

- кокремнеземных цеолитов типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 10. С. 32.
4. Каталитический риформинг углеводородов / Под ред. Р.И. Кузьминой. Саратов: СЮИ МВД России, 2002.
 5. *Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А.* и др. Изомеризация и ароматизация н-гексана на высококремнеземных цеолитах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 6. С. 42.
 6. *Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А.* и др. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 7. С. 9.
 7. *Кожемякин И.В., Кабаков А.А.* Цеолитсодержащие катализаторы риформинга углеводородов: Матер. междунар. конф. студентов и аспирантов по фундам. наукам «Ломоносов-2005» (Москва, 12–15 апр., 2005). М.: МГУ, 2005. Т. 1. С. 213.
 8. *Величина Л.М., Восмеригов А.В., Ермаков А.Е.* Обогащение прямогонной бензиновой фракции нефти на Cu-содержащих цеолитах: Матер. IV междунар. науч. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 11–16 сент., 2006). Томск: ТПУ, 2006. Т. 1. С. 435.
 9. *Ботавина М.А.* Кинетика и механизм превращений углеводородов C₅–C₇ на модифицированном медью и платиной цеолите ZSM-5: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: М., 2002. 115 с.
 10. *Каменский А.А., Козлова Е.Н., Иванова Н.Н.* Безводородное облагораживание бензиновых прямогонных и газоконденсатных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 1991. № 9. С. 7.
 11. *Каменский А.А., Шалимова Л.В., Козлова Е.Н.* и др. Ароматизация углеводородных фракций на ультрасилсодержащем катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 11. С. 17.
 12. *Колесников И.М., Зубер И.В.* Кинетика риформинга бензиновой фракции при атмосферном давлении // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 4. С. 38.

УДК 532.542.4:536:24

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБОГРЕВАЕМОЙ ТРУБЕ ПРИ ОТНОШЕНИИ ПАР/ГАЗ, БЛИЗКОМ К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМУ

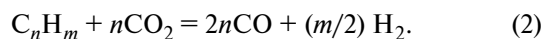
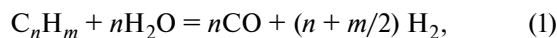
© 2010 г. **В.С. Игумнов,**
Я.М. Визель

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Введение

Паровая и углекислотная каталитическая конверсии углеводородов в обогреваемых трубах — основной способ получения газовой смеси CO и H₂, используемой как синтез-газ, технологический и восстановительной газы. Конверсия — основной процесс в ряде производств — химии азота, получения полимеров, а также прямого восстановления железа в бездоменной металлургии, самый энерго-

емкий процесс во всех названных производствах. Поэтому при необходимости модернизации этих производств и анализе «узких» мест совершенствования технологий выделяют проблемы конверсии углеводородов. Паровая и углекислотная каталитическая конверсии углеводородов представляется химическими реакциями:



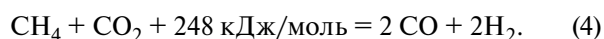
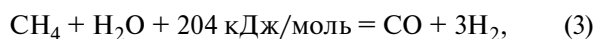
Промышленные процессы осуществляются в реакционной смеси с большим избытком окислителя (до четырех- и более кратном) при 900—1200 К и дав-

Игумнов В.С. — канд. техн. наук, науч. сотрудник Объединенного института высоких температур РАН. Тел.: (495) 361-16-73. E-mail: vsigumnov@mail.ru.

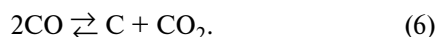
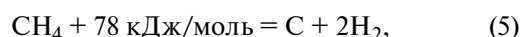
Визель Я.М. — докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 361-16-73. E-mail: yakov@vizel.ru.

лении от 0,2 до 4 МПа, что позволяет исключить зауглероживание катализатора. Реальное техническое осуществление стехиометрической каталитической конверсии в промышленном производстве затруднено, но решение возможно, например, изменением структуры трубчатого реактора, позволяющей обеспечить дополнительную подачу тепла в слой катализатора [1] для эндотермических реакций (1) и (2). При этом отложение углерода в порах катализатора будет сокращаться.

Реакционная смесь в обогреваемую трубу подается при $T \approx 700$ К на входе, а температура на выходе составляет около 1200 К. Согласно расчетам термодинамической вероятности отложений углерода, в этих условиях углерод не отлагается при паровой конверсии, когда мольное отношение $H_2O/CH_4 > 1,5$ [2]. В случае метана реакции (1) и (2) согласно [3]:



Реакции (3), (4) сильно эндотермичны (для сравнения: на испарение воды требуется 41 кДж/моль). Углерод в условиях каталитической конверсии выделяется, в основном, согласно реакций:



Последующее окисление углерода:



Все реакции (3)–(8) энергоемкие. Прямое взаимодействие по реакциям (3) и (4) при $T < 1200$ К маловероятно, так как молекулы CH_4 , H_2O и CO_2 должны иметь энергию более 2,5 эВ. Такие молекулы в распределении по энергиям составляют не более 0,001 %, поэтому вероятность их встречи не превышает 1 %, и если условия переноса тепла от стенки трубы в слой катализатора таковы, что могут обеспечить теплом реакции (7) и (8), то углерод в катализаторе выделяться не будет. Если в реакции (3) и (4) добавить избыток CO_2 и H_2O сверх стехиометрии, то тепловой эффект реакций будет уменьшаться экспоненциально [4–6]. В [6] эта зависимость названа эффективной скрытой теплотой реакции

$$Q_{эф} = \Delta H / (n + 1). \quad (9)$$

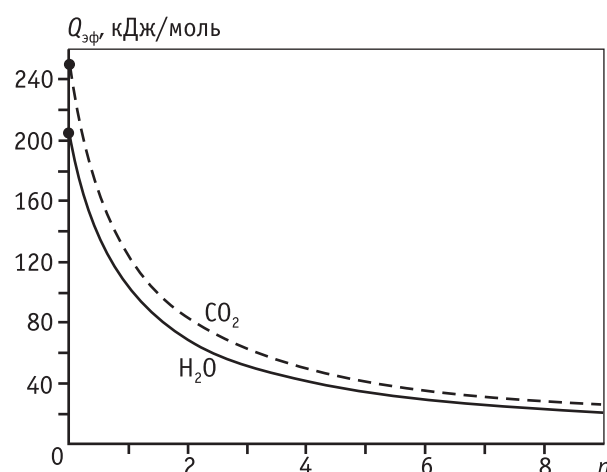


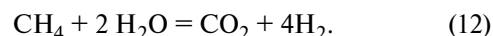
Рис. 1. Зависимость эффективной скрытой теплоты реакции от избытка окислителей n

Здесь ΔH — стандартный тепловой эффект рассматриваемой реакции, n — количество молей всех газов, находящихся в реакционной газовой смеси с левой стороны уравнений без учета молей газов, обеспечивающих стехиометрию. На рис. 1 показаны зависимости (9) для реакций:

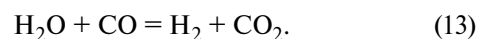


Видно, что если отношение $H_2O/CH_4 = 2$, то $n = 1$ согласно (10), а $Q_{эф} = 102$ кДж/моль.

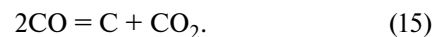
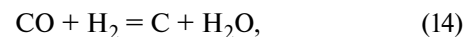
При $n > 1,5$ будет заметна реакция



Суммарный избыток H_2O реагирует с образовавшимся CO :



Когда прореагирует более 50 % CH_4 , начнутся параллельные реакции, обратные (7) и (8), с выделением углерода:



Эти реакции идут только при $T < 1000$ К, когда используется избыток окислителей сверх стехиометрии с $n > 1,5$ [3].

Катализ конверсии почти полностью идет внутри пор катализатора, где образуются углеродные наноструктуры в виде фуллеренов и углеродных нитей [5, 6]. Углеродные наноструктуры увеличивают поверх-

ность активного химического контакта во много раз. Для взаимодействия с углеродом по реакциям (7) и (8) необходимо, чтобы молекулы окислителей CO_2 и H_2O имели энергию не менее 1,67 эВ и 1,22 эВ соответственно. Чем больше отношение $\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)/\text{CH}_4$, тем больше молекул окислителей с такой энергией. Численно это выражается снижением эффективной скрытой теплоты реакции. Формула (1) зависимость (в общем виде) распределения молекул окислителя по энергиям, вероятности межмолекулярных столкновений, плотности молекул в порах катализатора и диффузии молекул внутри пор катализатора.

Экспериментальная часть

В ОИВТ РАН была создана установка для исследования конверсии углеводородов (в том числе и со стехиометрическим соотношением компонентов) на катализаторе в обогреваемой трубе [2]. В экспериментах, описанных в данной работе, использовали катализаторы с точно известными физико-химическими свойствами и гидродинамическими особенностями слоя катализатора (ГИАП-16 и ГИАП-8). Полученные результаты можно перенести на любой современный катализатор. Труба для испытаний из коррозионностойкой стали имела диаметр 60 мм длину 1,5 м толщину стенки 3 мм. При испытаниях катализатора ГИАП-16 использовали кольца Рашига $15 \times 12 \times 7$ мм, концентрация NiO составляла 26 мас.%, пористость — 35,5 об.%, прочность — 70 МПа. Ингибитор — шары из ZrO_2 диаметром 21 мм прочностью 140 МПа. Прямой электрический обогрев трубы позволял равномерно нагревать стенку до 1400 К. Измеряли: температуру стенки (T_w), температуру газа на входе и выходе, по длине и радиусу трубы (T_r), концентрации реакционных газов по длине трубы, на ее оси и у ее стенки. Регулируемые параметры: расход и состав газов на входе в трубу, давление в реакторе, тепловой поток от стенки трубы, температура реакционных газов на входе в трубу, отношение $\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)/\text{CH}_4$. Подробное описание методики измерений и устройство экспериментальной установки представлено в [2].

На рис. 2 показана обогреваемая труба, заполненная как в промышленных условиях сплошным слоем катализатора ГИАП-16. Объем загрузки ГИАП-16 составлял $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Эксперименты проводились при расходах метана $(0,1 \pm 0,32) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3/\text{с}$, тепловом потоке 10—35 кВт/м², давлении в реакторе 50—100 кПа.

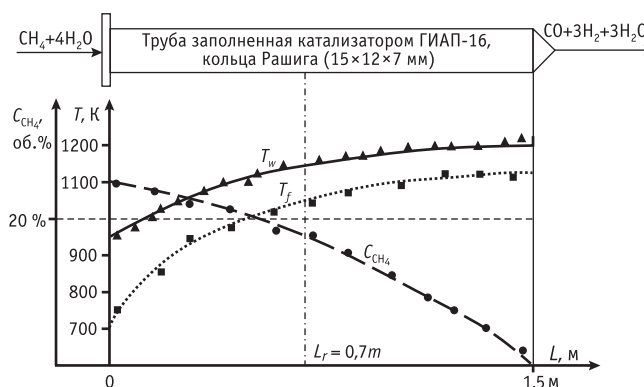


Рис. 2. Изменение температуры реагирующего газа T_f , температуры стенки T_w и концентрации метана C_{CH_4} по длине трубы без отложений углерода

Расход метана $0,28 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3/\text{с}$, тепловой поток 39 кВт/м², давление 70 кПа.

Устойчивая конверсия идет при $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 > 4$ (при $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 < 4$ устойчивой конверсии без выделения углерода добиться не удалось). На рис. 2 показаны наиболее характерные результаты опытных данных. В окрестностях сечения L_r на участке $\pm 0,1 \text{ м}$ — зона наиболее активной реакции. Распределение температуры в трубе по радиусу на участке сечения L_r представлено на рис. 3. По названным параметрам на выходе из трубы конвертированный газ содержит не менее 40 об.% окислителей, что не приемлемо для восстановления оксидов железа.

Исходя из результатов, на основании расчета [2] была предложена схема каталитической конверсии метана в обогреваемой трубе. Выделение углерода связано с недостатком тепла в слое катализатора.

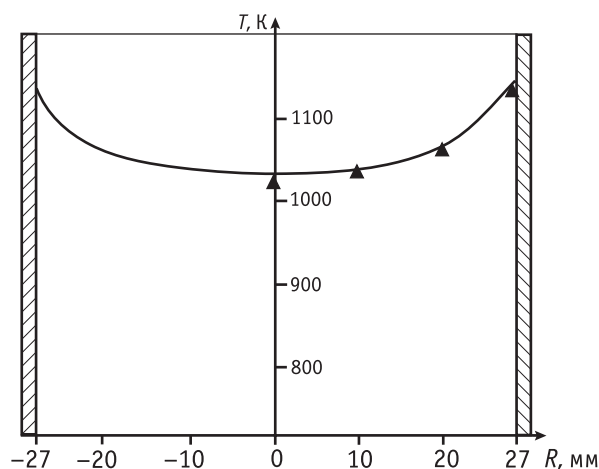


Рис. 3. Расчетная аппроксимация распределения температуры по радиусу трубы на участке L , по квазигомогенной модели ($\lambda_{\text{эф}} = 3 \text{ Вт}(\text{м} \cdot \text{К})$). Параметры соответствуют рис. 2

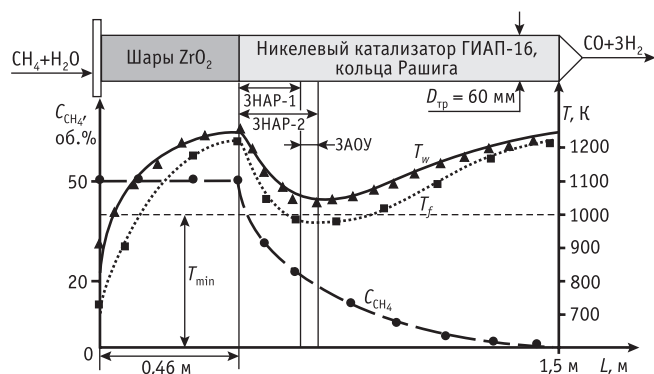


Рис. 4. Распределения температур стенки (T_w), реагирующих газов (T_f) и концентрации метана по длине трубы. ЗНАР-1, ЗНАР-2 и ЗАОУ – соответственно зоны наиболее активных реакций (1), (2) и активного отложения углерода. Параметры эксперимента см. рис. 2

Для дополнительного подвода тепла был использован перегрев реакционной смеси на ингибирующей насадке, заполняющей трубу, разделенной на два слоя. На входе в трубу устанавливали слой из инерта-ингибитора, на котором не идет каталитическая конверсия. Согласно рис. 4, это слой длиной 0,46 м, состоящий из ZrO_2 -шаров диаметром 21 мм, объем загрузки $1,2 \text{ дм}^3$. Ингибирующие свойства ZrO_2 экспериментально установлены в [8].

Следующий слой — катализатор ГИАП-16 с объемом загрузки $2,4 \text{ дм}^3$. В первом слое метан не реагирует и не разлагается с выделением углерода, только нагревается до температуры, близкой температуре стенки. Инертный носитель ZrO_2 выбран на основании сравнительных опытов с веществами, используемыми как носители в катализаторах [7–9].

Эксперименты со слоем ингибитора проводились в аналогичных условиях как в эксперименте, иллюстрируемом рис. 2. Исследования начинались при $H_2O(CO_2)/CH_4 = 3$ и постепенно приближались к стехиометрическому отношению $H_2O(CO_2)/CH_4 = 1$. Появление отложений углерода и как следствие разрушения катализатора определялось по перепаду давления на входе и выходе обогреваемой трубы, а также по длине слоя катализатора. Завышение перепада давления в слое катализатора на определенном участке характеризовало зону наиболее интенсивного выделения углерода. По мере отложения углерода и разрушения катализатора перепад давления увеличивается.

Был достигнут устойчивый технологический режим каталитической конверсии при отношении

окислитель/метан = 1. Видно — см. рис. 4 — характерное изменение температуры стенки трубы и температуры реагирующих газов. При входе в трубу реакционная смесь нагревается на шарах из ZrO_2 до температуры, близкой к температуре стенки. Как показано на рис. 4, концентрация метана остается постоянной и согласно хроматографическому анализу, в слое насадки из ZrO_2 водород и оксид углерода не образуются. При поступлении газов в слой катализатора идет активная реакция. Запасенной энергии в процессе нагрева на ZrO_2 достаточно для проведения реакций (3) и (4) без выделений углерода. Температура реагирующих газов, в слое катализатора, в результате использования тепла на реакцию достигает минимального значения (T_{min}), являющегося функцией всех основных параметров, определяющих конверсию. Участок слоя каталитической насадки между границей ингибитор-катализатор (Ин-Ка) и экстремумом температуры реагирующих газов соответствует зоне наиболее активной реакции (2), т.е. ЗНАР-2. Участок от Ин-Ка до сечения, где прореагировало не более 50 % от начального количества метана, определяется как зона наиболее активной реакции (1), т.е. ЗНАР-1. Если T_{min} уменьшается до некоторого значения T_{min}^{CR} , то ЗНАР-1 и ЗНАР-2 не совпадают, и разница между их линейными размерами определяется как ЗАОУ.

Исходя из лабораторных экспериментов и расчетов по квазигомогенной модели с идеальным вытеснением [10] (для расчета переноса тепла использовалось понятие эффективной теплопроводности) была предложена схема каталитической конверсии углеводородов в обогреваемой трубе с промежуточным перегревом на ингибирующих насадках, впервые в другой постановке рассмотренной в [12]. Этот способ в промышленных условиях впервые был испытан на полупромышленной опытной установке Новочеркасского завода синтетических продуктов (НЗСП). Схема загрузки испытуемой трубы представлена на рис. 5. Длина слоев катализатора рассчитывалась из условия, что падение температуры в слое катализатора составит не более 150 К. Длина обогреваемой трубы промышленной печи была 11 м, наружный диаметр — 120 мм, длина освещенной части в печи — 8,7 м.

Согласно условиям обогрева и техническим условиям эксплуатации трубы в пилотной установке задавался температурный интервал нагрева реагирующих газов. Рабочий расход метана, идущего на конверсию, составлял $80 \text{ нм}^3/\text{ч}$ при $H_2O/CH_4 = 1,5$.

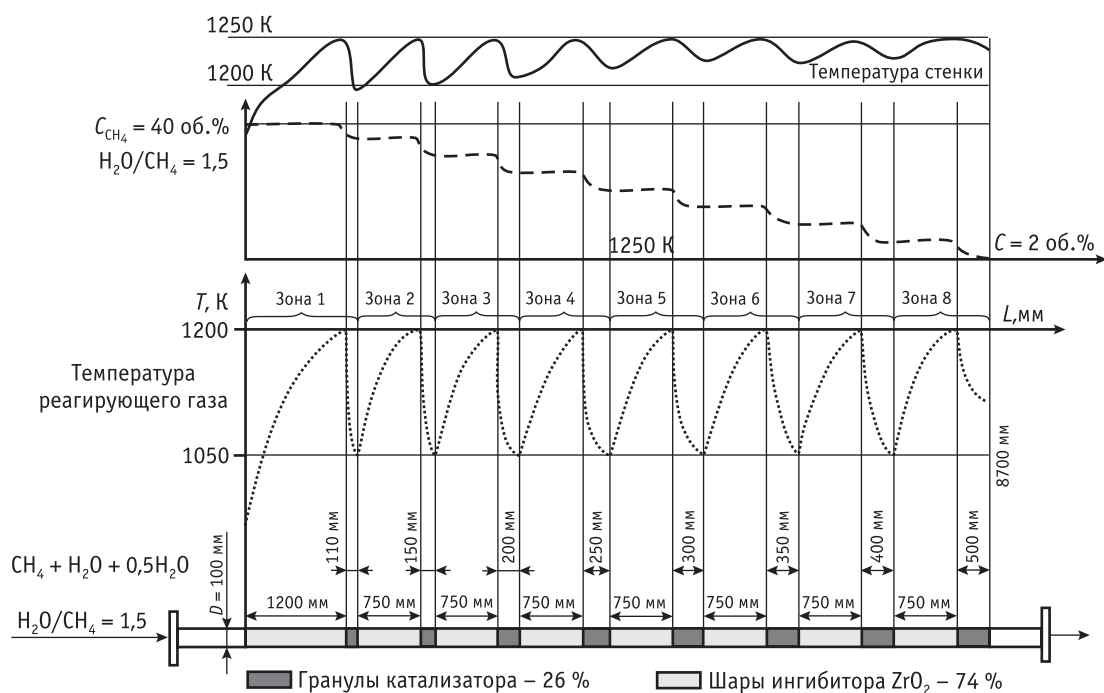


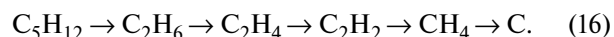
Рис. 5. Труба пилотной установки с чередующимися слоями ингибитор-катализатор для конверсии природного газа расходом $130 \text{ м}^3/\text{ч}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1,5$, давление 1,7 МПа, объемная скорость 2050 ч^{-1}

Из этих условий рассчитывали размеры слоев ингибитора и катализатора по условиям теплообмена и модели идеального вытеснения. Согласно расчетам и заданному режиму, должно быть восемь пар слоев ингибитор-катализатор при расходе метана $130 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1,5$. Среднее давление в трубе было 1,7 МПа, остаточное содержание метана 11 об.%, что близко равновесному содержанию метана в условиях проводимых испытаний. Объемная скорость по метану при нормальных условиях — 2050 ч^{-1} . Труба проработала при выбранных условиях испытаний 4 сут без изменения исходных свойств катализатора согласно техническим условиям.

Промышленные испытания каталитической конверсии нефтезаводских газов фракции C_1 – C_5 методом промежуточного перегрева. Испытания проводились на коксогазовом заводе ПО «Ангарскнефтеоргсинтез». Конверсии подвергался нефтезаводской газ — смесь водорода (до 30 об.%) и широкой фракции углеводородов C_1 – C_5 (в основном — пропан и бутан). Конверсию с водяным паром при $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 5$ вели в трубчатой печи, содержащей 72 трубы с освещенной частью 6,8 м и внутренним диаметром 158 мм. Использовался катализатор ГИАП-8 в виде цилиндров высотой 16 мм и диаметром 14 мм, содержание NiO 7,5 мас.%, пористость 54,5 об.%, прочность 25 МПа. Ингибитор — шары из ZrO_2 диаметром

21 мм являлись насадкой для высокотемпературных регенераторов тепла. Длительность работы печи до перезагрузки катализатора составила 10–15 мес. В испытываемой печи катализатор после работы более 15 мес. зауглероживался и был в полуразрушенном состоянии, его выгрузили и отправили на утилизацию.

Углеводороды нефтяного газа в условиях температурного режима каталитической конверсии природного газа быстро зауглероживают катализатор, поэтому температурный режим испытываемой трубчатой печи имел температуру реакционных газов на входе 670 К и на выходе 1070 К. Углеводороды более высокого порядка, чем метан, разлагаются до углерода по ряду химических схем [11]. Оценка термодинамической вероятности образования углерода показывает, что большая часть углеводородов разлагается по условной схеме [12]:



Эта схема может быть более сложной. Термодинамический анализ равновесных состояний был проведен приближенно. Скорость реакций химических превращений до углерода зависит от условий переноса в слое катализатора. Для регулирования скоростей превращений углеводородов использован промежуточный перегрев реагирующих газов с

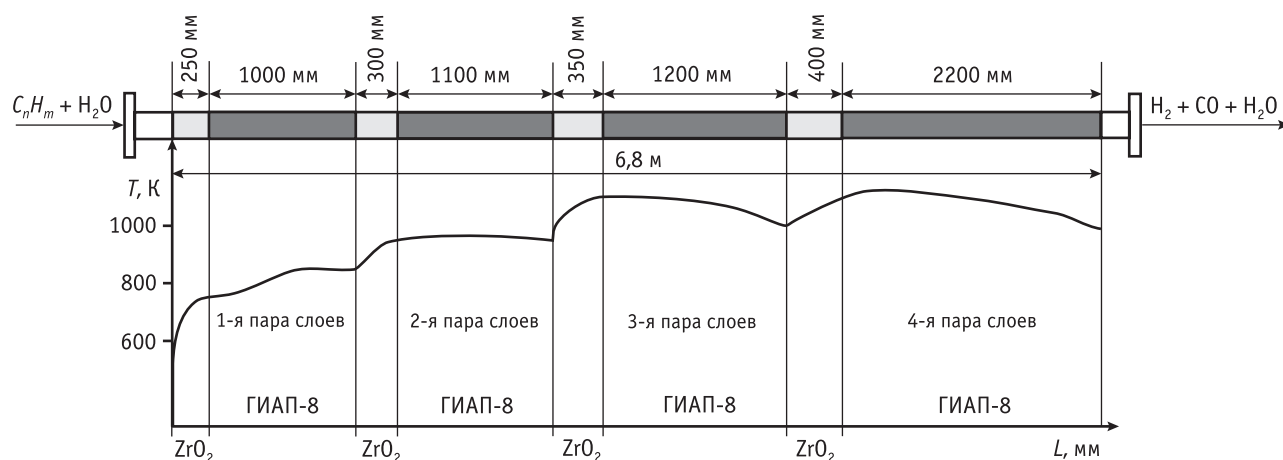


Рис. 6. Размещение насадок и изменения температуры реагирующих газов по длине трубы внутренним размером 158 мм для паровой конверсии углеводородов фракции C_1-C_5 (ZrO_2 -шары \varnothing 21 мм, катализатор ГИАП-8 – цилиндры \varnothing 14 мм высотой 16 мм)

использованием ингибитора. Использование слоев ингибитора позволило установить необходимый температурный режим и увеличить подвод тепла в зону реакции.

На рис. 6 показано размещение насадок и изменение температуры реагирующих газов по длине трубы (размеры слоев насадок указаны на рисунке). На входе в трубу размещался слой из шаров ингибитора ZrO_2 , где на относительно коротком слое (полтора калибра) нагревалась реакционная смесь газов. Здесь не может быть установлен длинный (до 12 калибров как на рис. 5) слой ингибитора, так как молекулы углеводородов высокого порядка при $T > 750$ К разрушатся до углерода и водорода по схеме (11). В малом слое (не более двух калибров) разрушение тяжелых углеводородов происходит по схеме, подобной (12).

Далее в слое катализатора идет незначительная реакция углеводородов с H_2O . В этом слое образуется водород, который тормозит образование углерода [3]. На выходе из катализатора первой пары слоев реакционный газ уже не содержит фракций C_5 и C_4 , поэтому его можно подогреть, до 950 К. Во второй паре слоев происходит полная конверсия углеводородов C_3 и C_2 , поэтому в третьей паре слоев ингибитора газ нагревается до 1100 К [8], идет самая активная ступень конверсии [7] и температура падает до опасного уровня.

В четвертой паре слоев ингибитора и катализатора происходит окончательная конверсия углеводородов до состава требуемых для условий и входных параметров общего технологического процесса [7]. Температуры на входе и выходе трубы (см. рис. 6),

а также стенки измерялись. Промежуточные значения температуры получены расчетом.

После 15 мес. эксплуатации из-за разрушения катализатора в большинстве труб трубчатую печь остановили и разгрузили; катализатор основных труб был полуразрушен, катализатор испытываемых труб сохранял первоначальное состояние, ингибитор мог быть использован вторично. Основные результаты полномасштабных промышленных испытаний изложены в [13, 14].

Заключение

В работе представлены результаты лабораторных экспериментов и промышленных испытаний конверсии углеводородов в трубах с промежуточным перегревом реагирующих газов в системе ингибитор-катализатор, а также результаты расчетных исследований. Все испытания на промышленных предприятиях: НЗСП, коксогазовом заводе ПО «Ангарскнефтеоргсинтез», Оскольском электрометаллургическом комбинате (ОЭМК) признаны успешными и перспективными. Лабораторные исследования показали принципиальную возможность осуществления стехиометрической конверсии метана с водяным паром, диоксидом углерода и их смесями без выделения углерода и, соответственно, без разрушения катализатора. Было установлено, что ингибирующая насадка в промышленных трубчатых печах увеличивает срок службы катализатора. Определено, что для точного расчета размеров и количества слоев ингибитора и катализатора в трубе реактора нужно использовать

эффективную скрытую теплоту реакции $Q_{эф}$, которая точно характеризует потоки тепла, идущие на осуществление эндотермических реакций в слое катализатора. Главный вывод: промежуточный перегрев реакционной смеси на ингибиторе при каталитической конверсии углеводородов в трубчатом реакторе позволяет выровнять профиль температуры по радиусу трубы в слое катализатора, т.е. увеличить теплоподвод в зону реакции, а следовательно повысить производительность реактора и увеличить срок службы катализатора, что особенно существенно при увеличении диаметра обогреваемой трубы и использовании для конверсии более тяжелых, чем метан, углеводородов. Увеличение диаметра труб и уменьшение содержания метана предполагается на трубчатых реакторах (реформерах) ОЭМК. Для этого составлена программа испытаний под научным руководством Объединенного института высоких температур РАН.

Литература

1. *Игумнов В.С., Визель Я.М.* // Прецизионная каталитическая конверсия углеводородов для питания твердо-оксидных топливных элементов: Матер. VII Международного форума «Высокие технологии XXI века» (Москва, 23—26 апр. 2007 г.).
2. *Игумнов В.С.* Тепло- и массообмен при каталитической конверсии метана с отношением окислитель/метан близким к стехиометрическому. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИХМ, 1989.
3. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Синтез аммиака. 2-е изд. Т. 1. М.: Химия, 1986.
4. *Igumnov V.S.* Technical and technological methods of re-alization of steam catalytic conversion of natural gas with a methane-water proportion close to stoichiomythic ratio // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nano-material, NATO security science setias — A: Chemistry and Biology, The NATO Program for Security through science. 2007. P. 555.
5. *Igumnov V.S.* Statistical weight of formation fullerene in conditions catalytic interactions of methane with water the ferry // Conference ICHMS. 2005, Sevastopol.
6. *Igumnov V.S.* Carbon nanostructure — an intermediate stage in catalytic conversion of methane // III International symposium «Fullerene and fullerenoid structures in the condensed environments» (Minsk, June, 2004).
7. *Визель Я.М.* Использование активных щелочных сорбентов для безотходной очистки отходящих газов от окислов серы с утилизацией или регенерации сульфатов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. СПб: Технол. институт, 1993.
8. *Визель Я.М., Игумнов В.С.* Нагрев природного газа на инертных насадках до 1100 К // ТВТ. 1983. Т. 21. № 3.
9. А.с. 1308648 (СССР). Способ нагрева природного газа / И.Л. Мостинский, Я.М. Визель, В.С. Игумнов. 1985.
10. *Мостинский И.Л., Игумнов В.С., Визель Я.М., Зырянов С.И.* Каталитическая конверсия природного газа в трубчатых печах при отношении окислитель/метан близком к стехиометрическому // Атомно-водородная энергетика и технология: Сб. ст. Вып.8. М.: Атомиздат, 1988.
11. *Теснер П.А.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы, М.: Химия, 1972.
12. Pat. 3.617.227 (US). Apparatus for catalytic reforming / D. Biggs. 1971.
13. А.с. 1829181 (СССР). Устройство для паровой каталитической конверсии нефтезаводских газов / Я.М. Визель, В.Е. Ванин, В.Г. Липович, С.В. Гусаров, Г.И. Дружинин, В.И. Кириллов. 1989.
14. *Vizel Ya.M.* The catalytic conversion of the oil processing gas with intermediate heating // 10-th International Congress CHISA-90 (Praha, Czechoslovakia, August 26—31, 1990).