

Нестационарные каталитические процессы и сорбционно-каталитические технологии

А.Н.Загоруйко

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383)330–6878*

Рассмотрены каталитические процессы, протекающие в условиях искусственной нестационарности катализатора. Показано, что наибольшую эффективность каталитических технологий обеспечивает управляемое сочетание тепловой нестационарности и нестационарности состава поверхности катализатора. Проанализированы технологии, основанные на этом принципе, в частности каталитические процессы селективного восстановления оксидов азота, глубокого окисления летучих органических примесей, получения серы по методу Клауса и разложением сероводорода, окисления диоксида серы, паровой конверсии и анаэробного сжигания метана, селективного окисления углеводородов и др.

Библиография — 234 ссылки.

Оглавление

I. Введение	691
II. Теоретические основы и способы создания нестационарных условий в слоях катализатора	692
III. Каталитические процессы с использованием нестационарного состояния катализатора	695
IV. Заключение	703

I. Введение

Каталитическим процессам, осуществляемым в искусственно созданных нестационарных условиях, уделяется значительное внимание как в научных исследованиях, так и в промышленном производстве. Причина такого интереса заключается в возможности в нестационарных условиях повышать эффективность каталитических технологий, а именно ускорять реакции, увеличивать селективности превращений и выходы целевых продуктов, снижать энергоёмкость, уменьшать эксплуатационные затраты и стоимость установок.

Ни один из известных гетерогенных катализаторов в процессе эксплуатации не является стационарной системой. Как минимум, это связано с неизбежной дезактивацией, сокращающей срок службы катализаторов, по достижении которого требуется их замена или регенерация. Тем не менее можно выделить два идеологически противоположных подхода к реализации каталитических процессов: стационарный, предусматривающий неизменность (в пределах возможного) всех технологических параметров во времени, и нестационарный, в основу которого положено целенаправленное динамическое изменение этих параметров. Настоящий обзор посвящен только каталитическим технологиям с искусственно созданными нестационарными состояниями катализаторов, имеющих существенные преимущества перед аналогичными стационарными процессами.

Наибольший успех, достигнутый в последние десятилетия в области нестационарного катализа, связан с реверс-процессами. В основу их разработки положены представления о тепловой нестационарности катализатора в неподвижном адиабатическом слое в условиях периодического изменения параметров движущейся через слой реакционной смеси. Однако очевидно, что весьма существенный потенциал для дальнейшего развития кроется в процессах, в которых изменяется не только температура катализатора, но и химический состав его поверхности.

В представленном обзоре рассмотрены в основном газофазные реакции, протекающие на активной поверхности твердого катализатора. Разумеется, сформулированный подход применим к многофазным каталитическим процессам, однако эта область весьма обширна и заслуживает отдельного рассмотрения.

Поскольку периодическое изменение состояния катализатора непосредственно связано с сорбцией, для большинства из описанных ниже технологий можно использовать термин «сорбционно-каталитические процессы». При этом речь идет именно о совместном протекании сорбционных и каталитических процессов в пределах одного слоя катализатора или одного технологического аппарата. В рамки данного подхода не вписываются комбинации каталитических и сорбционных процессов, осуществляемых отдельно и независимо в отдельных аппаратах общей технологической схемы.

Сорбция в данном исследовании понимается в широком смысле — это обратимая физическая адсорбция компонентов реакционной смеси, обратимая (необратимая) хемосорбция, ассоциирующаяся с протеканием химических реакций и образованием стабильных реакционных интермедиатов на активной поверхности, и даже абсорбция реагентов в жидкой пленке расплава активного компонента.

Первые исследования циклических каталитических процессов с периодически изменяющимся состоянием катализатора начались в XIX в. Анализ развития этих работ приводит

А.Н.Загоруйко. Доктор технических наук, заведующий группой динамики каталитических процессов ИК СО РАН.
Телефон: (383)330–9491, e-mail: zagor@catalysis.ru
Область научных интересов: нестационарный катализ, математическое моделирование каталитических процессов, каталитические технологии очистки газовых выбросов.

к парадоксальной мысли, что в определенном смысле сам катализ начинался именно с циклических нестационарных процессов.

Проиллюстрировать это можно несколькими примерами. Так, английским химиком Клаусом^{1,2} проведено исследование окисления сероводорода до серы фактически в адсорбционно-каталитических условиях (с адсорбцией жидкой серы на катализаторе), которое открыло путь получения элементарной серы из сероводорода. Несколько раньше его соотечественник Дикон^{3–5} открыл реакцию окисления хлористого водорода кислородом, положившую начало каталитическим процессам промышленного производства хлора. В отличие от Клауса он не занимался нестационарными технологиями, а напротив, предложил и реализовал стационарный каталитический процесс. Но это как раз свидетельствует о том, что периодические процессы применяли еще до появления его работ.

В том же году, что и публикация³, появилась работа⁶ с описанием нестационарной паровой конверсии метана в присутствии адсорбента, поглощающего CO_2 . Эту работу считают пионерской в области каталитической паровой конверсии углеводородов.

Можно привести и другие примеры аналогичных исследований, проведенных в период с конца XIX до первой половины XX в.

Такое развитие, хотя оно и выглядит на первый взгляд парадоксальным, однако, не лишено логики. На раннем этапе исследований периодическое совмещение известных химических реакций удалось свести к замкнутым реакционным циклам, фактически — к стационарному катализу, который в то время представлял немалый интерес с практической точки зрения. Научные исследования также были ориентированы на стационарные каталитические процессы как более предсказуемые, воспроизводимые и поэтому более привлекательные для изучения и построения теорий.

Позднее, по мере накопления данных о каталитических процессах, выявлялись и ограничения, присущие стационарному катализу, которые необходимо было учитывать при разработке новых технологий. По этой причине внимание вновь было обращено на «источники» — нестационарные каталитические процессы, — но уже с учетом нового осмысления известных фактов.

Систематические исследования нестационарных явлений в катализе начались во второй половине XX в. После первых публикаций по нестационарным режимам работы каталитических реакторов, появившихся в 1960-х годах,^{7–11} исследования в этой области (как экспериментальные,^{12–16} так и теоретические^{17–20}) стали развиваться очень быстрыми темпами.

Значительный вклад в теорию и практику нестационарного катализа внесли исследования, проводившиеся под руководством академика Г.К.Борескова и Ю.Ш.Матроса в Институте катализа Сибирского отделения Академии наук.^{21–29} В этих работах впервые наблюдаемые явления получили четкое физическое объяснение и обоснование с использованием, в частности, концепции Г.К.Борескова об изменении состояния поверхности катализатора в условиях реакции.

II. Теоретические основы и способы создания нестационарных условий в слоях катализатора

Любая гетерогенная каталитическая реакция включает ряд отдельных стадий, которые можно ассоциировать с последовательными химическими и сорбционными процессами. Очевидно, что в стационарных условиях между скоростями этих стадий существуют жесткие зависимости, в некоторых случаях ограничивающие эффективность процесса.

В нестационарных условиях совокупность стадий можно представить в виде отдельных циклов, технологически разде-

ленных в пространстве и/или во времени. При таких режимах можно, по крайней мере теоретически, ослабить или нарушить упомянутые выше локальные зависимости. Это снимает часть ограничений и открывает дополнительные возможности для разработки новых технологий.

Разумеется, разбиение реакции на отдельные циклы подразумевает их замкнутость. Иными словами, последовательность циклов должна быть такой, чтобы происходил периодический возврат каталитической системы к ее начальному состоянию для обеспечения возможности их повторения. В противном случае система не может рассматриваться как каталитическая. Кроме того, замкнутость подразумевает соблюдение интегральных материального и энергетического балансов процесса за полный технологический цикл.

Скорости реакционных и сорбционных процессов, составляющих каталитический цикл, и соотношения между ними определяются природой активной поверхности катализатора и компонентов реакционной смеси, а также внешними условиями осуществления процесса (составом реакционной смеси, температурой, давлением). Соответственно, реализация нестационарного режима связана как с подбором подходящего катализатора-сорбента, так и с циклическим варьированием во времени по меньшей мере одного из внешних условий.

1. Периодическое изменение температуры

Влиянию изменения температуры катализатора как источнику нестационарности в каталитических системах посвящено значительное число научных исследований, наиболее важным результатом которых стала разработка каталитических реверс-процессов,^{22, 25, 30, 31} нашедших широкое применение в промышленности. В реверс-процессах не применяют прямое регулирование температуры, тепловая нестационарность в них обусловлена движением тепловых волн в неподвижных адиабатических слоях катализатора в условиях периодического реверса направления фильтрации исходной газовой смеси с низкой входной температурой.

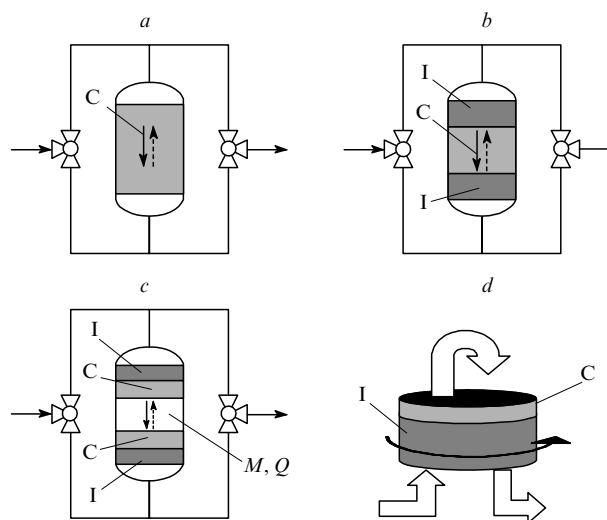


Рис. 1. Технологические схемы реверс-процессов.

a — однослойная схема, *b* — схема инерт — катализатор — инерт, *c* — многослойная схема с промежуточным теплообменом и вводом/выводом потоков, *d* — схема с вращающимися слоями; темная стрелка показывает направление вращения слоя катализатора, светлые стрелки — направления движения потока реагентов. Здесь и на рис. 2 сплошными и пунктирными стрелками показано направление движения реакционного потока в разных фазах цикла; С — катализатор, I — инертный теплогенерирующий материал; *M*, *Q* — ввод/вывод соответственно реагентов и тепла.

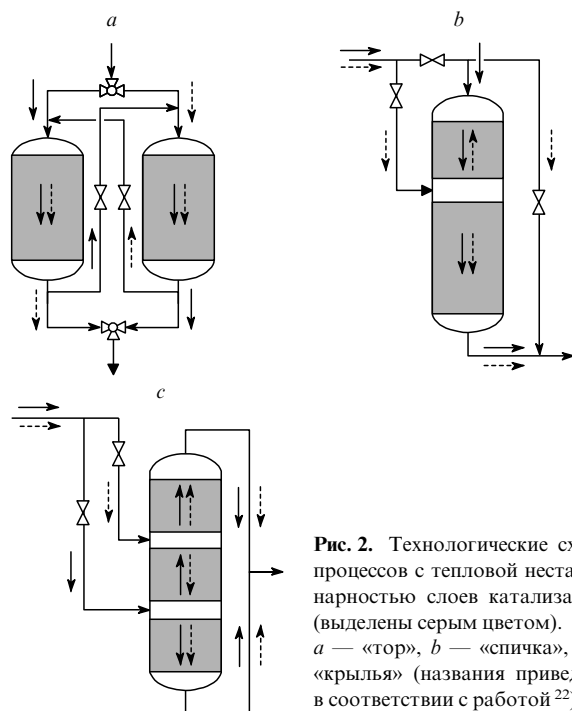


Рис. 2. Технологические схемы процессов с тепловой нестационарностью слоев катализатора (выделены серым цветом). *a* — «тор», *b* — «спичка», *c* — «крылья» (названия приведены в соответствии с работой ²²).

Примеры технологических схем реверс-процесса приведены на рис. 1. В простейшем случае (рис. 1, *a*) изменение направления движения реакционной смеси в слое катализатора осуществляется с помощью системы переключающих клапанов. В модифицированной схеме, представленной на рис. 1, *b*, часть катализатора в торцевых областях слоя заменена на инертный в каталитическом отношении теплопередающий материал (инерт). На рис. 1, *c* изображена многослойная схема (для простоты показаны только два слоя, хотя их может быть больше), в которой подвод или отвод как тепла, так и массы (нагрев/охлаждение потока, ввод/вывод дополнительных потоков и реагентов) осуществляется между фрагментами слоя катализатора. Существует также безклапанный вариант реализации реверс-процесса с использованием вращающихся слоев катализатора и инертного материала (рис. 1, *d*).

На рис. 2 представлены некоторые интересные технологические схемы, в которых реализована тепловая нестационарность слоя катализатора, ²² напрямую не связанная с реверсом реакционного потока.

Важно понимать, что в случае процессов с тепловой нестационарностью катализатора речь идет скорее о принципе подхода к разработке этих технологий, чем о нестационарности химического состава катализатора.

2. Периодические изменения состава реакционной смеси

Подробный обзор исследований нестационарных изотермических режимов в условиях вынужденных периодических изменений состава реакционной смеси приведен в работе ³². Эффективность периодических режимов, как правило, сравнивают с показателями эквивалентного стационарного режима, в котором концентрации реагентов равны усредненным по длительности цикла концентрациям в нестационарном режиме.

В простых реакционных системах с фактически единственным реакционным маршрутом (окисление CO , ^{33–47} гидрирование этилена ^{15, 48} и ароматических углеводородов, ^{49–51} метанирование оксидов углерода, ^{52–54} синтез метанола ^{55–57} и аммиака, ^{58–63} окисление SO_2 , ^{16, 64} реакция Клауса, ⁶⁵ синтез этилацетата из этилена и уксусной кислоты, ^{66–68} дезаминирование первичных аминов и де-

гидратация спиртов ^{69–72} и др.) основным положительным эффектом применения оптимального нестационарного режима катализа является увеличение средней за цикл скорости реакции. Впрочем, для большинства простых реакционных систем скорость увеличивается не более чем в 1.5–2 раза; такой результат едва ли можно считать качественно значимым. Стоит, однако, отметить теоретически важный результат, показавший, что при окислении SO_2 в изотермическом режиме с периодическим чередованием подачи SO_2 -содержащей смеси и воздуха ⁶⁴ средний выход триоксида серы, может превысить равновесный предел для эквивалентного стационарного режима.

Более интересны режимы с периодическим колебанием концентраций реагентов в системах со сложными параллельно-последовательными процессами.

Теоретические исследования показали, что при периодическом колебании состава смеси в модельной системе из двух параллельных реакций селективность целевого превращения может меняться, если реакции имеют разные порядки по реагентам, ¹⁷ а в модельной системе трех последовательных реакций в реакторе идеального смешения может возрастать селективность образования промежуточного продукта. ⁷³ Детальный системный анализ нестационарных режимов сложных реакций проведен Матросом с соавт. ^{21–28} Установлено, что выигрыш в селективности процессов, проводимых в нестационарных циклических режимах, существенно зависит от механизма превращения, а также от природы и параметров нестационарных условий. Кроме того, было показано, что для адекватного описания таких систем требуются нестационарные кинетические модели, учитывающие динамику адсорбционных процессов и изменение состояния поверхности катализатора в условиях реакции.

Возможность повышения селективности реакций и выхода целевых продуктов, а также снижения образования побочных продуктов была экспериментально продемонстрирована на примере ряда сложных процессов, таких как восстановление NO под действием CO , ^{74–80} селективное гидрирование бутадиена ⁸¹ и ацетилена, ^{82, 83} олигомеризация метана и этилена, ^{84–88} окислительная димеризация метана, ^{89–92} окисление этилена в этиленоксид ^{93, 94} и пропилена в пропиленоксид, ⁹⁵ окислительная и паровая конверсия метана в синтез-газ, ^{96–98} окисление пропилена в акролеин, ^{99–102} анаэробное окислительное дегидрирование углеводородов (пропана в пропилен, бутана в бутен и бутадиен, бутена в бутадиен), ^{46, 103–109} окисление бутана в малеиновый ангидрид, ароматических углеводородов в малеиновый и фталевый ангидриды, синтез ароматических нитрилов, реакция Фишера – Тропша ³² и др.

Положительный эффект во всех этих реакциях наблюдается только в ограниченной области характеристик нестационарных режимов (длительности цикла, амплитуды колебания концентраций, сдвига временной фазы подачи реагентов относительно друг друга и пр.). В качестве примера можно привести систему каталитической очистки выхлопных газов автомобилей. Ее особенность заключается в том, что нестационарность состава исходной реакционной смеси обусловлена спецификой работы двигателей. В условиях, когда невозможно влиять на систему и оптимизировать параметры нестационарных режимов, может наблюдаться как позитивный, так и негативный эффект нестационарности, ^{110–113} и общее ее влияние в этом случае неоднозначно. ³²

Технологические схемы, позволяющие реализовать периодическое изменение состава реакционной смеси и/или раздельную подачу реагентов, изображены на рис. 3. В простейшем случае (рис. 3, *a*) изменение состава осуществляется путем чередования подачи отдельных реагентов или реакционных смесей различного состава. Такой процесс носит принципиально периодический характер. Для обеспечения общей непрерывности изменения состава могут применяться

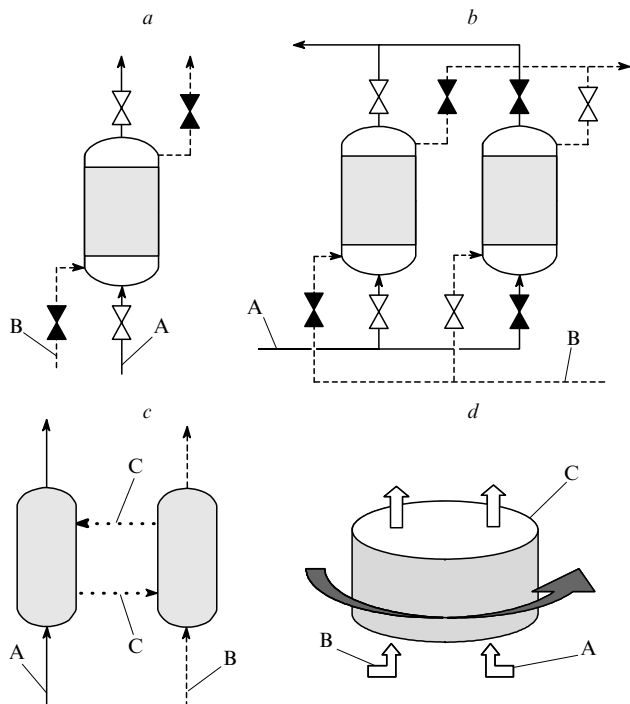


Рис. 3. Технологические схемы реализации режимов с периодическим изменением состава реакционной смеси.

a — однореакторный периодический процесс; *b* — двухреакторный непрерывный процесс; белым и черным цветом обозначены клапаны в разных положениях в различных фазах технологического цикла; *c* — двухреакторный процесс с движущимся слоем катализатора; *d* — процесс с вращающимся слоем катализатора. А и В — различные реагенты или смеси разного состава, С — катализатор.

системы, включающие два (и более) реактора (рис. 3, *b*) с попеременным циклическим чередованием подачи в них разных реагентов, а также процессы с движущимися и вращающимися слоями катализатора (рис. 3, *c, d*). В последнем случае различные реагенты непрерывно подают в разные реакторы, и они переносятся в сорбированной форме катализатором, непрерывно перемещающимся между реакторами.

3. Хроматографический режим осуществления каталитических реакций

Подклассом нестационарных процессов с периодически изменяющимся составом смеси являются реакционно-хроматографические процессы,^{114–117} исследование которых было начато Рогинским еще в начале 1960-х годов.^{7–9} В этих процессах используют адсорбционные свойства катализатора, позволяющие наряду с химическим превращением одновременно осуществлять хроматографическое разделение компонентов реакционной смеси. Достоинством таких технологий является возможность раздельного получения индивидуальных продуктов, а также достижение сверхравновесных степеней превращения благодаря их динамическому разделению в слое катализатора.

Хроматографический режим основан на импульсной подаче реакционной смеси (импульсной подаче реагентов в поток инертного газа или импульсным введением одного из реагентов в поток второго реагента) и может быть реализован в однореакторной схеме (см. рис. 3, *a*). Представляет интерес многослойная схема, в которой при постоянном направлении движения реакционной смеси в слоях периодически меняются места ввода реагентов и вывода продуктов, за счет чего обеспечивается непрерывное круговое движение адсорбционных и реакционных волн в слоях катализатора¹¹⁸

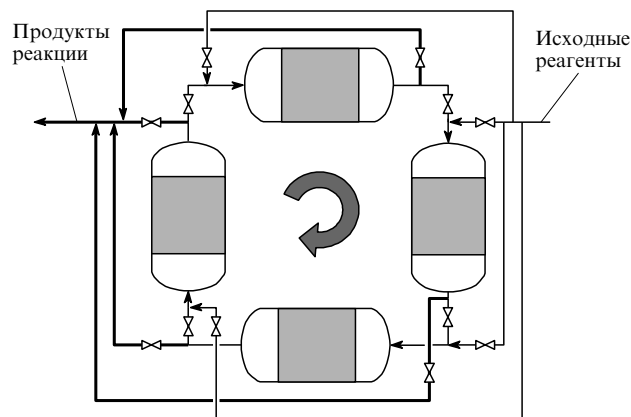


Рис. 4. Технологическая схема реакционно-хроматографического процесса с псевдодвижущимися слоями катализатора. Стрелка в центре показывает направление, в котором изменяются точки ввода реагентов и вывода продуктов реакции.

(рис. 4). Такая система, получившая название реактора с псевдодвижущимися слоями катализатора (Simulated Moving Bed Reactor (SMBR)), считается перспективной для осуществления ряда практически важных реакций.¹¹⁴

Необходимо отметить, что реакционно-хроматографический процесс эффективен при большом времени пребывания реакционной смеси в реакторе и, соответственно, при больших загрузках катализатора и его низкой удельной производительности. Очевидно, по этой причине экономически разумнее применять реакционную хроматографию только в малотоннажных процессах тонкого органического синтеза, где с учетом высокой стоимости сырья и продуктов предусмотрены высокие удельные капитальные и эксплуатационные затраты.

4. Периодическое изменение давления

Способом создания нестационарных условий протекания каталитических реакций, альтернативным рассмотренным выше, является периодическое изменение давления или воздействие периодических импульсов давления на реакционную систему. Здесь необходимо выделить две группы процессов: одни протекают при низкой, а другие при высокой частоте изменения давления.

К первой группе относятся процессы с длительностью цикла от нескольких десятков секунд до нескольких десятков минут. В них совмещены безнагревная короткоцикловая адсорбция (Pressure Swing Adsorption (PSA)), известная с начала 1960-х годов,¹¹⁹ и каталитическая реакция. Такие процессы получили название PSR (Pressure Swing Reaction). Их эффективность показана в модельных исследованиях,^{120, 121} а также на примере паровой конверсии метана в присутствии адсорбента, поглощающего CO_2 .¹²²

Вторую группу составляют процессы, протекающие под воздействием импульсов давления высокой частоты (от десятых долей герца до десятков и сотен герц). Обзор работ по изучению таких процессов проведен авторами статьи¹²³. Колебания давления могут способствовать интенсификации массопереноса в порах катализатора, вследствие чего возрастут скорости превращений в простых реакционных системах, а в сложных изменятся селективности, выходы продуктов и другие параметры. Можно также предположить, что такие колебания будут вызывать колебания концентраций реагентов на поверхности катализатора, что повлияет на скорость и селективность реакций.

Импульсы давления могут создаваться как внешним источником, так и возникать в результате механических колебаний в каталитических системах. В частности, теорети-

чески показано, что периодические колебания давления с частотой порядка сотен и тысяч герц могут возникать в каналах блочного катализатора в результате самопроизвольной турбулизации газового потока на входе в каналы при наличии неровностей на лобовой панели блока.¹²⁴

III. Каталитические процессы с использованием нестационарного состояния катализатора

В данном разделе основное внимание уделено технологиям, в которых целенаправленно используется нестационарное состояние катализатора. Описанные процессы построены на основе комбинированного действия тепловых и адсорбционных нестационарных факторов.

1. Селективное каталитическое восстановление оксидов азота

В качестве примера целенаправленного использования нестационарного состояния катализатора можно привести процесс реверс- NO_x , разработанный^{30, 125, 126} в Институте катализа СО РАН, в котором использован принцип периодического реверса потока реакционной смеси для восстановления оксидов азота аммиаком по реакции



На Бийском олеумном заводе была создана промышленная установка для восстановления оксидов азота в отходящих газах производства слабой азотной кислоты. Поскольку в «горячей» части слоя технически просто осуществить испарение аммиачной воды, ее подавали в центральную часть слоя катализатора (см. рис. 1,с).

Опыт промышленной эксплуатации данной установки показал, что эффективность процесса при такой подаче аммиака существенно превысила расчетные значения. В частности, было обнаружено, что достигается весьма высокая степень очистки газов от оксидов азота и при этом фактически отсутствует «проскок» аммиака.[†]

Результаты детального изучения кинетики процесса и его математического моделирования^{128–131} показали, что аммиак сильно сорбируется на поверхности катализатора и вступает в реакцию с оксидами азота, находясь уже в хемосорбированном состоянии. В условиях реверс-процесса сорбция аммиака протекает в выходной части слоя. Одновременно во входной части происходит взаимодействие оксидов NO_x , поступающих с исходными газами, с аммиаком, сорбированным в предыдущем цикле, с образованием молекулярного азота. После реверса потоков картина повторяется. При этом концентрирование адсорбированного NH_3 происходит в центральной части слоя, вследствие чего практически полностью предотвращаются потери аммиака в результате его десорбции с торцов слоя. Побочный положительный эффект введения аммиачной воды в среднюю часть слоя заключается в том, что прямой контакт между NH_3 и NO_x становится возможным только в разогретых частях реактора, вследствие этого предотвращается образование в установке взрывоопасных аммониевых солей.

2. Глубокое окисление примесей летучих органических соединений

Очистка отходящих газов промышленных предприятий от примесей летучих органических соединений (ЛОС) — углево-

дородов, спиртов, кислот, эфиров, альдегидов, кетонов и пр. — важная экологическая проблема.

Если выбросы содержат высокие концентрации ЛОС, то для их очистки вполне применимы методы, предусматривающие выделение и рециркуляцию примесей на основе абсорбционных, адсорбционных, конденсационных и мембранных процессов.³¹ В случае разбавленных газов целесообразнее применять термическое и каталитическое окисление ЛОС кислородом (обычно кислородом воздуха) до безвредных продуктов — углекислого газа и паров воды, причем при переработке низкоконцентрированных выбросов лучшие экономические и экологические показатели имеют каталитические реверс-процессы, которые обеспечивают автотермичную (т.е. без подвода дополнительной энергии и топлива) переработку газов с содержанием ЛОС от 0.6 до 0.8 г·м⁻³ и выше. Для газов с меньшим содержанием ЛОС требуется дополнительный подвод энергии.

В этой связи необходимо упомянуть актуальную проблему очистки больших объемов газовых вентиляционных выбросов с весьма низкой концентрацией вредных веществ (ниже 0.1 г·м⁻³). Эти два обстоятельства повышают уровень удельного энергопотребления и увеличивают стоимость установок очистки. Кроме того, в силу широкого распространения источников выбросов на предприятиях разного профиля и вполне вероятного отсутствия квалифицированных специалистов по обслуживанию таких установок они должны быть простыми и безопасными в использовании.

Указанным критериям отвечают технологии очистки, включающие адсорбционно-каталитические процессы. Для их реализации обычно необходима простая комбинация адсорберов с каталитическими реакторами: ЛОС первоначально поглощаются слоем сорбента, а затем происходят регенерация сорбента (обычно паром или горячим воздухом) и каталитическое окисление десорбированных примесей в отдельном аппарате. Однако для данного обзора более интересны адсорбционно-каталитические процессы, основанные на адсорбции ЛОС непосредственно на поверхности катализатора глубокого окисления при пониженной температуре, с периодической регенерацией катализатора путем окисления сорбированных примесей при повышенных температурах.^{132–141}

Адсорбционно-каталитические процессы имеют заметные преимущества перед традиционными каталитическими технологиями глубокого окисления ЛОС, особенно при переработке низкоконцентрированных газов. В последнем случае применение подобных процессов позволяет отказаться от постоянного нагрева очищаемых газов, и таким образом весьма существенно снизить энергоемкость очистки. Их высокая технологическая гибкость обеспечивает переработку газов, в которых исходная концентрация ЛОС изменяется в широком диапазоне, а также позволяет осуществлять быстрый пуск установки без предварительного нагрева. Такие процессы могут быть реализованы в однореакторной схеме (рис. 5,а) с периодическим подъемом температуры очищаемого воздуха на входе в реактор для инициирования регенерации катализатора.

Однако практический опыт и результаты математического моделирования^{142–145} показали, что адсорбционно-каталитическим процессам присущи и определенные недостатки. Так, возможна частичная десорбция неокисленных ЛОС или продуктов их неполного окисления при нагреве катализатора, вследствие которой может понизиться степень очистки и возникнет необходимость дополнительной очистки десорбированных газов; существует также риск перегрева катализатора во время регенерации.

Эти недостатки можно преодолеть путем оптимизации технологических схем, режимных параметров и параметров катализатора-адсорбента. В частности, одним из способов минимизации десорбционных потерь является применение процедуры ступенчатого нагрева катализатора при регенера-

[†] В других вариантах реверс-процесса (например, с подачей аммиака в исходную смесь) проскок, вызванный десорбцией аммиака с торцевых частей слоя катализатора после реверса потока, представлял серьезную проблему.¹²⁷

ции.¹³⁶ В таком варианте плавный нагрев в начале регенерационного цикла позволяет перевести значительную часть слабосорбированного реагента в прочно хемосорбированную форму. Однако такой подход эффективен для ограниченного числа ЛОС и, кроме того, существенно осложняет и удлинняет процесс регенерации.

Потери также можно снизить, используя относительно крупные гранулы катализатора-сорбента (т.е. создавая внутреннее диффузионное торможение десорбции).¹⁴⁶

Снижение эффективности очистки вследствие десорбции неокисленных ЛОС можно предотвратить, применяя усложненные технологические схемы, включающие, например, пост-реактор¹³⁴ (рис. 5, *b*), который предварительно нагревают перед проведением регенерации катализатора и в котором происходит доокисление десорбирувавшихся примесей. Другим вариантом является адсорбционно-каталитический реверс-процесс^{142–144, 147, 148} (рис. 5, *c*), в котором в фазе адсорбции исходные газы подаются в два параллельных реактора, а регенерация осуществляется за счет нагрева газов с одновременной подачей воздуха и периодическим изменением направления потока. При этом оказывается, что ЛОС сорбируются преимущественно в тех частях слоя катализатора, которые примыкают к точке подачи исходных газов, что позволяет минимизировать их потери при десорбции. Кроме того, эффективная регенерация тепла в режиме с реверсом потока позволяет заметно снизить энергозатраты на регенерацию катализатора-сорбента.

Интересно, что разработанная модель адсорбционно-каталитического процесса позволила также по-новому взглянуть на традиционный реверс-процесс глубокого окисления ЛОС (см. рис. 1, *b*). Результаты моделирования¹⁴⁹ показали, что при невысоких температурах в слое катализатора во входной его части перед реверсом потока может протекать адсорбция примесей, причем существенная их часть сорбируется обратимо. После реверса потока эта часть слоя ста-

новится выходной и температура в ней начинает возрастать. В результате некоторая часть сорбированного вещества может десорбироваться и, попав в поток выходящего газа, заметно снизить общую степень очистки газов. Чтобы этого не происходило, необходимо использовать достаточно длинные слои инертного тепло regenerирующего материала (причем важен правильный выбор такого материала, в идеальном случае он должен обладать нулевой адсорбционной емкостью по отношению к ЛОС), а также разумную стратегию управления процессом (в частности, важен правильный выбор температуры переключения потока на границах слоев катализатор – инерт).

Представляет интерес технологическая схема адсорбционно-каталитического процесса, в соответствии с которой регенерацию катализатора проводят в условиях движения тепловой волны горения сорбированных ЛОС, которая распространяется навстречу движению потока газа благодаря теплопроводности слоя катализатора.^{140, 145} Такой режим интересен тем, что десорбирующиеся вещества попадают в разогретую часть слоя катализатора, где они могут эффективно окисляться. Однако, как показали детальное математическое моделирование и экспериментальные исследования,¹⁴⁵ движение «обратного» теплового фронта возможно только при невысоких линейных скоростях фильтрации regenerирующего воздуха. В этих условиях может достигаться полная конверсия кислорода, содержащегося в воздушном потоке и, как следствие, происходит образование продуктов неглубокого окисления, в том числе СО. Авторы работы¹⁴⁵ предложили решить эту проблему путем установки дополнительного пост-реактора на выходе из основного аппарата, что существенно усложняет и удорожает схему. Впрочем, не исключено, что на самом деле достаточно использовать катализатор-сорбент с пониженной адсорбционной емкостью.

Известен процесс, в котором регенерацию катализатора и окисление сорбированных ЛОС осуществляют путем одновременного повышения температуры и давления в замкнутом объеме реактора-адсорбера за счет подачи сжатого воздуха.¹⁵⁰ Эффективность процесса обусловлена тем, что до завершения регенерации из реактора вообще не выходят никакие потоки и потери неокисленных ЛОС невозможны в принципе. Однако такой процесс технологически сложен и требует достаточно высокой квалификации обслуживающего персонала, что может ограничить его практическое применение.

Удачным техническим вариантом реализации адсорбционно-каталитических процессов окисления ЛОС является спиральный реактор (рис. 6, *a*), состоящий из двух концентрически вложенных металлических спиралей, одна из которых покрыта тонким слоем катализатора, а другая — тонким слоем сорбента.¹⁵¹ Исходный газ проходит по одной системе спиральных каналов к центру спирали, затем по второй системе каналов выходит из центра наружу. При этом очистка газа осуществляется путем адсорбции. Периодическая регенерация сорбента производится включением нагревателя, расположенного в центре спирали. За счет интенсивного теплообмена между входящим и выходящим газами обеспечивается быстрый нагрев сорбента и катализатора (за счет как тепла нагревателя, так и тепла реакции окисления ЛОС) с минимальными энергозатратами. Большая скорость нагрева катализатора обеспечивает высокую эффективность окисления десорбирующихся ЛОС в безвредные продукты. В связи со сложностью спирального реактора его практическое применение в условиях большого расхода газа едва ли возможно, однако в компактных системах локальной очистки воздуха такой реактор вполне целесообразно использовать.

Для эффективной очистки газов от ЛОС может также применяться мультидисперсная адсорбционно-каталитическая система¹⁵² (рис. 6, *b*), состоящая из относительно круп-

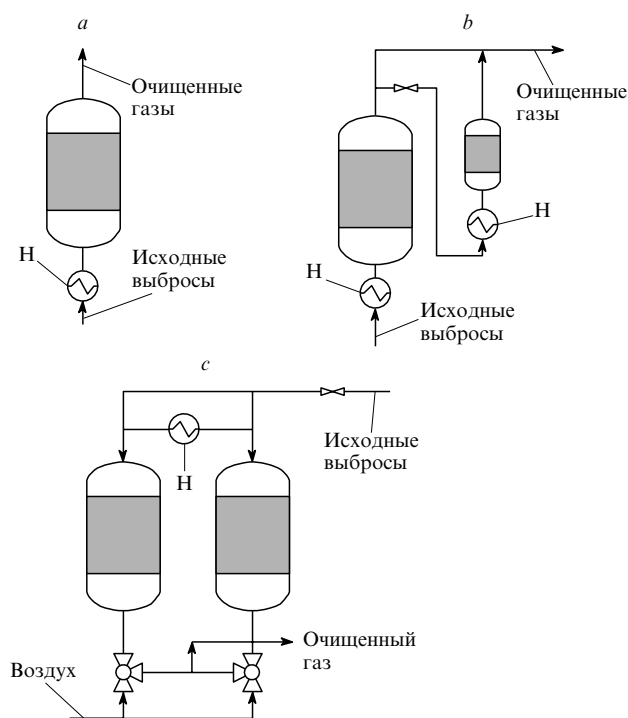


Рис. 5. Технологические схемы адсорбционно-каталитических процессов глубокого окисления ЛОС.

a — однореакторная схема, *b* — схема с дополнительным пост-реактором, *c* — адсорбционно-каталитический реверс-процесс. Здесь и далее Н — нагреватель.

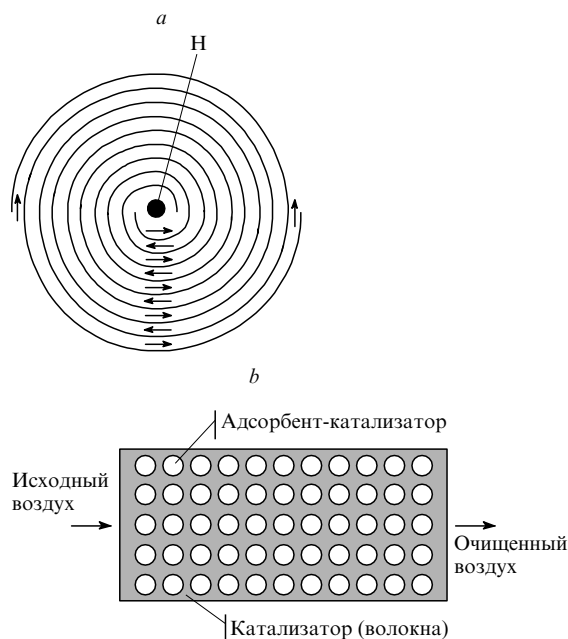


Рис. 6. Перспективные схемы адсорбционно-каталитических систем очистки газов от ЛОС.

a — спиральный адсорбер-реактор, *b* — мультидисперсная адсорбционно-каталитическая система.

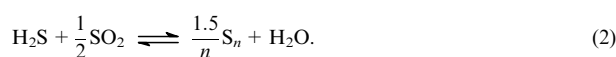
ных гранул адсорбента-катализатора, пространство между которыми заполнено микроволокнистым катализатором. Характерный геометрический размер микроволокон катализатора (< 10 мкм) существенно меньше размера гранул (> 1 мм), поэтому удельная поверхность волокон существенно больше, чем у гранул. Во время проведения регенерации микроволокна катализатора должны нагреваться при контакте с горячим газовым потоком намного быстрее, чем гранулы сорбента-катализатора. Соответственно, десорбирующиеся при регенерации ЛОС попадают на уже разогретый катализатор, где происходит их эффективное окисление.

Возвращаясь ко второй проблеме адсорбционно-каталитических процессов глубокого окисления — возможному перегреву катализатора выше предела его термической стойкости, — следует отметить, что ее решение видится в оптимизации максимальной адсорбционной емкости сорбента-катализатора. Например, согласно результатам моделирования,^{142, 144} при окислении ароматических углеводородов на алюмомеднохромовом катализаторе (с пределом допустимой температуры эксплуатации $\sim 750^\circ\text{C}$) эта емкость должна составлять от 1 до 2 мас. %.

Зачастую при разработке адсорбционно-каталитических процессов ставится задача создания и использования катализаторов и сорбентов с максимально возможной адсорбционной емкостью. Однако в общем случае оптимальная для процесса емкость далеко не всегда является максимальной.

3. Получение серы методом Клауса

Промышленное производство элементарной серы из отходящих кислых газов ряда производств основано на реакции Клауса



Реакция обратимая и экзотермичная, поэтому предельная степень извлечения соединений серы из газов, как правило, лимитируется термодинамическими параметрами. Каталитический процесс обычно проводят в несколько стадий,

охлаждая газы в промежутках между стадиями и удаляя образовавшуюся серу. Однако и при этом не удается достичь требуемой степени извлечения серы.

Очевидно, что равновесие в реакции Клауса можно сдвигать в сторону продуктов, удаляя из газовой смеси один из ее компонентов (серу или воду) непосредственно в ходе реакции.

а. Конденсация и адсорбция серы

Известен способ проведения реакции Клауса при температуре ниже температуры точки росы паров серы, когда их конденсация происходит непосредственно в слое катализатора. Переводя серу из газовой в конденсированную фазу, можно добиться существенного сдвига равновесия (2), хотя при этом потребуются своевременная очистка катализатора от жидкой серы путем ее испарения. Основы такого подхода были сформулированы Клаусом еще в XIX в.^{1,2} Впоследствии была развита концепция Cold Bed Adsorption, которая вылилась в создание промышленных процессов CBA¹⁵³ и Sulfreen,¹⁵⁴ широко применяющихся в настоящее время в промышленной практике для доочистки хвостовых газов установок Клауса и позволяющих повысить общую степень извлечения серы с 96–98% (теоретический предел для двух- и трехстадийной стационарных установок Клауса) до 99.5% и выше. Подробный обзор и анализ подобных технологий выполнен в работе¹⁵⁵. Необходимо отметить, что удаление паров серы из газовой смеси происходит в результате как конденсации, так и адсорбции в порах катализатора, поэтому в данном случае также оправдано применение термина «адсорбционно-каталитический» процесс.

Для осуществления таких процессов используют много-реакторные параллельные схемы (см. рис. 3, *b*), как правило, с двумя или тремя реакторами, в которых попеременно чередуются следующие режимы: реакция, адсорбция серы, регенерация катализатора (испарение серы при повышении температуры катализатора в токе сероводородсодержащего газа) и охлаждение реактора.

Известны также схемы, в которых регенерацию катализатора и удаление серы производят с помощью горячего реакционного газа, поступающего из печи Клауса; примером может служить процесс,¹⁵⁶ в котором нестационарные условия в трех последовательных слоях катализатора создаются путем периодического изменения точек ввода и вывода реакционной смеси и, соответственно, изменения последовательности прохождения газового реакционного потока по слоям катализатора. Концептуально эта схема близка к схеме «тор» (см. рис. 2, *a*), а также к схеме с псевдодвижущимися слоями катализатора (см. рис. 4). Как показало моделирование, с помощью такой схемы можно извлечь до 99.9% серы, причем если упомянутые выше традиционные технологии типа Sulfreen служат только для доочистки хвостовых газов стационарных установок Клауса, то предлагаемая схема (при практически таком же уровне капитальных и эксплуатационных затрат, как и в процессе Sulfreen) может заменить полную комбинацию процессов Клауса и Sulfreen.

б. Реверс-процессы Клауса

Вариантом процесса с конденсацией и испарением серы является реверс-процесс Клауса,^{157–165} позволяющий благодаря периодическому реверсу потока проводить реакцию при низкой входной температуре газа, т.е. в условиях конденсации серы.

Математическое моделирование показало,^{161–164} что в этих условиях в центральной части слоя катализатора формируется зона с температурой выше температуры точки росы серы. В этой зоне протекает реакция Клауса, а в более холодных торцевых областях происходят конденсация и испарение серы. При этом максимальная температура в

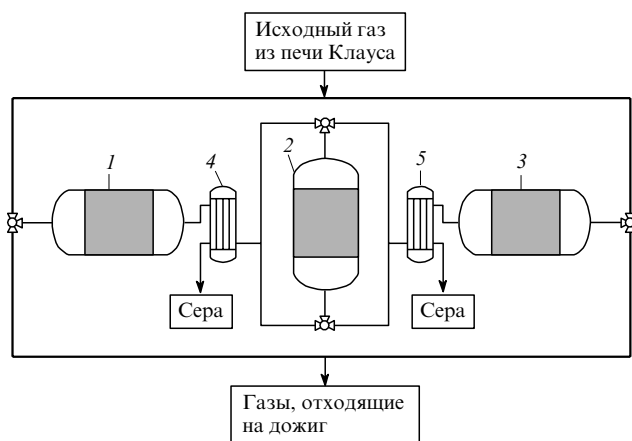


Рис. 7. Технологическая схема «двойного» реверс-процесса Клауса. 1–3 — каталитические реакторы; 4, 5 — аппараты для конденсации серы.

реакционной зоне реверс-процесса, обуславливающая равновесный выход серы, может всего на несколько градусов превышать температуру точки росы серы; в итоге она будет заметно ниже, чем в стационарном процессе (максимальная температура которого определяется температурой точки росы, как минимальной входной температурой газа, плюс повышением температуры в результате адиабатического разогрева реакции Клауса). Это позволяет достигать более высоких степеней превращения исходных реагентов.

В частности, одностадийный реверс-процесс Клауса, осуществляемый по схемам, представленным на рис. 1, а, б, по общей степени извлечения серы (до 96%) эквивалентен двухстадийному стационарному процессу, а реверс-процесс с промежуточным теплоотводом¹⁵⁹ (см. рис. 1, в) — трехстадийному традиционному процессу с уровнем извлечения серы до 98%. При этом для реализации реверс-процесса не требуется применения теплообменников и предварительного нагрева газов, что существенно удешевляет технологию.

Одностадийный реверс-процесс имеет следующие недостатки: степень извлечения серы составляет < 96%; часть серы теряется в результате неполного гидролиза CS_2 и COS , обычно содержащихся в реакционном газе; потеря серы вызывается и образованием тумана из ее паров. Эти недостатки можно преодолеть при использовании «двойного» реверс-процесса Клауса¹⁶⁰ (рис. 7). Установка включает три реактора, из которых первый работает при высокой входной температуре газа, поступающего из печи Клауса (300–400°C), второй и третий — при температурах газа ниже точки росы серы (120–160°C). Непрерывный режим работы второго реактора обеспечивается периодическим реверсом потока газа во внутреннем контуре, а регенерация катализатора в третьем слое осуществляется при смене последовательности прохождения газа по реакторам после изменения направления потока во внешнем контуре. Высокая температура в первом по ходу газа реакторе способствует эффективному гидролизу CS_2 и COS , а также эффективной регенерации катализатора (за счет испарения жидкой серы, накопленной во время протекания предыдущей фазы внешнего цикла). Общая высокая степень превращения, а также конденсация и адсорбция несконденсировавшихся паров серы обусловлены низкой температурой в третьем по ходу газа реакторе.

Результаты моделирования¹⁶⁴ показали, что «двойной» реверс-процесс обеспечивает высокую степень превращения смеси, эффективный гидролиз COS и CS_2 и снижение потерь серы с неконденсируемым туманом (общий уровень извлечения серы 99.6–99.8%). Достоинством процесса является отсутствие высоких требований к быстрдействию переключе-

чающих клапанов. Это связано с тем, что переключения во внешнем цикле производятся редко (примерно один раз в сутки) и потери при переключении незначительны, а проскок газа при переключениях во внутреннем контуре (характерная частота переключений — несколько раз в час) демпфируется защитным действием третьего слоя. Для установок «двойного» реверс-процесса требуется мало оборудования, и поэтому они весьма компактны.

Опытно-промышленные испытания реверс-процесса Клауса¹⁶⁵ подтвердили его рентабельность.

в. Адсорбция паров воды

Выше было отмечено, что равновесие в реакции Клауса можно сместить, удалив из реакционной смеси пары воды. В работах^{166–169} рассмотрен реверс-процесс Клауса в комбинированном слое, состоящем из гранул катализатора и цеолитного сорбента. В соответствии со схемой этого варианта, предусмотрен двухслойный реверс-процесс (см. рис. 1, в) с промежуточным теплообменом и промежуточным отводом серы. Исходный газ подают в реактор при температуре, превышающей температуру точки росы паров серы (например, 250°C). В первом слое одновременно протекают реакция Клауса и адсорбция паров воды на сорбенте (цеолите). Газы, выходящие из первого слоя, сначала охлаждают для конденсации серы, а затем нагревают до более высокой температуры и подают во второй слой, где происходит десорбция паров воды. По мере насыщения сорбента водой производят реверс потоков в первом слое и продолжают процесс в том же режиме.

Как показали теоретические и экспериментальные исследования,^{166–169} при адсорбционном удалении паров воды обеспечивается существенный сдвиг равновесия реакции и достигается практически 100%-ная конверсия смеси даже в условиях высокого исходного содержания реагентов и длительности цикла между реверсами потока не менее 1 ч. Однако, как отметили авторы работы¹⁶⁹, такая схема не лишена некоторых недостатков, в частности не исключено снижение эффективности гидролиза COS , который может присутствовать в газах. Впрочем, по их мнению, недостатки могут быть минимизированы или устранены при оптимальном сочетании временных эволюций концентрационных и температурных полей в слоях катализатора.

4. Низкотемпературное разложение сероводорода

Одним из методов получения элементной серы из сероводорода является прямое разложение H_2S



Привлекательность этого метода заключается в возможности наряду с серой получать водород (вместо воды в процессе Клауса), что актуально ввиду развития водородной энергетики.

Однако все попытки создать промышленную технологию разложения сероводорода сталкиваются с серьезными термодинамическими ограничениями — реакция (3) обратима, причем равновесная степень диссоциации сероводорода при нормальных условиях практически равна нулю. Для достижения равновесной конверсии H_2S порядка 10% необходимо повышение температуры до ~ 700°C, а для полной диссоциации нужна температура порядка 2000°C. Реализовать такой процесс технически сложно; кроме того, существует вероятность рекомбинации серы и водорода в H_2S при охлаждении продуктов реакции, для предотвращения которой требуются дополнительные технологические усилия.

В промышленности основными источниками сероводорода являются кислые газы переработки природного газа и нефти, которые помимо H_2S , как правило, содержат доста-

точно заметные количества углеводородов и оксидов углерода. При высоких температурах велика вероятность пиролиза этих веществ, что может существенно усложнить технологию — потребуется достаточно сложное и дорогостоящее оборудование для выделения и тонкой очистки H_2S перед его использованием.

Эффективным (и интересным в рамках данного обзора) способом преодоления равновесных ограничений степени диссоциации сероводорода и снижения температуры реакции оказалось применение адсорбционно-каталитического процесса.

Известны^{170–172} способы разложения H_2S , включающие хемосорбцию сероводорода на поверхности сульфидов переходных металлов (железа, никеля, кобальта, меди и пр.), которая сопровождается образованием поверхностных полисульфидов металлов и водорода, с периодическим термическим разложением полисульфидов до исходных сульфидов и серы. Хемосорбция протекает при относительно невысоких температурах (200–550°C) что, тем не менее, позволяет достигать высокой степени разложения H_2S . Регенерацию сорбента проводят путем нагрева сорбента до 700–800°C в токе газа, не содержащего водорода и сероводорода, при этом происходит выделение паров элементарной серы.

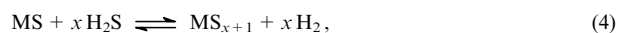
В работах Старцева с соавт.^{173–176} экспериментально показано, что стадия хемосорбции сероводорода может протекать с достаточно высокой скоростью уже при комнатной температуре, а регенерация — при температурах не выше 200–300°C, если в качестве хемосорбентов использовать нанесенные сульфидные катализаторы, а также некоторые другие каталитически активные системы.

Динамика выделения водорода на стадии хемосорбции сероводорода при подаче газовой смеси в слой сульфидного катализатора отражена на рис. 8. Видно, что в начале эксперимента наблюдается практически 100%-ная адсорбция сероводорода, причем уже при комнатной температуре выделяется значительное количество водорода. Если применяют относительно короткие циклы (< 10 мин), процесс осуществляется без выделения сероводорода в газовую фазу, и степень разложения H_2S составляет 100%. Периодическая регенерация катализатора-хемосорбента при умеренных температурах (~200°C) позволяет полностью восстановить хемосорбционные свойства материала. Это подтверждено при многократных повторах хемосорбционно-регенерационных циклов.

Возможность достижения столь высокой степени разложения сероводорода на серу и водород при низких температурах, на первый взгляд, противоречит термодинамическим ограничениям. Объяснение заключается в том, что в усло-

виях периодического адсорбционно-каталитического процесса катализатор может находиться в различных состояниях, поэтому возможно разделение стадий реакций в пространстве и во времени, приводящее к существенному сдвигу равновесий.

В общем виде последовательность стадий можно записать так:



Упрощенная схема включает переход сульфида железа в дисульфид на стадии хемосорбции



и обратный переход на стадии регенерации¹⁴³



Значения равновесных степеней превращения сульфидов по реакциям (6) и (7) приведены на рис. 9. Реакция (6) является экзотермической и в области низких температур практически необратимой. Процесс разложения FeS_2 с выделением серы протекает с поглощением большого количества тепла (что обеспечивает и общий эндотермический эффект суммарной реакции (3)) и термодинамически менее выгоден (чем объясняется невысокая равновесная степень диссоциации H_2S в стационарном режиме при низких температурах).

Однако равновесная степень диссоциации сульфидов относится только к реакциям в стационарном режиме и не накладывает прямых ограничений на работу проточного реактора с изменяющимся состоянием катализатора. Непрерывное удаление паров серы из зоны реакции с потоком регенерирующего газа со временем обеспечивает полную регенерацию поверхности хемосорбента-катализатора. В этой ситуации равновесная степень диссоциации определяет скорее длительность регенерации, чем ее предельную глубину. Принципиально важно, что регенерация происходит в отсутствие в газовом потоке водорода, поэтому невозможен обратный процесс — образование H_2S .

Разумеется, приведенное выше описание весьма упрощенное. Гораздо более детальное исследование с привлечением методов квантово-химического моделирования¹⁷⁶ показало, что при хемосорбции сероводорода на поверхности сульфидного катализатора образуются сложные соединения, в состав которых помимо металла и серы могут входить атомы водорода.

Подчеркнем, что достижение сверхравновесных величин диссоциации H_2S возможно исключительно в условиях периодического хемосорбционно-каталитического процесса

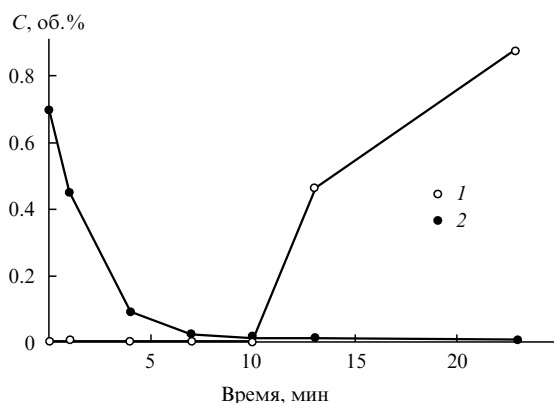


Рис. 8. Изменение выходных концентраций H_2S (1) и H_2 (2) с течением времени при подаче в слой сульфидного катализатора газовой смеси, содержащей 1 об. % H_2S . $T = 20^\circ C$, $P = 1$ атм, время контакта — 1 с.

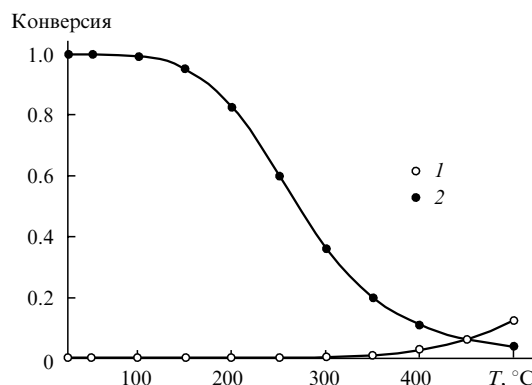


Рис. 9. Равновесные степени превращения сульфидов по реакциям (7) (1) и (6) (2).

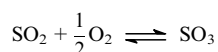
с четким разделением стадий хемосорбции и регенерации в пространстве и во времени.

Процесс низкотемпературного разложения сероводорода может быть реализован в многореакторной схеме (см. рис. 3, б) с периодическим чередованием подачи в каждый из реакторов холодного газа, содержащего сероводород, и нагретого регенерационного газа (например, технического азота, углекислого газа, природного газа и пр.). Такая технология позволяет достигать 100%-ной конверсии сероводорода при весьма умеренных температурах. При низких температурах существенно снижаются требования к конструкционным материалам и обеспечению отвода тепла от реактора, а также появляется возможность перерабатывать кислые сероводородсодержащие газы сложного состава без предварительного извлечения и очистки H_2S . Кроме того, уменьшается энергопотребление, что обусловлено не только минимизацией теплопотерь в результате снижения рабочих температур, но и существенным изменением теплового баланса реакции: при $T > 600^\circ\text{C}$ эндотермический эффект процесса образования серы в виде молекул S_2 составляет $\sim 90 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а при $T \sim 200^\circ\text{C}$, когда доминирующими аллотропами серы являются S_6 и S_8 , он уменьшается до $35\text{--}40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это уменьшение обусловлено протеканием сильно экзотермических реакций и увеличением размеров молекул серы в последовательности $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_6 \rightarrow \text{S}_8$.

Хемосорбционно-каталитический процесс лучше применять в ситуациях, когда для пользователя важен объем производимого в этом процессе водорода. В частности, весьма перспективно его применение в схеме переработки природных высокосернистых кислых газов, например газа Астраханского месторождения, содержащего $\sim 30\%$ H_2S . Получаемый водород может быть направлен для производства электроэнергии с применением топливных элементов.

5. Окисление диоксида серы

Реакция окисления диоксида серы



обратима, и для сдвига ее равновесия в сторону образования триоксида серы можно использовать адсорбционные эффекты. Известны два адсорбционно-каталитических подхода, позволяющих существенно повысить эффективность традиционного способа осуществления этой реакции.

а. Водная промывка катализатора

Первый способ смещения равновесия — окисление диоксида серы при низких температурах в присутствии паров воды. В таких условиях триоксид серы взаимодействует с водой, образуя конденсат серной кислоты, и за счет этого сдвигается равновесие целевой реакции.

В работах ^{177–179} рассмотрены процессы окисления SO_2 при $35\text{--}80^\circ\text{C}$ на активированном угле (данный катализатор выбран в связи с тем, что традиционные ванадиевые катализаторы неактивны при низкой температуре) при исходных концентрациях диоксида серы $\sim 0.1\text{--}0.5 \text{ об.}\%$. В этих условиях образующаяся кислота конденсируется и сорбируется в порах катализатора. Регенерацию катализатора осуществляют путем его промывания водой.

В описанных процессах достигаются весьма высокие конверсии диоксида серы (остаточная концентрация SO_2 в газах — порядка 50 ppm), причем длительность рабочих циклов довольно велика — до 100–200 мин. Однако при использовании водной промывки образуется большое количество некондиционной (низкоконцентрированной) кислоты, что существенно ограничивает практическое применение этой технологии.

б. Воздушная продувка катализатора

Другим способом смещения равновесия и повышения эффективности окисления SO_2 является использование абсорбционных свойств расплава активного компонента традиционных ванадиевых катализаторов.

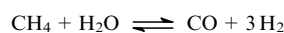
В работе ¹⁸⁰ показано, что при чередовании подачи потоков реакционной смеси и воздуха в слой ванадиевого катализатора можно существенно увеличить конверсию диоксида серы. Авторы объяснили это тем, что при продувке катализатора воздухом происходит перенасыщение пленки расплава активного компонента кислородом, поэтому в последующем цикле подачи реакционной смеси концентрация кислорода в расплаве заметно превышает равновесную (относительно состава реакционной смеси), и, таким образом, конверсия SO_2 также может превысить равновесный предел, достигаемый в стационарном режиме.

Процесс можно осуществлять по двухреакторной схеме (см. рис. 3, б) с раздельной подачей воздуха и реакционной смеси, используя два основных варианта: с прямоточной ¹⁸⁰ и противоточной ¹⁸¹ подачей потоков. Расчеты ¹⁸² с использованием одномерной модели адиабатического слоя катализатора, работающего в режиме идеального вытеснения, ¹⁸³ и детальной нестационарной кинетической модели процесса ¹⁸⁴ показали, что в обоих случаях достигается чрезвычайно высокая степень превращения SO_2 ($> 99.9\%$). Однако противоточный процесс обеспечивает устойчивое функционирование системы в существенно более широких диапазонах исходных концентраций диоксида серы и температур исходного газа и может быть реализован при технологически приемлемых значениях параметров (длительности циклов, загрузки катализатора, исходной температуры газов и пр.) на второй стадии сернокислотных контактных схем ДК/ДА (двойного контактирования/двойной абсорбции). Общая конверсия диоксида серы в контактном узле при этом может достигать 99.999%, что соответствует выходной концентрации SO_2 на уровне 50 ppm и удовлетворяет наиболее жестким современным природоохранным требованиям. Эти теоретические выводы были успешно подтверждены результатами испытаний на пилотных установках. ¹⁴³

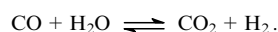
6. Паровая конверсия метана и СО

Одним из важнейших направлений в химической технологии являются процессы конверсии метана и других углеводородов, ориентированные на производство водорода, необходимого для получения аммиака, метанола, нужд нефтехимической промышленности и водородной энергетики.

Важнейшими стадиями этих технологий являются первичная паровая конверсия метана



и паровая конверсия СО (shift-реакция)



Образование водорода на обеих стадиях лимитируется равновесными факторами. Термодинамический анализ показал, что выход водорода можно существенно повысить, если выводить из зоны реакции диоксид углерода. Удаление CO_2 может быть осуществлено с помощью адсорбции, в частности, на оксидах металлов с образованием карбонатов.

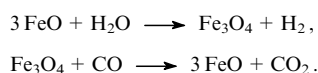
Особое внимание уделяется реакции паровой конверсии метана, сдвиг равновесия в которой возможен за счет поглощения диоксида углерода ^{185–193} различными поглотителями (CO , MgO , гидроталькитом, доломитом, цирконатом лития и пр.). Показано, что в одностадийном процессе в качестве продукта реакции можно получать водород с чистотой от 85 до 98%, причем в остатке смеси, состоящей в основном из метана, будет содержаться минимальное количество оксидов углерода.

Аналогичные исследования также показали возможность существенного сдвига химического равновесия в рассматриваемой реакции при адсорбции CO_2 на CaO .¹⁹⁴ В этом случае продуктом будет водород с чистотой $\sim 99.5\%$.

Представляет интерес работа¹⁹⁵, в которой рассмотрена обратная реакция — восстановление диоксида углерода водородом до CO и воды. Авторам удалось достичь практически 100%-ного выхода CO за счет адсорбции воды на цеолитном сорбенте.

Следует подчеркнуть, что в основе упомянутых разработок лежат представления о стационарности состояния катализатора, а нестационарность процесса целиком приписывается действию сорбента. В частности, при моделировании процессов паровой конверсии метана была использована известная стационарная модель.¹⁹⁶ Однако правомерность такого подхода не обоснована и не очевидна.

Интересная схема предложена в работе¹⁹⁷, где для получения водорода на железооксидном катализаторе применялось циклическое чередование подачи водяного пара и синтез-газа



Этот процесс, получивший название RESC (Reformer Sponge Iron Cycle) можно использовать для получения водорода из природного газа, жидких углеводородных топлив, а также из продуктов газификации угля. Аналогичные схемы предложены в работах^{198, 199}.

Активно развивающимся направлением является производство водорода путем каталитического пиролиза углеводородов с одновременным получением ценных видов активированных углей.^{200–209} Углерод отлагается и накапливается на поверхности катализатора, причем эти процессы носят принципиально нестационарный характер.

7. Анаэробное окисление метана

В настоящее время ведется активное изучение процессов циклического окисления метана в анаэробных условиях с применением катализаторов на основе оксидов никеля и железа^{210–213} (в англоязычной литературе их обозначают CLC — Chemical-Looping Combustion). В данном случае преследуется цель глубокого окисления, что достигается подбором температуры реакции ($\sim 1000^\circ\text{C}$) и состава катализаторов. Природный газ пропускают через слой катализатора для окисления углеводородов до CO_2 и паров воды; периодически проводят реокисление катализатора воздухом.

Процесс предназначен для сугубо энергетических целей, например для получения электричества. Его главное преимущество перед процессами традиционного сжигания природного газа заключается в том, что в цикле подачи углеводородов газовая смесь на выходе из реактора содержит только диоксид углерода и пары воды. Ввиду относительной простоты удаления воды из этого потока появляется возможность получения высококонцентрированного CO_2 , который затем можно выделить в чистом виде и утилизировать, не допустив его выброса в атмосферу. Последнее, с учетом требований Киотского протокола, является актуальной задачей. Второе достоинство процесса — относительно невысокая температура в обеих фазах цикла, что позволяет существенно снизить выбросы оксидов азота в атмосферу.

8. Процессы анаэробного окислительного дегидрирования углеводородов

Поиск путей повышения селективности целевых реакций в сложных реакционных системах — одна из наиболее актуальных задач в катализе. К числу таких реакций относятся многочисленные процессы селективного каталитического

окисления углеводородов (пропана в пропилен, бутана в бутен и бутадиен и многие другие).

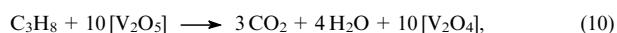
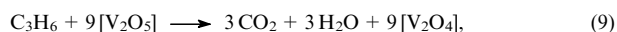
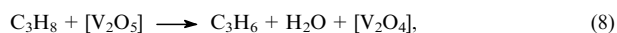
Выше было показано, что увеличение селективности превращения и выхода целевых продуктов по сравнению со стационарными процессами возможно при использовании нестационарного состояния катализатора, которое может создаваться посредством циклической раздельной подачи углеводородов и окислителя (воздуха). Окислителем в этом случае выступает кислород, хемосорбированный на поверхности катализатора; молекулярный кислород в реакционном потоке углеводородов отсутствует (этим обусловлено применение термина «анаэробный процесс»).

Реакции селективного окисления углеводородов кислородом, как правило, экзотермичны, и селективность большинства из них снижается с повышением температуры. Вследствие этого в стационарном адиабатическом процессе максимальные концентрации реагентов ограничены, что негативно сказывается на производительности. Очевидно, ключевой проблемой при создании нестационарных адиабатических процессов селективного окисления является эффективное сопряжение тепловых и концентрационных фронтов в слое катализатора.

Модельное исследование системы параллельных экзотермических реакций показало,^{143, 214–216} что в адиабатических условиях при циклической подаче нагретого углеводорода в холодный слой предварительно окисленного катализатора достигаются существенно более низкие максимальные температуры, чем в стационарном процессе. Это связано с тем, что в первом случае значительная часть тепла реакций окисления расходуется на нагрев катализатора. Низкие температуры, в свою очередь, способствуют достижению высокой селективности превращения. Кроме того, при этом возможна подача в реактор концентрированного углеводорода, что позволяет существенно повысить производительность процесса.

Моделирование показало также возможность существования «обратного» теплового фронта, который может двигаться по слою катализатора навстречу потоку реакционного газа благодаря теплопроводности слоя. В таком случае удастся дополнительно понизить максимальную температуру и повысить селективность окисления.

В работах^{142, 217} в рамках изучения процессов селективного окисления углеводородов с раздельной подачей реагентов рассмотрена реакция окислительного дегидрирования пропана в пропилен на ванадий-оксидном катализаторе. Система реакций может быть представлена в следующем виде:¹⁰⁴



Первичная оценка показала, что стадия селективного окисления (8) имеет практически нулевой (в пределах погрешности расчета) тепловой эффект (около -4.6 кДж на 1 моль пропана), а суммарный экзотермический эффект брутто-реакции селективного окисления пропана (116.8 кДж·моль⁻¹) обусловлен в основном достаточно высоким экзотермическим эффектом стадии реокисления катализатора (11), равным 121.4 кДж на 1 моль V_2O_4 . В то же время стадии глубокого окисления пропилена (9) и пропана (10) характеризуются ярко выраженным положительным тепловым эффектом (~ 840 кДж·моль⁻¹), причем примерно равным для обеих реакций.

Отсюда вытекает следующий весьма важный вывод: температурный режим процесса определяется не только активностью и селективностью катализатора, но и его

термодинамическими свойствами, в частности энергией связи хемосорбированного кислорода с поверхностью, от которой зависит перераспределение выделяющегося тепла между стадиями восстановления (8)–(10) и реокисления (11) катализатора.

Модельные исследования²¹⁷ показали, что при подаче чистого пропана с температурой 300°C в холодный слой предварительного окисленного катализатора формируется тепловой фронт, движущийся в направлении фильтрации газового потока. При этом во фронте, в силу практически нулевого теплового эффекта основной реакции и незначительного протекания реакций глубокого окисления, катализатор не нагревается выше входной температуры газа.

Кроме того, такой процесс может быть реализован в непрерывном режиме при циклической противоточной подаче холодных пропана и воздуха, например по двухреакторной схеме (см. рис. 3,б), в предварительно нагретый слой катализатора. При этом в слое формируется устойчивый автотермический нестационарный режим (рис. 10), при котором отпадает необходимость в подводе энергии и предварительном нагреве реакционных потоков.

По оценочным данным, при использовании концентрированного пропана возможно увеличение удельной производительности по сравнению со стационарными технологиями, а также заметное повышение селективности окисления пропана. Среди прочих достоинств данного процесса можно отметить следующие.

1. Технологическая простота и низкие затраты на его осуществление, что связано с использованием несложных и недорогих реакторов с неподвижными адиабатическими слоями гранулированных катализаторов, а также с минимальным использованием теплообменной инфраструктуры.

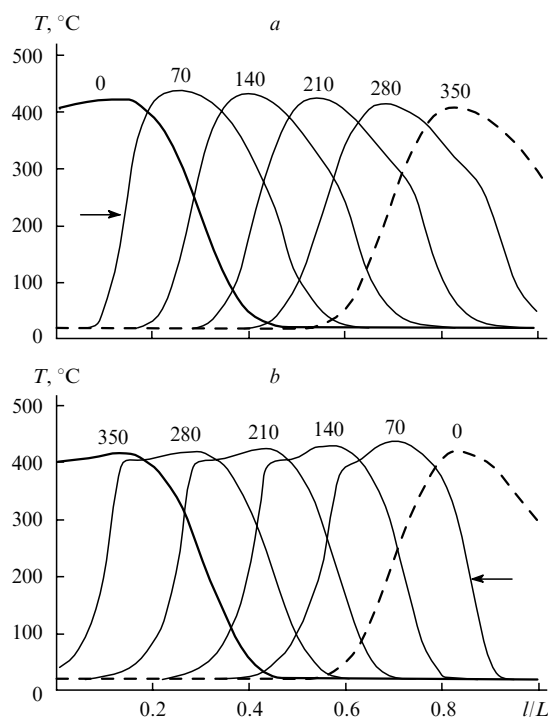


Рис. 10. Профили температуры катализатора по длине слоя в установившемся циклическом нестационарном режиме с раздельной противоточной подачей пропана и воздуха.

a — цикл подачи пропана (восстановление катализатора), *b* — цикл подачи воздуха (реокисление катализатора). Стрелки показывают направление движения реакционной смеси, числа на кривых — время (в секундах) от начала каждого цикла. Входная температура газов в обоих циклах — 20°C, длительность циклов — 350 с.

2. Безопасность процесса, обусловленная отсутствием непосредственного контакта углеводородного сырья с кислородом.

3. Возможность использования в качестве окислителя воздуха вместо чистого кислорода.

4. Потенциальная возможность увеличения срока службы катализатора благодаря эффективному подавлению коксообразования на стадии превращения пропана (как следствие невысоких температур) и выжига кокса в каждом цикле реокисления катализатора кислородом.

К рассматриваемым процессам относятся также дегидрирование парафинов в олефины с селективным анаэробным окислением водорода на оксидах переходных металлов и с периодическим реокислением этих оксидов воздухом,^{218, 219} парциальное окисление *n*-бутана в малеиновый ангидрид²²⁰ (реализовано в промышленном масштабе компанией «DuPont») и *o*-ксилола во фталевый ангидрид²²¹ в движущихся слоях катализатора, а также окисления парафинов в олефины²²² с раздельной подачей углеводородов и кислорода.

9. Очистка выхлопных газов автомобилей

Одной из наиболее актуальных является проблема «холодного старта», заключающаяся в том, что при пуске двигателя и его работе в режиме «холодного хода» температура катализатора слишком низкая.

Один из вариантов решения этой проблемы — введение в состав каталитических нейтрализаторов адсорбционных ловушек, которые могут при низких температурах поглощать вредные газовые примеси выхлопов (СО, углеводороды, NO_x), а также частицы сажи.^{223–226} Однако, если сорбированные углеводороды и сажу удастся более или менее эффективно окислить, то в отношении оксидов азота возникают сложности, связанные с тем, что во время нагрева нейтрализатора эти оксиды десорбируются раньше, чем достигается температура, необходимая для их эффективного восстановления.

Оригинальный способ решения этой проблемы предложен в патенте²²⁷. Суть его заключается в применении процедуры реверса потоков в многослойной системе инерт — катализатор — сорбент — катализатор — инерт, причем реверс можно осуществлять посредством механического поворота этой системы.

При низкой температуре системы примеси накапливаются в сорбенте, расположенном между двумя слоями катализатора. Если повышается температура, то в первую очередь нагреваются слои катализатора и только затем — сорбента. Таким образом, десорбция примесей начинается, только если температура катализатора достаточно высока, чтобы обеспечить их эффективное обезвреживание. Данный процесс — хорошая иллюстрация принципа эффективного взаимовлияния адсорбционных свойств системы и динамики тепловых полей в ней.

10. Другие процессы

Среди других процессов, в которых активно используются емкостные свойства катализаторов, можно выделить следующие:

— прямой синтез HCN из СО и аммиака с сорбцией образующегося СО₂ на цирконате лития;¹⁶⁶

— нестационарный процесс Дикона^{228, 229} полного окисления HCl в элементный хлор, состоящий из отдельных стадий: хемосорбции хлористого водорода на оксиде меди с образованием CuCl₂ и паров воды; регенерации сорбента путем окисления хлорида меди с образованием CuO и Cl₂;

— циклический процесс получения олефинов из метана через промежуточное бромирование метана, включающий стадии хемосорбции молекулярного HBr на оксидных сор-

бентах данного процесса и периодической окислительной регенерации сорбента с образованием элементарного брома;²³⁰

— синтез метанола с отводом образующегося продукта путем его поглощения мелкодисперсным сорбентом, непрерывно фильтрующимся через неподвижный слой катализатора;²³¹

— дегидрирование циклогексана до бензола на металл-гидридном катализаторе с хемосорбционным отводом водорода;²³²

— нестационарные процессы гидрообессеривания и гидродеароматизации топлив с использованием высокой адсорбционной емкости катализатора по отношению к соединениям серы,^{233, 234} включая реверс-процесс для гидроочистки.

Во всех перечисленных случаях активное использование емкостных свойств каталитической поверхности позволяет реализовывать нестационарные режимы с повышенной по сравнению со стационарными процессами эффективностью, в том числе достигать сверхравновесного выхода продуктов.

IV. Заключение

Рассмотренные выше результаты исследований сорбционно-каталитических процессов показали, что целенаправленное использование емкостных (адсорбционных и хемосорбционных) свойств гетерогенных катализаторов позволяет существенно повысить эффективность многих каталитических реакций. При этом наибольший технологический эффект может быть достигнут при управляемом сочетании тепловой нестационарности и нестационарности состава поверхности катализатора.

При разработке новой технологии, выбирая основной действующий фактор (например, периодическое изменение концентраций), необходимо принимать во внимание прочие факторы (динамическое изменение температуры и давления). В противном случае вместо предполагаемого улучшения характеристик в сравнении со стационарными процессами можно получить нулевой или даже отрицательный практический результат.

Следует помнить, что нестационарные каталитические процессы являются циклическими или периодическими, причем требуются определенные технологические затраты для реализации цикличности и в большинстве случаев для обеспечения непрерывной работы процесса в целом. Это осложняет их практическую реализацию и несколько снижает привлекательность таких технологий; следовательно, их разработка может иметь смысл, только если нестационарный режим обладает существенными преимуществами перед стационарным. Соответственно возникают высокие требования к квалификации и качеству труда разработчиков, а успех определяется глубоким пониманием сути наблюдающихся явлений, полноценным анализом всех закономерностей процессов, использованием современных экспериментальных методик и методов детального математического моделирования.

Многообразие способов создания нестационарных условий и их сочетаний находит отражение даже в неустоявшейся терминологии, используемой в научной литературе. Часто применяют термин «нестационарный катализ», хотя он весьма широк и не всегда однозначен. Поскольку в технологиях с изменяющимся состоянием катализатора активно используют адсорбционные явления, то часто пользуются понятием «адсорбционно-каталитические процессы» (Sorption-Enhanced Reaction Processes). Кроме того, распространены термины «многофункциональные процессы», который отражает одновременное протекание разнотипных явлений (например, адсорбции и катализа) и «химические циклы» (Chemical-Looping), характеризующий циклическую природу процессов. Иногда (впрочем, далеко не всегда корректно) процессы подобного рода называют «реакционно-хроматографическими».

Разработка нестационарных и адсорбционно-каталитических процессов весьма сложна и требует понимания и учета большого числа различных факторов и их сопряженного действия на разных масштабных уровнях процесса. Следует отметить, что многие закономерности, типичные для стационарных процессов, принципиально не действуют в процессах с изменяющимся состоянием катализатора.

В частности, в нестационарных процессах даже в формально адиабатических слоях катализатора могут реализовываться такие режимы, когда температура в слое существенно отличается от адиабатической. Это отличие, помимо динамических эффектов, связанных с регенеративным теплообменом и движением тепловых фронтов в слое катализатора (свойство традиционных реверс-процессов с тепловой нестационарностью катализатора), обусловлено также возможным динамическим перераспределением тепловыделения, происходящего при протекании отдельных стадий и фаз реакций, в пространстве и во времени (это уникальное свойство систем с сорбционной нестационарностью). В зависимости от выбранной стратегии реализации нестационарного режима максимальная температура в процессе может быть либо существенно ниже (например, как в процессе анаэробного окисления углеводородов, см. раздел IV.8), либо выше (как в адсорбционно-каталитическом процессе окисления ЛОС, см. раздел IV.2) адиабатической температуры в эквивалентном стационарном процессе.

Использование сорбционной емкости катализатора позволяет реализовывать некоторые стадии реакций в отдельных фазах технологического цикла, что открывает широкие возможности варьирования концентраций реагентов на поверхности катализатора. При правильной организации процесса это в сочетании с температурным фактором позволяет во многих случаях преодолевать равновесные ограничения и достигать более высокого выхода целевых продуктов, чем в аналогичных стационарных процессах.

Интересно, что во многих случаях на параметры нестационарных режимов существенно влияют факторы, которые в стационарных технологиях мало значимы или носят косвенный характер. К их числу относятся энергия связи реагентов на поверхности катализатора, теплоемкость катализатора, его удельная поверхность и пр.

В целом можно отметить следующие преимущества сорбционно-каталитических технологий перед стационарными:

- снижение энергозатрат при переработке низкоконцентрированных газов (процесс глубокого окисления ЛОС);
- повышение эффективности очистки отходящих газов (восстановление NO_x , очистка автомобильных выхлопов);
- сверхравновесный выход целевых продуктов в термодинамически лимитированных реакциях (процесс Клауса, разложение H_2S , окисление SO_2 , паровая конверсия метана и CO , процесс Дикона и пр.);
- повышение селективности процессов парциального окисления путем использования в качестве «мягкого» окислителя хемосорбированного кислорода (окисление *n*-бутана в малеиновый ангидрид, *o*-ксилола во фталевый ангидрид, парафинов в олефины и др.).

К этому во многих случаях можно добавить снижение капитальных затрат на осуществление процессов, а также, как это ни покажется парадоксальным на первый взгляд, упрощение технологических схем и повышение устойчивости их функционирования.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что указанные преимущества достигаются только при оптимальной организации процесса. В противном случае использование сорбционных свойств катализатора может приводить к негативному эффекту. В частности, как было показано в обзоре на примере реакций глубокого окисления ЛОС, а также восстановления оксидов азота и окисления диоксида серы, в традиционном реверс-процессе сорбционно-десорбционные явления снижают его эффективность и для достижения положительных

эффектов требуются иные технологические подходы. Поэтому ключевым фактором успеха при разработке сорбционно-каталитических процессов является правильный выбор технологической схемы и поиск оптимальной стратегии динамического управления ею.

Автор выражает глубокую признательность академику В.Н.Пармону, а также А.С.Носкову, М.В.Дмитренко, Б.С.Бальжинимаеву, В.О.Строцу, П.Г.Цырульникову, А.Г.Окуневу и И.А.Золотарскому за полезные консультации и помощь при подготовке этой публикации.

Литература

1. C.F.Claus. *Chem. Ber.*, **15**, 744 (1882)
2. Пат. 349981 США (1886)
3. Пат. 85370 США (1868)
4. Пат. 118209 США (1871)
5. Пат. 165802 США (1875)
6. M.Tessie du Motay, M.Marechal. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **9**, 334 (1868)
7. С.З.Рогинский, М.И.Яновский, Г.А.Газиев. *Кинетика и катализ*, **3**, 529 (1962)
8. С.З.Рогинский, М.И.Яновский, Г.А.Газиев. *Докл. АН СССР*, **146**, 152 (1962)
9. С.З.Рогинский, Э.И.Семененко, М.И.Яновский. *Докл. АН СССР*, **153**, 383 (1963)
10. J.M.Douglas, D.W.T.Rippin. *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 305 (1966)
11. J.M.Douglas. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **6** (5), 42 (1967)
12. C.Wandrey, A.Renken. *Chem.-Ing.-Tech.*, **45**, 854 (1973)
13. C.Wandrey, A.Renken. In *Proceedings GVC/AIChE Joint Meeting. Vol. 1*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1974. Paper A 3-3
14. C.Wandrey, A.Renken. *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 448 (1977)
15. H.Helmrich, A.Renken, K.Schiirgerl. *Chem.-Ing.-Tech.*, **46** (15), 647 (1974)
16. M.P.Unni, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Can. J. Chem. Eng.*, **31**, 623 (1973)
17. J.E.Bailey, F.J.M.Horn. *J. Optim. Theory Appl.*, **2**, 441 (1968)
18. J.E.Bailey, F.J.M.Horn. *AIChE J.*, **17**, 550 (1971)
19. J.E.Bailey, F.J.M.Horn. *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 109 (1972)
20. J.E.Bailey, F.J.M.Horn, R.C.Lin. *AIChE J.*, **17**, 818 (1971)
21. Ю.Ш.Матрос. *Нестационарные процессы в химических реакторах*. Наука, Новосибирск, 1982
22. Ю.Ш.Матрос. *Каталитические процессы в нестационарных условиях*. Наука, Новосибирск, 1987
23. Г.К.Боресков, Ю.Ш.Матрос, О.В.Киселев, Г.А.Бунимович. *Докл. АН СССР*, **237**, 160 (1977)
24. Yu.Sh.Matros. *Unsteady Processes in Catalytic Reactors*. Elsevier, Amsterdam, 1985
25. Yu.Sh.Matros. *Catalytic Processes under Unsteady-State Conditions*. Elsevier, Amsterdam, 1989
26. I.A.Zolotarskii, Yu.Sh.Matros. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **3-4**, 321 (1982)
27. А.И.Оружейников, Ю.В.Иванов, Ю.Ш.Матрос, А.П.Герасев. *Кинетика и катализ*, **27**, 954 (1986)
28. И.А.Золотарский, С.М.Бодашев, Ю.Ш.Матрос. *Кинетика и катализ*, **30**, 1310 (1989)
29. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. Наука, Новосибирск, 1986
30. Yu.Sh.Matros, G.A.Bunimovich. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38** (1), 1 (1996)
31. Ю.Ш.Матрос, А.С.Носков, В.А.Чумаченко. *Каталитическое обезвреживание отходящих промышленных газов*. Наука, Новосибирск, 1991
32. P.L.Silveston. *Composition Modulation of Catalytic Reactors*. Gordon and Breach, New York, 1988
33. M.M.Slin'ko, N.I.Jaeger. *Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems*. Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1994
34. M.B.Cutlip. *AIChE J.*, **25**, 502 (1979)
35. Y.Barshad, E.Gulari. *AIChE J.*, **31**, 649 (1985)
36. Y.Barshad, E.Gulari. *J. Catal.*, **94**, 468 (1985)
37. X.Zhou, E.Gulari. *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 883 (1986)
38. X.Zhou, E.Gulari. *Langmuir*, **2**, 709 (1986)
39. X.Zhou, Y.Barshad, E.Gulari. *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1277 (1986)
40. G.Vaporciyan, A.Annapragada, E.Gulari. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2957 (1988)
41. B.K.Cho. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 410 (1983)
42. W.R.C.Graham, D.T.Lynch. In *Catalysis on the Energy Scene, Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 19*. Elsevier, Amsterdam, 1984. P. 197
43. F.Qin, E.E.Wolf. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 117 (1995)
44. S.C.Capsaskis, C.N.Kenney. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4631 (1986)
45. H.K.Abdul-Kareem, A.K.Jain, P.L.Silveston, R.R.Hudgins. *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 273 (1980)
46. С.А.Веньяминов. В кн. *Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления*. ИК СО РАН, Новосибирск, 1993. С. 73
47. В.Н.Томилов, А.Н.Загоруйко, С.А.Веньяминов. В кн. *Тезисы международной конференции «Химреактор-13»*. Т. 2. Новосибирск, 1996. С. 175
48. M.R.Prairie, J.E.Bailey. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2085 (1987)
49. A.Baiker, M.Bergougnan. *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 138 (1985)
50. A.Baiker, M.Bergougnan. *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 146 (1985)
51. A.S.Rao, K.B.S.Prasad, M.B.Rao. *J. Catal.*, **136**, 242 (1992)
52. V.Stuchly, K.Klusacek. In *Unsteady State Processes in Catalysis*. VSP, Utrecht, 1990. P. 422
53. N.L.Jaeger, P.J.Plath, P.Svensson. In *Spatial Inhomogeneities and Transient Behavior in Chemical Kinetics*. Manchester University Press, Manchester, 1990. P. 593
54. M.Marwood, F.Van Vyve, R.Doepper, A.Renken. *Catal. Today*, **20**, 437 (1994)
55. A.Nappi, L.Fabbricino, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 963 (1985)
56. K.G.Chanchlani, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 657 (1994)
57. M.A.McNeil, R.G.Rinker. *Chem. Eng. Commun.*, **127**, 137 (1994)
58. H.D.Wilson, R.G.Rinker. *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 43 (1982)
59. L.Chiao, F.K.Zack, J.Thullie, R.G.Rinker. *Chem. Eng. Commun.*, **49**, 273 (1987)
60. A.K.Jain, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. In *Proceedings of the 7th ISCRE. ACS Symp. Ser. Vol. 196*. American Chemical Society, Washington, DC, 1982. P. 97
61. A.K.Jain, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Can. J. Chem. Eng.*, **61**, 824 (1983)
62. G.Rambeau, H.Amariglio. *Appl. Catal.*, **1**, 291 (1981)
63. G.Rambeau, A.Jorti, H.Amariglio. *Appl. Catal.*, **3**, 273 (1982)
64. V.O.Strots, Yu.Sh.Matros, G.A.Bunimovich. *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2701 (1992)
65. H.A.El Masry. *Appl. Catal.*, **16**, 301 (1985)
66. E.L.Leupold, A.Renken. *Ger. Chem. Eng.*, **1**, 218 (1978)
67. Пат. 2545845 ФПГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 38924 (1977)
68. M.A.Truffer, A.Renken. *AIChE J.*, **32**, 1612 (1986)
69. J.Koubek, J.Pasek, V.Ruzicka. In *Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis*. Tokyo, 1980. P. 852
70. J.Koubek, J.Pasek, V.Ruzicka. In *Catalyst Deactivation*. Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1980. P. 251
71. S.Su, P.Zasa, A.Renken. *Chem. Eng. Technol.*, **17**, 34 (1994)
72. P.Zasa, H.Randall, R.Doepper, A.Renken. *Catal. Today*, **20**, 233 (1994)
73. A.Renken. *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1925 (1972)
74. H.Muraki, Y.Fujitani. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 414 (1986)
75. B.K.Cho, B.H.Shanks, J.E.Bailey. *J. Catal.*, **115**, 486 (1989)
76. R.R.Sadhankar, D.T.Lynch. *J. Catal.*, **149**, 278 (1994)
77. J.-P.Dath, T.Fink, R.Imbuhl, G.Ertl. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1582 (1992)
78. T.Fink, J.-P.Dath, M.R.Bassett, R.Imbuhl, G.Ertl. *Surf. Sci.*, **245**, 96 (1991)
79. S.B.Schwartz, L.D.Schmidt. *Surf. Sci.*, **183**, L269 (1987)
80. S.B.Schwartz, L.D.Schmidt. *Surf. Sci.*, **206**, 169 (1988)
81. A.S.A1-Taie, L.S.Kerschenbaum. In *Chemical Reaction Engineering-Houston. ACS Symp. Ser. Vol. 65*. American Chemical Society, Washington, DC, 1978. P. 512
82. M.R.Bilimoria, J.E.Bailey. In *Chemical Reaction Engineering-Houston. ACS Symp. Ser. Vol. 65*. American Chemical Society, Washington, DC, 1978. P. 526
83. C.K.Lee, J.E.Bailey. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 160 (1980)
84. A.Renken. *Chem.-Ing.-Tech.*, **46** (3), 113 (1974)
85. F.Solymosi, A.Erdohelyi, A.Szke. *Catal. Lett.*, **32**, 43 (1995)
86. F.Solymosi, J.Cserenyi. *Catal. Lett.*, **34**, 343 (1995)

87. H.Amariglio, P.Pareja, A.Amariglio. *Catal. Today*, **25**, 113 (1995)
88. L.Lefort, A.Amariglio, H.Amariglio. *Catal. Lett.*, **29**, 125 (1994)
89. G.E.Keller, M.M.Bhasin. *J. Catal.*, **73**, 9 (1982)
90. C.A.Jones, J.J.Leonard, J.A.Sofranko. *Energy Fuels*, **1**, 72 (1987)
91. Y.Mortazavi, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. In *Proceedings of the 12th Canadian Symposium on Catalysis*. Banff, Alberta, 1992. P. 104
92. Y.Mortazavi, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Can. J. Chem. Eng.*, **74**, 683 (1996)
93. A.Renken, M.Mueller, C.Wandrey. In *Proceedings of the 4th International Symposium on Chemical Reaction Engineering. Vol. 3*. Dechema, Frankfurt, Germany, 1976. P. 107
94. D.W.Park, S.Ghazali, G.Gau. *Appl. Catal.*, **6**, 175 (1983)
95. B.S.Balzhinimaev, D.W.Park, G.Gau. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **24**, 59 (1984)
96. T.Kodama, T.Shimizu, T.Satoh, K.I.Shimizu. *Energy*, **11**, 1055 (2003)
97. Y.Zeng, S.Tamhankar, N.Ramprasad, F.Fitch, D.Acharya, R.Wolf. *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 577 (2003)
98. V.A.Sadykov, T.G.Kuznetsova, S.A.Veniaminov, D.I.Kochubey, B.N.Novgorodov, E.B.Burgina, E.M.Moroz, E.A.Paukshtis, V.P.Ivanov, S.N.Trukhan, S.A.Beloshapkin, Y.V.Potapova, V.V.Lunin, E.Kemnitz, A.Aboukais. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **76**, 83 (2002)
99. M.Niwa, Y.Murakami. *J. Catal.*, **26**, 359 (1972)
100. P.L.Silveston. In *Influence of Composition Modulation on Product Yields and Selectivity in the Partial Oxidation of Propylene. (Preprint of the 73rd Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers)*. Chicago, 1980. P. 54
101. P.L.Silveston, M.Forrisier. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 320 (1985)
102. Y.A.Salah-Alhahamed, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2885 (1992)
103. F.Genser, S.Pietrzyk. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4315 (1999)
104. R.Grabowski, S.Pietrzyk, J.Sloczynski, F.Genser, K.Weislo, B.Grzybowska-Swierkosz. *Appl. Catal. A*, **232**, 277 (2002)
105. В.А.Дорошенко, Л.П.Шаповалова, Л.П.Доля. *Журн. прикл. химии*, **59**, 1176 (1986)
106. В.П.Лукьяненко, Л.П.Шаповалова, М.Ю.Кутная, В.С.Солодкая. *Журн. прикл. химии*, **60**, 1169 (1987)
107. O.Rubio, J.Herguido, M.Menendez. *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 4619 (2003)
108. D.Creaser, B.Andersson, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Appl. Catal. A*, **187**, 147 (1999)
109. V.V.Sinelnikov, A.Yu.Stakheev, N.N.Tolkachev. In *Proceedings of International Conference «Chemreactor-17»*. Athens, 2006. P. 562
110. R.K.Herz, J.B.Kleta, J.A.Sell. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 387 (1983)
111. R.K.Herz. In *Catalysis Under Transient Conditions. ACS Symp. Ser. Vol. 178*. American Chemical Society, Washington, DC, 1982. P. 59
112. R.K.Herz. In *Catalysis and Automotive Pollution Control*. Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 427
113. L.L.Hegedus, C.C.Chang, D.J.McEwen, E.M.Sloan. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 367 (1980)
114. F.Lode, M.Houmar, C.Migliorini, M.Mazotti, M.Morbidelli. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 269 (2001)
115. V.G.Gomes, K.W.K.Yee. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 3839 (2002)
116. G.Strohlein, Y.Assuncao, R.Proplesch, M.Mazotti, M.Morbidelli. *Chem.-Ing.-Tech.*, **77**, 1819 (2005)
117. S.Grüner, A.Kienle. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 901 (2004)
118. Пат. 631882 Канада; *Chem. Abstr.*, **55**, 25158 (1961)
119. Пат. 2944627 США; *Chem. Abstr.*, **54**, 23491 (1960)
120. E.Alpay, C.N.Kennedy, D.M.Scott. *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 3173 (1993)
121. D.Chatsiriwech, E.Alpay, L.S.Kershenbaum, C.P.Hull, N.F.Kirkby. *Catal. Today*, **20**, 351 (1994)
122. G.-h.Xiua, P.Lia, A.E.Rodrigues. *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 3893 (2002)
123. P.L.Silveston, R.R.Hudgins. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4055 (2004)
124. V.P.Zakharov, I.A.Zolotarskii, V.A.Kuzmin. *Chem. Eng. J.*, **91**, 249 (2003)
125. A.S.Noskov, L.N.Bobrova. In *Proceedings of International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis*. VSP, Utrecht, 1990. P. 665
126. A.S.Noskov, L.N.Bobrova, Yu.Sh.Matros. *Catal. Today*, **17**, 293 (1993)
127. J.D.Snyder, B.Subramaniam. *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 727 (1998)
128. D.W.Agar, W.Ruppel. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2073 (1988)
129. E.S.Borisova, A.S.Noskov, L.N.Bobrova. *Catal. Today*, **38**, 97 (1997)
130. W.R.Smith, L.N.Bobrova. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 393 (2002)
131. A.S.Noskov, L.N.Bobrova, G.A.Bunimovich, O.V.Goldman, A.N.Zagoruiko, Yu.Sh.Matros. *Catal. Today*, **27**, 315 (1996)
132. Пат. 1582441 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **88**, 196888 (1978)
133. Пат. 4234549 США; *Chem. Abstr.*, **94**, 38453 (1981)
134. Пат. 2051761 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **94**, 213666 (1981)
135. V.M.Orlyk, A.D.Tereshenko, M.G.Martcenyuk-Kucharuk, A.S.Vorobey, I.A.Farafonova. In *Proceedings of the 1st World Congress on Environmental Catalysis*. Roma, 1995. P. 671
136. О.С.Рабинович, И.Г.Гуревич, В.М.Кисаров, Г.Н.Торопкина, Л.И.Калинкина. В кн. *Материалы международной конференции по теплообмену*. Минск, 1988. С. 80
137. В.М.Бровцева, С.М.Иголкина, Л.И.Калинкина, Е.М.Квашнина, Л.В.Лабзова, Г.Н.Торопкина. В кн. *Тезисы докладов 5-ой Всесоюзной конференции «Каталитическая очистка газов»*. Тбилиси, 1989. С. 75
138. В.Е.Супрунов. В кн. *Тезисы докладов 4-ой Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. Ч. 2*. Москва, 1986. С. 401
139. В.Е.Супрунов. В кн. *Тезисы докладов 3-ей конференции «Нестационарные процессы в катализе». Ч. 1*. Новосибирск, 1986. С. 170
140. Л.И.Калинкина, V.M.Kisarov, S.M.Igolkina, G.N.Toropkina, E.M.Kvashnina, I.G.Gurevich, G.A.Fateev. In *Proceedings of International Conference on Unsteady-State Processes in Catalysis*. Novosibirsk; Utrecht, 1990. P. 525
141. А.с. 1674933 СССР; *Бюл. изобрет.*, (33), 40 (1991)
142. A.N.Zagoruiko, O.V.Kostenko, A.S.Noskov. *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2989 (1996)
143. А.Н.Загоруйко. Дис. д-ра техн. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 2006
144. А.Н.Загоруйко, О.В.Костенко, П.Г.Цырульников, В.Н.Томилов, В.С.Сальников, А.С.Носков. *Хим. пром-сть*, **4**, 278 (1997)
145. A.Salden, G.Eigenberger. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1605 (2001)
146. N.V.Vernikovskaya, A.N.Zagoruiko, N.A.Chumakova, A.S.Noskov. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4639 (1999)
147. Пат. 2102119 РФ; *Бюл. изобрет.*, (2), 187 (1998)
148. Пат. 2147457 РФ; *Бюл. изобрет.*, (11), 131 (2000)
149. А.Н.Загоруйко. В кн. *Тезисы международной конференции «Химреактор-14»*. Томск, 1998. С. 61
150. Пат. 2176618 РФ; *Бюл. изобрет.*, (34), 247 (2001)
151. Пат. 5487869 США; *Chem. Abstr.*, **124**, 298450 (1996)
152. Пат. 2263539 РФ; *Бюл. изобрет.*, (31), 449 (2005)
153. *Hydrocarbon Process.*, **63**, 74 (1984)
154. *Hydrocarbon Process.*, **58**, 140 (1979)
155. J.Wieckowska. *Catal. Today*, **24**, 405 (1995)
156. Пат. 2041162 РФ; *Бюл. изобрет.*, (22), 154 (1995)
157. А.с. 911852 СССР; *Бюл. изобрет.*, (46), 211 (1984)
158. А.Н.Загоруйко. Дис. канд. хим. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 1991
159. А.с. 1701625 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48), 78 (1991)
160. А.с. 1701626 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48), 78 (1991)
161. Ю.Ш.Матрос, А.Н.Загоруйко. *Докл. АН СССР*, **294**, 1424 (1987)
162. О.В.Киселев, Ю.Ш.Матрос, Г.А.Бунимович, А.С.Носков, А.Н.Загоруйко, А.Г.Иванов. В кн. *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах*. Наука, Новосибирск, 1988. С. 203
163. А.Н.Загоруйко, А.С.Носков, В.И.Дробышевский, Л.В.Яшуева, И.В.Малахова, Ю.Ш.Матрос. *Теорет. основы хим. технологии*, **23**, 209 (1989)
164. A.N.Zagoruiko, Yu.Sh.Matros. *Chem. Eng. J.*, **87**, 73 (2002)
165. Г.И.Бролинский, О.И.Сыпьяк. *Разработка технологии получения серы методом Клауса в нестационарном режиме. (Отчет по НИР)*. Деп. в ВИНТИ, 0288.0005770, Львов, 1987
166. M.P.Elsner, C.Dittrich, D.W.Agar. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1607 (2002)
167. M.Grunewald, D.W.Agar. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5519 (2004)
168. D.W.Agar. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1299 (1999)
169. M.P.Elsner, M.Menge, C.Müller, D.W.Agar. *Catal. Today*, **79–80**, 487 (2003)
170. Пат. 2979384 США; *Chem. Abstr.*, **55**, 21510 (1961)
171. Пат. 4439412 США; *Chem. Abstr.*, **98**, 128594 (1983)

172. Пат. 2088516 РФ; *Бюл. изобрет.*, (24), 298 (1997)
173. Пат. 2216506 РФ; *Бюл. изобрет.*, (32), 462 (2003)
174. WO PCT 2004103895; *Chem. Abstr.*, **141**, 426067 (2004)
175. Пат. 2261838 РФ; *Бюл. изобрет.*, (28), 853 (2005)
176. А.Н.Старцев, И.И.Захаров, О.В.Ворошина, А.В.Пашигрева, В.Н.Пармон. *Докл. АН*, **399**, 217 (2004)
177. J.K.Lee, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 2523 (1995)
178. A.N.Stegasov, V.A.Kirillov, P.L.Silveston. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 3699 (1994)
179. Y.X.Li, Z.M.Cheng, L.H.Liu, W.K.Yuan. *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 1571 (1999)
180. J.P.Briggs, R.R.Hudgins, P.L.Silveston. *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1087 (1977)
181. Пат. 2085481 РФ; *Бюл. изобрет.*, (21), 263 (1997)
182. N.V.Vernikovskaya, A.N.Zagoruiko, A.S.Noskov. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4475 (1999)
183. G.A.Bunimovich, N.V.Vernikovskaya, V.O.Strots, B.S.Balzhinimaev, Yu.Sh.Matros. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 565 (1995)
184. B.S.Balzhinimaev, A.A.Ivanov, O.B.Lapina, V.M.Mastikhin, K.I.Zamaraev. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **87**, 133 (1989)
185. А.Р.Брун-Цеховой. Дис. д-ра хим. наук. Ин-т нефтехим. синтеза, Москва, 1990
186. S.S.Kurdyumov, A.R.Brun-Tsekhovoi, A.L.Rosental. *Pet. Chem.*, **36**, 139 (1996)
187. B.Balasubramanian, A.Lopez Ortiz, S.Kaytakoglu, D.P.Harrison. *Chem. Eng. Sci.*, **15–16**, 3543 (1999)
188. Y.Ding, E.Alpay. *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 3929 (2000)
189. G.-h.Xiua, P.Lia, A.E.Rodrigues. *Chem. Eng. J.*, **1–3**, 83 (2003)
190. E.Ochoa-Fernandez, H.K.Rusten, H.A.Jakobsen, M.Ronning, A.Holmen, D.Chen. *Catal. Today*, **106**, 41 (2005)
191. D.K.Lee, I.H.Baek, W.L.Yoon. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 931 (2004)
192. K.Johnsen, H.J.Ru, J.R.Grace, C.J.Lim. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1195 (2006)
193. А.Г.Окунев, В.Е.Шаронов, Ю.И.Аристов. В кн. *Тезисы докладов II Всероссийского семинара «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»*. Новосибирск, 2003. С. 124
194. Ch.Han, D.P.Harrison. *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 5875 (1994)
195. B.T.Carvill, J.R.Hufton, M.Anand, S.Sircar. *AIChE J.*, **42**, 2756 (1996)
196. J.Xu, G.F.Froment. *AIChE J.*, **35**, 89 (1989)
197. V.Hacker. *J. Power Sources*, **118**, 311 (2003)
198. V.Galvita, K.Sundmacher. In *Proceedings of International Conference «Chemreactor-17»*. Athens, 2006. P. 132
199. M.Ryden, A.Lyngfelt. *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1271 (2006)
200. F.J.Derbyshire, D.L.Trimm. *Carbon*, **13**, 189 (1975)
201. R.T.K.Baker, M.A.Barber, P.S.Harris, F.S.Feates, R.J.Waite. *J. Catal.*, **26**, 51 (1972)
202. A.Sacco, P.Thacker, T.N.Chang, A.T.S.Chiang. *J. Catal.*, **85**, 224 (1984)
203. P.K.de Bokx, A.J.H.M.Kock, E.Boellaard, W.Klop, J.W.Geus. *J. Catal.*, **96**, 454 (1985)
204. L.B.Avdeeva, O.V.Goncharova, D.I.Kochubey, V.I.Zaikovskii, L.M.Plyasova, B.N.Novgorodov, Sh.K.Shaikhutdinov. *Appl. Catal. A*, **141**, 117 (1996)
205. Z.R.Ismagilov, N.V.Shikina, V.N.Kruchinin, N.A.Rudina, V.A.Ushakov, N.T.Vasenin, H.J.Veringa. *Catal. Today*, **102–103**, 85 (2005)
206. N.Muradov, F.Smith, A.T.Raissi. *Catal. Today*, **102–103**, 225 (2005)
207. M.A.Ermakova, D.Yu.Ermakov, G.G.Kuvshinov. *Appl. Catal. A*, **201**, 61 (2000)
208. T.V.Reshetenko, L.B.Avdeeva, Z.R.Ismagilov, A.L.Chuvilin, V.B.Fenelonov. *Catal. Today*, **102–103**, 115 (2005)
209. T.V.Reshetenko, L.B.Avdeeva, Z.R.Ismagilov, V.V.Pushkarev, S.V.Cherepanov, A.L.Chuvilin, V.A.Likholobov. *Carbon*, **41**, 1605 (2003)
210. H.J.Richter, K.F.Knocke. *Inositol Phosphates and Derivatives. ACS Symp. Ser. Vol. 235*. American Chemical Society, Washington, DC, 1983. P. 71
211. M.Ishida, D.Zheng, T.Akehata. *Energy*, **12**, 147 (1983)
212. M.Ishida, J.Hin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2469 (1996)
213. R.Villa, C.Cristiani, G.Groppi, L.Lietti, P.Forzatti, U.Coronaro, S.Rossini. *J. Mol. Catal. A*, **204–205**, 637 (2003)
214. A.N.Zagoruiko. In *Proceedings of International Conference «Chemreactor-16»*. Berlin, 2003. P. 202
215. А.Н.Загоруйко. *Теорет. основы хим. технологии*, **39**, 72 (2005)
216. A.N.Zagoruiko. *Chem. Eng. J.*, **107**, 133 (2005)
217. A.N.Zagoruiko. In *Proceedings of International Conference «Chemreactor-17»*. Athens, 2006. P. 169
218. Пат. 5530171 США; *Chem. Abstr.*, **125**, 11415 (1996)
219. R.K.Grasselli, D.L.Stern, G.G.Tsykoyannis. *Appl. Catal. A*, **189**, 9 (1999)
220. R.M.Contractur. *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 5627 (1999)
221. А.А.Иванов. В кн. *Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления*. ИК СО РАН, Новосибирск, 1993. С. 103
222. Пат. 6291686 США; *Chem. Abstr.*, **132**, 153651 (2001)
223. R.M.Heck, R.J.Farauto. *Appl. Catal. A*, **221**, 443 (2001)
224. M.Shelef, R.W.McCabe. *Catal. Today*, **26**, 35 (2000)
225. Т.В.Павлова, Н.В.Верниковская, Н.А.Чумакова, А.С.Носков. В кн. *Труды первой школы-конференции «Дизайн катализаторов»*. Новосибирск, 2006. С. 244
226. W.S.Epling, L.E.Campbell, A.Yezerets, N.W.Currier, J.E.Parks. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **46**, 163 (2004)
227. Пат. 6314722 США; *Chem. Abstr.*, **135**, 361806 (2001)
228. D.Agar. In *Proceedings of International Conference «Recovery, Recycling, Reintegration»*. Vol. 4. Geneva, 1997. P. 45
229. U.Nieken, O.Watzenberger. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2619 (1999)
230. A.Breed, M.F.Doherty, S.Gadewar, P.Grosso, I.M.Lorkovic, E.W.McFarland, M.J.Weiss. *Catal. Today*, **106**, 301 (2005)
231. M.Kuczynski, M.H.Oyevaar, R.T.Pieters, K.R.Westerterp. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1887 (1987)
232. S.Goto, T.Tagawa, T.Oomiya. *Chem. Eng. Essay*, **19**, 978 (1993)
233. E.A.Ivanov, S.I.Reshetnikov, M.V.Sidyakin, A.N.Startsev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2**, 389 (2003)
234. К.С.Гуляев. Дис. канд. хим. наук. ОФ ИК СО РАН, Омск, 1997

NON-STATIONARY CATALYTIC PROCESSES AND SORPTION CATALYTIC TECHNIQUES

A.N.Zagoruiko

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–6878*

The catalytic processes occurring under conditions of targeted non-steady state of the catalyst are considered. The highest efficiency of catalytic processes was found to be ensured by a controlled combination of thermal non-stationarity and non-stationary composition of the catalyst surface. The processes based on this principle are analysed, in particular, catalytic selective reduction of nitrogen oxides, extensive oxidation of volatile organic impurities, production of sulfur by the Claus process and by hydrogen sulfide decomposition, oxidation of sulfur dioxide, methane steam conversion and anaerobic combustion, selective oxidation of hydrocarbon and so on.

Bibliography — 234 references.

Received 13th September 2006