

УДК 66.094.187.3;  
665.64.097.38

## О ДИФФУЗИОННОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ В ИЗОПРЕН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

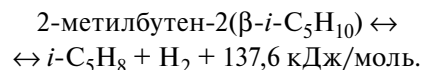
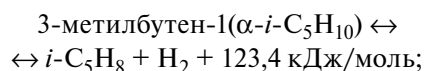
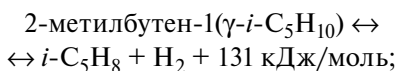
© 2011 г. **А.Г. Егоров,**  
**А.А. Ламберов,**  
**Е.В. Дементьева,**  
**П.В. Уртяков**

Казанский федеральный университет

### Введение

Процесс дегидрирования изоамиленов в изопрен в промышленных условиях, как правило, осуществляется в адиабатических реакторах со стационарным слоем железокалиевого катализатора. Реакция дегидрирования является эндотермичной, обратной и сопровождается увеличением объема вследствие выделения водорода, поэтому для смещения равновесия в сторону образования продукта необходимо проводить процесс при возможно более низких давлениях и уменьшать парциальное давление водорода [1]. С целью подвода тепла в зону реакции и снижения парциального давления водорода процесс проводят в присутствии водяного пара. Другой его функцией является удаление с поверхности катализатора продуктов олигомеризации путем их газификации [2].

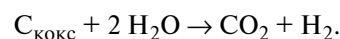
В условиях промышленного процесса все изомеры изоамилена дегидрируются до изопрена:



Кроме основной реакции дегидрирования протекают побочные процессы:

- разложение изоамиленов и изопрена с образованием углеводородов  $\text{C}_1\text{—C}_4$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{CO}_2$  и кокса;
- изомеризация изоамиленов в амилены, причем образовавшиеся нормальные углеводороды дегидрируются в пиперилен, который частично дегидроциклизуется в циклопентадиен.

В жестких условиях эксплуатации катализатора происходит постепенное отложение углерода (кокса) на его поверхности, что приводит к блокированию активных центров. Поэтому периодически, по мере снижения активности катализатора, проводится регенерация катализатора перегретым водяным паром. В процессе регенерации протекают следующие реакции:



Для понимания физико-химической сущности процесса дегидрирования, определения условий его промышленной реализации и последующей оптимизации режимов эксплуатации химического реактора необходимо разработать его математическую модель.

**Егоров А.Г.** – докт. физ.-мат. наук, профессор Казанского федерального университета (420111, Казань, ул. Кремлевская, 29).  
E-mail: egorov2@ksu.ru.

**Ламберов А.А.** – докт. техн. наук, профессор того же университета.  
E-mail: Alexander.Lamberov@ksu.ru.

**Дементьева Е.В.** – канд. техн. наук, инженер того же университета.  
E-mail: devdsa@rambler.ru.

**Уртяков П.В.** – магистрант того же университета.  
E-mail: urtyakov@ksu.ru.

Замкнутая математическая модель процесса дегидрирования, включающая численные значения кинетических параметров, была предложена в работах [3, 4]. На ее основе в рамках схемы реактора идеального вытеснения авторами было проведено успешное моделирование процесса дегидрирования изоамиленов на саморегенерирующихся железокалиевых катализаторах как в изотермических (лабораторные испытания), так и в адиабатических (промышленные реакторы) условиях. Указанные исследования проводились в предположении о равнодоступности поверхности катализатора. Как следствие, математическая модель не содержала данных о размере частиц катализаторного слоя. Однако лабораторные испытания, проводимые с использованием гранул катализатора различного фракционного состава, демонстрируют наличие зависимости скорости реакции от размера гранул. Это позволяет предположить, что каталитическая реакция проходит во внутреннем диффузионном режиме [5, 6]. Отсюда, в частности, следует, что кинетические параметры, полученные в результате стандартных лабораторных испытаний с применением сферических зерен катализатора размером 1–2 мм, не могут непосредственно использоваться при моделировании промышленных реакторов, в которых загружают цилиндрические гранулы диаметром 4 мм и длиной 10–20 мм.

Учет лимитирующего влияния на кажущуюся скорость реакции диффузионного потока от поверхности вглубь зерен катализатора является, на наш взгляд, необходимым элементом разрабатываемой математической модели. В настоящей работе представлен простейший вариант модели, в котором учитывается лишь основная (обратимая) реакция превращения изоамиленов в изопрен. Вторичная реакция крекинга изопрена с образованием углеводородов  $C_2$ – $C_3$ , диоксида углерода и коксовых отложений на поверхности катализатора не принимается во внимание. Несмотря на чрезмерную схематизацию подобного подхода, полагаем, что он является необходимым шагом, позволяющим оценить возможности диффузионной модели для описания макрокинетики изучаемого процесса. В то же время, пренебрежение вторичными реакциями вполне допустимо для оценки его основной характеристики — коэффициента конверсии  $Z$ , определяемого как отношение прореагировавшей в реакторе массы изоамиленов к их массе на входе в реактор. Действительно, согласно фактическим данным в реак-

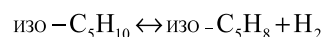
цию крекинга вступает лишь малая (порядка 10 %) часть образовавшегося изопрена. Соответствующее незначительное снижение его концентрации слабо сказывается на скорости обратной ветви основной реакции. Дезактивация реактора из-за коксовых отложений начинает проявляться лишь после пробеге, в лабораторных испытаниях ею можно пренебречь. С другой стороны, для реакторов с саморегенерирующимся катализатором, через некоторое время (порядка недели) после начала эксплуатации скорость регенерации катализатора компенсирует накопление коксовых отложений. Начиная с этого момента дальнейшее изменение содержания кокса не наблюдается. Согласно [4] критическое содержание кокса равно примерно  $0,012 \text{ г}_{\text{кокс}}/\text{г}_{\text{кат}}$ . Величина падения активности  $\phi$ , определяющая снижение константы скорости основной реакции достигает при этом 0,41 [4]. Поэтому соответствующая корректировка константы скорости основной реакции позволяет использовать для нахождения  $Z$  простейшую диффузионную модель в достаточно широком временном диапазоне (от недели до трех месяцев) работы промышленного реактора. Ограничение связано с медленно протекающим необратимым процессом вымывания калия из катализатора при газификации кокса в ходе регенерации. Вызванное им медленное падение активности  $\phi$  в ходе эксплуатации реактора в данной работе не учитывается.

## Математическая модель

Основной расчетной характеристикой модели является массовая доля  $x_a$ , кг/кг, изоамиленов (изо- $C_5H_{10}$ ) в реакционной газовой смеси в данном сечении  $z$ , м, реактора. Координата  $z$  отсчитывается от входного сечения внутрь слоя катализатора. Приняв схему реактора идеального вытеснения, имеем для  $x_a$  следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{G}{S} \frac{dx_a}{dz} = -W. \quad (1)$$

Здесь  $S$  — площадь поперечного сечения реактора,  $m^2$ ;  $G$  — массовый расход сырья, кг/с;  $W$  — кажущаяся скорость основной реакции, равная массе изоамиленов, прореагировавших за единицу времени в единице объема реактора, кг/( $m^3 \cdot c$ ). Основная суммарная реакция



сопровождается образованием изопрена ( $b$ ) и водо-

рода (с). Их массовые доли  $x_b$  и  $x_c$  подсчитываются через  $x_a$  как

$$\begin{aligned} x_b &= x_b^0 + (1 - \delta)(x_a^0 - x_a), \\ x_c &= \delta(x_a^0 - x_a), \quad \delta = \frac{M_c}{M_a} \end{aligned} \quad (2)$$

Молекулярные массы участвующих в реакции веществ обозначаются  $M$ . Верхний индекс 0 указывает на значения, относящиеся к входному сечению реактора. Изменение температуры вдоль адиабатического реактора связано исключительно с поглощением тепла в ходе реакции. Используя аналогию между процессами тепло- и массопереноса можно показать, что температура  $T$  выражается через концентрацию  $x_a$  аналогичным (2) образом

$$T = T^0 - T_* (x_a^0 - x_a), \quad T_* = \frac{Q\alpha}{M_a c}. \quad (3)$$

Здесь  $Q$  — теплота реакции, Дж/моль;  $\alpha$  — массовая концентрация реагирующей смеси в общем потоке (смесь + пары воды) газа;  $c$  — теплоемкость газа, Дж/кг·С, которую в силу малости  $\alpha$  можно отождествлять с теплоемкостью паров воды. При типичных температуре и степени разбавления сырья парами воды константа  $T_*$  является величиной порядка  $-143$  С.

Пористость гранул катализатора 0,4 и их внутренняя поверхность в сотни и тысячи раз превышает внешнюю. Поэтому реакция дегидрирования происходит, главным образом, внутри гранул. Поступление изоамиленов внутрь зерна и отвод продуктов реакции из зерна в объем пор обеспечивается диффузией. Кажущаяся скорость реакции  $W$  определяется через диффузионный поток  $q$ , м/с изоамиленов в зерна, приходящийся на единицу внешней поверхности зерна:

$$W = \alpha \rho \frac{(1-m)d}{a} q. \quad (4)$$

Здесь  $m$  — порозность зернистого слоя;  $\rho$  — плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $a$  — радиус зерна, м;  $d$  — коэффициент формы, равный 3 — для сферических и 2 — для цилиндрических зерен.

Из двух возможных режимов диффузионного переноса — внешнего и внутреннего [5, 6] — в рассматриваемом процессе реализуется второй. Это следствие того, что рассчитанное по диаметру гранулы диффузионное число Пекле велико как в лабораторных ( $Pe \sim 10^2$ ), так и промышленных ( $Pe \sim$

$\sim 10^2 + 10^3$ ) реакторах. Поэтому [5] для нахождения потока  $q$  необходимо решить диффузионную задачу о распределении массовых концентраций  $X_a$ ,  $X_b$ ,  $X_c$  реагентов внутри зерна, считая концентрации на внешней поверхности зерна такими же как в фильтрационном потоке. Для зерен сферической формы задача имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{D_{eff}}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dX_a}{dr} &= -V, \\ -\frac{D_{eff}}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dX_b}{dr} &= (1-\delta)V, \quad X_c = x_c; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$r=0; \quad r^2 \frac{dX_a}{dr} = r^2 \frac{dX_b}{dr} = 0; \quad (6)$$

$$r=a, \quad X_a = x_a, \quad X_b = x_b. \quad (7)$$

Здесь  $D_{eff}$  — эффективный коэффициент диффузии [6], м<sup>2</sup>/с;  $V$  — истинная скорость реакции, с<sup>-1</sup>. При записи (5) учтено, что коэффициенты диффузии изоамиленов и изопрена в парах воды близки друг к другу, в то время, как коэффициент диффузии водорода на порядок больше. Последнее обстоятельство позволяет считать, что диффузия молекул водорода происходит мгновенно и, следовательно, его концентрация внутри зерна равна концентрации на поверхности (последнее равенство в (5)). После решения задачи (5)–(7) диффузионный поток находится по формуле:

$$q = D_{eff} \frac{dX_a}{dr} \Big|_{r=a} = a^{-2} \int_0^a V r^2 dr \quad (8)$$

Второе равенство в (8) получено интегрированием первого из уравнений (5) с использованием граничного условия (6).

Конкретизация задачи (5)–(7) предполагает задание кинетики реакции, т.е. зависимости скорости реакции  $V$  от концентраций  $X_a$ ,  $X_b$ ,  $X_c$ , температуры  $T$  и давления  $p$ . В данной работе принимается простейшее кинетическое соотношение вида

$$V = k_+ X_a \left( 1 - \frac{X_b X_c}{k_- X_a} \right). \quad (9)$$

Константа скорости прямой реакции  $k_+$  определяется через константу скорости реакции  $V_+$ , с<sup>-1</sup> при базовой температуре  $T_0 = 600$  °С и энергию активации  $E_+$ , Дж/моль по формуле:

$$k_+(T) = V_+ \exp \left( \frac{E_+(T - T_0)}{RTT_0} \right) \quad (10)$$

Константа скорости обратной реакции  $k_-$  выражается через константу равновесия  $p_-$ . На реакции при базовой температуре и энергии активации  $E_-$ , Дж/моль по формуле:

$$k_-(T, p) = \frac{p_-}{p} \frac{1-\alpha}{\alpha} \left( \frac{M_b M_c}{M_a M_{H_2O}} \right) \exp \left( \frac{E_-(T-T_0)}{RTT_0} \right). \quad (11)$$

Обратимся к решению задачи (5)–(7). Линейная комбинация первых двух уравнений в (5) позволяет представить концентрацию изопрена внутри зерна в виде  $X_b = x_b + (1-\delta)(x_a - X_a)$ . Используя это соотношение совместно с (2), выразим скорость реакции  $V$  как функцию концентрации  $X_a$

$$V = k_+ \left[ X_a - \frac{\delta}{k_-} (x_a^0 - x_a) (x_b^0 + X_a) \right]. \quad (12)$$

Подставляя (12) в первое из уравнений (5) приходим к линейной задаче для отыскания профиля  $X_a(r)$  концентрации изоамиленов внутри зерна. Линейность позволяет выписать аналитическое решение задачи (5) и, произведя интегрирование в (8), представить окончательное выражение для кажущейся скорости реакции в виде

$$W = \alpha \rho (1-m) k_+ x_a \left[ 1 - \frac{x_b x_c}{k_- x_a} \right] w(\psi). \quad (13)$$

Здесь  $\psi$  — аналог безразмерного параметра Тиле (5)

$$\psi = a \sqrt{\frac{k_+}{D_{eff}}} \sqrt{1 + \frac{x_c}{k_-}} \quad (14)$$

функция  $w(\psi)$  — степень использования катализатора — имеет в случае сферических зерен вид:

$$w(\psi) = \frac{3}{\psi} \left( \operatorname{cth} \psi - \frac{1}{\psi} \right). \quad (15)$$

Для цилиндрических зерен вместо (15) надлежит использовать формулу:

$$w(\psi) = \frac{2}{\psi} \frac{I_1(\psi)}{I_0(\psi)} \quad (15a)$$

в которой через  $I_0, I_1$  обозначены модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядков. В обоих случаях  $w(0) = 1$ , что указывает на полное использование катализатора в случае зерен малого размера ( $a \rightarrow 0$ ). При этом кажущаяся скорость реакции с точностью до множителя  $\alpha \rho (1-m)$  совпадает с истинной. Для крупных по размеру зерен (больших

параметрах Тиле  $\psi > 5$ ) степень использования  $w$  катализатора можно представить в виде  $3\psi^{-1}$  и  $2\psi^{-1}$  для сферы и цилиндра, соответственно.

Математическая модель процесса дегидрирования изоамиленов в реакторах с неподвижным зернистым слоем включает в себя уравнения (1)–(3), (10), (11), (13)–(15) и дополняется уравнением состояния идеального газа для водного пара,

$$\rho = p M_{H_2O} / RT \quad (16)$$

которое позволяет при известном распределении давления  $p(z)$  в реакторе рассчитать массовую концентрацию изоамиленов  $x_a(z)$  и соответствующее изменение коэффициента конверсии  $Z(z) = (x_a^0 - x(z)) / x_a^0$  вдоль оси реактора.

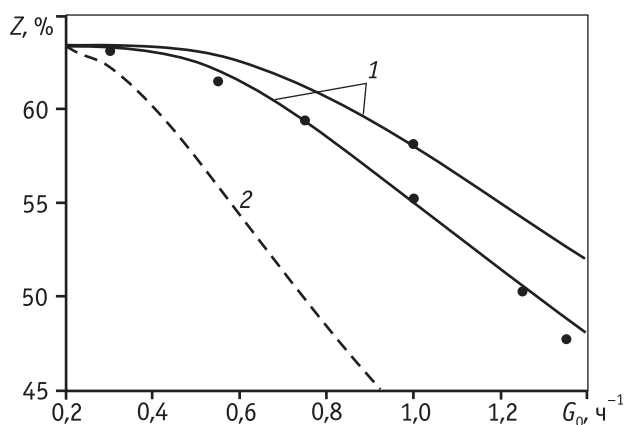
## Адаптация модели

Представленная математическая модель весьма компактна: она включает лишь пять адаптационных параметров,  $v_+, \rho_-, D_{eff}, E_+, E_-$ . Заметим, что предложенная в [3, 4] модель содержит впятеро больше таких параметров. Малое число свободных параметров позволяет легко настроить модель по результатам небольшого числа лабораторных испытаний.

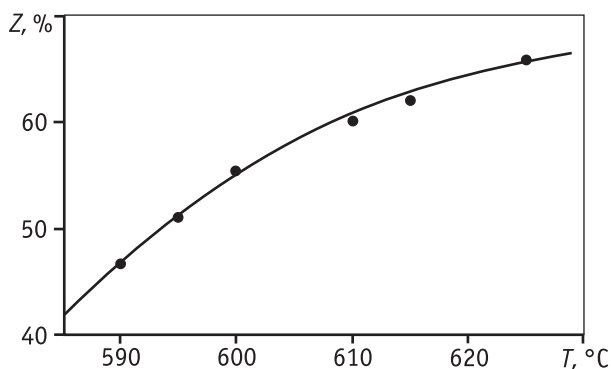
Лабораторные испытания проводились в изотермическом реакторе диаметром 25 мм проточного типа с объемом загрузки катализатора КДОМ 40 см<sup>3</sup>, высота катализаторного слоя 140 мм, температура реакции от 590 до 620 °С, при объемной скорости подачи метилбутенов от 0,3 до 1,35 ч<sup>-1</sup>, атмосферном давлении, разбавлении сырья паром, исходя из мольного соотношения C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 20. Выбор катализатора обусловлен тем, что он эксплуатируется в настоящее время в промышленных реакторах дегидрирования ОАО «Нижекамскнефтехим». После помола исходного материала (цилиндрических гранул диаметром 4–5 мм), выделялись две фракции сферических частиц катализатора с радиусом  $a = 0,75 \pm 0,25$  мм и  $a = 1,25 \pm 0,25$  мм.

Первая серия экспериментов проводилась для каждой из двух фракций при базовой температуре  $T = 600$  °С и объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>. Вторая серия экспериментов проводилась для фракции с радиусом частиц  $a = 1,25$  мм. Температура в экспериментах поддерживалась базовой, объемная скорость подачи варьировалась от 0,3 до 1,35 ч<sup>-1</sup>. Описанные два этапа испытаний использовались для нахождения первых трех адаптационных параметров: константы скорости реакции  $V_+$ , константы

равновесия  $p_-$  и эффективного коэффициента диффузии  $D_{eff}$ . Расчеты проводились согласно представленной выше модели. При этом адиабатическое условие (3) заменялось изотермическим условием  $T = T_0$ , давление  $p$  принималось равным атмосферному, степень использования катализатора подсчитывалась по формуле (15). Согласование теоретических и экспериментальных данных позволило с достаточно высокой точностью найти следующие значения определяющих параметров:  $v_+ = 10 \text{ с}^{-1}$ ,  $p_- = 0,051 \text{ атм}$ ,  $D_{eff} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ . Качество согласования представлено на рис. 1. Там же для полноты изложения штриховой линией показана теоретическая кривая, соответствующая цилиндрическим



**Рис. 1.** Теоретическая (сплошные линии) и экспериментальная (маркеры) зависимости коэффициента  $Z$  от объемной скорости подачи сырья  $G_0$  для сферических зерен радиусов 0,75 и 1,25 мм (температура 600 °С, мольное разбавления сырья паром 1 : 20). Штриховая линия – цилиндрические гранулы радиусом 2 мм



**Рис. 2.** Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная (маркеры) зависимость  $Z$  от температуры (средний радиус зерен 0,75 мм, объемная скорость подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$ , мольное разбавления сырья паром 1 : 20)

гранулам диаметра 4 мм, используемым в промышленных реакторах.

Для нахождения оставшихся двух адаптационных параметров, энергий активации  $E_+$ ,  $E_-$ , был проведен третий этап испытаний, в котором использовались частицы с радиусом  $a = 1,25 \text{ мм}$ , объемная скорость подачи сырья фиксировалась равной  $1 \text{ ч}^{-1}$ , температура варьировалась в диапазоне от 590 до 625 °С. Согласование теоретических и экспериментальных данных, представленное на рис. 2, позволило найти  $E_+ = 3 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ ,  $E_- = 0,47 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ .

Полезно сравнить полученные в результате лабораторных испытаний значения адаптационных параметров с их теоретическими оценками. Последние можно получить с помощью эффективного коэффициента диффузии  $D_{eff}$ , константы равновесия  $p_-$  и энергии активации  $E_-$ .

Эффективный коэффициент диффузии определяется [5] как произведение молекулярного коэффициента диффузии, пористости зерна и коэффициента извилистости. Молекулярный коэффициент диффузии изоамиленов в парах воды по известной формуле [7] при  $T = 600 \text{ °С}$  и атмосферном давлении равен  $D_{eff} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ . Пористость зерен катализатора определена независимо, она равна 0,4. Коэффициент извилистости согласно [5] может варьироваться в диапазоне от 0,1 до 0,5. Отсюда следует, что ожидаемый диапазон изменения эффективного коэффициента диффузии есть  $D_{eff} = 2 \div 9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ . Найденное значение  $D_{eff} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , как видно, лежит в ожидаемых пределах.

Термодинамический расчет параметров  $p_-$  и  $E_-$  осложнен тем обстоятельством, что на вход в реактор подается смесь изоамиленов, точный состав которой на практике не всегда контролируется. Известно, однако, что большая часть, примерно 2/3 всего состава изоамиленов сырья, приходится на изомер 2-метилбутен-2. Для оценки принималось, что он составляет 100 % изоамиленов сырья. Константа равновесия реакции превращения 2-метилбутена-2 в изопрен рассчитывалась на основе изотермы Вант-Гоффа [8]:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln P_-; P_- = p_- \exp\left(\frac{E_-(T-T_0)}{RTT_0}\right)$$

Величина  $\Delta G_T^0$  определялась по методу Темкина—Шварцмана. При расчете использовались опубликованные значения стандартных энтальпий образования и энтропий 2-метилбутена-2, изопрена [9], водорода [10].

В результате теоретические данные оказалось возможным описать при выборе  $p_- = 0,035$  атм,  $E_- = 0,98 \cdot 10^5$  Дж/моль. Как видно, эти значения согласуются с найденными при адаптации математической модели.

То обстоятельство, что найденные в процессе адаптации значения параметров лежат в ожидаемых пределах, говорит в пользу гипотез, лежащих в основе разрабатываемой математической модели.

## Тестирование модели

Для тестирования предложенной математической модели обрабатывались фактические результаты эксплуатации промышленных адиабатических реакторов проточного типа с неподвижным слоем, используемых для производства изопрена на ОАО «Нижекамскнефтехим». Условия процесса дегидрирования: температура реакции 570–630 °С, разбавление сырья паром 1 т сырья: 6–7,2 т пара, нагрузка по сырью (изоамиленовая фракция) 2–11 т/ч. Регенерации проводят при температуре 640–660 °С в течение 4–6 ч. Изоамиленовая фракция, поступающая на дегидрирование, имела следующий состав, мас. %:

изоамилены .....	≥ 80,0
изопрен .....	≤ 2,0
диметилформамид .....	≤ 0,02
общая сера .....	≤ 0,002
хлор-содержащие соединения .....	≤ 0,0005

Для обработки были выбраны данные по начальному (1,5–2 мес.) этапу эксплуатации реакторов на 8 и 50 т катализатора (обозначены как 8А и 50, соответственно). Кроме того, использовались данные (8В) по эксплуатации 8-тонного реактора непосредственно после двухмесячного холодного простоя. Практически ежедневно условия эксплуатации реакторов изменялись. Разброс условий эксплуатации и коэффициента конверсии  $Z$  представлен в таблице. Данные по входной температуре, расходу, степени разбавления, давлению на входе и выходе

из реактора, а также коэффициент конверсии измерялись раз в сутки. Разброс  $Z$  даже в одних и тех же условиях эксплуатации оказался весьма велик; он оценивается нами в 4–5 %. Тем не менее, значения  $Z$  никак не фильтровались, и обработке подвергался полный массив входных данных.

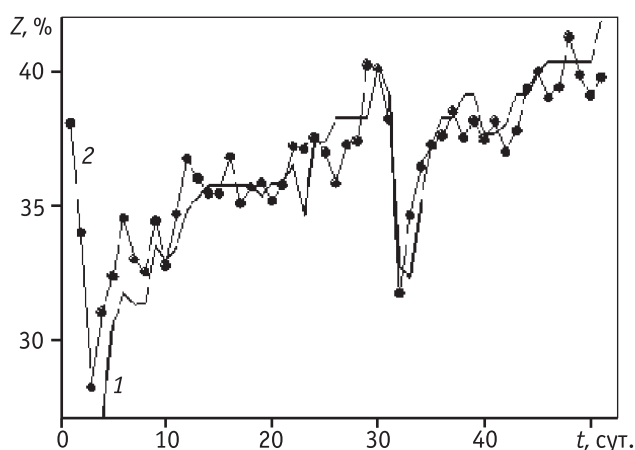
Входными параметрами модели являлись измеренные температура на входе в реактор, расход сырья, степень разбавления сырья водным паром и давление на входе и выходе из реактора. Последние использовались нами для задания линейного профиля давления в реакторе. Состав сырья (массовые доли изоамиленов и изопрена), к сожалению, не был достоверно известен, поэтому во всех расчетах использовались средние величины массовых концентраций изоамилена и изопрена в сырье  $x_a^0 = 83$  %,  $x_b^0 = 2$  %. Внутренние параметры модели,  $v_+$ ,  $\rho_-$ ,  $D_{eff}$ ,  $E_+$ ,  $E_-$  были найдены ранее по результатам лабораторных испытаний, степень использования катализатора подсчитывалась по формуле (15). На выходе из модели определялся коэффициент конверсии, соответствующий текущим входным данным. Единственным дополнительным параметром, позволяющим согласовать теоретический коэффициент конверсии  $Z_{теор}$  с фактическим  $Z_{эксп}$ , была величина  $\phi$  падения активности. Пропорционально ей уменьшалась найденная по лабораторным данным константа  $V_+$  скорости прямой реакции. Результаты такого согласования для данных по 8-тонному реактору представлены на рис. 3 и 4. Аналогичного качества согласования удается добиться и для 50-тонного реактора.

Найденные в результате согласования значения  $\phi = 0,38$  и  $\phi = 0,44$  для послепускового периода эксплуатации 8- и 50-тонного реактора соответственно оказались близки к значению  $\phi = 0,41$ , приведенному в работе [4]. Значение  $\phi = 0,2$  для начального периода эксплуатации реактора 8 т после холодного простоя почти вдвое меньше их, что согласуется с литературными данными [11].

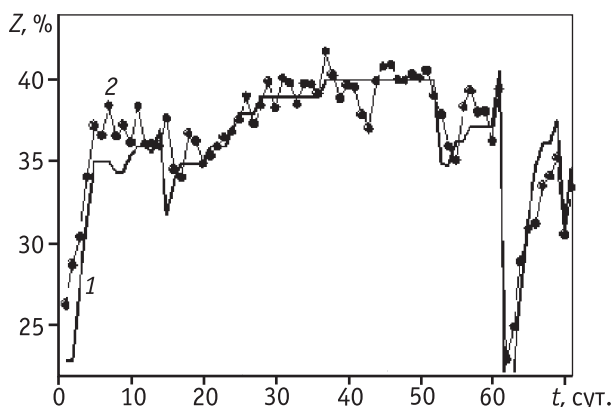
Для выяснения погрешности теоретического описания изучаемого процесса пара значений ( $Z_{теор}$ ,

## Условия эксплуатации реакторов

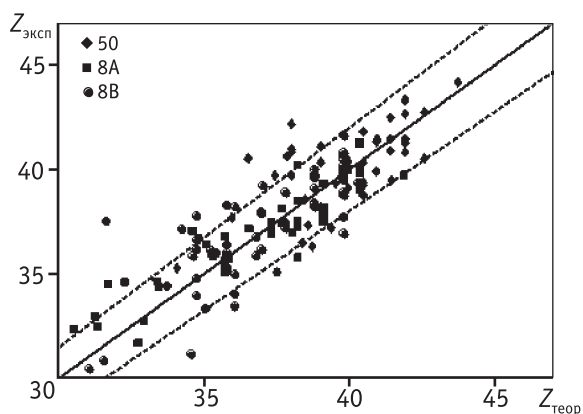
Реактор	Объем, м <sup>3</sup>	Температура на входе, °С	Расход сырья, т/ч	Степень разбавления паром, т/т	Z, %
8А	6,28	600–633	2,0–4,0	6,0–9,0	32–41
8В	6,28	624–637	2,5–3,0	6,2–9,0	34–42
50	35,0	600–612	8,0–11,0	5,9–7,0	35–44



**Рис. 3.** Зависимость теоретического (2) и фактического (1) коэффициента конверсии от времени  $t$  для начального послепускового периода эксплуатации 8-тонного реактора



**Рис. 4.** Зависимость теоретического (2) и фактического (1) коэффициента конверсии от времени  $t$  для начального периода эксплуатации 8-тонного реактора после холодного простоя



**Рис. 5.** Сравнение теоретических данных с фактическими для промышленных реакторов. Сплошной линией обозначено идеальное совпадение, штриховыми – кривые с относительным отклонением в 5 %

$Z_{\text{эксп}}$ ) изображалась точкой в соответствующей плоскости (рис. 5). При этом первая неделя работы реактора не принималась в расчет. Очевидно, что идеальному соответствию теории с экспериментом отвечает прямая, проходящая через нуль с единичным наклоном. На рис. 5 она изображена сплошной линией. Пунктирные линии отвечают относительному отклонению теории от эксперимента в 5 %. Как видно из представленных на рис. 5 данных согласие теории с экспериментом оказывается удовлетворительным во всех трех рассмотренных случаях.

## Выводы

1. Предложена и адаптирована по результатам лабораторных испытаний простейшая математическая модель дегидрирования изоамиленов в реакторах с неподвижным слоем катализатора, учитывающая размер гранул катализатора, эффективный коэффициент диффузии, константы скоростей и энергии активации прямой и обратной реакции.

2. С помощью предложенной модели возможно описать имеющийся обширный фактический материал по эксплуатации промышленных адиабатических реакторов проточного типа с неподвижным слоем катализатора.

3. Ограниченность модели, связанная с учетом лишь основной реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен, не позволяет пока обоснованно предлагать оптимальные стратегии эксплуатации промышленных реакторов. Это задача ближайшего будущего, что связано с естественным развитием модели в направлении учета вторичных реакций и процесса дезактивации катализатора.

*Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).*

## Литература

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
2. Meima G.R. Catalyst deactivation phenomena in styrene production / R.G. Meima, M. Govind // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 212. P. 239.
3. Бокин А.И., Балаев А.В., Баженов Ю.П. и др. Разработка кинетической модели дегидрирования изоамиленов на железосодержащих катализаторах // Химическая промышленность. 2003. Т. 80. № 4. С. 52.

4. *Бокин А.И., Балаев А.В., Баженов М., Касьянова Л.З., Кутепов Б.И.* Моделирование процесса дегидрирования изоамиленов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора // Катализ в промышленности. 2004. № 6. С. 25.
5. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
6. *Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н.* и др. Физическая химия. М.: Высш. шк., 2001.
7. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987.
8. *Лебедев Н.Н.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984.
9. *Жоров Ю.М.* Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985.
10. NIST Chemistry WebBook (NIST Standard Reference Database: База данных национального института стандартов и технологий США) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
11. *Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Гильманов Х.Х.* и др. Промышленные испытания отечественного и зарубежных катализаторов дегидрирования изоамиленов в изопрен // Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 29.

УДК 577.15, 663.15

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ РЕКОМБИНАНТНОГО ГРИБА *PENICILLIUM VERRUCULOSUM* И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ГИДРОЛИЗЕ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2011 г. **О.Г. Короткова**<sup>1</sup>,  
**А.М. Рожкова**<sup>1</sup>, **В.Ю. Матыс**<sup>2</sup>,  
**А.В. Кошелев**<sup>2</sup>, **О.Н. Окунев**<sup>2</sup>,  
**В.А. Немашкалов**<sup>2</sup>, **О.А. Синицына**<sup>3</sup>,  
**А.Г. Правильников**<sup>1</sup>,  
**Р.М. Андрианов**<sup>1</sup>,  
**И.Н. Овешников**<sup>4</sup>, **Е.Р. Давидов**<sup>4</sup>,  
**А.П. Синицын**<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва<sup>2</sup> Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, Пущино<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова<sup>4</sup> ОАО «ГосНИИСинтезбелок», Москва

### Введение

Увеличение потребления энергии, истощение запасов ископаемого топлива, а также проблемы, связанные с глобальным потеплением климата и загрязнением окружающей среды привели к необходимости поиска альтернативных источников сырья [1]. Наиболее перспективным источником сырья для

получения простых сахаров и, затем, биобутанола, а также продуктов микробиологического синтеза в России является целлюлозосодержащее сырье и его отходы: быстрорастущие многолетние растения (например, тополь, осина), лесосечные, целлюлозно-бумажной и лесо-химической промышленнос-