

УДК 544.47+621.565.952

DOI: 10.15372/KhUR20170101

Моделирование процесса окисления метана в трубчатых элементах каталитических нагревателей

Н. В. ВЕРНИКОВСКАЯ^{1,2,3}, А. В. ЧАСОВНИКОВА^{1,2}, В. А. ЧУМАЧЕНКО¹¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: vernik@catalysis.ru

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

E-mail: zokii09@rambler.ru

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Аннотация

Разработана математическая модель каталитического нагревателя в виде трубчатого реактора, в межтрубном пространстве которого тепло снимается с помощью высококипящего теплоносителя. Определены кинетические параметры скорости реакции окисления метана на алюмомарганцевом катализаторе (предэкспоненциальный множитель и энергия активации), использованные для расчета наблюдаемых скоростей реакции на зернах разных форм и размеров. Показано, что максимальная удельная снимаемая тепловая мощность каталитического нагревателя составляет 19.25 кВт/м³ и достигается в случае катализатора в форме колец с размерами 5 × 5 × 2 мм, при следующих условиях: входная концентрация метана 3 %, входная температура 500 °С, температура теплоносителя 400 °С, длина трубки 1 м, диаметр трубки 8 см, линейная скорость 0.05 м/с. При таких параметрах степень превращения метана превышает 98 %, а максимальная температура не превышает 770 °С, что удовлетворяет принятым ограничениям.

Ключевые слова: математическое моделирование, каталитическое окисление, метан, трубчатый реактор, каталитический нагреватель

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органические виды топлива являются самым распространенным источником энергии. Более 70 % всей потребляемой в мире энергии производится за счет сжигания углеводородных топлив, поэтому совершенствование организации процесса горения топлив в камерах сгорания и топочных устройствах имеет актуальное значение [1]. При факельном сжигании углеводородных топлив в атмосферу поступают загрязняющие и озоноразрушающие вещества, с чем связана одна из глобальных экологических проблем. По сравнению с другими видами топлива природ-

ный газ более экологичен, в продуктах его сгорания отсутствуют зола и сажа, однако могут содержаться такие высокотоксичные вещества, как оксиды азота и оксид углерода.

Использование катализаторов обеспечивает полное окисление углеводородов природного газа при более низких температурах в зоне горения, благодаря чему в продуктах реакции снижается содержание “термических” оксидов азота. На основе беспламенного каталитического сжигания топлив можно создавать новые экологичные способы получения тепла при минимальном уровне вредных выбросов. В работах [2–7] рассмотрены некоторые примеры использования каталитичес-

кого сжигания в различных нагревательных установках, которые целесообразно применять и в других сферах. Так, на автоматических газораспределительных станциях (АГРС) в блоке подогрева газа обычно осуществляется термическое сжигание природного газа, в результате чего в топках котлов образуются дымовые газы, которые выбрасываются в атмосферу. В этой связи актуально исследовать возможность применения нагревателей на основе каталитического окисления природного газа для генерации тепла на АГРС.

В настоящей работе методом математического моделирования исследован процесс каталитического сжигания природного газа в нагревателе, который представляет собой трубчатый реактор. Его трубки заполнены катализатором, а в межтрубном пространстве тепло снимается с помощью высококипящего теплоносителя.

Цель работы – определение оптимальных характеристик реактора и технологических параметров процесса, формы и размеров катализатора, которые могут обеспечить наибольшую величину снимаемой тепловой мощности.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО НАГРЕВАТЕЛЯ

Предполагается, что в реакторе имеются специальные смесительные и распределительные устройства, обеспечивающие одинаковые условия по температуре, концентрации и скорости газового потока на входе во все трубки с катализатором, а в межтрубном пространстве для отвода тепла используется принцип испарительного охлаждения трубок высококипящим теплоносителем. Это позволяет проводить расчеты режимов для одной трубки, поскольку все трубки находятся в идентичных условиях. Для расчета снимаемой тепловой мощности со всех трубок реактора рассчитанную величину тепловой мощности с одной трубки можно умножить на число трубок в реакторе.

Используется стационарная двумерная математическая модель процессов тепло- и массопереноса в слое катализатора. Стационарность модели определяется тем, что каталитический нагреватель работает в стационарном режиме. Модель описывает изменение температуры и концентраций веществ по длине и по радиусу

трубки [8, 9]. В модели учитывается, что реакция полного окисления метана кислородом воздуха протекает без изменения объема.

Математическая модель в цилиндрических координатах имеет следующий вид:

$$\frac{u_0 P_0}{RT_0} \frac{\partial y_i}{\partial l} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{PD_r}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) = \gamma_i \omega, \quad (1)$$

$$i = \text{CH}_4, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{u_0 P_0}{RT_0} c_p \frac{\partial T}{\partial l} - \sum_i c_{pi} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \frac{PD_r}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\Delta H \omega \quad (2)$$

$$0 \leq r \leq R_{\text{тр}} \quad l=0: T(0, r) = T_{\text{in}}, y_i(0, r) = y_{i \text{ in}}$$

$$0 \leq l \leq L \quad r=0: \frac{\partial T(l, 0)}{\partial r} = 0, \frac{\partial y_i(l, 0)}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

$$r = R_{\text{тр}}: \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_w (T_w - T), \frac{\partial y_i(l, R_{\text{тр}})}{\partial r} = 0,$$

$$i = \text{CH}_4, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$$

где P – давление, бар; R – универсальная газовая постоянная, $\text{м}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К; u – линейная скорость потока, м/с; y_i – концентрация i -го вещества, мольная доля; l, L – координата по длине слоя и длина слоя, м; r – координата по радиусу трубки, м; D_r – радиальный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; γ_i – стехиометрический коэффициент i -го вещества в реакции; ω – наблюдаемая скорость реакции на зерне катализатора, $\text{моль}/(\text{м}^3_{\text{слоя}} \cdot \text{с})$; c_p – теплоемкость смеси, $\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$; c_{pi} – теплоемкость i -го вещества, $\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$; λ_r – радиальный коэффициент теплопроводности, $\text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$; ΔH – энтальпия реакции, $\text{Дж}/\text{моль}$; $R_{\text{тр}}$ – радиус трубки, м; α_w – коэффициент теплоотдачи от потока конвертируемого газа к стенке трубки, $\text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$; индексы: in – входные значения; 0 – значения при нормальных условиях; w – стенка трубки.

В уравнении материального баланса i -го вещества (1) учитывается конвективный перенос массы по длине слоя, перенос массы диффузией по радиусу трубки и изменение массы вследствие протекания реакции.

В уравнении теплового баланса (2) учитывается конвективный перенос энергии по длине слоя, перенос тепла диффузией вследствие различия теплоемкостей диффундирующих веществ и теплопроводностью по ра-

диусу трубки, выделение тепла в результате химической реакции.

Радиальные коэффициенты тепло- и массопереноса, коэффициент теплоотдачи от потока конвертируемого газа к стенке трубки и перепад давления в слое катализатора рассчитываются по зависимостям, учитывающим тот факт, что в слое из частиц сложной формы с произвольным числом и формой сквозных каналов газ движется как между частицами, так и сквозь отверстия в них [8–10].

Тепло экзотермической реакции окисления метана отводится через боковые стенки трубки к теплоносителю и далее используется для генерации тепла во вторичном контуре. Снимаемая с одной трубки тепловая мощность рассчитывается по формуле, полученной интегрированием уравнения баланса энергии по длине и по радиусу трубки с учетом граничного условия (3) для температуры при $r = R_{\text{тр}}$:

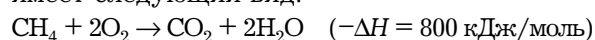
$$Q = 2 \left(c_p^{\text{сп}} u_0 \frac{P_0}{RT_0} \int_0^{R_{\text{тр}}} (T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}) r dr \right) + 2 \left(\int_0^{L_{\text{тр}}} \int_0^{R_{\text{тр}}} (-\Delta H) r \omega dr dl \right) \quad (4)$$

где $c_p^{\text{сп}}$ – средняя теплоемкость смеси, Дж/(моль · К).

Система дифференциальных уравнений (1)–(2) с граничными условиями (3) решалась численно. При построении дискретной модели был использован интегро-интерполяционный метод и метод прямых, производные по длине при этом не аппроксимировались. Получающаяся в результате система нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений по длине трубки решалась с помощью полунявного L -устойчивого метода типа Розенброка 2-го порядка точности. Подробное описание алгоритма решения приведено в работе [9].

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Стехиометрическое уравнение реакции полного окисления метана кислородом воздуха имеет следующий вид:



В диапазоне объемных концентраций метана до 5 об. % кинетический порядок по метану в скорости реакции окисления равен 1, а порядка по кислороду, CO_2 и H_2O близки к 0.1,

0.0 и 0.2 соответственно [11]. Таким образом, скорость реакции окисления метана может быть представлена кинетическим уравнением 1-го порядка относительно концентрации метана:

$$\omega = \eta k_{\text{кин}} \rho_{\text{кат}} \gamma_{\text{CH}_4} \quad (5)$$

где η – степень использования внутренней поверхности зерна катализатора; $k_{\text{кин}}$ – константа скорости реакции в кинетической области, моль/(г_{кат} · с); $\rho_{\text{кат}}$ – насыпная плотность катализатора, г_{кат}/м³_{слоя}. Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется по уравнению Аррениуса:

$$k_{\text{кин}} = A e^{-E/(RT)}$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации.

В Институте катализа СО РАН (Новосибирск) на проточно-циркуляционной установке проведено измерение активности катализатора марки АОК-75-41 (ОАО “СКТБ Катализатор”, Новосибирск) в виде шариков диаметром 2–3 мм. Данный катализатор выполнен на основе высокотемпературных форм оксидов марганца и алюминия, обладает термической стабильностью до 850 °С и высокой механической прочностью на разрушение и истирание, насыпная плотность составляет 1.03 г/мл. Исходная смесь содержит 1 об. % метана, 20.7 об. % кислорода, остальное – азот. Температура в цикле варьировалась от 400 до 530 °С, скорость подачи реакционной среды – от 1000 до 100 мл/мин, навеска катализатора составляла 10 г, скорость циркуляции – 800 л/ч. При испытании катализатора среди компонентов конечной реакционной среды идентифицированы только непрореагировавший метан; CO_2 и H_2O , CO не наблюдались. В табл. 1 приведены значения наблюдаемой скорости реакции W при разных температурах и скоростях потока, соответ-

ТАБЛИЦА 1

Экспериментальные значения наблюдаемой скорости реакции W

T , К	V , мл/мин	X , %	W , мл/(мл _{кат} · с)
678	150	47.06	0.001
703	180	55.49	0.002
728	330	55.22	0.004
753	500	54.83	0.005
778	700	53.45	0.007
803	1000	56.18	0.011

ствующие степени превращения метана $X = (50 \pm 5) \%$.

При использовании катализатора другой формы и/или размера значение наблюдаемой скорости реакции может изменяться из-за влияния внутридиффузионных процессов. Поэтому определены параметры скорости реакции в кинетической области.

Представим скорость реакции кинетическим уравнением 1-го порядка относительно концентрации метана: $W = k_{\text{набл}} y_{\text{CH}_4}$ = $k_{\text{кин}} \eta y_{\text{CH}_4}$. Тогда $k_{\text{кин}} = W / (y_{\text{CH}_4} \eta)$ (6)

Задавая начальное приближение для степени использования $\eta = 0-1$, вычисляем $k_{\text{кин}}$ по формуле (6) с привлечением данных табл. 1. Затем рассчитываем критерий Тиле по формуле

$$\phi = R_{\text{кат}} \sqrt{k_{\text{кин}} / D_0} \quad (7)$$

где $R_{\text{кат}}$ – радиус частицы катализатора; D_0 – эффективный коэффициент диффузии метана в зерне катализатора. Далее рассчитываем степень использования для сферического зерна катализатора по формуле [12]

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\text{th}(\phi)} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (8)$$

Полученное значение берем в качестве второго приближения. Далее итерационный процесс повторяется до тех пор, пока разность между двумя последними значениями степени использования не будет меньше заданной величины ϵ [13], где ϵ – точность сходимости итераций. Аналогичная процедура выполнена при остальных температурах. Найденные значения $k_{\text{кин}}$ и η приведены в табл. 2.

Для каждой пары значений температур (табл. 2), используя соответствующие значения $k_{\text{кин}}$, записываем уравнения Аррениуса. Логарифмируя отношение кинетических кон-

стант $k_{\text{кин}}$ при этих температурах, находим энергию активации. Среднее значение составило $E_a = 90.75$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $A = 2.16 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, что в принятой для модели размерности соответствует значению $A = 93.75 \cdot 10^6 \text{ моль}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{с})$.

Для расчета эффективного коэффициента диффузии метана в зерне катализатора использовались данные о среднем диаметре пор, полученные при исследовании пористой структуры на ртутном порозиметре AutoPore IV 9500 (Micromeritics). Средний диаметр пор составил 0.0254 мкм.

Степень использования катализатора в виде кольца рассчитывалась по зависимости для зерна катализатора в форме пластины [12], в которой при расчете критерия Тиле используется значение полутолщины пластины, равное отношению объема кольца к его поверхности. Лимитирующим размером для определения диффузионного сопротивления массопереносу в кольце является толщина кольца. Поскольку пластину в 1-м приближении можно рассматривать как кольцо большого радиуса, то для оценок взята формула степени использования для частицы катализатора в форме пластины.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

В ходе расчетов параметры варьировали в следующих пределах:

- диаметр трубки $D_{\text{тр}} = 3-10$ см;
- длина трубки $L = 0.5-3$ м;
- температура теплоносителя $T_x = 400$ °С;
- входная температура $T_{\text{вх}} = 500$ °С;
- входная концентрация метана $C_{\text{вх}} = 2-4 \%$;
- линейная скорость u_0 – от 0.025 до 0.25 м/с;
- форма и размер катализатора – сфера диаметром ($d_{\text{сф}}$) 3 и 5 мм; кольцо высотой $h = 5$ мм, внешним диаметром $d_{\text{внеш}} = 5$ мм и внутренним диаметром $d_{\text{внут}} = 2$ мм.

Концентрация кислорода в метано-воздушной смеси принималась равной 20.95 %.

Принятые ограничения: режимы каталитического сжигания метана подбирались таким образом, чтобы при заданной температуре теплоносителя степень превращения метана была не ниже 98–99 %; максимальная температура внутри слоя катализатора

ТАБЛИЦА 2

Значения кинетических констант и степени использования η

T , К	V , мл/мин	X , %	$k_{\text{кин}}$, с^{-1}	η
678	150	47.06	0.22	0.98
703	180	55.49	0.41	0.97
728	330	55.22	0.77	0.94
753	500	54.83	1.09	0.92
778	700	53.45	1.64	0.89
803	1000	56.18	2.70	0.84

(температура в горячей точке) не превышала 810 °С, при этом снимаемая тепловая мощность должна быть максимальной.

Ограничения на максимальную температуру процесса определяются термической стабильностью катализатора, с учетом некоторого запаса; ограничения на минимальную степень превращения метана объясняются необходимостью полного использования топлива, во избежание образования взрывоопасных концентраций метана в воздухе.

Расчеты при использовании сферического зерна катализатора показали, что во всей области варьирования параметров невозможно получить режимы, удовлетворяющие принятым ограничениям, из-за недостаточно эффективного радиального теплопереноса в слое. Поэтому дальнейшие расчеты проводились для катализатора в виде колец.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Влияние диаметра трубки

На рис. 1 приведены зависимости степени превращения метана и максимальной температуры от диаметра трубки при $C_{\text{вх}} = 3\%$, $L = 1$ м и $u_0 = 0.05$ м/с. Видно, что с увеличением диаметра трубки растет максимальная температура и степень превращения. Однако при диаметре больше 8.5 см максимальная температура превышает допустимое значение, а при диаметре меньше 8 см не удается достичь требуемой степени превращения.

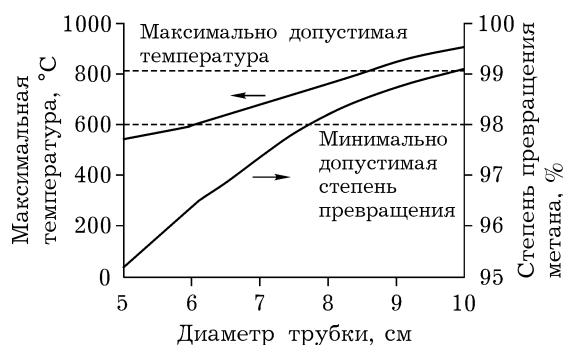


Рис. 1. Влияние диаметра трубки на степень превращения метана ($T_{\text{вх}} = 500$ °С; $C_{\text{вх}} = 3\%$; $L = 1$ м; $u_0 = 0.05$ м/с; форма катализатора — кольцо, $d_{\text{внеш}} = 5$ мм, $d_{\text{внут}} = 2$ мм).

Снимаемая тепловая мощность в диапазоне значений $D_{\text{тр}}$, равных 8 и 8.5 см, составляет 0.097 и 0.11 кВт соответственно. При $D_{\text{тр}} = 8.5$ см тепловая мощность выше, однако максимальная температура лежит на границе области с допустимой температурой, что нежелательно с точки зрения безопасного проведения процесса. Поэтому для дальнейшего исследования влияния параметров целесообразно выбрать трубку диаметром 8 см.

Влияние входной концентрации метана

На рис. 2 приведены результаты исследования влияния входной концентрации метана на степень превращения и максимальную температуру при диаметре трубки 8 см. Видно, что с увеличением входной концентрации повышаются максимальная температура и степень превращения метана. Однако принятым ограничениям на температуру и конверсию соответствует только режим при входной концентрации метана 3%. Снимаемая тепловая мощность растет с увеличением концентрации метана на входе в трубку, при 3% метана она достигает 0.097 кВт.

Влияние линейной скорости при фиксированном времени контакта

Расчеты трубчатого реактора с трубкой диаметром 8 см проводились при изменении линейной скорости от 0.025 до 0.15 м/с. При этом длина слоя катализатора соразмерно увеличивалась, чтобы время контакта не из-

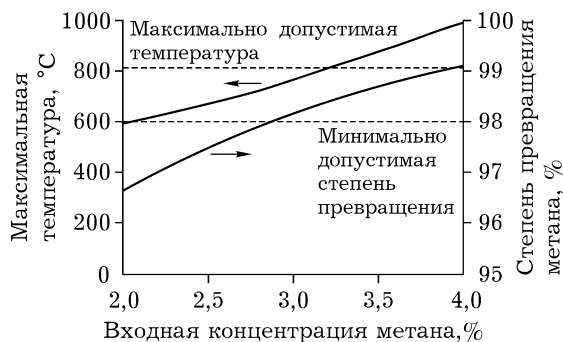


Рис. 2. Влияние входной концентрации метана на степень превращения ($T_{\text{вх}} = 500$ °С; $D_{\text{тр}} = 8$ см; $L = 1$ м; $u_0 = 0.05$ м/с; форма катализатора — кольцо, $d_{\text{внеш}} = 5$ мм, $d_{\text{внут}} = 2$ мм).

ТАБЛИЦА 3

Влияние линейной скорости на степень превращения и максимальную температуру

L , м	u_0 , м/с	Степень превращения, %	$T_{\text{макс}}$, °С	Q , кВт
0.5	0.025	98.27	781.5	0.048
1.0	0.05	98.19	762.8	0.097
1.5	0.075	98.08	744.64	0.145
2.0	0.10	97.95	727.07	0.193
2.5	0.125	97.81	710.1	0.241
3.0	0.15	97.65	693.73	0.289

менялось. Увеличение линейной скорости при постоянном времени контакта приводит к росту коэффициентов тепло- массопереноса и теплообмена со стенкой, поэтому снимаемая тепловая мощность с повышением линейной скорости увеличивается, а степень превращения и максимальная температура снижаются (табл. 3). Максимальная температура при всех значениях линейной скорости удовлетворяет принятому ограничению в 810 °С, однако заданная степень превращения достигается только при $u_0 \leq 0.075$. Снимаемая мощность максимальна при скорости 0.075 м/с и составляет 0.145 кВт. Однако при пересчете на объем катализатора максимальная снимаемая мощность достигается при длине трубки 1 м и $u_0 = 0.05$ м/с и составляет 19.25 кВт/м³. Перепад давления не превышает 0.001 атм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана математическая модель каталитического нагревателя, представляющего собой трубчатый реактор, трубки которого заполнены катализатором, а тепло протекающей экзотермической реакции отводится через боковые стенки трубки в межтрубное пространство, где снимается с помощью высококипящего теплоносителя.

Из экспериментов на проточно-циркуляционной установке в диапазоне температур 400–530 °С определены кинетические параметры скорости реакции окисления метана в низкопроцентной метано-воздушной смеси на алюмомарганцевом катализаторе (предэкспоненциальный множитель и энергия активации), которые использованы для расчета на-

блюдаемых скоростей реакции на зернах разных форм и размеров.

Определены параметры каталитического нагревателя, при которых максимальная удельная снимаемая тепловая мощность составляет 19.25 кВт/м³. При этом полученная степень превращения метана больше 98 %, а максимальная температура не превышает 770 °С, что удовлетворяет принятым ограничениям. Такую мощность можно получить, применяя катализатор в форме колец с размерами 5 × 5 × 2 мм, при следующих условиях: входная концентрация метана 3 %, входная температура 500 °С, температура теплоносителя 400 °С, длина трубки 1 м, диаметр трубки 8 см, линейная скорость 0.05 м/с.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303–2016–0017).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИК СО РАН И. Ю. Пахарукову и Г. М. Шпак за измерение активности катализатора, Л. Н. Атамановой за исследование пористой структуры катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лукачев С. В., Горбатко А. А., Матвеев С. Г. Образование и выгорание бенз(а)пирена при сжигании углеводородных топлив. Москва: Машиностроение, 1999. 152 с.
- 2 Лукьянов Б. Н., Кузин Н. А., Кириллов В. А., Куликов В. А., Шигаров В. Б., Данилова М. М. // Химия уст. разв. 2001. № 9. С. 667–677.
- 3 Боресков Г. К. Катализ. Новосибирск: Наука, 1971. 267 с.
- 4 Пат. 2269725 РФ, 2006.
- 5 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. // Хим. пром-сть. 1996. № 3. С. 197–201.
- 6 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Яшник С. А., Шикина Н. В. // Наноисследования и разработки. 2009. Т. 4, № 11–12. С. 32–34.
- 7 Гогин Л. Л. Разработка процесса каталитического окисления низкоконцентрированного шахтного метана в режиме реверса потока газа с получением высокопотенциального тепла: дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 1996. 129 с.
- 8 Kagurmanova A. P., Zolotarskii I. A., Smirnov E. I., Vernikovskaya N. V. // Chem. Eng. J. 2007. No. 134. P. 228–234.
- 9 Кагурманова А. П., Золотарский И. А., Верниковская Н. В., Смирнов Е. И., Кузьмин В. А., Чумакова Н. А. // ТОХТ. 2006. Т. 40, № 2. С. 171–183.
- 10 Smirnov E. I., Muzykantov A. V., Kuzmin V. A., Kronberg A. E., Zolotarskii I. A. // Chem. Eng. J. 2003. No. 91. P. 243–248.
- 11 Пахаруков И. Ю., Бобров Н. Н., Пармон В. Н. // Катализ в пром-сти. 2008. № 6. С. 11–16.
- 12 Малиновская О. А., Бесков В. С., Слинко М. Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975. 266 с.
- 13 Ramachandran P. A. Pore Diffusion and Implications [Электронный ресурс] Режим доступа: http://classes.engineering.wustl.edu/2009/spring/che512/ChE512_part2_L3.pdf.