реакторе. В качестве

ТМТ используется корунд сферической формы с размером частиц 0.2 - 0.3 мм.

Протекание эндотермического процесса паровой конверсии углеводородов приводит к снижению температуры на выходе из первой ступени на 30 - 50°C. Тепло для протекания реакции подводится, в основном, за счет тепла аккумулированного ТМТ.

Над слоем катализатора в зоне свободного кипящего слоя происходит отделение частиц ТМТ от ПГС.

ПГС подается в нижнюю часть второй ступени конвертора, где происходит смешение с кислородсодержащим потоком. В нижнем свободном объеме второй ступени происходит взаимодействие горючих компонентов ПГС, в основном, водорода с кислородом и температура за счет этого экзотермического процесса повышается до 1200 - 1300°C. С такой температурой ПГС поступает на катализатор второй ступени конвертора, который располагается в кольцевом пространстве между первой ступенью и футерованной стенкой аппарата. За счет протекания эндотермической реакции конверсии метана с водяным паром температура на второй ступени конверсии снижается и на выходе из слоя катализатора составляет порядка 1000°C. Над слоем катализатора второй ступени конвертированная ПГС отдает тепло ТМТ, который поступает с верхней части первой ступени по перетокам. Нагрев ТМТ осуществляется в свободном кипящем слое. ТМТ нагревается, а конвертированная ПГС охлаждается примерно до 720 - 730°C. Нагретый ТМТ по перетоку сплошным нисходящим слоем подается на вход первой ступени и цикл по ТМТ замыкается.

Разработанный двухступенчатый реактор конверсии природного газа позволяет совместить проведение первой - паровой и второй - парокислородной конверсии в одном аппарате, отказаться от применения на первой ступени трубчатого реактора и обеспечит работу слоя катализатора на этой стадии в режиме, близком к изотермическому. Для отработки процесса и конструкции конвертора создается опытно-промышленная установка на Черкасском ОАО "Азот".

NOVEL BURNER DESIGN FOR AUTOHERMAL AND SECONDARY REFORMERS

Ivar. I. Primdahl

Haldor Topsøe A/S, Engineering Development Department, Denmark

Introduction

Production of synthesis gas from light hydrocarbons by the steam reforming processes is important for the chemical industry. The products range from ammonia and methanol synthesis gas to carbon monoxide-hydrogen mixtures and as pure hydrogen, e.g. for hydrotreating in refineries. In many cases an oxygen-containing gas is part of the process scheme. The oxygen acts as source for internal combustion of the feedstock (or partly converted feedstock), thereby aiding conversion of methane and other hydrocarbons and providing heat for the final equilibration to synthesis gas by the endothermic steam reforming reactions. The relevant technologies, which may be referred to as high-temperature processes, are:

- Air-blown secondary reforming
- Oxygen-blown secondary reforming
- Autothermal reforming (oxygen or enriched air based)

The reactor consists of a refractory-lined vessel with a burner, a combustion chamber, and a catalyst bed. The reactions taking place are combinations of combustion and steam reforming. The main function of the burner is to provide mixing of the reactants. In the combustion chamber, i.e. the space between the burner and the catalyst bed, combustion takes place in a turbulent diffusion flame.

Feedstock and Temperature

Feedstock characteristics and operating parameters are different for the three high temperature reforming processes. The operating temperatures are highest in autothermal reforming and lowest in air-blown secondary reforming. The concentration of hydrocarbons to be combusted is much higher in autothermal reformers than in the secondary reformers. In the secondary reformers, compared to the autothermal reformer, a relatively small volume of oxidant stream must be mixed with the hydrocarbon-containing stream. Thus, the requirements to the

burners are different for the three processes, and the burners must be individually designed to obtain the best possible performance.

Burner and Catalyst

The burner and the combustion chamber should ideally be designed in such a way that the gas has a uniform temperature, composition, flow direction, and velocity when it reaches the surface of the catalyst bed. In the catalyst bed the conversion is completed by establishment of the thermodynamic equilibrium for the shift reaction and the steam reforming reaction. Furthermore, the catalyst bed has the very important function to convert soot precursors formed during combustion so that soot-free operation is ensured.

The catalyst employed is the same for the three processes, and also space velocity is similar for autothermal and secondary reforming. The catalyst normally specified by Topsøe is a highly temperature-resistant reforming catalyst, type RKS-2-7H.

Burner Operation Characteristics

Operation of secondary reformers and autothermal reformers in industry has from time to time faced problems, often related to burner design. The problems may range from catastrophic failure to burner wear without any serious process implications.

I. Catastrophic Failure

Catastrophic failure of process burners includes situations where the defective burner causes damage to the refractory and ultimately to the pressure vessel resulting in production loss and necessary repair or replacement of the reactor vessel or the refractory lining.

II. Malperformance with Increased Production Cost

Uneven flow and temperature distribution in the combustion chamber at the entrance to the catalyst bed may cause an increased average methane leakage from the catalyst bed or poor approach to equilibrium. This may lead to reduced production capacity or increased consumption of feedstocks and utilities. Another effect of irregular flow pattern in the combustion chamber is milling or other modes of destruction of the top layer of the catalyst bed. These situations are often

OP-C32

wrongly assumed as malperformance of *the catalyst*. However, most often they are related to *the burner* and caused by one of the following factors:

- poor burner design
- damaged burner
- inadequate sizing of combustion chamber

III. Mechanical Wear

Some burners are exposed to local wear or cracks resulting in change of their physical appearance. Burner wear of this nature develops slowly and has no impact on the plant performance. However, maintenance repair or replacement of critical parts may be needed at scheduled shutdown.

Burner Design

The size and the shape of the conical space between the burner and the catalyst bed is primarily determined by the mechanical design of the pressure vessel and stability of the refractory lining. By the detailed design of the burner this given geometry must be taken into account. However, the distance from the burner to the catalyst bed surface can be varied within limits by varying the volume of catalyst.

In the design of the burner, the following engineering aspects are of general importance:

- Effective mixing at the burner nozzles
- Low metal temperatures of the burner
- Soot-free combustion
- Homogeneous gas and temperature distribution at the inlet to the catalyst bed
- Protection of the refractory lining from the hot flame core

Recirculation of the reacted gas from the thermal zone back to the burner can protect the refractory and the burner from the flame core and ensure a homogeneous gas and temperature distribution at the entrance to the catalyst bed. Autothermal and secondary reformers both oxygen- and air-blown - have been designed by Topsøe for more than 30 years. Satisfactory and predictable performance has been secured by periodical inspection of the burner, the refractory lining in the reactor and the surface of the catalyst bed, and by repair or change of burner parts if necessary. Topsøe embarked some years ago on a program to develop a better basis for process design and burner design. The

ultimate goal was a maintenance-free burner which is not exposed to wear. One result of the effort has been the introduction of new burner types to the industry:

- Improved burners for secondary reformers
- New CTS burners for autothermal and secondary reformers

Patents covering the new burner types have been applied for in countries worldwide.

Tools for Burner Development and Design

For the development of better burners a number of tools have been used. Three of these techniques are essential in design of advanced process burners:

- Computational Fluid Dynamics
- Isothermal physical modelling (hydraulic modelling)
- Pilot plant testing

Computational Fluid Dynamics

Computational Fluid Dynamics (CFD) software is a general purpose fluid flow simulation software which makes it possible to analyze turbulent and laminar flow problems in arbitrary complex geometries. Topsøe uses CFDS-FLOW3D software which allows modelling of:

- Turbulent or laminar flows
- Steady-state or transient flows
- Isothermal or non-isothermal flows
- Flows through packed beds
- Flows with reacting chemical constituents, f.inst. combustion
- Compressible or incompressible fluids

Isothermal Physical Modelling (Hydraulic Modelling)

Isothermal physical modelling or hydraulic modelling is a well-known technique for simulation of flame processes and for design of burners and combustion equipment. Contrary to the CFD modelling, which shows only a steady-state picture of the flame and of the flow pattern in the combustion chamber, the hydraulic modelling technique can be used for studies of transient and local phenomena such as turbulent flow eddies and local recirculations. Moreover, skewness and other non-rotational-symmetric phenomena can be studied.

OP-C32

The isothermal tests have also been simulated by CFD calculations and the match between the two modelling techniques has been excellent.

Pilot Plant Testing

With the double purpose of demonstrating advanced process concepts and testing new burner developments an autothermal reforming pilot plant was constructed at Topsøe's facilities in Houston, Texas.

The final CTS burner design was tested in the pilot plant a two-month test at a steam to carbon ratio of 0,6 and outlet pressure/temperature 24,5 bar/1065⁰C. The adiabatic flame temperature of the test conditions was above 2000⁰C. No burner wear could be observed after the experiment.

Industrial Experience

Burner for Secondary Reformer in Ammonia Plants

Traditionally, Topsøe has used ring burners in secondary reformers in ammonia plants. In general, these have performed well. However, in some cases there has been a tendency to erosion/corrosion of the edges of the holes, probably due to backflow of hot gas caused by small irregularities in the machining of the holes. This has never affected process performance, but as a safety measure the burner was inspected during shutdown and repaired as required.

In order to avoid the maintenance of the burner, a new design has been developed with nozzles fitted to the holes. Nozzles have been installed in the burner in several ammonia plants since spring 1993 with excellent results.

Topsøe CTS Burners for Autothermal and Oxygen-blown Secondary Reformers

The Topsøe CTS burners were introduced to the industry in 1992. At present CTS burners are in operation in three autothermal reformer units, and burners for a number of oxygen-blown secondary reformer units have been put onstream.

Conclusion

During the last six years theoretical methods, e.g. fundamental fluid dynamics and metallurgy have become an integrated part of modern burner design. The combination of predictive methods with empirical methods and know-how has improved the development and design of burners and reactors for secondary and autothermal reforming.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ В ПОТОКЕ

В.И. Быков, Т.И.Вишневская, Н.М. Цирульниченко, А.С. Веселов

*Вычислительный Центр СО РАН г Красноярск,
Научно-исследовательский физико-технический институт КГУ*

Одним из основных направлений создания экологически чистой электрической станции на твердом топливе является соединение процессов переработки твердого топлива с существующей технологией сжигания (энерготехнологические установки с процессами пиролиза, парогазовые тепловые электростанции с предварительной газификацией). Введение энерготехнологической подготовки твердого топлива изменяет всю динамику горения (происходит сжигание принципиально нового вида топлива - активированного коксика или синтез-газов). В ряде случаев это позволяет изменить механизмы формирования вредных для окружающей среды веществ (окислы азота, соединения серы и полициклические углеводороды).

На данном этапе развития теплоэнергетики рассматривается ряд технологических вариантов создания экологически чистых ТЭС. Наиболее кардинально решить экологические проблемы возможно путем организации системы газификации угольной пыли с последующей очисткой и сжиганием газообразных продуктов газификации. Кроме этого существует ряд технологий совершенствующих современные методы сжигания и основанные на совершенствовании динамики факельного сжигания угольной пыли. На настоящем этапе в соответствии с программой Миннауки по созданию экологически чистой ТЭС заканчиваются проектные разработки двух технологий: ТЭС с сжиганием предварительно подогретой до температуры 600 °С угольной пыли и технологии сжигания продуктов газификации пылевидного бурого угля.

В данной работе проводится попытка разработать универсальное математическое описание, позволяющее численно моделировать динамику химических реакций и теплопереноса для систем энерготехнологической переработки пылевидного твердого топлива.

Разработана математическая модель физико-химических процессов энерготехнологической переработки угольной пыли применительно к факельным (проточным) реакторам. Уровень математического моделирования - физико-химические явления, протекающие в отдельных частицах твердого топлива и газовом объеме. В общем процессе горения-газификации отдельных частиц твердого топлива условно выделяются стадии: сушка, пиролиз и собственно гомо- и гетерогенные реакции горения-газификации горючих компонентов летучих веществ углерода коксового остатка.

Условия математического моделирования соответствуют промышленным условиям проведения процессов пиролиза, горения и газификации угольной пыли в факеле: полидисперсные частицы твердого топлива размерами от 3 до 1000 мкм вводятся в движущейся высокотемпературный газовый поток (исходная температура газа 1000-2000 К, число Re для твердых частиц в газовом потоке изменяется от 50 до 0, в потоке имеется свободный кислород и связанный окислитель (водяной пар и двуокись углерода). По мере разгона угольных частиц происходят процессы нагрева твердой фазы, охлаждения газового потока, сопровождающиеся быстро протекающими фазовыми переходами и химическими реакциями. При составлении математического описания использовались общепринятые предположения многофазной аэродинамики /1/.

Основу математической модели составляет система дифференциальных уравнений тепло и массопереноса в отдельных частицах полифракционной угольной пыли /2/. Фазовые переходы в пористой части угольных частиц осуществляются вследствие испарения физической влаги топлива, а также при термическом разложении органической массы угля. Для газовой фазы решаются уравнения химической кинетики, позволяющие рассчитывать динамику формирования окислов азота и возможности их раскисления за счет организации восстановительных зон /3/. Перенос выделяющихся

парогазовых продуктов внутри пористых частиц топлива осуществляется посредством эффективной диффузии, а также конвективного течения, вызванного градиентом давления. Для определения температурных полей угольных частиц использовались дифференциальные уравнения в частных производных, выведенные из закона сохранения энергии /1/. В качестве граничных условий газ-угольная частица использовались граничные условия третьего рода.

Для численного решения дифференциальных уравнений использовались конечно-разностные методы /4/. При этом консервативные разностные схемы построены на основании интегро-интерполяционного метода. Получены устойчивые неявные конечно-разностные схемы, так как конвективный член аппроксимировался по принципу ориентированного уголка /4/.

Вычислительный эксперимент проводился при изменении температуры газового потока, начального влагосодержания твердого топлива и изменении доли частиц топлива различного радиуса в загрузочной фракции. Исходные параметры загрузки и полученные расчетные данные находятся в соответствии с экспериментальными.

Отмеченные в численном эксперименте высокие плотности водяного пара и летучих веществ являются одной из основных причин изменения фракционного состава угольной пыли. В результате большой серии численных экспериментов установлено, что в факельных процессах пиролиза, горения и газификации угольной пыли, динамика процесса выхода водяного пара и летучих веществ определяется конвективными потоками.

Физическая модель представляет собой секционированный проточный реактор на вход которого подаются продукты сгорания с температурой 1000 - 2000 К и монофракционная угольная смесь. Основная цель экспериментальных исследований проводимых на проточном реакторе - получение эффективных кинетических параметров пиролиза и собственно реакций горения-газификации углеродных частиц. Принципиальным в данном случае является использование неизотермического секционированного реактора и комплексного анализа твердых и газообразных продуктов энерготехнологической переработки. В процессе проведения опытов

ОР-С33

экспериментально удастся измерить динамику газообразных веществ в продуктах пиролиза, газификации угольной пыли в нестационарных условиях. Экспериментальные исследования проведены для частиц бурого березовского угля эффективным размером 50 мкм.

Данная работа проводится по программе "Экологически чистая энергетика" Миннауки РФ и ряду грантов Минприроды РФ и Минвуза РФ.

Литература

1. Нигмагулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч.1. М., Наука. 1987.- 464 с.
2. Бьзов В.И., Вишневская Т.И., Цирульниченко Н.М. Вычислительный эксперимент в задачах термо-химической переработки углей. Вычислительные технологии. Новосибирск. 1995.Т. 4. N 13. С. 146-155.
3. Хмыров В.И., Кроль В.О., Слямбаева А.К. Конверсия оксида азота в пламени углеводородных топлив при двухступенчатом сжигании.// ФГВ, 1993, N 4, с. 16-20.
4. Самарский А.А. Теория разностных схем. М. Наука. 1983. - 656 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОКОНТАКТНОГО ПИРОЛИЗА ВЫСОКОЗОЛЬНОГО КАМЕННОГО УГЛЯ В НЕПОДВИЖНОМ ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ

Пацков В.П.

Отделение ВПЭ ИПЭ НАНУ, Киев, Украина

Термохимическая переработка(пиролиз, сжигание и газификация) высокозольных каменных углей под давлением в циркулирующем кипящем слое (ЦКС)-один из наиболее перспективных путей их эффективного вовлечения в топливно-энергетические балансы стран СНГ, преодоления существующего энергетического кризиса и решения экологических проблем, связанных с уменьшением вредных выбросов в атмосферу окислов серы и азота[1].

В Отделении высокотемпературного преобразования энергии Института проблем энергосбережения НАН Украины в настоящее время разрабатывается технологическая пилотная установка производительностью 1 тонна угля в час для двухстадийной газификации высокозольных каменных углей, в ЦКС с высокой кратностью циркуляции коксозольного остатка(до 100) на воздушном дутье до 2.5 Мпа [1].Одной из ее отличительных особенностей является наличие пиролизера с медленно опускающимся(плотным) слоем на тракте возврата коксозольного остатка, предназначенного для осуществления предварительной термической подготовки топлива путем пиролиза при повышенных давлениях и высокоскоростном нагреве ,а также получения высококалорийного газа[1,2].

В целях поэтапного создания общей методологии математического моделирования, расчета и оптимизации сложных химико-технологических схем для термохимической переработки высокозольных низкосортных энергетических углей Украины в настоящей работе рассматриваются математическое описание, алгоритм и программа расчета процесса термического разложения высокозольного каменного угля марки ГСШ в пиролизере технологической установки[1,2].

Процесс термического разложения твердых топлив в инертной среде является сложным комплексом множества необратимых физико-химических превращений, в результате которых из исходного топлива образуются твердые,

жидкие и газообразные продукты. Выход и состав образующихся продуктов зависят от особенностей их молекулярной деструкции и условий нагревания. Наиболее полно изучены процессы пиролиза углей при атмосферном давлении и медленном нагреве, как основы технологии коксования и полукоксования [3]. Экспериментальных данных по динамике и макрокинетике скоростного пиролиза известно крайне мало, а данные по скоростному пиролизу под давлением, либо при ограниченной скорости эвакуации продуктов, как и корректные математические описания этого процесса вообще отсутствуют [3]. Отмеченное обстоятельство существенно затрудняет оценку времен пребывания частиц для выхода основной части летучих - важнейшего параметра для выбора оптимальных способов подачи угля для его последующей газификации в ЦКС [1,2].

Рассматриваемый аппарат представляет собой цилиндрический реактор, внутри которого находится совокупность двух взаимнопроникающих континуумов: **твёрдой фазы**, включающей пористые сферические свежего угля, коксозольного остатка и золы, подаваемые в аппарат сверху, и **газовой фазы**, содержащей продукты пиролиза топлива фильтрующиеся через медленно опускающийся слой топлива снизу. Предполагается, что продукты пиролиза рассматриваемого в настоящей работе донецкого газового угля марки ГСШ состоят из легких газообразных продуктов (CO_2 , CO , H_2O , H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6), а также паров смол и углеводородов, являющихся продуктом фазовых (испарения-конденсации) и химических превращений внутри пористой структуры угольных частиц. Ввиду того, что реальный состав смол и углеводородов, образующихся при термической деструкции высокорекреационных бурых углей, к числу которых относится и уголь марки ГСШ, весьма сложен и многообразен и практически неизвестен, принимается, что в рассматриваемом случае состав смолы может быть описан семью базовыми (ключевыми) компонентами, совокупность которых отражает основные структуры, входящие в молекулы угля: бензолом C_6H_6 , толуолом C_7H_8 , фенолом C_6H_5OH , фенатреном $C_{14}H_{10}$, $C_{11}H_{24}$, диметилнафталином $C_{12}H_{12}$ и метилтетраамином $C_{13}H_{18}$. В газовом потоке протекают вторичные гомогенные и гетерогенные реакции указанных выше газообразных продуктов,

паров смол и углеводородов с образованием смоляного кокса, блокирующего поры частиц и затрудняющего газовыделение летучих [4]. Перенос вещества и энергии по слою осуществляется путем эффективной диффузии и теплопроводности, фильтрации и конвективного теплообмена между частицами топлива и золы в свободном объеме слоя.

Особенностью предлагаемой математической модели является учет процессов переноса внутри пористой структуры угольных частиц и прогрева инертных частиц золы. Внутри пор угольных частиц рассматриваются [5]: 1) эффективная диффузия и теплопроводность; 2) конвективно-фильтрационный перенос; 3) выделение влаги и летучих; 4) фазовые переходы (испарение-конденсация) смол и углеводородов; 5) вторичные гетерогенные реакции взаимодействия коксозольного остатка топлива с легкими газообразными продуктами пиролиза (CO_2, H_2O, H_2, CH_4). Стадии первичного выделения влаги и летучих внутри пор предполагаются быстрыми, а температуры фаз одинаковыми. Принимается наличие внутри пор трех взаимодействующих фаз: **органоминерального скелета** (коксозольного остатка и золы), промежуточной (**конденсированной**), включающей упомянутые выше сконденсированные или растворенные базовые компоненты смолы, **газообразной**. Основными факторами, влияющими на прогрев золовых частиц, являются эффективная нестационарная теплопроводность и конвективный теплообмен с газовым потоком в свободном объеме слоя. Принимается, что коксозольный остаток поступает в пиролизер из циклона в пренебрежимо малых количествах по сравнению и расходом свежего угля и протекающие в нем процессы не оказывают существенного влияния на термическое разложение исходного топлива. Система уравнений математической модели процесса термодиффузионного пиролиза высокозольного каменного угля в пиролизере в приближении неподвижного зернистого слоя имеет вид:

$$D_j^{(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon_b \rho_i^b \frac{\partial x_j^b}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} [u_i^b \varepsilon_b \rho_i^b c_j^b] + \beta_j (\rho_j |_{r=r_p} - \rho_j^b) = \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_b \rho_i^b c_j^b]; \quad (1)$$

$$-\frac{\partial}{\partial x} [u_i^b \varepsilon_b \rho_i^b] = \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_b \rho_i^b]; \quad (2)$$

OP-C34

$$\lambda_b^{(a)} \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} [u_1^b \rho_1^b C_{p1}^b \varepsilon_b T_b] + \left[\alpha_b^{(s-a)} (T_b - T_p^{(a)}) + \varepsilon_a \sigma_0 \left[\left(\frac{T_b}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_p^{(a)}}{100} \right)^4 \right] \right] F_{yd}^{(a)} (1 - \varepsilon_b) \varphi_c + \left[\alpha_b^{(s-a)} (T_b - T_p^{(a)}) + \varepsilon_a \sigma_0 \left[\left(\frac{T_b}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_p^{(a)}}{100} \right)^4 \right] \right] \quad (3)$$

$$F_{yd}^{(b)} (1 - \varepsilon_b) \varphi_a + \alpha_b^{(s-a)} (T_b - T_a) \varepsilon_b F_{yd}^{(b)} - \varepsilon_{sp} \sigma_0 \varepsilon_b F_{yd}^{(b)} \left[\left(\frac{T_b}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_a}{100} \right)^4 \right] + \sum_{q=1}^n \overline{W}_q Q_q =$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\{ \varepsilon_b \rho_1^{(b)} C_{p1}^{(b)} + (1 - \varepsilon_b) (C^d C_{p2}^{(a)} + A^d C_{p2}^{(a)}) \} \overline{\rho}_2 T_b \right];$$

$$\frac{\partial}{\partial r} [\alpha_3 \rho_3 c_{3j}] = \frac{D_{3j}^{(a)}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[\alpha_3 \rho_3 r^2 \frac{\partial c_{3j}}{\partial r} \right] - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} [u_3 \alpha_3 \rho_3 c_{3j}] - \overline{W}_{\text{on}c_{1j}^{(p)}} \quad (4)$$

$j = \overline{1, m_1}$

$$\frac{\partial}{\partial r} [\alpha_3 \rho_3] = -\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} [u_3 \alpha_3 \rho_3 r] - \overline{W}_{\text{on}}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} [\alpha_1 \rho_1 C_{1j}] = \frac{D_{1j}^{(a)}}{r^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\alpha_1 \rho_1 r^2 \frac{\partial C_{1j}}{\partial x} \right] + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial x} [u_1 \alpha_1 \rho_1 r C_{1j}] + \overline{W}_{\text{on}c_{1j}^{(p)}} +$$

$$+ q_{c_{1j}} + q_w c_{1j}^* + v_{sc} \alpha_2 W_s \overline{F}_{sd}^{(c)}, \quad j = \overline{1, m_2}, s = \overline{1, n_s}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} [\alpha_1 \rho_1] = -\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial x} [u_1 \alpha_1 \rho_1 r] - \overline{W}_{\text{on}} \sum_{j=1}^{m_2} C_{1j}^{(p)} + q_w + q_w C_{1j}^* + \sum_{s=1}^{n_s} v_{sc} w_s \alpha_2 \overline{F}_{sd}^{(c)}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_P^{(E)} T_P^{(c)}] = \frac{\lambda_P^{(E)}}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left[r^2 \frac{\partial T_P^{(c)}}{\partial t} \right] - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left[T_P \Gamma (\alpha_1 u_1 C_{p1} + u_3 \alpha_3 \rho_3 C_{p3}) \right] -$$

$$- \overline{W}_{\text{on}} \Delta H_{\text{on}} + \sum_{s=1}^{n_s} W_s Q_s - q_w \Delta H_w;$$

$$\frac{\partial}{\partial x} [C_p^{(a)} T_p^{(a)}] = \frac{\lambda_p^{(a)}}{r^2} \frac{\partial}{\partial x} \left[r^2 \frac{\partial T_p^{(a)}}{\partial x} \right]; \quad (9)$$

$$t=0: c_j^b = c_j^0, P_1^b = P_0; T_b = T_0; c_{3j} = 0; \alpha_3 = 0; c_{1j} = 0; P_1 = P_0; T_p^{(c)} = T_p^{(a)} = T_2^0; \quad (10)$$

$$x=0: \frac{\partial c_j^b}{\partial x} = 0; P_1^b = P_0; \lambda_1^b \frac{\partial T_b}{\partial x} - u_1^b \varepsilon_b \rho_1^b C_{p1}^{(b)} T_b = -u_2^b C_{p2}^{(a)} (1 - \varepsilon_b) \rho_2 C^d T_b; \quad (11)$$

$$x = H_b; T_b = \overline{T}^*; C_j^{(b)} = C_j^{(p)}; \quad (12)$$

$$r = 0: \frac{\partial c_{3j}}{\partial r} = \frac{\partial \alpha_3}{\partial r} = \frac{\partial C_{1j}}{\partial r} = \frac{\partial P_1}{\partial r} = \frac{\partial T_p^{(c)}}{\partial r} = \frac{\partial T_p^{(a)}}{\partial r} = 0; \quad (13)$$

$$r = r_p^{(a)}(t): C_{3j} = 0; \alpha_3 = 0; D_{1j}^{(E)} \alpha_1 \rho_1 \frac{\partial C_{1j}}{\partial r} - u_1 \alpha_1 \rho_1 C_{1j} + v_{sc} w_s = \beta_j (\rho_j^{(b)} - \rho_{1j}); \quad (14)$$

$$\lambda_p^{(e)} \frac{\partial T_p^{(e)}}{\partial t} - u_1 \alpha_1 \rho_1 C_{p1} T_p^{(e)} + C_{p1} \alpha_1 \rho_1 T_p^{(e)} \sum_{j=1}^n D_{1j}^{(e)} \frac{\partial C_{1j}}{\partial t} = \alpha_k^{(r-c)} (T_p^{(e)} - T_b) + \varepsilon_e \sigma_0 \left[\left(\frac{T_p^{(e)}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_b}{100} \right)^4 \right] \quad (15)$$

$$\lambda_p^{(a)} \frac{\partial T_p^{(a)}}{\partial t} = \alpha_k^{(r-a)} (T_p^{(a)} - T_b) + \varepsilon_e \sigma_0 \left[\left(\frac{T_p^{(a)}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_b}{100} \right)^4 \right] \quad (16)$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1; P_1^{(i)} = RT_1^{(i)} \sum_{j=1}^n C_{1j} / M_j \quad (17)$$

Для решения системы уравнений (1-17) разработан алгоритм расчета, аналогичный методу Зейделя. Его отличительной особенностью является итерационный расчет полной скорости фазового перехода конденсированной фазы внутри пористой структуры угольных частиц за счет наложения на рассматриваемую систему дополнительного предположения о термодинамическом равновесии между концентрациями компонентов в газовой и конденсированной фазах, позволяющим сделать ее переопределенной и использовать некоторые из уравнений данной системы (например, уравнения переноса в конденсированной фазе (4) для вычисления скоростей фазовых переходов. Концентрации конденсированных компонентов при этом определяются на основе комбинированного закона Рауля-Дальтона.

Программа расчета процесса в пиролизере реализована на языке FORTRAN-77 фирмы MICROSOFT (v.4.1 и 5.0). Позволяет рассчитывать поля основных характеристик процессов термодиффузионного пиролиза высокозольных каменных углей под давлением по высоте слоя и радиусу угольных и золовых частиц в различные моменты времени.

При численном анализе модели на ПЭВМ IBM PC AT 386/387 исследовано влияние режимных параметров функционирования проектируемой пилотной установки [1,2] на протекание процесса термического разложения донецкого газового угля марки ГСШ. Результаты расчетов подтверждают ранее высказанную в [3] гипотезу о наличии в порах угольных частиц промежуточной (конденсированной) фазы, содержащей сконденсированные и растворенные газы, жидкие смолы и углеводороды, и ее существенном влиянии на протекание процессов термодиффузионного пиролиза высокозольных каменных углей при повышенных давлениях и высокоскоростном нагреве. Создание газификационной среды в свободном объеме слоя путем введения в газовую среду CO_2, CO, H_2O, H_2 и повышение давления способствуют интенсификации процесса и снижению эффективных времен выхода летучих. Разработанные математическая модель, алгоритм и программа будут в дальнейшем использованы при обработке режимов испытаний и планирования экспериментов в пиролизере, выборе оптимальных способов подачи коксозольного остатка топлива для последующей газификации в реакторе-газогенераторе, разработке математической модели, методики расчета и оптимизации демонстрационной технологической установки ЦКС-1.0 с рабочим давлением 0,8-2,5 МПа по двухстадийной газификации низкокалорийных украинских углей [1,2]. Данная установка является прообразом опытно-промышленной установки на 10 т угля/час на Мионовской ГРЭС.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

D -коэффициент диффузии; j -номер компонента; x -координата высоты слоя; ε -порозность; ρ -плотность; s -концентрация, весовые доли; u -скорость конвективно-фильтрационного переноса; β -коэффициент конвективного массообмена [8]; F -поверхность; φ_c, φ_a – среднеинтегральные доли углерода и золы в слое; g -координата радиуса частиц; q, n_q – номер и общее число гомогенных реакций; ν -стехиометрический коэффициент; W -скорость реакции; t -время; λ -коэффициент теплопроводности; T -температура; C_p -теплоемкость; α -коэффициент теплообмена [8] и объемная доля; $\varepsilon_c, \varepsilon_a$ – степени черноты углерода и золы; σ -коэффициент излучения абсолютно черного тела; ε_p -приведенная степень черноты газового потока; Q -тепловой эффект; C^p, A^p – доля углерода и золы в топливе на рабочую массу; $\overline{W}_{оп}$ – полная скорость фазового перехода конденсированной фазы; q_v, q_w – скорости первичного выделения летучих и влаги [6]; $\Delta H_{исп}, \Delta H_w$ -теплоты испарения конденсированных компонентов и влаги; s, n_s – номер и общее число гетерогенных реакций; m_1, m_2 – общие числа конденсированных и газовых компонентов; P -давление; H -высота; R -универсальная газовая постоянная; M -молекулярная масса; \overline{u}_2 – скорость истечения твердого материала из аппарата [7]; T –среднемаcсовая температура двухфазного потока на входе в пиролизер.

НИЖНИЕ ИНДЕКСЫ

j -номер компонента; i -номер фазы: 1-газ, 2-твердая фаза, 3-конденсированная фаза; * -значения переменных в опускном стояке установки [1]; b -слой; 0-начальное или опорное значение; p -частица; s -номер гетерогенной реакции; c -углерод; k -конвективный; a -зола; q -номер гомогенной реакции; $фп$ -фазовый переход; v -летучие; w -влага; $уд$ -удельный; $ст$ -стенка; $исп$ -испарение.

ВЕРХНИЕ ИНДЕКСЫ

x -продольные составляющие эффективных коэффициентов переноса; b -слой; c -углерод; g -с-составляющие теплообмена газ-частицы углерода; g -а-составляющие теплообмена газ-частицы золы; a -зола; g - $ст$ -составляющие теплообмена газ-стенка; e -эффективные составляющие коэффициентов переноса; p -равновесное значение; * -первичное содержание летучих; **-первичное содержание влаги.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Майстренко А.Ю., Дудник А.Н., Яцкевич С.В. Технологии газификации углей для парогазовых установок.-Киев:Знання,1993.
2. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Пацков В.П. и др.//Хим.пром.--№1.-с.23-29.
3. Исследование процесса термодатного пиролиза как составной части внутрциклового газификации парогазовых установок на угле/Вольчин И.А. Гринь И.Г., Чернявский Н.В. и др.-Киев.1993.-60с(Препринт:Мин-во энергетик и электрификации Украины.№12).
4. Калинин Р.А., Левицкий А.А., Поллак Л.С. и др.//Кинетика и катализ .-1985.- т.ХХV.-Вып.6.с.1336.-1343.
5. Пацков В.П., Куличенко В.В., Анищенко А.А. и др.//Хим.пром.-1995.-№4.-с.50-54.
6. Быков В.И., Вишневская Т.И., Цырюльниченко Н.М. и др.//Хим.пром.-1995.- №1.-с.58-60.
7. Кунии Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдооживление.-М.:Химия,1976 .- 600с.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОЛИЗА МЕТАНА НА ПЛАТИНОВОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ**

проф. Савенков А.С., проф. Гринь Г.И., Бондаренко И.В.

Харьковский Государственный Политехнический университет

Контактное окисление смеси метана и аммиака кислородом воздуха на платинородиевом катализаторе протекает в области внешней диффузии и время контактирования находится в пределах 10^{-5} - 10^{-6} с [1-7]. Большинство исследований, изучавших кинетические характеристики получения синильной кислоты по методу Андруссова, ограничивались эмпирическим описанием процесса окислительного аммонолиза метана. Единственная известная попытка определения кинетики процесса принадлежит Пену и Ротту [8, 9], которые сделали вывод о том, что образование цианистого водорода идет по реакции первого порядка относительно CH_4 и NH_3 .

Обработав результаты своих экспериментов, Пен и Ротт предложили следующее эмпирическое уравнение зависимости степени конверсии от параметров синтеза [8]:

$$\alpha \text{HCN/NH}_3 = 170,22 - 875,145 (\text{CH}_4/\text{NH}_3) + \\ + 0,562 \cdot t - 46,587 (\text{CH}_4/\text{NH}_3)^2 - \\ - 647 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 0,888 (\text{CH}_4/\text{NH}_3) \cdot t,$$

некорректность которого заключается в том, что аутотермичная температура синтеза (t) не может рассматриваться в качестве независимого параметра синтеза, поскольку, как показано теми же авторами [10], является функцией состава смеси, поступающей на каталитическое взаимодействие.

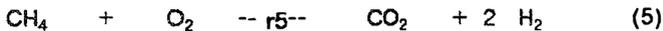
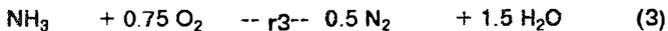
Как показали наши исследования [11], особенностью процесса окислительного аммонолиза метана (ОАМ) является то, что скорость его определяется внешним массо- и теплопереносом и на кинетические характеристики искажающее влияние оказывает скорость процессов переноса. При исследовании процесса синтеза HCN разделить процессы химического превращения и переноса тепла, вещества не представляется возможным. В связи с этим моделирование процесса сводится к получению структуры математического описания процесса в слое катализатора с учетом процессов переноса на основе современных представлений о

механизме реакции. Построение модели и ее исследование проводилось последовательно по масштабным уровням протекания процесса.

Исследование механизма реакции окисления смеси NH_3 и CH_4 на платине показали [3, 10], что первоначально на поверхности катализатора адсорбируется в основном в диссоциированном состоянии кислород. При подаче метано-аммиачно-воздушной смеси на поверхности катализатора устанавливаются стационарные концентрации кислорода, аммиака, метана и свободной поверхности платины. На свободной поверхности платины может происходить адсорбция аммиака, метана и образование промежуточных соединений NH_2 , CH_2 , H , OH и др. Промежуточные вещества реагируют между собой с образованием продуктов HCN , H_2O , CO , CO_2 , H_2 , которые практически не адсорбируются на платине при температурах 1173-1273 К, покидают ее, освобождая поверхность для адсорбции следующих атомов кислорода.

В связи с этим моделирование процесса ОАМ сводится к получению структуры математического описания в слое катализатора с учетом процессов переноса на основе современных представлений о механизме реакции и полученных экспериментальных данных.

На основании теоретических и экспериментальных данных был выбран стехиометрический базис маршрутов:



Вывод кинетической модели процесса проведен на основе теории стационарных скоростей реакций при некоторых допущениях о соотношении скоростей отдельных стадий и концентраций промежуточных продуктов. Скорости расходования аммиака, метана, кислорода и образования HCN , H_2O , CO , CO_2 , H_2 , N_2 определяются из уравнений:

$$1. (P/RT) (\text{NH}_3) (C^0(\text{NH}_3) - C^n(\text{NH}_3)) = -k_2 [\text{HCN}] [\text{H}_2\text{O}] - 0,75k_3 [\text{NH}_3] [\text{O}_2]$$

$$2. (P/RT) (\text{CH}_4) (C^0(\text{CH}_4) - C^n(\text{CH}_4)) = -1,5K_1 [\text{CH}_4] [\text{O}_2] - 0,75K_4 [\text{CH}_4] [\text{O}_2] - K_5 [\text{CH}_4] [\text{O}_2]$$

$$3. (P/RT) (\text{O}_2) (C^0(\text{O}_2) - C^n(\text{O}_2)) = -1,5K_1 [\text{CH}_4] [\text{O}_2] - 0,75k_3 [\text{NH}_3] [\text{O}_2] - 0,5K_4 [\text{CH}_4] [\text{O}_2] - K_5 [\text{CH}_4] [\text{O}_2]$$

OP-C35

$$4. (P/RT)(HCN)(C^0(HCN) - C^n(HCN)) = K2[HCN] [H_2O]$$

$$5. (P/RT)(H_2O)(C^0(H_2O) - C^n(H_2O)) = 0,5[CH_4][O_2] + K2[HCN][H_2O] + 0,75K3 [NH_3] [O_2]$$

$$6. (P/RT)(CO)(C^0(CO) - C^n(CO)) = 0,5 K4 [CH_4] [O_2]$$

$$7. (P/RT) (CO_2)(C^0(CO_2) - C^n(CO_2)) = K5 [CH_4] [O_2]$$

$$8. (P/RT) (H_2)(C^0(H_2) - C^n(H_2)) = 0,5K4 [CH_4] [O_2] + K5 [CH_4] [O_2]$$

$$9. (P/RT)(N_2) (C^0(N_2) - C^n(N_2)) = 0,75K3 [NH_3] [O_2]$$

Предложенные уравнения и механизм процесса позволяют создать материальную модель окислительного аммонолиза метана и, учитывая экспериментальные данные, рассчитать константы скорости реакций (1-5). Математическое описание процесса в слое платиноидных сеток можно записать как систему уравнений материального баланса по аммиаку, метану и кислороду, а также по продуктам реакции (HCN, H₂O, CO, CO₂, H₂, N₂):

$$dX_e / d\tau = (S / 10^5 Y_{0e}) (Y_e - Y_{se}) \quad e = 1, 2, 3 \quad (6)$$

$$dX_k / d\tau = (S_k / 10^5 Y_{0k}) (Y_k - Y_{sk}) \quad k = 4, 5, 6, 7, 8, 9 \quad (7)$$

Концентрацию веществ на поверхности определяли из следующей системы уравнений, описывающей внешнедиффузионный процесс на не пористой поверхности катализатора в стационарных условиях с учетом процессов переноса

$$(\beta_i P/RT) (Y_i - Y_{s_i}) = \sum_{i=1}^8 V_{ij} R_j \quad i=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 \quad (8)$$

$$\alpha (T_s - T_0) = \sum_{i=1}^8 Q_i R_i \quad T_s = \text{const} \quad (9)$$

$$Y_{s9} = 1 - \sum_{i=1}^8 Y_{s_i} \quad (10)$$

Граничные условия: $\tau=0 \quad x_i = 0$

X_e - степень превращения NH₃, CH₄, O₂;

X_k - количество образовавшихся молей HCN, H₂O, CO, CO₂, H₂, N₂;

Y_i - концентрация в газовом объеме компонента (NH₃, CH₄, O₂, HCN, H₂O, CO, CO₂, H₂, N₂), [мольные доли];

Y_{s_i} - то же на поверхности катализатора;

- S - удельная поверхность катализатора, $[m^2/m^3]$;
 β - коэффициент массоотдачи от потока к поверхности для компонентов, $[кг/м^2 \cdot с \cdot (\text{моль. доли})]$;
 α - коэффициент теплопередачи от сеток к газовому потоку, $[кДж/(м^2 \cdot с \cdot град)]$;
 T_s - температура поверхности катализатора, K ;
 T_o - температура смеси в газовом объеме, K ;
 R_j - скорость реакции по j маршруту;
 Q_j - тепловой эффект реакции по j маршруту;
 V_i - стехиометрический коэффициент i компонента;

Система дифференциальных уравнений (6-7) вместе с системой алгебраических уравнений (8-10) составляют математическое описание внешнедиффузионного процесса окислительного аммонолиза метана на платиноидном катализаторе. На этапе теоретической оптимизации была поставлена и решена задача выбора оптимального обмена между поверхностью катализатора и потоком реакционной смеси, при котором достигается максимальный выход цианистого водорода. При неоптимальных коэффициентах обмена происходит образование CO , CO_2 , H_2 , N_2 или отложение углерода на поверхности катализатора. Решением системы уравнений (8-10) найдены коэффициенты обмена, при которых аммиак и метан селективно превращаются в цианистый водород, при различных степенях внешнедиффузионного торможения. Показано, что процесс окисления смеси NH_3 и CH_4 необходимо проводить во внешнедиффузионной области для получения максимальной избирательности и выхода HCN .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бобков С.С., Смирнов С.К. Синильная кислота. М.: Химия, 1970. 176 с.
2. Технология связанного азота / В.И.Атрощенко, А.М.Алексеева, А.П.Засорин и др. X: Изд-во арм Харьк. ун-те, 1962 г. 322 с.
3. Физико-химические особенности протекания процесса окислительного аммонолиза метана в проточном реакторе/ Н.В.Трусов, Г.И.Гринь, А.В.Трусов, А.Я.Лобойко// Тез.докл. X Всесоюз.конф. по хим.реакторам. Тольятти, 1989 г. ч. 2, с. 55-57.
4. Andrussov L/ Synthèse catalytique de l'acide cyanhydrique et oxydation catalytique de l'ammoniac // Buletin de la Societe chimique France. 1951. No. 1-2. p. 45-50.

5. Ададуров И.Е. К теории Андрусова о каталитическом получении цианистой кислоты// Укр.хим. журн. 1936. Т. 11, № 3, с. 237-249.
6. Wendlandt R. Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff// Zeitschrift für Electrochemie und angewandte Chemie. 1949. Bd. 53., Nr. 5. S. 307-312.
7. Hasenbergl D., Schmidt L. HCN synthesis from CH_4 , NH_3 and O_2 on clean Pt// Journal of catalysis. 1987, Vol. 104, No. 2. P. 441-453.
8. Pan B., Roth R. Optimization of yield through feed composition// Industrial and Engineering Process Design and Development. 1988, Vol. 7, No 1. P. 53-61.
9. Pan B. Characteristics of Pt-Fih gauze catalyst and kinetics of HCN synthesis// Journ. of catalysis. 1971, Vol. 21, No. 1 P. 27-38.
10. Пат. 3370919 США (кл. 23-151) от 23.02.63/ Pan B.
11. Каталитические и массобменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / Под ред. А.Я.Лобойко - Харьков.: Основа, 1993. с. 22-34.

Development of gases separation technology by Pressure Swing Adsorption (PSA)

Likholobov V.A., Noskov A. S., Fenelonov V. B., Zolotarskii I. A., Pokrovskaya S. A., Melgunov M. S., Derevyankin A. J., Efremov D. K., Chumakova N. A., Baronskaya N. A., Ocel L. G., Duplyakin V. K., Plaksin G. V., Bobrov N. N., Pamon V. N.

Federal Research Center of Russia Federation "Boreskov Institute of Catalysis"(BIC)
SB RAS, Novosibirsk, Russia.

PSA separation method by Skarstrom (1960) is based on gases adsorption separation in short cycles without any heating during desorption. In Fig. 1 you can see the common PSA scheme. Adsorber I is at the adsorption stage (room temperature, adsorption pressure $P_a \sim 0.1-1$ MPa), adsorber II is at the desorption one with pressure $P_d < P_a$ (0.01-1 MPa) at the same temperature. Desorption is provided by a feed of purified gas. This is the scheme of *gas purification from more than all adsorbed components*. Usually one can obtain the product with 98-99% purity, but it is possible to obtain more purified gas (99.9999%), if it is necessary (for example, for hydrogen purification in Wilson camera). The scheme for *the most complete gases separation* by PSA technology includes the stages you can see in Fig. 2 : I) adsorption at P_a pressure, II) depressurization, III) adsorber washing by pumping or pure gas feeding, IV) desorption of the product component obtaining at P_d pressure, V) repressurization to P_a . The whole cycle time is varying in a range of 1-10 min. Sorbents employed are zeolites, carbon molecular sieves (CMS) and so on. Industrial plants based on this method with output up to 10^4 m³/hour were designed. The main applications: N₂ or O₂ in air separation, separation of Ar/O₂, H₂/CH₄, H₂/CO, CH₄/CO mixtures, gases drying and others. There are thousands of such plants in USA, rather more than 400 ones in China. In Russia PSA technology is under designing and only small devices are produced.

To maintain the development of PSA technology in BIC the **Aimed Priority Program** was adopted in 1995. We have achieved the following results:

1. **Creation of experimental basis** (automatic pilot device KBA-2-2, methods and equipment for adsorption kinetics, dynamics and statics studying).
2. **Elaboration of mathematical models** for some stages of PSA processes based at the level of adsorbent particle and layer. Mathematical model parameters are determined from physical experiment.
3. **Elaboration of the best models to be followed in understanding structure** of adsorbents for PSA - modified zeolites or CMS for separation of permanent gases. Here it is possible to use different adsorption and desorption rates and equilibrium constants. Models of modified adsorbents where adsorption takes place in a modifier volume have been elaborated too.
4. **The first CMS samples with optimized for PSA structure obtained.**

In future we are going to create the experimental and theoretical basis of PSA technology for separation, purification and drying gases mixtures:

- a) **Macro-PSA** (with output of 1000 m³/hour; industrial technology);

b) *Meso-PSA* (with output of 1-10 m³/hour-O₂ generators for medicine, N₂ - for defense atmospheres and so on);

c) *Micro-PSA* (with output of 0.01-1 l/min -- gases generators and purificators for laboratory equipment and so on).

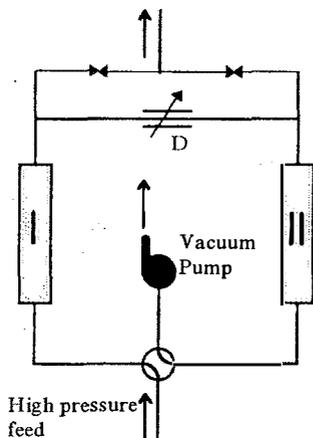


Fig. 1 PSA gases purification scheme (extracting of N₂ (CMS) or I₂ (zeolites) from air).

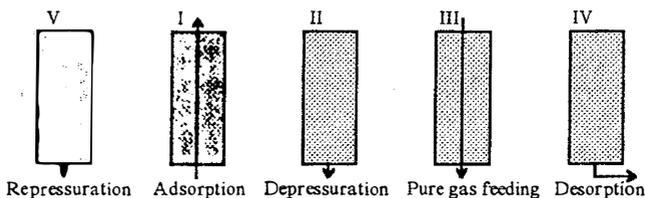


Fig. 2 PSA cycle stages for purification process.

Equation for *i* component in gaseous phase:

$$e \partial c_i / \partial t + \partial (u c_i) / \partial l + (1-e) \partial a_i / \partial t = 0.$$

Mass transfer rate for *i* component:

$$\partial a_i / \partial t = k_i (a_i^* - a_i).$$

Adsorption isotherm equation (modified Langmuir equation) for *i* component:

$$(1-e) a_i^* = [r a_i^{max} b_i p_i^n] / [1 + \sum b_j p_j^n].$$

CONTENT

СОДЕРЖАНИЕ

Part I

PLENARY LECTURES

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

PL-1	М.Г. Слинько НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА - ОСНОВА ТЕОРИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ	5
PL-2	К.И. Замараев STUDIES AT THE MOLECULAR LEVEL IN DESIGN OF NEW CATALYSTS AND PROCESSES	9
PL-3	Gilbert F. Froment COKING AND DEACTIVATION IN COMPLEX CATALYTIC PROCESSES	24
PL-4	K.R. Westerterp, E.J. Molga, K.B. van Gelder CATALYTIC HYDROGENATION REACTORS FOR THE FINE CHEMICALS INDUSTRIES: THEIR DESIGN AND OPERATION	46
PL-5	G. Sioli, U. Zardi CASALE COMPANIES' PRESENTATION TO THE XIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL REACTORS	56
PL-6	И.Б. Бронфин СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ	62

CONTRIBUTED TALKS

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

СТ-2	А.А. Иванов О РОЛИ СТОРОННИХ ПРОЦЕССОВ В РЕГУЛИРОВАНИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА	64
СТ-3	О.П. Криворучко НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ И ЯВЛЕНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ СИСТЕМ	71

СТ-4	В.А. Кириллов МНОЖЕСТВЕННОСТЬ И НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РЕЖИМОВ В РЕАКТОРАХ С ОРОШАЕМЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	72
СТ-5	А.В. Кривцов, Э.Д. Иванчина, Д.А. Мельчаков, Н.А. Васильева ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУ- АЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ	81
СТ-6	А.С. Носков КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ	91
СТ-7	И.В. Мелихов ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ С ЗАДААННЫМИ СВОЙСТВАМИ КРИСТАЛЛОВ	99

Section A.

Physico-chemical and mathematical fundamentals of processes occurring on catalyst surface. Kinetics of catalytic reactions.

СЕКЦИЯ А.

Физико-химические и математические основы процессов на поверхности катализаторов. Кинетика каталитических реакций.

ОР-1	А.Г. Стоппе ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ ОБЩЕСТВА	108
ОР-A2	Т.А. Акрамов ПЕРИОДИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ В РЕАКТОРАХ С ПРОТИВОТОКОМ КОМПОНЕНТОВ	110
ОР-A3	G.S.Yablonskii REVERSIBILITY, HYSTERESIS AND SELF-ORGANIZATION IN HETEROGENEOUS CATALYSIS	115
ОР-A4	Е.А. Иванов, А.А. Иванов, С.И. Фадеев ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЕДИНСТВЕННОСТИ РЕЖИМОВ В ДВУХ- РЕАКТОРНОЙ СХЕМЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ КАТАЛИЗАТОРА	118
ОР-A5	А.А. Багреев, А.В. Ледовских, Ю.А. Тарасенко МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ	

	СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов в ПРОЦЕССЕ ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИИ	123
OP-A6	В.Н. Бибин ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ПРЯМЫХ И ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	127
OP-A7	Hermann Ehtwald POTENTIAL CONTROLLED NITROBENZENE HYDROGENATION CONTRIBUTIONS TO THE REACTION MECHANISM	133
OP-A8	Ю.И. Кузнецов, А.С. Жильцов, Б.Н. Бобылев, В.М. Евтушенко, А.Л. Князьков, О.А. Махоткин ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПТИМИ- ЗАЦИИ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕГЕНЕРАТОРА	138
OP-A9	Г.Г. Кувшинов, Ю.И. Могильных, Д.Г. Кувшинов, В.И. Зайковский, Л.Б. Авдеева КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ФИЛАМЕНТАРНОГО УГЛЕРОДА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАНА НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ	143
OP-A10	E.S. Kurkina, A.G. Makeev THE MATHEMATICAL MODEL OF NO+CO REACTION ON Pt(100). BIFURCATION ANALYSIS AND COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA	148
OP-A11	A.G. Makeev, N.L. Semendyaeva COMPARISON OF THE EXPERIMENTAL DATA ABOUT THE NO+CO/Pt(100) REACTION WITH THE RESULTS OF STOCHASTIC AND DETERMINISTIC SIMULATIONS	152
OP-A12	Л.Ю. Артюх, П.Г. Ицкова, А.Т. Лукьянов МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОТОЧНОМ НЕАДИАБАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ	154
OP-A13	Н.М. Островский ПРОБЛЕМЫ ИСПЫТАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ КАТАЛИЗАТОРОВ	159
OP-A14	А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, А.В. Спибнев МЕТОД КОМПЬЮТЕРНОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ УРОВНЕЙ АКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	164
OP-A15	П.А. Козуб, Н.В. Трусов, Г.И. Гринь НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СЛОЖНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛО- ГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	170

OP-A16	В.В. Андреев ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОРИСТЫХ ГРАНУЛАХ КАТАЛИЗАТОРА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА	174
OP-A17	А.М. Кутелов, И.В. Мелихов, М.А. Булатов, А.Я. Горбачевский, П.Н. Вабищевич, А.Г. Чурбанов ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТЕПЛООБМЕННЫХ УСТРОЙСТВ	178
OP-A18	В.В. Пашков, Ю.К. Деманов, Н.М. Островский ОПЫТ МОДЕЛИРОВАНИЯ В ИЗУЧЕНИИ МЕХАНИЗМА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ	185
OP-A19	Е.М. Алькаева, Т.В. Андрушкевич, О.А. Малиновская, Н.А. Чумакова РАСЧЕТ НАБЛЮДАЕМЫХ СКОРОСТЕЙ В РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА МНОГОКОМПОНЕНТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	190

Section C

New types of chemical processes and reactors

СЕКЦИЯ С

Новые типы химических процессов и реакторов

OP-C23	Ann M. De Groot and Gilbert F. Froment SYNTHESIS GAS PRODUCTION BY CATALYTIC PARTIAL OXIDATION IN UNIDIRECTIONAL AND REVERSED FLOW REACTORS	199
OP-C24	А.Н. Загоруйко, О.В. Костенко, П.Г. Цырульников, В.Н. Томилов, В.С. Сальников, А.С. Носков АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА	204
OP-C25	В.А. Чумаченко, Л.Ю. Зудилина, Н.А. Чумакова МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В РЕАКТОРЕ ТИПА "СЭНДВИЧ"	209
OP-C26	В.Г. Шарькин, Ю.Л. Вяткин АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАЭРИТРИТА ФОРМИАТНЫМ МЕТОДОМ	214
OP-C27	З.П. Пай, А. Ермакова ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ СПОСОБА СОЖ	219

OP-C28	Г.Г. Кувшинов, Ю.И. Могильных, В.М. Ханаев, , М.Ю. Лебедев ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА С ОБРАЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	224
OP -C29	В.А. Даут, М.Г. Макаренко, С.Ю. Иванов, Т.В. Андрушкевич, Г.Я. Попова, Г.А. Зенковец КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛЬ- ДЕГИДА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА БАЗЕ АО "МЕТАФРАКС"	229
OP-C30	Л.И. Крупник, П.В. Овсиенко, Э.Л. Фурен ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ С ТВЕРДЫМ МЕЛКОДИСПЕРСНЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ	233
OP-C31	Л.И. Крупник, Э.Л. Фурен, В.Н. Олейник, П.В. Овсиенко ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ РЕАКТОР КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ТВЕРДЫМ МЕЛКОДИСПЕРСНЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ	238
OP-C32	Ivar.I. Primdal NOVEL BURNER DESIGN FOR AUTOTHERMAL AND SECONDARY REFORMERS	242
OP-C33	В.И. Быков, Т.И. Вишневецкая, Н.М. Цирульниченко, А.С. Веселов МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ В ПОТОКЕ	247
OP-C34	В.П. Пацков МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОКОНТАКТНОГО ПИРОЛИЗА ВЫСОКОЗОЛЬНОГО КАМЕННОГО УГЛЯ В НЕПОДВИЖНОМ ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ	251
OP-C35	А.С. Савенков Г.И. Гринь, , И.В. Бондаренко МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА МЕТАНА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	258

**ADVERTISEMENT PAGES
РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ**

ICI KATALCO

CASALE COMPANIES

Хальдор ТОПСЕ А/О

АО "ХИМПЛАСТ"

**ADVERTISEMENT PAGES
РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ**

Фирма ICI КАТАЛСО

Фирма ICI Catalco, входящая в группу ICI, является ведущим поставщиком высококачественных катализаторов и процессов для химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности во всем мире. Она предоставляет заказчикам наиболее широкий перечень услуг, используя совокупность продуктов, опыта и знаний, накопленных подразделениями всей группы ICI. ICI Catalco поддерживается крупными отделами сбыта в Чикаго и Хьюстоне в США и в г. Канпур в Индии, а также широкой сетью фирм и местных контор группы ICI повсюду в мире.

Катализаторы

- Фирма ICI Catalco поставяет катализаторы более 500 заказчикам в более, чем 60 странах, в особенности для производства метанола, аммиака и водорода и для реакций гидрогенизации.
- Фирма имеет несравненный опыт во всех аспектах разработки и использования катализаторов. Катализаторы разрабатываются в нашем Центре научно-исследовательских и технических работ и испытываются на собственных полупромышленных и крупнотоннажных производственных установках фирмы ICI. Центр исследований гетерогенного катализа представляет собой уникальную совокупность навыков и методов. В нем работает большое число ученых, инженеров и обслуживающего персонала. Центр оборудован самыми современными приборами.

Лицензирование технологий

- Фирма ICI Catalco несет ответственность за разработку и лицензирование технологий, которые использовались для постройки более 500 установок во всем мире. Процесс производства метанола при низком давлении фирмы ICI наиболее распространен среди производителей метанола. Была введена в эксплуатацию 51 установка с общей производительностью 17.1 млн тонн/год, строятся еще 3 установки..
- Группа ICI занимает лидирующее положение в области производства аммиака. Разработанный фирмой ICI уникальный энергосберегающий процесс AMV является одним из перспективных процессов в мире.
- К новейшим разработкам ICI Catalco относятся процессы PURASPECT™ для очистки газообразных и жидких углеводородов, процессы OXISPECT™ для очистки сточных вод и др.

Услуги специалистов

Фирма Process Plant Services, часть фирмы ICI Catalco, является консалтинговой фирмой, дающей доступ к широкому спектру технологического и эксплуатационного опыта и навыков, наработанных группой ICI в таких областях, как технология и техобслуживание, управление процессами, проектирование процессов и многих других.

ICI Catalco
PO Box1 Bilingham, Cleveland
TS23 1LB, England
Tel. 44 (1642) 52 33 43
Fax 44 (1642) 52 25 42

ICI Moscow Office, а/я 440
ул. Усачева, 35-1, Москва 119048
Тел. (095) 245 5970
(095) 245 5096
Fax. (095) 245 5017

CASALE COMPANIES



AMMONIA CASALE S.A.
**Leaders in Converter Design
and Upgrading**

Ammonia Casale S.A. was founded in 1921 by one of the pioneers of ammonia synthesis, Dr. Luigi Casale. In the early 1980's Casale developed a new converter design for new plants and for retrofitting existing axial flow/coarse catalyst converters. The design, usually based on three catalyst beds, is flexible and can be tailored to meet the demands of the Client. Over 100 have been/are being retrofitted; the recipient plants benefit from capacity increases (often exceeding 20%), improved ammonia conversions (exceeding 21% mol at reactor outlet), reduced pressure drops (down to 2.5 bar and less) and energy saving (of 0.3-0.4 Gcal per ton of ammonia). Due to the design of the existing reactor, over half of the revamps have been "in-situ" revamps whereby the new reactor internals are prefabricated in sections for assembly with the cartridge inside the reactor vessel during a turnaround.



UREA CASALE S.A.
**Leaders in Plant Retrofit
Technology.**

Urea Casale S.A. is a more recent sister company, having undertaken urea revamping projects, upgrading the performance of existing area plants of the total recycle type and of the more recently built CO₂ and NH₃ stripping plants.

In particular, the adoption of new vapor distribution trays provides a substantial increase in mass transfer rate, resulting in a better approach to equilibrium and consequent increase in reactor productivity. Conversion rates have been improved with an additional 6% above usual values. Other technological contributions have been introduced with new passivation techniques for the control of stainless steel corrosion, the recovery of urea in the vapors scrubbing operations.

CASALE COMPANIES



METHANOL CASALE S.A.
Leaders in Synthesis
Process

Methanol Casale S.A. has extended the field of application of the main sister company technology covering heterogeneous catalysis to the synthesis of methanol. Reactor retrofitting activity and new plants engineering led the Company to the position when 18% of the world methanol synthesis output is based on Casale reactor design. Technological contributions regard catalytic bed optimization, improved gas mixing, pressure drop lowering, uniform temperature distribution, longer catalysts life.



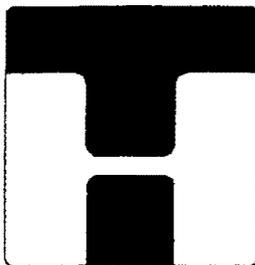
CASALE CHEMICALS S.A.
Leaders in Formaldehyde
and Derivatives Technology

Casale Chemicals S.A. is the most recently started company, completing the frame of the activities by dealing with hydrogen generation, formaldehyde as one of the main outputs for methanol, from which it is obtained by catalytic oxidation. A new reactor of adiabatic type has been purposefully designed for methanol oxidation, claiming better performance, longer catalysts life and lower cost with respect to the conventional technologies.

The company offers also processes regarding formaldehyde derivatives, as resins and molding compounds obtained by reaction of the formaldehyde with urea or melamine.

Via Sorengo 7
6900 Lugano, Switzerland
phone 091-967-4182
fax 091-967-4289
telex 844070 acsa ch

Катализаторы и технологии Топсе - результат научных разработок и опыта промышленной эксплуатации



Датская фирма "Хальдор Топсе А/О", основанная доктором Хальдором Топсе в 1940 году, занимается разработкой катализаторов и гетерогенно-каталитических процессов и является одной из ведущих компаний мира в этой области. Штаб-квартира и научно-исследовательский центр фирмы расположены в Люнгбю, пригороде Копенгагена, заводы по производству катализаторов - в Фредериксуне, Дания, и в Хьюстоне, США. Филиалы и представительства фирмы "Хальдор Топсе А/О" находятся в Китае, Бахрейне, Индии, Японии, России и США.

Фирма "Хальдор Топсе А/О" предлагает ноу-хау, катализаторы и инжиниринг для следующих производств:

Производство минеральных удобрений:

- * Аммиак
- * Серная кислота

Химическая промышленность:

- * Синтез-газ
- * Метанол
- * Формальдегид
- * Уксусная кислота
- * ДМЭ

Нефтепереработка:

- * Водород
- * Гидроочистка
- * Гидрообессеривание и деароматизация диз. топлива

- * Алкилирование
- * Очистка газов от серы и рекуперация отработанной серной кислоты

Природоохранные технологии/Энергетика:

- * Очистка газов от серы - WSA
- * Очистка газов от оксидов азота - DENOX
- * Комбинированный процесс удаления серы и оксидов азота - SNOX
- * Удаление летучих органических соединений - CATOX/REGENOX
- * Топливные элементы

HALDOR TOPSØE A/S



ДАНИЯ

HALDOR TOPSØE A/S
P.O. Box 213
Nymøllevej 55
DK-2800 Lyngby
Phone: +45-45 27 20 00
Telex: 37444 htaas
Telefax: +45-45 27 29 99

РОССИЯ

ХАЛЬДОР ТОПСЕ А/О
Московское представительство
103009, Москва,
Брюсов пер., 11, 4-ый этаж
Телефон: (095) 229 6350/7380/9100
Телефакс: (095) 956 3275,

ХАЛЬДОР ТОПСЕ

Закрытое акционерное общество
150040, Ярославль,
ул. Республиканская, 42
Телефон: (0852) 252558/259696
Телефакс: (0852) 252558

Акционерное химическое общество "ХИМПЛАСТ" начинает свою историю с декабря 1941 г., когда на Новосибирском химическом заводе была получена первая продукция. В настоящее время мы можем предложить потребителям более 40 наименований химической продукции.

Акционерное общество "ХИМПЛАСТ" является одним из крупных химических предприятий Сибири и Дальнего Востока на производстве продукции из пластифицированного поливинилхлорида.

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ХИМПЛАСТ"

Производим и реализуем:

- **КАБЕЛЬНЫЕ ПВХ ПЛАСТИКАТЫ** - марки И40-13А, О-40, ИО45-12, О-50, ведутся работы по внедрению негорючих марок пластикатов
- **ЛЕНТЫ ЛИПКИЕ ПВХ** - для промышленности, для быта, для защиты труб от коррозии
- **ЛИСТОВЫЕ ПВХ ПЛАСТИКАТЫ** - марки ППВ, ПХ-2, рец. 57-40
- **ПЛЕНОЧНЫЕ ПВХ ПЛАСТИКАТЫ** - пленка для парников и теплиц, клеенка медицинская компрессная, пленка сельскохозяйственного назначения
- **ОБУВНЫЕ ПЛАСТИКАТЫ** - марки ПЛ-2, ПЛП-2

Освоено производство ГИБКИХ ТРУБОК ИЗ ПВХ для защиты токоведущих частей различных электротехнических устройств. Внутренний диаметр трубок от 6 до 30 мм.

Готовы выпускать гранулы ПВХ для производства полимерной тары (бутылок) для пищевых и непищевых продуктов.

Кроме того АО "ХИМПЛАСТ" ПРОИЗВОДИТ:

- **пентаэритрит** - для лакокрасочной промышленности, производства полиграфических красок, пентапласта, смазочных масел.
- **формаат кальция** - для кожевенной промышленности в качестве агента для нейтрализации или предварительного дубления, в целлюлозно-бумажной промышленности как коагулянт при отбеливании бумаги, в строительстве для повышения морозостойкости бетона, в сельском хозяйстве в качестве консерванта кормов.
- **пластификаторы** - марки Д5Ф, ДОФ, ДАФ-Б, ДОС - для пластификации виниловых смол и других полимеров в производстве кабельных пластикатов, искусственных кож, резинотехнических изделий, полимерных строительных материалов, линолеумов, упаковочных пленок.
- **аминопласт** (марка КФА-2) - для изготовления изделий технического, электротехнического, бытового назначения, а также изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами.
- **пленки, ленты, изделия из фторопласта-4**

Имея более, чем 50-летний производственный опыт, передовые технологии, мощный производственный потенциал, конкурентноспособную продукцию, мы хотели бы на правах взаимовыгодного сотрудничества создать совместные производства, освоить новые технологии, расширить сферы сбыта нашей продукции.

ПРИГЛАШАЕМ К СОТРУДНИЧЕСТВУ!

630090, Россия, Новосибирск-007, ул.Фабричная, 10
Телефакс: (3832)10 23-32 Тел. (3832)23 33 27 (отдел сбыта) факс: (3832)23 99 42

SY-LAB V GmbH

Фирма **SY-LAB** предлагает наиболее современное оборудование американской фирмы **MICROMERITICS** для полных адсорбционных текстурных исследований катализаторов, носителей, адсорбентов, и других пористых тел, включая порошки, гранулы, дробленые материалы, полуфабрикаты или изделия.

Приборы автоматизированы и снабжены уникальным программным обеспечением. Это лучшие из известных на мировом рынке приборов для этих целей.

* Автоматический быстродействующий анализатор размера частиц **СЕДИГРАФ 5100** в диапазоне \varnothing 1–300 мкм, результаты могут быть представлены в виде 11 типов графиков, в памяти компьютера хранятся результаты более 6000 измерений.



АССУРУС

* Автоматический прецизионный гелиевый пикнометр для измерения истинной плотности твердых веществ **АККУПИК 1330**. При объеме пробы 0.5–150 см³ погрешность измерений 1%.

* Автоматический прибор **ГЕОПИК 1360** для измерения объемной плотности пористых материалов (определяется объем образца, включающий объем пор; погрешность измерений 0.5%).



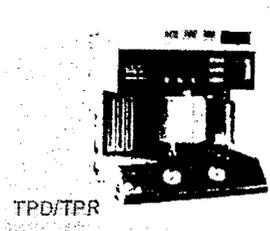
* Универсальные автоматизированные приборы для детальных измерений удельной поверхности и распределения пор по размерам в диапазоне эффективных диаметров 3–300 нм и измерения суммарного объема микропор по адсорбции N₂ при 77 к – приборы **АСАП 2010, АСАП 2405**.

* Приборы для детального исследования распределения микропор по размерам (диапазон эффективных диаметров 0.3–3 нм) **АСАП 2010M** и прибор для экспрессного анализа распределения пор и поверхностей – **ДЖЕМИНИ 2375**.



Gemini

* Полностью автоматизированный ртутный порозиметр **АВТОПОР 9420** для характеристики мезо- и макро пор в диапазоне размеров (диаметров) 4 нм – 360 мкм.



* Современные приборы для изучения хемосорбции, катализа путём термопрограммированной десорбции, реакций восстановления и окисления в условиях заданной температуры (анализатор **ТПД/ТПР 2900**, хемосорбер **АСАП 2010С**).

Кроме того, фирма **SY-LAB** представляет фирму **ХАРСКО/Тейлор-Уортон** (США-Германия) – всемирно известного лидера в области криогенной технологии, которая производит:

- * большие емкости и газификаторы низкого давления для жидких газов;
- * передвижные резервуары для жидких газов, сосуды Дьюара;
- * низкотемпературные (криогенные) установки-хранилища с системой автоматического контроля.

Большинство приборов соответствует стандартам ASTM, некоторые аттестованы Российским Госстандартом. Именно эти приборы используются в таких ведущих институтах Российской академии наук, как Институт катализа имени Г.К. Борескова, Институт нефтехимии имени Губкина, НПО "Леннефтехим", Центр порошковой металлургии в Минске, а также в ряде передовых промышленных предприятий России (АО "Омский НПЗ", АО "Ангарская нефтехимическая компания", АО "Салаватнефтеоргсинтез" и др.), многих предприятиях геологоразведки, порошковой металлургии и т.д.

Только эти приборы обеспечивают качество измерений и конкурентоспособность на мировом рынке.

Представительство фирмы
SY-LAB Vertriebsges.m.b.H. (Австрия)
в России и странах СНГ:

117049, Москва, Крымский вал, 4, 28.

Тел.: (095) 238-77-51, (095) 238-27-35

Факс (095) 238-29-35

XIII International Conference on Chemical Reactors
CHEMREACTOR-13

Составители: Т.В. Замулина
Е.Л. Михайленко

Обложка: Н.Ф. Потеряева

Компьютерная верстка: Ю.В. Климова
Л.И. Гренбэк

Сканирование, обработка: А.А. Спиридонов

Подписано в печать 24.05.96
Печ.л. 16.8

Заказ № 112

Формат 60x80/16
Тираж 250

Отпечатано на Полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6