

УДК 665.64

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ В РЕАКТОРАХ С ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

© 2010 г. **М.С. Гынгазова,  
А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина,  
М.В. Короленко,  
Д.Д. Уваркина**

Томский политехнический университет

Ведущим процессом производства товарных бензинов на нефтеперерабатывающих заводах является каталитический риформинг. В ходе этого процесса низкооктановая фракция сырой нефти превращается в высокооктановый компонент товарных бензинов. По аппаратурному оформлению разделяют процессы каталитического риформинга в реакторах с движущимся и стационарным слоем катализатора. Промышленные катализаторы, используемые в современных установках каталитического риформинга бензинов, состоят из носителя —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , активных металлических центров — Pt, Re, Ge, Ir, Sn и промотированы хлором для интенсификации реакций изомеризации. В ходе каталитического риформинга осуществляются следующие реакции: дегидрирование циклопентанов и циклогексанов, изомеризация парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, дегидроциклизация парафинов, гидрокрекинг парафинов, гидрогенолиз циклопентанов, образование кокса в реакциях полимеризации и поликонденсации.

Первые три из этих реакций целевые, так как увеличивается октановое число бензиновой фракции. Гидрокрекинг и гидрогенолиз — нежелательные

реакции, так как их результатом является уменьшение выхода жидких продуктов. Для парафинов, например, повышение октанового числа происходит в результате увеличения степени разветвления углеводородного скелета, а также в результате реакций дегидроциклизации и ароматизации. Образование и отложение кокса в свою очередь служат причиной дезактивации катализатора и нежелательны.

Каталитический риформинг бензинов — сложный многокомпонентный промышленный процесс, и существует необходимость создания универсальной математической модели, позволяющей контролировать его в реакторах разного типа, анализировать процесс для сырья и катализаторов разных составов.

Моделирование каталитического риформинга бензинов зависит от числа реагентов и типа используемой кинетической модели.

Чтобы избежать трудностей, связанных с присутствием в реакционной смеси большого числа реагентов и промежуточных соединений, компоненты смеси объединяют в группы так называемых псевдокомпонентов. Число выбранных псевдокомпонентов в реакционной смеси является определяющим фактором в создании модели процесса.

Объективно: чем выше число псевдокомпонентов, тем выше точность модели, но одновременно усложняется математическое описание. Для построения модели каталитического риформинга обычно используется кинетика Аррениуса и Лэнгмюра—Хиншельвуда. Реакции считают псевдогомогенными.

R.V. Smith [1] предложил в 1959 г. первую кинетическую модель каталитического риформинга; в этой модели смесь реагентов была разделена на 10 групп.

**Гынгазова М.С.** — аспирант кафедры химической технологии топлива ХТФ ТПУ (634050, Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: gungazova@mail.ru.

**Кравцов А.В.** — докт. техн. наук, проф., заведующий той же кафедрой. Тел.: (3822) 56-46-08. E-mail: kravtsov@tpu.ru.

**Иванчина Э.Д.** — докт. техн. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (3822)-56-34-43. E-mail: ied@zmail.ru.

**Короленко М.В.** — аспирант той же кафедры. Тел.: (3822)-56-34-43. E-mail: asmikot@mail.ru.

**Уваркина Д.Д.** — студент той же кафедры. Тел.: (3822)-56-34-43. E-mail: dina89\_08@mail.ru.

Автор предположил, что исходная фракция состоит из трех основных групп: парафинов, нафтенов и ароматических соединений, а кроме того, он выделил водород, этан, пропан и бутан. Годом позже Н.Г. Krane с сотр. [2] предложили другую модель, в которой исходное сырье состоит из 20 псевдокомпонентов и углеводородов с числом атомов углерода от шести до 10, модель содержит 53 реакции. Для этих двух моделей используется кинетика Аррениуса. Другие модели предложили Ю.М. Жоров, J. Heningsen, W.S. Kmak, G.B. Marin [3–6]. Kmak использовал кинетическую модель Лэнгмюра для процесса каталитического риформинга в 1972 г. [5]. Marin и его коллеги разработали свою модель в 1983 г., она содержала 23 псевдокомпонента и углеводороды с атомами углерода от пяти до 10 атомов [6]. В 1997 г. модель, созданная G.F. Froment [7], была доработана Umesh Taskar и включала 35 псевдокомпонентов и 36 реакций [8]. Н.М. Островский и др. [9] предложили математическую модель процесса каталитического риформинга бензинов для катализатора КР-104А, где в качестве сырья используется фракция 62–150 °С. Ю.В. Шариков и др. [10] разработали модель каталитического риформинга бензинов для расчета процесса в реакторах с радиальным и осевым вводом сырья, включающую 12 псевдокомпонентов. Наконец, компаниями «Huprotech» и «KBC» была создана компьютерная моделирующая система «Husys-Refinery», с помощью которой можно моделировать работу промышленной установки каталитического риформинга бензинов.

Известные математические модели каталитического риформинга бензинов имеют ряд недостатков. В случае агрегирования компонентов по гомологическим рядам (см. [1–2, 11]) не удается провести учет реакций внутри самой группы компонентов, а при более детальном рассмотрении и попытке учесть весь комплекс реакций для каждого углеводорода появляются сложности, связанные с математическим описанием процесса. Особенностью модели [9] является детализация схемы превращений для конкретного сырья легкой бензиновой фракции. Однако модель не позволяет использовать в расчетах широкую бензиновую фракцию, где количество компонентов значительно увеличивается, а систематизация реакций, предложенная авторами [9], делает схему превращения громоздкой и недостаточно точной. Таким образом, существует потребность в создании математической модели, которая смогла бы сгладить эти противоречия.

В основу построения математической модели мониторинга нефтепереработки, положена стратегия системного анализа — в общем случае совокупности методов и средств изучения сложных химико-технологических систем [12]. В соответствии с разработанной методологией М.Г. Слинко, стратегия системного анализа применительно к моделированию промышленных каталитических систем сопряжена с представлением этих систем в виде совокупности явлений и процессов разного масштабного уровня: термодинамики и кинетики химических превращений, процессов в зерне и в слое катализатора, в реакторе и в технологической системе. Помимо всего, разрабатываемая модель должна адекватно отражать физико-химические и технологические особенности в работе промышленной установки.

На первом — молекулярном — уровне решают термодинамические и кинетические задачи; на втором — в зерне катализатора — учитывают влияние диффузии на процесс; на третьем — моделируют промышленный аппарат (реактор, колонну и др.); на четвертом — рассчитывают оптимальную технологическую схему всей промышленной установки. Учет взаимосвязи этих уровней позволяет изучать сложный каталитический процесс по блокам (модулям), каждый модуль описывают, как правило, системой нелинейных дифференциальных уравнений в обыкновенных или частных производных.

Первый этап разработки математической модели сложного процесса нефтепереработки и нефтехимии — анализ априорной информации о процессах в каталитическом реакторе с определением термодинамических параметров — энергии Гиббса, теплосодержания (энтальпии), энтропии и степени превращения вещества для каждой из возможных реакций.

Следующий этап — формирование кинетической модели многокомпонентной реакции на катализаторе. Стремление к максимально полному учету в кинетической модели реального поверхностного механизма влечет усложнение ее формы и увеличение числа кинетических параметров. Используется обоснованная формализация механизма реакций с учетом реакционной способности компонентов и специфики применяемых катализаторов, но, главное, без потери чувствительности к изменению компонентного состава исходного углеводородного сырья. Для уменьшения размерности системы уравнений, описывающих превращение в многоком-

понентной смеси, задействуют метод группового агрегирования (объединения определенных групп углеводородов в один псевдокомпонент) с представлением каждой группы в виде компонента непрерывного состава [13]. Такой подход позволяет учитывать непостоянство состава сырья, характерное для рассматриваемых процессов.

В основу агрегирования компонентов для процесса получения прямогонных бензинов и продуктов их каталитической переработки положен принцип объединения углеводородов в группы на основе близости их реакционной способности, выражаемой величиной детонационной стойкости [14]. В отличие от агрегирования по гомологическим группам, учитывается основная характеристика целевого продукта — товарных бензинов — октановое число. Например, октановые числа 2-метилпентана и 2,4-диметилбутана разнятся на 30 пунктов, хотя эти углеводороды принадлежат к одной гомологической группе — изоалканов  $C_6$ . Также разнятся по детонационной стойкости изопарафиновые углеводороды  $C_6$ — $C_7$ .

Принятая на такой основе схема реакций между псевдокомпонентами была использована при построении математической модели риформинга углеводородов на Pt-содержащих катализаторах [15], что позволило предвидеть последствия изменения состава сырья.

Исследования на основе экспериментальных данных, полученных на установке Л-35-11/1000,

позволили принять формализованную схему механизма каталитического риформинга бензинов в реакторах с непрерывной регенерацией катализатора (рис. 1).

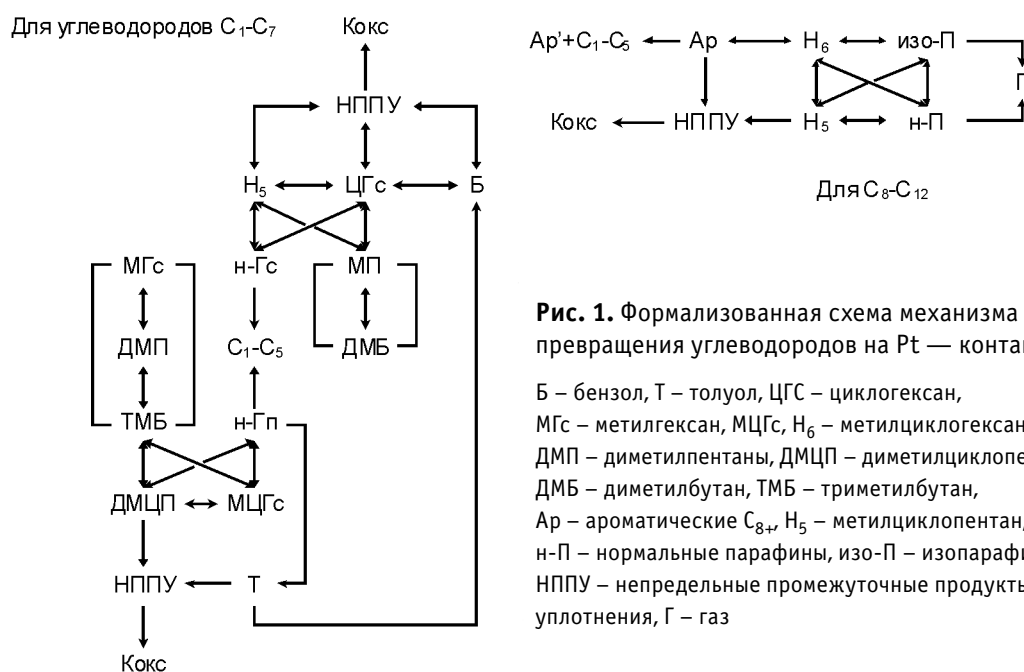
Было показано, что скорости реакций гидродеалкилирования алкилбензолов увеличиваются с ужесточением температурного режима риформинга; уменьшение давления для процесса риформинга с непрерывной регенерацией катализатора понижает скорости реакций деалкилирования. Таким образом целесообразно включить реакции деалкилирования алкилбензолов в схему превращения углеводородов для процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора для контроля выхода высокомолекулярных ароматических углеводородов.

Согласно кинетическому закону действующих масс, скорость элементарной реакции  $W$  при заданной температуре пропорциональна концентрациям реагирующих веществ  $C_i$  в степенях  $\nu_i$ , показывающих число вступающих во взаимодействие частиц:

$$W = k C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}, \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости;  $C_i$  — концентрации исходных веществ;  $i$  — стехиометрические коэффициенты в брутто-уравнении химической реакции.

Данное уравнение справедливо для элементарных реакций. Сложные реакции могут иметь дробный порядок.



**Рис. 1.** Формализованная схема механизма превращения углеводородов на Pt — контактах:

Б — бензол, Т — толуол, ЦГс — циклогексан, МГс — метилгексан, МЦГс,  $H_6$  — метилциклогексаны, ДМП — диметилпентаны, ДМЦП — диметилциклопентаны, ДМБ — диметилбутан, ТМБ — триметилбутан, Ар — ароматические  $C_{8+}$ ,  $H_5$  — метилциклопентан, н-П — нормальные парафины, изо-П — изопарафины, НППУ — непредельные промежуточные продукты уплотнения, Г — газ

Максимальная глубина ароматизации сырья и длительность межрегенерационного цикла в результате дезактивации катализатора коксом всегда меньше оптимальных (равновесных) в риформинге со стационарным слоем катализатора.

В процессе с движущимся слоем катализатора и непрерывной его регенерацией можно увеличить глубину ароматизации, снизить давление, увеличить объемную скорость подачи сырья и выход риформата. При этом необходимо поддерживать равновесную активность катализатора (условие термодинамического равновесия образования целевых и побочных продуктов уплотнения) за счет его циркуляции (скорости движения катализатора по длине реактора). Активность катализатора изменяется не только по радиусу и во времени, но и по высоте слоя.

В принятой формализованной схеме превращений углеводородов кокс — один из компонентов реакций; мы можем найти количество кокса на катализаторе из уравнения кинетики коксообразования. Активность катализатора зависит от содержания кокса и кратности циркуляции катализатора:

$$a = A_0 \exp(\alpha C_{\text{кокс}} / h_{\text{ц}}), \quad (2)$$

где  $A_0$  — линейная составляющая, определяющая число активных центров,  $\alpha$  — коэффициент отравления — нелинейная составляющая, определяющая разные степени дезактивации угловых и реберных атомов при отложении на них кокса:

- для металлических центров  $\alpha \in [3; 5,9]$ ,
- для кислотных центров  $\alpha \in [0,3; 0,52]$ .

Скорость движения катализатора много меньше скорости движения основного потока ( $\phi \ll u$ ), поэтому связанными с ним процессами тепло- массопереноса можно пренебречь.

Кратность циркуляции катализатора определяется уравнением:

$$h_{\text{ц}} = u \rho_{\text{см}} / (\phi \rho_{\text{кат}}), \quad (3)$$

Таким образом с учетом дезактивации катализатора коксом и согласно формализованной схеме превращений, изменение концентрации  $i$ -го углеводорода, в реакторе идеального вытеснения с движущимся слоем катализатора:

$$G \frac{\partial C_i}{\partial z} = -u \frac{\partial C_i}{\partial r} - \phi \frac{\partial C_i}{\partial l} + \frac{1}{l_0} \int W_j(l) a(l) dl, \quad (4)$$

где  $z$  — объем переработанного сырья,  $\text{м}^3$ ;  $G$  — расход сырья,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $u$  — линейная скорость потока,  $\text{м}/\text{ч}$ ;

$l$  — длина слоя катализатора в реакторе,  $\text{м}$ ;  $\phi$  — скорость движения катализатора,  $\text{м}/\text{ч}$ ;  $W_j$  — суммарная скорость протекания реакций,  $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ . Отметим:  $C_i = 0$  при  $z = 0$ ;  $C_i = C_{i,0}$  при  $l = 0$  (на входе в реактор);  $C_i = C_{i,0}$  при  $r = 0$ .

Время пребывания реагентов в реакционной зоне, зависящее от часового расхода сырья  $G$  и объема катализатора  $V$ , в условиях нестабильной нагрузки промышленной установки по сырью заменено на «приведенное время», определяемое суммарным объемом переработанного сырья за время  $t$ :  $z = Gt$ . Концентрация компонентов изменяется в зависимости от  $u$  — скорости движения газо-сырьевой смеси по радиусу слоя катализатора (сырье подается радиально). На содержание компонентов в смеси влияет  $\phi$  — скорость движения катализатора по высоте реактора поскольку содержание кокса в разных слоях катализатора зависит от скорости его движения и активность катализатора по-разному изменяется по высоте слоя вследствие процессов коксообразования. Скорость реакций  $W_j$  для  $i$ -го углеводорода, согласно схеме превращений (см. рис. 1), будет зависеть от координаты движения катализатора  $l$  и активности катализатора  $a$ .

Метод математического моделирования позволяет на основе разработанной модели каталитического риформинга решением обратной кинетической задачи по конечным результатам процесса — по концентрациям индивидуальных углеводородов в исходном сырье и катализате определить кинетические параметры процесса превращения углеводородов на поверхности катализатора.

Прямая кинетическая задача сводится к нахождению концентраций веществ на основе кинетических данных и механизма протекающих реакций. Обратная кинетическая задача — к определению кинетических параметров уравнений реакций по известному механизму.

Для определения соответствия истинной константы скорости расчетной составляется функционал невязки:

$$\Phi(\vec{k}) = \sum_{l=1}^n \left\| \vec{C}_p - \vec{C}_3 \right\|^2 + \Omega, \quad (5)$$

где  $l$  — число опытов по определению  $\vec{C}_3$  — экспериментального значения концентрации вещества в продукте;  $\vec{C}_p$  — рассчитанное по модели значение концентраций веществ;  $\Omega$  — стабилизирующая поправка.

Таким образом, решение обратной кинетичес-

кой задачи заключается в определении значений  $\vec{k}$ , из условия минимума функционала невязки.

Для реальных условий каталитического риформинга решение обратной кинетической задачи минимизацией функционала невязки практически невыполнимо: в сырье рассматриваемого процесса содержится до 250 индивидуальных углеводородов, что влечет создание системы с таким же количеством кинетических уравнений, решение которой итерационными методами затруднительно.

Если минимум функционала невязки определяется перебором значений констант скоростей реакций, то можно использовать прием декомпозиции: на каждой итерации поиска изменять лишь одно значение скорости реакций, обеспечивающее минимум функционала невязки, все остальные константы при этом закреплены; затем вновь определить значение следующей константы скорости, которое соответствует минимуму функционала невязки и продолжать данную процедуру до полного перебора всех констант скоростей реакций.

В качестве ограничений для решения обратной кинетической задачи вводят ориентировочные векторы изменения констант скоростей химических реакций, задаваемые на основе теоретических исследований [14]. Данный подход позволяет во множестве возможных вариантов итерационного подхо-

да выделить единственный, который будет отражать реальный процесс.

В качестве примера решения обратной кинетической задачи в табл. 1 представлены константы скоростей реакций процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора.

Видим, что для Pt-Sn-катализатора максимальная скорость изомеризации пятичленных нафтенов в шестичленные с последующим дегидрированием циклоалканов до ароматических углеводородов. Также с высокой скоростью идут реакции изомеризации нормальных парафинов. С ростом молекулярной массы углеводородов энергия связи уменьшается, константы скорости возрастают пропорционально номеру углеводорода в гомологическом ряду. Константы гидрокрекинга более легких углеводородов близки константам парафинов нормального и изо-строения. Для тяжелых углеводородов наблюдается существенное расхождение, причем константа гидрокрекинга нормальных парафинов растет быстрее. Скорости дегидроциклизации парафинов до пяти- и шестичленных нафтенов примерно одинаковы.

Обратная кинетическая задача решается поиском минимума функционала невязки приемом декомпозиции с поэтапным итерационным подбором

Таблица 1

**Константы скоростей реакций процесса каталитического риформинга при 520 °С и 0,7 МПа для промышленного катализатора R-134, с<sup>-1</sup>**

Химическая реакция	Количество атомов углерода в молекуле								
	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
Гидрокрекинг н-П	0,041	0,050	0,060	0,089	0,122	0,155	0,214	0,338	0,468
Изомеризация н-П в и-П	0,065	0,107	0,128	0,218	0,263	0,261	0,272	0,261	0,258
Изомеризация и-П в н-П	0,005	0,009	0,016	0,018	0,021	0,024	0,024	0,025	0,024
Дегидроциклизация н-П в Н-6	0	0	0,001	0,003	0,005	0,006	0,006	0,012	0,006
Гидрокрекинг изо-П	0,012	0,036	0,046	0,059	0,073	0,099	0,115	0,138	0,144
Дегидроциклизация изо-П в Н-6	0	0	0	0,001	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Гидрирование Н-5 в изо-П	0	0	0,176	0,261	0,449	0,444	0,470	0,496	0,514
Изомеризация Н-5 в Н-6	0	0	0,275	0,707	1,314	1,569	1,961	2,222	2,222
Дегидрирование Н-6 в Ар	0	0	0,157	0,182	0,181	0,174	0,174	0,174	0,174
Гидрирование аренов в Н-6	0	0	0,085	0,124	0,147	0,152	0,152	0,152	0,152
Дегидроциклизация н-П в Н-5	0	0	0,006	0,009	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009
Дегидроциклизация изо-П в Н-5	0	0	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,007	0,008
Изомеризация Н-6 в Н-5	0	0	0,056	0,074	0,075	0,081	0,084	0,090	0,090

Таблица 2

**Результаты расчета каталитического риформинга бензинов при непрерывной регенерации катализатора с использованием математической модели**

Количество атомов углерода в молекуле	н-Парафины		и-Парафины		Нафтены-5		Нафтены-6		Ароматика	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0,72	0,79	0,52	0,41	0	0	0	0	0	0
5	1,11	1,16	1,49	1,93	0,17	0,15	0	0	0	0
6	1,77	1,91	4,88	4,55	0,20	0,18	0,04	0,02	5,18	5,12
7	1,23	1,38	4,21	4,81	0,11	0,07	0,03	0,01	17,09	16,96
8	0,31	0,38	1,55	1,62	0,06	0,07	0,03	0,01	22,53	22,83
9	0,06	0,08	3,27	2,53	0	0	0,60	0,62	21,53	20,88
10	0	0	0	0	0	0	0	0	5,28	5,22
Групповой состав										
Σ	5,20	5,70	15,92	15,85	0,54	0,47	0,70	0,66	71,61	71,01
Октановое число катализата по и.м.						102,5				
Выход продукта						88,76				

констант скоростей при изменении одной из них и фиксации остальных. Полученные константы подставляются в кинетические уравнения и решается прямая задача. Если отклонение рассчитанного состава катализата от экспериментального превышает 3 мас.%, то итерационный подбор продолжается. Поиск решения продолжают до совпадения с заданной точностью рассчитанного (по модели) компонентного состава риформата с экспериментальными значениями. Таким образом, из множества возможных комбинаций констант скоростей определяют соответствующие выбранному механизму и технологическим условиям.

Пример расчета процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора на установке Л-35-11/1000 приведен в табл. 2.

Сопоставляя табличные значения, видим, что компонентный состав риформата, рассчитанный по модели, совпадает с экспериментальными данными с заданной точностью (в нашем случае погрешность расчета не должна превышать погрешности хроматографического анализа).

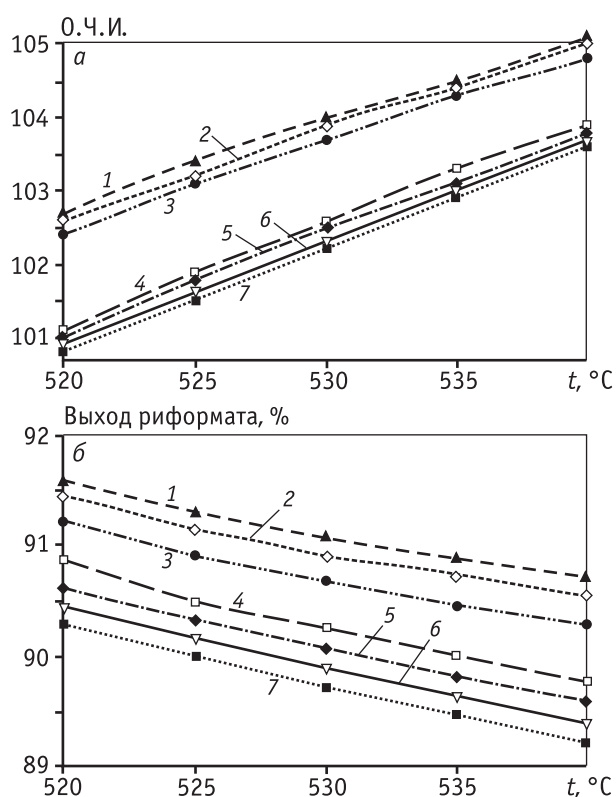
Для установки каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора

Л-35-11/1000 были проведены прогнозные расчеты<sup>1</sup> влияния температуры и давления на выход и октановое число катализата для разного сырья (рис. 2).

С повышением температуры и понижением давления растет октановое число риформата, но вместе с тем снижается выход продукта. Последнее можно объяснить увеличением скорости побочных реакций при ужесточении условий процесса. Оптимальные условия процесса необходимо выбирать, соизмеряя выигрыш в октановом числе и снижение выхода продукта при увеличении температуры и уменьшении давления.

Использование сырья с более высоким содержанием нафтенов и парафинов позволяет получить риформат с значительно большей детонационной стойкостью и высоким выходом. В данном случае предпочтительнее использование сырья с отношением парафины/(нафтены + ароматика), равным 0,96, нежели 1,23. Но даже при большом содержании неразветвленных алканов в исходном сырье ката-

<sup>1</sup> Выполненные с использованием разработанной математической модели процесса. Условия, принятые для расчетов на модели, на практике не воспроизводятся, т.е. получим только прогноз (*прим. авт.*).



**Рис. 2.** Зависимости О.Ч.И. – октанового числа (по результатам исследования (а) и выхода риформата (б) от температуры риформинга с движущимся слоем катализатора при разных давлениях для сырья с отношением парафины/(нафтены + ароматические УВ), равным 0,96 (кривые 1–3) при давлении, МПа, соответственно 0,6; 0,7; 0,85 и равным 1,23 (кривые 4–7) при давлении, МПа, соответственно 0,6; 0,7; 0,8; 0,9

литическим риформингом с непрерывной регенерацией катализатора можно получать риформат с высоким и октановым числом и выходом на сырье по сравнению с другими технологиями каталитического риформинга.

## Заключение

Разработана кинетическая модель для промышленного процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах с движущимся слоем катализатора. Агрегирование компонентов проведено с учетом их реакционной способности и детонационной стойкости. Кинетические параметры определены теоретически, решением обратной кинетической задачи. Отклонение расчетного состава катализата от экспериментального не превышает 3 мас.%, т.е. погрешности хроматографического анализа. Данный критерий правильности решения обратной кинетической за-

дачи был выбран потому, что исходные данные о составе сырья получены при обработке хроматограмм. Из множества возможных комбинаций констант скоростей были определены их величины, соответствующие выбранному механизму и технологическим условиям. Проведены прогнозные расчеты влияния технологических условий процесса (давления и температуры) на октановое число и выход риформата. Полученные результаты соответствуют теоретическим предпосылкам. Вследствие агрегирования компонентов согласно их реакционной способности и детонационной стойкости при формализации схемы превращений реагентов кинетическая модель инвариантна составу сырья, что делает возможным прогнозные расчеты.

## Литература

1. *Smith R.B.* Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst // *Chem. Eng. Prog.* 1959, № 55 (6). P. 76.
2. *Krane H.G.* Reactions in Catalytic Reforming Naphtha // *Proceeding of the 5th World Petroleum Congress.* 1959. P. 39.
3. *Жоров Ю.М.* Математическое обоснование оптимизации процесса (I) // *Кинетика и катализ.* 1965. № 6 (6). С. 1092.
4. *Henningsen J.* Catalytic Reforming // *Chem. Eng.* 1970. № 15. P. 1073.
5. *Kmak W.S.* A Kinetic Simulation Model of the Power Forming Process; *AICHE Meeting, Houston, TX,* 1972.
6. *Marin G.B., Froment G.F.* The Development and Use of Rate Equations for Catalytic Refinery Processes // *EFCE Publ. Ser.* 1983. Vol. 2. № 27. P. 117.
7. *Froment G.F.* Modelling of Catalytic Reforming Unit // *Chem.Eng.Sci.* 1987. № 42. P. 1073.
8. *Unmesh Taskar, Riggs J.B.* Modelling & Optimization of Semi Regenerative Catalytic Naphtha Reformer // *AICHE J.* 1997. № 43 (3). P. 740.
9. *Островский Н.М., Соколов В.П., Аксенова Н.В., Лукьянов Б.Н.* Кинетика риформинга бензиновых фракций и математическая модель процесса // *Тез. докл. Всесоюзной конференции «Химреактор-10».* Куйбышев: Тольятти, 1989. Кн. 1. С. 49.
10. *Шариков Ю.В., Петров П.А.* Универсальная модель каталитического риформинга // *Химическое и нефтегазовое машиностроение.* 2007. № 10. С. 9.
11. *Бусенна Али, Колесников И.М., Овчаров С.Н.* и др. Математическое моделирование процесса платформинга // *Химия и технология топлив и масел.* 2007. № 3. С. 33.

12. *Бесков В.С.* Общая химическая технология. М.: Академкнига, 2006.
13. *Москвин В.С., Бесков В.С., Кравцов А.В.* и др. Моделирование процесса каталитического риформинга бензинов. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990.
14. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.* Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. Томск: STT, 2000.
15. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полу боярцев Д.С.* Опыт практического применения нестационарной кинетической модели для повышения эффективности и прогнозирования процесса риформинга бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 10. С. 8.

УДК 544.478.02-039.626

## КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА «СИБУНИТ» ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

### (1) Свойства поверхности окисленного сибунита

© 2010 г. **О.П. Таран**<sup>1</sup>,  
**Е.М. Полянская**<sup>1,2</sup>,  
**О.Л. Огородникова**<sup>1</sup>,  
**С. Descorme**<sup>2</sup>, **М. Besson**<sup>2</sup>,  
**В.Н. Пармон**<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Université de Lyon)

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет

### Введение

Процессы окисления кислородом [1–3] и пероксидом водорода [1, 4–6] активно применяются в ряде стран для очистки сточных вод от устойчивых к биологической очистке экотоксикантов. Использование катализаторов позволяет снизить температуру

проведения указанных процессов, давление кислорода и увеличить их скорости. Предложен ряд катализаторов на основе как оксидных, так и углеродных носителей и переходных металлов (Ru, Pt, Pd, Fe, Cu, Mn) в качестве активных компонентов [1–4, 6]. Тем не менее, до сих пор проблемны стабильность таких катализаторов, особенно неплатиновой группы, и высокая стоимость катализаторов на основе благородных металлов. Наиболее перспективный подход к решению этих проблем — разработка для указанных процессов углеродных катализаторов, не содержащих металлы [3, 7–10]. Поэтому значителен интерес к детальному изучению основных причин и факторов, определяющих каталитическую активность углеродных материалов в жидкофазном окислении.

Как правило, активность углеродных материалов в окислительно-восстановительных превраще-

*Таран О.П.* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-75-63. E-mail: ohanar@catalysis.ru.

*Полянская Е.М.* – инженер того же института. E-mail: polyane@catalysis.ru.

*Огородникова О.Л.* – инженер того же института. E-mail: ogorod@catalysis.ru.

*Деком Клод* – Ph.D, исследователь, CR 1 (chargé de recherches – научный сотрудник). Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Франция). Тел.: (+33) 04-72-44-53-07. E-mail: claude.descorme@ircelyon.univ-lyon1.fr.

*Бессон Мишель* – Ph.D, исследователь, руководитель группы «Вода и водоподготовка» того же института. Тел.: (+33) 04-72-44-53-58. E-mail: michele.besson@ircelyon.univ-lyon1.fr.

*Пармон В.Н.* – докт. хим. наук, академик РАН, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru.