1) имеются две фазы содержащие радионуклид: радионуклид в гидросфере (раствор или взвешенные частицы) и радионуклид в донных отложениях;

2) между фазами происходит обмен радионуклидом. При этом в расчетах применяют следующие условия: поток радионуклида в растворенную (взвешенную) фазу пропорционален загрязнению верхнего слоя донных отложений и поток радионуклида из гидросферы в донные отложения пропорционален концентрации радионуклида в гидросфере;

3) процесс взаимообмена радионуклидов происходит в пределах равнодоступного слоя заданной толщины;

4) в донных отложениях происходит миграция радионуклидов по закону Фика;

5) в объеме гидросферы радионуклиды переносятся потоком воды и перемешиваются за счет турбулентной диффузии;

6) на участке переноса радионуклидов водным потоком отсутствуют области устойчивых водоворотов;

7) общий водный расход боковых притоков пренебрежимо мал по сравнению с расходом в основном русле на расчетном участке гидросферы;

8) процессы миграции радионуклидов в продольном и поперечном направлениях гидросферы независимы.

Кроме перечисленных основных положений, учитывающих, в некоторой степени, состояние радионуклидов, делаются дополнительные упрощения: пренебрегают продольной турбулентной диффузией радионуклидов по сравнению с адвективным переносом; считают, что радионуклиды равномерно распределены поперек русла; пренебрегают радиоактивным распадом радионуклидов. Подобный метод использован в обобщенном моделировании поведения источников ионизирующих излучений в процессе прохождения геохимических барьеров [2], но в нем не учитываются эффекты изменения, трансформации миграционных форм, физико-химического состояния источников ионизирующих излучений, участвующих в указанном процессе. Не менее масштабное математическое моделирование миграции цезия-137 в цепочке: сбросы Красноярского горно-химического комбината – река Енисей – Карское море, подкрепленное натурными наблюдениями, проведено в [3]. Однако, не смотря на упоминание «подвижных форм» радионуклидов, математического моделирования трансформации миграционных форм не проведено, что связано с трудностями методического, информационного и алгоритмического характера [4].

Информационные проблемы связаны с трудностями обобщения экспериментальных данных по трансформации миграционных форм радионуклидов в процессе прохождения геохимических барьеров, и, прежде всего в силу недостаточности баз таких данных.

Резюмируя, следует заметить, что в исследованиях, использующих не контактные методы, например, метод математического моделирования, в большей или меньшей степени учитываются параметры, характеризующие состояние радионуклида в гидросфере. В тоже время, существуют информационные проблемы, связанные с недостаточностью экспериментальных баз данных по трансформации миграционных форм радионуклидов в процессе прохождения геохимических барьеров.

Список литературы

1. Голубев А.М., Волков А.А. Априорная оценка геохимических барьеров в процессе миграции радионуклидов по гидрологическим путям // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 11. – С. 83–84.

2. Истомин А.Д., Кораблева С.А., Носков М.Д. Математическое моделирование миграции радионуклидов в поверхностном слое грунта // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 3. – С. 74–78.

3. Платовских Ю.А., Сергеева И.В., Кузнецова Ю.В. и др. Математическое моделирование и анализ поведения радионуклидов в системе Красноярский горно-химический комбинат – Енисей – Карское море // Атомная энергия. – 2003. – Т. 95. – № . 6. –С. 457–466.

4. Хомяков Д.М., Искандарян Р.А. Информационные технологии и математическое моделирование в задачах природопользования // http://fadr.msu.ru/rin/ecol/model.htm.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ 1,4 – БУТАНДИОЛА

Каверин В.В.

Научно-производственное объединение «Фармбытхим», Тула, e-mail: walekaw_t@mail.ru

Одним из наиболее важных мономеров, имеющим основополагающее значение для развития целого ряда отраслей в мире является 1,4 – бутандиол. Он сам и продукты на его основе широко используется в производстве полиэфирных материалов, полиуретанов, поли-бутилентерефталата и специальных растворителей [1, 2].

По оценкам аналитиков [2, 3], мировой рынок потребления 1,4-бутандиола растет на 7–8 % ежегодно. В США и Европе прирост составляет около 4 % в год, а в Азии, включая Китай, годовой рост превышает 10 % в год. Особенно активный рост потребления наблю-дался в начале 2010 года. За последние 5–7 лет темпы роста потребления 1,4-**бутандиола** превысили темпы роста мирового производства на 15–25 %.

Наряду с основными способами производства 1,4-бутандиола, – из ацетилена и формальдегида по методу Реппе (фирмы Du Pont, BASF AG, GAF Corp и др.,), а также гидрированием малеинового ангидрида и его производных, фирма Davy Process Technology (DPT) и др., на мировой рынок вошла новая технология получения 1,4-бутандиола с использованием оксосинтеза, из аллилового спирта и синтез газа ($CO + H_2$). В свою очередь аллиловый спирт получают, либо окислением пропилена с последующей изомеризацией окиси пропилена (компа-

ния Arco и Lyondell), либо ацетоксилированием пропилена с последующим гидролизом аллилацетата в целевой продукт (компания Dairen).

В основе вышеуказанного процесса оксосинтеза, лежит проведение гомогенного гидроформилирования аллилового спирта, с последующей водной экстракцией альдегидов и гидрированием их до целевых продуктов. Технология процесса ранее была разработана в Японии компаниями Kuraray Co. Ltd. и Daicel Chemical Industries. Ltd [4, 5] и параллельно в России во ВНИПИМ с участием ИНХС [6]. В дальнейшем, американские компании Arco Chemical Technology L.P. и Lyondell Chemical Technology L.P., приобрели данную техно-логию получения 1,4-бутандиола, создали и совершенствуют его производство [7–11].

На опытном заводе ВНИПИМ (г.Тула) было создано производство 1,4-бутандиола из аллилового спирта, включающее комплекс модельных и опытных установок и отработаны все стадии технологического процесса получения целевого продукта. Основной и наиболее важной стадией процесса является гидроформилирование, т.е. взаимодействие аллилового спирта с синтез-газом ($CO + H_2$) в присутствии Rh-катализатора и трифенилфосфина.

В результате проведения научно-исследовательских работ на лабораторных установ-ках в интервале рабочих температур 20–150 °C и общем давлении окиси углерода и водо-рода до 5 МПа, были изучены основные закономерности и условия протекания гидрофор-милирования аллилового спирта с отделением альдегидов водной экстракцией и иссле-дованием возможной дезактивации родиевого катализатора.

Кинетические исследования проводились в растворе толуола с использованием в качестве катализатора $HRh(CO)(PPh_3)_3$ в присутствии 15-кратного молярного избытка PPh_3. Было изучено влияние условий проведения реакции на ее скорость и селективность. Установлено, что скорость реакции существенно возрастает при увеличении концентрации катализатора и повышении температуры реакции, тогда как изменение давления и состава синтез-газа, в исследованном интервале значений параметров, не оказывает на нее заметного влияния. Селективность реакции по целевому 2-окситетрагидрофурану увеличивается при повышении содержания H_2 в синтез-газе.

На основании полученных экспериментально и известных из литературы [12–15] данных, уточнен механизм и построена кинетическая модель реакции, учитывающая образование оксиальдегидов и побочных продуктов а также дезактивацию катализатора.

Построение осуществлялось методом маршрутов с использованием принципа квазистационарности по каталитическим комплексам. В результате получены кинетические выражения по всем маршрутам реакций и определены порядки по катализатору и исходным реагентам.

Найдены константы скоростей элементарных стадий для различных температур реакции. Показана адекватность построенной кинетической модели реакции гидроформи-лирования аллилового спирта полученным и литературным данным.

Исследовано взаимодействие аллилового спирта с комплексом родия, установлена зависимость протекания дезактивации Rh- катализатора от температуры и других факторов. Рассчитаны эффективные константы процесса гидроформилирования от температуры.

Применение гомогенного катализатора позволяет управлять процессом, модифи-цировать Rh- катализатор, проводить его реактивацию и возвращать в рецикл процесса.

Список литературы

1. Каверин В. В. Производство 1,4-бутандиола: информ. обзор, 1987 // Сер. Производство мономеров. – М.: НИИТЭХИМ, 1987. – 46 с.

2. Балов А., Станишевский М. Бутандиол и его производные: аналит. обзор // The Chemical Journal // Химический журнал. – 2011. – № 9.

3. Перспективы мирового спроса на 1,4-бутандиол: отрасл. обзор // *АКПР,* Сер. Химия и нефтепереработка. – М., 2009. – 32 с.

4. Патент Японии № 53 – 19563, 21.06.1978.

5. Патент Японии № 60 – 6630, 14.01.1985.

6. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие . – М.: Наука: МАИК – Наука/Интерпериодика, 2002. – 696 с. – С. 397.

7. Патент США № SU 6,225,509 B1, 01.05.2001.

8. Патент США № SU 7,271,295 B1, 18.09.2007.

9. Патент США № SU 7,279,606 B1, 09.10.2007.

10. Патент США № SU 7,612,241 B1, 03.11.2009.

11. Патент США № SU 7,790,932 B1, 09.10.2010.

12. Arau S., Saito T., Matsunaga H., Tsutsumi, Y., *Toyo Soda Kenkyu Hokoku.* – 1981. – Vol. 25, no.1. – pp. 3–12.

13. De Munk N.A., Notenboom P. A., De Leur J. E. and Scholten J. J. F. // *J. Mol. Catal.* – 1981. – no. 11. – pp. 233–246.

14. Abatjoglou A.G., Bryant D.R., *Arab // J. Sci, Eng.* – 1985. – Vol. 10, no. 4. – pp. 427–436.

15. Deshpande R. M., Chaudhari R.V. // *J. Catal.* – 1989. – Vol. 115, no. 2. – pp. 326–336.

Экология и рациональное природопользование

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ. ВЗГЛЯД В БУДУЩЕЕ

Левинзон С.В.

Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, e-mail: svlev@web.de

Спор специалистов о преимуществах и недостатках альтернативных источников энергии, похоже, заканчивается. Стало понятно, что для человечества очень важно искать новые возобновляемые ресурсы. Дело не только в том, что «внутренние возможности» добычи полезных ископаемых на планете Земля постоянно уменьшаются. Кроме того, их добыча и переработка увеличивают выброс парниковых газов и ядовитых веществ, образующихся при сгорании