

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРА-
ТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕН-
НЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

Оптимизация процессов очистки нефти и природного газа от серни-
стых примесей по методу Клауса

АВТОРЕФЕРАТ
БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы
направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности
Института химии

Козловой Анастасии Валерьевны

Научный руководитель

доцент, к.т.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Е.С. Свешникова

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2017

Введение

Технологические и экологические показатели процессов производства серы не удовлетворяют современным требованиям развития производства. Поэтому совершенствование процесса Клауса для решения этих задач является актуальным направлением в газоперерабатывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Процесс Клауса на сегодня остается основным промышленным методом очистки природных газов и газов нефтепереработки от сероводорода. Процесс является непрерывным и характеризуется двумя основными технико-экономическими показателями – степень конверсии сероводорода в серу и количество выбрасываемых в атмосферу вредных соединений серы.

Два эти показателя напрямую зависят от многих параметров, таких как давление, температура, активность катализатора, концентрация H_2S , время контакта, примеси кислого газа. Метод Клауса в настоящее время признан наиболее эффективным.

Особенностью экологических норм производства являются низкие концентрации веществ в газовых системах и необходимость обеспечения высокой степени превращения токсичных веществ, до уровня предельно допустимых концентраций (ПДК).

Снижение вредных выбросов в атмосферу - одна из важнейших задач экологического обеспечения нефтеперерабатывающих предприятий.

Актуальность проблемы. Необходимость переработки высокосернистых нефтей и ужесточение экологических нормативов по выбросам сернистых соединений в атмосферу предъявляют повышенные требования к эффективности работы всех процессов нефтеперерабатывающих заводов, предназначенных для выделения и переработки сернистых соединений. Ключевая роль в решении этой проблемы принадлежит процессу получения серы из сероводорода по методу Клауса, который на сегодняшний день является неотъемлемой частью практически любого НПЗ и ГПЗ.

Технологические и экологические показатели процессов производства серы не удовлетворяют современным требованиям развития производства. Поэтому совершенствование процесса Клауса для решения этих задач является актуальным направлением в газоперерабатывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Процесс Клауса на сегодня остается основным промышленным методом очистки природных газов и газов нефтепереработки от сероводорода. Процесс является непрерывным и характеризуется двумя основными технико-экономическими показателями – степень конверсии сероводорода в серу и количество выбрасываемых в атмосферу вредных соединений серы.

Два эти показателя напрямую зависят от многих параметров, таких как давление, температура, активность катализатора, концентрация H_2S , время контакта, примеси кислого газа. Метод Клауса в настоящее время признан наиболее эффективным.

Особенностью экологических норм производства являются низкие концентрации веществ в газовых системах и необходимость обеспечения высокой степени превращения токсичных веществ, до уровня предельно допустимых концентраций (ПДК).

Ужесточение экологических требований и дефицит разведанных месторождений природных газов с отсутствием сернистых примесей ставит в ряд важнейших задач очистку от сернистых примесей (в частности, от сероводорода), делающих невозможным использование таких газов в качестве топлива, а также вызывающих загрязнение окружающей среды, коррозию технологического оборудования.

Целью бакалаврской работы является оптимизация процессов очистки нефти и природного газа от сернистых примесей по методу Клауса путем замены на стадии очистки абсорбента МЭА на МДЭА, так как - регенерация МДЭА протекает легче по сравнению с МЭА, это позволяет заметно снизить энергозатраты на его регенерацию и поддерживать повышенное давление в десорбере для сокращения потерь абсорбента за счет его испарения.

Кроме того, МДЭА обладает меньшей коррозионной активностью, что позволяет увеличить его концентрацию в водном растворе до 50% масс.

Необходимость переработки высокосернистых нефтей и ужесточение экологических нормативов по выбросам сернистых соединений в атмосферу предъявляют повышенные требования к эффективности работы всех процессов нефтеперерабатывающих заводов, предназначенных для выделения и переработки сернистых соединений. Ключевая роль в решении этой проблемы принадлежит процессу получения элементной серы из сероводорода по методу Клауса, который на сегодняшний день является неотъемлемой частью практически любого НПЗ и ГПЗ. Основным недостатком процесса Клауса является низкая степень конверсии сероводорода в элементную серу (94-95 %), ограниченная термодинамическим равновесием обратимой реакции взаимодействия H_2S и SO_2 .

Так, при производительности по сере 200 т/сут со степенью конверсии H_2S в серу 95% в атмосферу выбрасывается около 3200 т/год диоксида серы. Поэтому актуальной задачей является разработка новых эффективных технологий, которые позволяли бы, с одной стороны, полностью утилизировать сероводородный газ с минимальными выбросами серосодержащих веществ в атмосферу, а, с другой стороны, увеличить рентабельность производства серы за счет выработки утилизируемых теплоносителей.

Выпускная квалификационная работа бакалавра Козловой Анастасии Валерьевны " Оптимизация процессов очистки нефти и природного газа от сернистых примесей по методу Клауса" представлена на 52 страницах и состоит из двух глав.

Работа состоит из следующих структурных элементов:

- Введение.

Глава 1 - Литературный обзор.

Глава 2 - Технологическая часть.

- Заключение.

В первой главе представлен аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы по методам очистки газов от сероводорода и методам утилизации концентрированного сероводорода с получением элементарной серы, на основании которого показано:

- стандартный двухступенчатый процесс Клауса, несмотря на все усовершенствования, не обеспечивает необходимую, согласно современным требованиям, глубину конверсии сероводорода в серу (98-99 %);

- одними из наиболее эффективных процессов доочистки для условий нефтепереработки являются процессы, основанные на прямом каталитическом окислении сероводорода в серу на твердых катализаторах.

Из используемых методов доочистки наиболее подробно рассмотрены методы, основанные на восстановлении сернистых соединений до H_2S , которые не зависят от эффективности работы установки Клауса, обеспечивающие общую степень извлечения серы до 99,9% (СКОТ, Бивон, Модоп и т.д.).

Выполнен обзор существующих катализаторов процесса Клауса и процессов доочистки отходящих газов. В промышленности в процессе Клауса широкое распространение получили катализаторы на основе активированного оксида алюминия.

Однако особый интерес представляют титанооксидные каталитические системы, характеризующиеся высокой активностью, как в процессе Клауса, так и в реакции прямого окисления сероводорода.

Для титанооксидных катализаторов характерна высокая стойкость к сульфатному отравлению, приводящему к понижению активности катализаторов на основе активированного оксида алюминия.

На основании проведенного анализа отечественной и зарубежной литературы сформулированы основные цели и задачи исследования.

При выборе способа очистки газа от кислых компонентов необходимо решать одну и ту же задачу: очищать ли газ старым испытанным способом, или рискнуть применить новый процесс, который, хотя и не испытан широко, но весьма перспективен с экономической точки зрения.

Для очистки газов от кислых компонентов применяют процессы, которые условно можно разделить на следующие группы:

1. Абсорбционные процессы:

- химическая абсорбция;
- физическая абсорбция;
- комплексная абсорбция.

2. Адсорбционные процессы:

- физическая адсорбция;
- химическая адсорбция.

3. Каталитические процессы:

- окислительные;
- восстановительные.

Способ очистки выбирают с учетом следующих факторов: состав сырьевого газа, требуемая степень очистки и область применения товарного газа, металлоёмкость процесса и его дешевизна, наличие необходимых энергоресурсов, безотходность производства.

Во второй главе бакалаврской работы – произведен технологический расчет установки, представлены технологические схемы процессов. Был сделан выбор по замене абсорбента на стадии регенерации, в пользу метилдиэтаноламина.

Технологический расчет установки

Исходные данные:

В качестве исходных данных были приняты следующие значения

Расход газа – 300000 м³/час.

Температура сырья на входе в аппарат 30⁰С, давление 5,5 МПа.

Максимальное содержание в очищенном газе:

- сероводорода менее 20 мг/м³, или 0,004% об., или 0,00004 об. долей;
- диоксида углерода не более 0,02% об. или 0,0002 об. долей.
- Общий расход абсорбента – 400000 м³/ч, $\rho=1,12$ кг/м³ (с учетом давления), от этого следует, общее количество абсорбента – 448000 кг/ч.

Увеличивая до определенной степени содержание МДЭА, можно достичь значительного повышения концентрации H_2S в кислом газе, не превышая допустимое остаточное содержание CO_2 в товарном газе.

Изменение состава кислого газа в сторону повышения содержания сероводорода, поступающего с установки аминовой очистки, путем замены на МДЭА–в растворе приведет к следующим позитивным результатам:

- увеличению выхода серы;
- улучшению экономических показателей процесса;
- увеличению срока службы оборудования;
- сокращению рециркуляции абсорбента и подачи водяного пара на регенерацию;
- снижению образования COS и CS_2 при производстве серы.

Основным аппаратом данного процесса является насадочный абсорбер с упорядоченными керамическими кольцами Рашига.

В результате расчетов были определены следующие параметры:

- 1) диаметр абсорбера – 1600мм;
- 2) высота насадок – 5м.
- 3) поверхность массопередачи – 1170м²
- 4) производительность колонны – 138,90кг/ч;

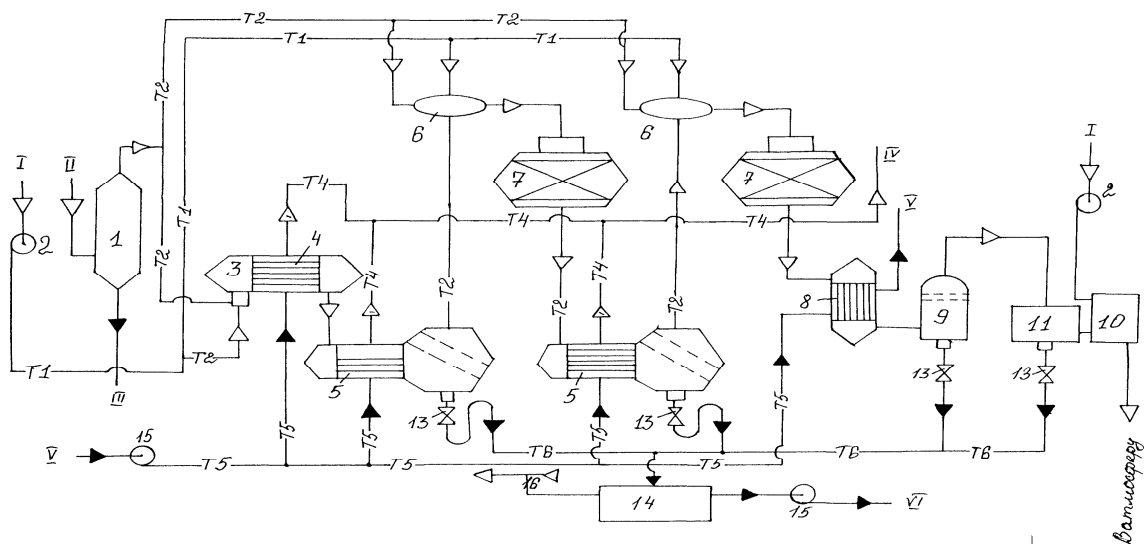


Рисунок 1 - Схема переработки концентрированных кислых газов

Спецификация: Сепаратор (1); воздуходувка (2); печь реакционная (1); котел-утилизатор (1); конденсатор-коагулятор (I, I) (2); печь подогрева (2); реактор каталитический (I, II) (2); конденсатор-экономайзер (1); коагулятор (1); печь дожигания (1); установка доочистки (1); гидразатор (4); резервуар жидкой серы (1); насос откачки (1); эжектор отсоса паров (1); трубопроводы и потоки T1 – воздух; T2 – газы кислые; T4 – пар водяной; T5 – вода питательная; T6 – сера жидкая; I – воздух; II – газ кислый; III – вода кислая; IV – пар водяной; V – вода питательная; VI – сера жидкая.

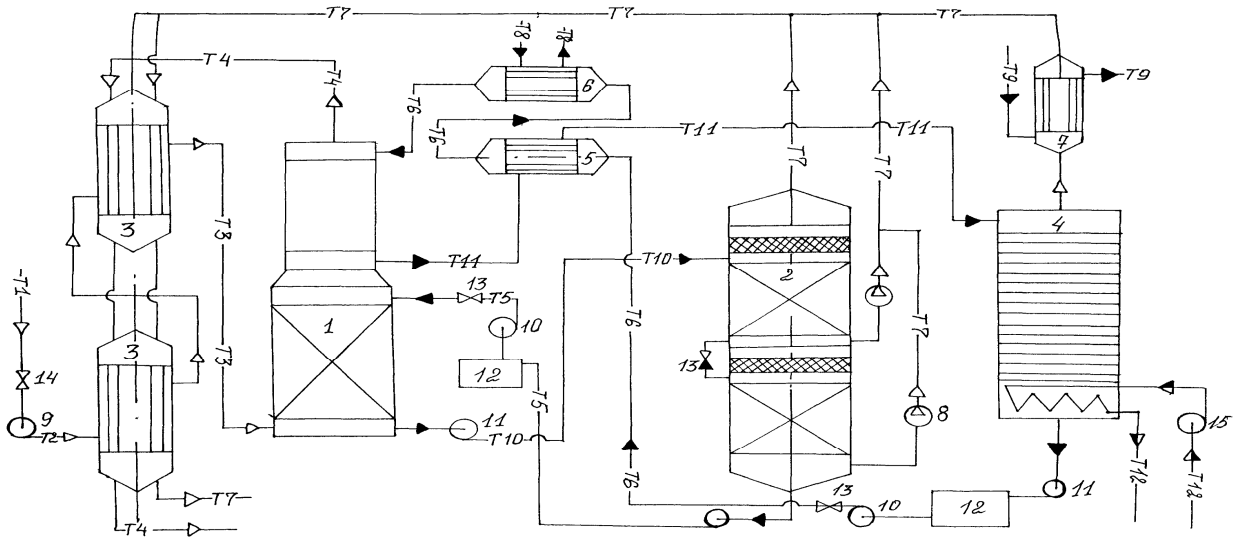


Рисунок 2 - Технологическая схема очистки природного газа от кислых газов

Спецификация аппаратурной схемы очистки природного газа:

1 – двухступенчатый абсорбер (1); 2 – вакуум колонна (1); 3 – теплообменник (2); 4 – колонна-ректификационная (1); 5 – теплообменник-рекуперативный(1); 6 – испаритель (холодильник) (1); 7 – холодильник водный (1); 8 – вакуум-насос (2); 9 – компрессор (1); 10 – насос подачи метилдиэтанолamina (2); 11 – насос откачки метилдиэтанолamina (3); 12 – емкость метилдиэтанолamina (2); 13 – вентиль регулируемый (3); 14 – вентиль запорный (1); 15 – насос подачи пара (1); T1 – трубопровод, подающий природный газ на очистку; T2 – трубопровод сжатого природного газа; T3 – трубопровод охлажденного природного газа; T4 – очищенный природный газ;

Таблица 2.1 - Состав сырья

Компонент	%,об.	Расход м³/ч	Мольная масса, М_і, кг/кмоль	Расход, кмоль/ч	Расход, кг/ч
H ₂ O	0,099	297,0	18	13,24	238,66
N ₂	5,137	15414,0	28	678,13	19267,60
CH ₄	84,44	253260,0	16	1306,25	180900,0
C ₂ H ₆	4,307	12912,0	30	576,43	1722,86
C ₃ H ₈	1,618	4860,0	44	216,96	9546,43
i-C ₄ H ₁₀	0,244	735,0	58	32,91	1904,03
n-C ₄ H ₁₀	0,415	1245,0	58	55,58	3223,66
i-C ₅ H ₁₂	0,137	411,0	72	18,3	1321,07
n-C ₅ H ₁₂	0,108	324,0	72	14,44	1041,43
CO ₂	1,491	4473,0	44	199,69	8786,25
H ₂ S	1,939	5820,0	34	259,82	8835,93
RSH	0,028	84,0	62,1	3,75	234,99
Сумма	100,0	300000	536,1	3375,5	237259,91

Таблица 2.2 - Состав абсорбента

Компонент	% масс.	М_і,кг/моль
МДЭА	49,9	120,14
H ₂ O	45,0	18,0
H ₂ S	0,08	34,0
CO ₂	0,02	44,0
ЭМС	5,0	144,0
Сумма	100,0	

Таблица 2.3 - Расчет мольного состава абсорбента.

Компонент	Кол-во $M_i, \text{кг/моль}$	Кол-во $G_i, \text{кг/ч}$	Кол-во $N_i, \text{кмоль/ч}$	$C_i = G_i / S G_i$ масс. доля	$C_i = N_i / S N_i$ мольн. доля
МДЭА	225,28	223552,0	1993,7	0,49	0,859
H ₂ O	18,0	201600,0	11200,0	0,45	0,832
H ₂ S	34,0	358,4	10,54	0,08	0,078
CO ₂	44,0	89,60	2,04	0,02	0,013
ЭМС	144,0	22400,0	155,55	0,05	0,011
Сумма	465,28	448000,0	4650,79	1,0	1,0

Таблица 3.1 - Расчет состава неочищенного газа

Компо- нент	$M_i, \text{кг/моль}$	$V_{ci}, \text{м}^3/\text{ч}$	$Y_{ci} = V_{ci} / S V_{ci}$, мольн. доля	Кол-во M_i^* Y_{ci}	$G_{ci} = (V_{ci}^* M_i) / V_m$, кг/ч	Содержа- ние $Y_{ci} =$ $M_i Y_{ci} / S M_i$ Y_{ci}
H ₂ O	18,0	297,0	0,00099	0,01782	238,66	0,0009
N ₂	28,0	15414,0	0,05138	1,43864	19267,50	0,0761
CH ₄	16,0	253260,	0,84420	13,5072	180900,00	0,7144
C ₂ H ₄	30,0	12912,0	0,04304	1,29120	17292,86	0,0683
C ₃ H ₈	44,0	4860,0	0,01620	0,71280	9546,43	0,0377
i-C ₄ H ₁₀	58,0	735,0	0,00245	0,14210	1903,13	0,0075
n- C ₄ H ₁₀	58,0	1245,0	0,00415	0,024070	3223,66	0,0127
i-C ₅ H ₁₂	72,0	411,0	0,00137	0,09864	1321,07	0,0052
n- C ₅ H ₁₂	72,0	324,0	0,00108	0,07776	1041,43	0,0041
CO ₂	44,0	4473,0	0,01491	0,65604	8786,25	0,0341
H ₂ S	34,0	5820,0	0,01940	0,65960	8833,93	0,0349
RSH	62,1	84,0	0,00028	0,01740	232,99	0,0009
Сумма	300000,0	1,0		18,9072	253221,39	1,0

Таблица 3.2 - Расчет состава очищенного газа.

Компонент	$M_i, \text{кг/мол}$	$V_{ci}, \text{м}^3/\text{ч}$	$Y_{ci} = V_{ci} / SV_{ci}$, мольн.доля	Кол-во M_i^* Y_{ci}	$G_{ci} = (V_{ci}^* (M_i) / V_m)$, кг/ч	Содержание $Y_{ci} = M_i Y_{ci} / \sum M_i Y_{ci}$
H ₂ O	18,0	18,896	0,000065	0,00118	15,18	0,000064
N ₂	28,0	14897,0	0,051572	1,44402	18621,47	0,079086
CH ₄	16,0	252386,7	0,873730	13,9797	180276,25	0,765635
C ₂ H ₄	30,0	13450,8	0,046565	1,39694	9944,00	0,076507
C ₃ H ₈	44,0	5062,4	0,017525	0,77112	1980,70	0,042232
i-C ₄ H ₁₀	58,0	765,0	0,002648	0,15359	3359,36	0,008412
n- C ₄ H ₁₀	58,0	1297,4	0,004491	0,26050	1378,08	0,014267
i-C ₅ H ₁₂	72,0	428,7	0,001483	0,10686	1086,48	0,005853
n- C ₅ H ₁₂	72,0	338,0	0,001170	0,08425	1,76	0,004614
CO ₂	44,0	0,895	0,0000003	0,00014	1,95	0,0000007
H ₂ S	34,0	0,058	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,09	$3,8 \cdot 10^{-7}$
RSH	62,1	42,0	0,000145	0,00903	116,49	0,000495
Сумма	300000,0	288861,4	1,0	18,0	235459,91	1,0

Таблица 3.3 - Материальный баланс абсорбера

Поток, поступающий в абсорбер	Кол-во, кг/ч	Поток, выводимый газ из абсорбента	Кол-во, кг/ч
Неочищенный газ	253221,4	Очищенный газ	235459,91
Регенерированный раствор абсорбента	448000,0	Насыщенный раствор абсорбента	465761,49
Сумма	701221,4		701221,4

Таблица 4.1 - Расчет энтальпии $H_{см}$ неочищенного газа

Компонент	Y_i , масс.до ли	Коэф- ты А	Ко- эф- ты В	Коэф- ты С	Коэф- ты D	Энталь- пия, кДж/кг H_i	Энтальпия, кДж/кг $H_i * Y_i$
N_2	0,07609	99,21	0,73	0,012	20,16	314,30	23,91
CH_4	0,71439	154,15	15,12	0,052	56,62	626,02	447,23
C_2H_6	0,06829	58,65	23,63	0,414	56,15	424,70	29,0
C_3H_8	0,03770	33,65	26,31	0,54	35,58	370,27	13,96
i- C_4H_{10}	0,00752	27,32	27,08	0,58	2,74	348,44	2,62
n- C_4H_{10}	0,01273	34,72	26,08	0,55	39,22	372,88	4,75
i- C_5H_{12}	0,00522	33,59	26,84	0,57	1,61	364,58	1,90
n- C_5H_{12}	0.00411	26,69	25,99	0,55	28,21	344,09	142
H_2S	0,03489	87,21	2,54	0,0128	25,12	296,21	10,33
CO_2	0,03470	58,62	5,05	0,0119	11,08	220,66	7,66
RSH	0,00092	-	-	-	-	345,17	0,32
H_2O	0,00094	-	-	-	-	564,56	0,53
Сумма	1,0					5009,43	544,97

Таблица 4.2 - Расчет энтальпии $H_{см}$ очищенного газа.

Компонент	Y_i , масс.доли	Коэф- ты А	Ко- эф- ты В	Коэф- ты С	Коэф- ты D	Энталь- пия, кДж/кг H_i	Энтальпия, кДж/кг $H_i * Y_i$
N_2	0,079086	99,21	0,73	0,012	20,16	314,30	24,8562
CH_4	0,765635	154,15	15,12	0,052	56,62	626,02	479,30
C_2H_6	0,076507	58,65	23,63	0,414	56,15	424,70	32,4928
C_3H_8	0,042232	33,65	26,31	0,54	35,58	370,27	15,6375
i- C_4H_{10}	0,008412	27,32	27,08	0,58	2,74	348,44	2,9311
n- C_4H_{10}	0,014267	34,72	26,08	0,55	39,22	372,88	5,3200
i- C_5H_{12}	0,005853	33,59	26,84	0,57	1,61	364,58	2,1338
n- C_5H_{12}	0,004614	26,69	25,99	0,55	28,21	344,09	1,5877
H_2S	0,000007	87,21	2,54	0,0128	25,12	296,21	0,00221
CO_2	$3,8 * 10^{-7}$	58,62	5,05	0,0119	11,08	220,66	0,00008
RSH	0,000495	-	-	-	-	345,17	0,1708
H_2O	0,000064	-	-	-	-	564,56	0,0364
Сумма	1,0						565,65

Таблица 4.3 - Тепловой баланс абсорбера

Поток	Кол-во, кг/ч	T, °C	H, кДж/кг	Кол-во тепла, кДж/ч	Кол-во тепла, кВт
Приход Q(V _o)-неоч. газ	253221,4	30	200,59	9,79*10 ⁷	2,72*10 ⁴
Q(A) ₂₅ – рег. абс.	280000,0	40	132,8	3,94*10 ⁷	10951,11
Q(A) ₁₅ – рег. абс.	168000,0	70	232,4	4,4*10 ⁷	12217,33
Q _a – тепло абс- ции	17734,83	-	1258,70	2,83*10 ⁷	7871,98
Сумма	718956,2	-	405,2	2,1*10 ⁸	5,82*10 ⁴
Расход Q(V)-очищ. газ	235459,91	40	-	9,54*10 ⁷	2,65*10 ⁴
Q(A _n) – нас. абс	483496,30	-	-	1,14*10 ⁸	3,17*10 ⁴
Сумма	718956,21			2,1*10 ⁸	5,82*10 ⁴

Таблица 5 - Параметры абсорбера

Параметр	Значения
V, м ³ /(м ² ·с)	0,01655
β _x , кг/(м ² ·с)	0,00129
β _y , кг/(м ² ·с)	0,877
R _{сy} , кг/(м ² ·с)	5028
w _g , м/с	3,72
F, м ²	8967,85
d, м	1,6
H _n , м	10,74
ΔP, Па	68961

Заключение

1. Разработан чертёж общего вида.

В результате расчетов были определены следующие параметры:

- 1) диаметр абсорбера – 1600мм;
- 2) высота насадок – 5м.
- 3) поверхность массопередачи – 1170м²
- 4) производительность колонны – 138,90кг/ч;

2. Использование МДЭА обеспечивает экономию энергозатрат (греющий пар) также за счет меньшей теплоты десорбции МДЭА по сравнению с МЭА, при регенерации абсорбента. Сравнительные расчеты показывают, что потребное количество тепла на регенерацию растворов МДЭА на 30-40% меньше, по сравнению с МЭА.

3. При сложившемся уровне цен на МЭА (до 1400 долларов США за тонну) и на МДЭА (до 1000 долларов США за тонну), за счет более длительного срока работы абсорбента без снижения его характеристик и добавления свежего МЭА в процессе эксплуатации, будет достигнута значительная экономия средств на закупку абсорбента.

Список использованных источников.

1. Мираламов Г.Ф. Каталитическая очистка газа и газовых выбросов от сероводорода // Нефтехимия. 2005, №5, С. 397-399.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для ВУЗов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
3. Щербатов И.А. Оптимальное управление каталитической стадией процесса Клауса: Дис. канд. техн. наук: 05.13.06. Щербатов И.А. Астрахань, 2006, 200 с.
4. Исмагилова З.Ф. Разработка катализатора прямого окисления сероводорода в серу / И.Ф. Исмагилова, А.А. Эльмурзаев. Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: Международная научно-техническая конференция .Уфа, 2005. С. 157—159.
5. Миронов Д.А. Технология очистки «хвостовых» газов с линии Клауса / Миронов Д.А., Платонов О.И. // Кокс и химия. 2006. №12. С.21-24.
6. А.А. Эльмурзаев. Процессы и катализаторы очистки отходящих газов процесса Клауса путем селективного окисления сероводорода. // Труды ГНИ, Грозный. 2005. № 5. С. 286-288.
7. Лукьянова Л.И. Интенсификация процесса доочистки отходящих газов установок Клауса на примере Астраханского ГПЗ автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.17.07 / Лукьянова Людмила Ивановна; [Место защиты: Астрахан. гос. техн. ун-т] Астрахань, 2007, 24 с.
8. Платонов О.И. Контроль активности катализаторов Клауса в установках получения серы. // Катализ в промышленности. 2008. №6. Изд-во «Калвис», с. 30-34.
9. Патент 1822529 Российская Федерация, МПК⁶ В01J21/06, В01J23/22, В01J21/10. Катализатор для очистки отходящих промышленных газов по реакции Клауса/ Буянов Р.А., Цыбулевский А.М., Золотовский Б.П.; заявитель и патентообладатель Институт катализа СО АН СССР. - 4941760/04;