

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Отводенко Сергій Едуардович

УДК 66.094.373:546.57

**МОДИФІКОВАНІ СРІБНІ КАТАЛІЗАТОРИ
ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМАЛЬДЕГІДУ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2006

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

- Науковий керівник:** кандидат технічних наук, доцент,
Бутенко Анатолій Миколайович,
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, професор кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків
- Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор,
Тошинський Володимир Ілліч,
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, завідувач кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем і екологічного моніторингу, м. Харків
- кандидат технічних наук, доцент,
Суворін Олександр Вікторович,
Севєродонецький технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля
Міністерства освіти і науки України,
завідувач кафедри технології неорганічних речовин, м. Севєродонецьк
- Провідна установа:** Український державний хіміко-технологічний університет,
кафедра технології неорганічних речовин,
Міністерство освіти і науки України, м. Дніпропетровськ

Захист дисертації відбудеться “18” січня 2007 р. о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “13” грудня 2006 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М. Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертації. Основною галуззю застосування срібних каталізаторів є процеси окиснення спиртів з отриманням відповідних альдегідів. У виробництві формальдегіду (CH_2O) з метанолу використовують срібні (40 %) нанесені на пемзу каталізatori (СНП), які забезпечують мольний вихід цільового продукту не більш ніж 74 %. Тривалість експлуатації таких каталізаторів не перевищує 4 місяці внаслідок їх завуглецювання та спікання. За один технологічний цикл (2880 годин) вихід CH_2O знижується до 69 %. Відсутність в Україні покладів пемзи і срібла вимагає пошуку як альтернативної заміни носія, так і шляхів підвищення активності каталізатора.

Усе викладене визначило актуальність розробки таких каталізаторів окиснення метанолу в формальдегід, які б характеризувалися підвищеною стабільністю, меншим вмістом срібла та які б мали носій, виготовлений на основі вітчизняної сировини.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за планом Міністерства освіти і науки України у межах держбюджетних тем “Окисно-відновні процеси на оксидних системах у високотемпературному каталізі” (№ Д.Р. 0100U001697), “Розробка фізико-хімічних основ технологій напівпродуктів і нових видів комплексних добрив на базі сировини України” (№ Д.Р. 0103U001523).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка стійкого до процесів дезактивації каталізатора окиснення метанолу в формальдегід шляхом модифікування каталітично активної речовини та заміни пемзи як носія срібла алюмосилікатним трегером вітчизняного виробництва.

Для досягнення поставленої мети були визначені наступні задачі:

- дослідити фізико-хімічні і каталітичні властивості зразків срібних каталізаторів, які містять елементи ІВ та VIIIВ груп періодичної системи, установити взаємозв'язок між їх каталітичною активністю та природою домішки;
- визначити діапазон значень концентрації модифікатора, при яких можливе підвищення терміну експлуатації каталізатора за рахунок уповільнення швидкості спікання срібла;
- вивчити можливість використання як носія продуктів переробки збіднених фосфоритів України;
- встановити взаємозв'язок між каталітичними властивостями модифікованого каталізатора і фізико-хімічними властивостями його носія;
- виготовити та дослідити промислову партію розробленого каталізатора у виробничих умовах.

Об'єкт дослідження – процес модифікування трегерного срібного каталізатора парціального окиснення метанолу.

Предмет дослідження – фізико-хімічні процеси, що відбуваються на трегерному срібному каталізаторі, модифікованому металами ІВ і VIIIВ -груп періодичної системи, під час парціального окиснення метанолу.

Методи дослідження. Структурно-фазові особливості каталітичної системи досліджували за допомогою диференціально-термічного, електронно-мікроскопічного, рентгеноструктурного та потенціометричного методів аналізу. Показники процесу визначали динамічним методом в

адіабатичному режимі відповідно до чинних виробничих стандартів. Закономірності поведінки зразків каталізаторів під час їх приготування та експлуатації вивчали з використанням термодинамічних та кінетичних методів. Обробку експериментальних даних проводили на основі методів математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів:

- теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено можливість модифікування срібних каталізаторів окиснювальної конверсії метанолу щодо формальдегіду *d*-елементами ІВ і VIII груп періодичної системи, які не викликають зменшення розчинності O_2 в Ag і мають властивості поглинати й не активувати водень в умовах процесу;

- визначено концентрацію модифікатора (*W* (Co)) щодо срібла, яка знижує швидкість його необоротної дезактивації за рахунок уповільнення процесу спікання;

- встановлено взаємозв'язок між каталітичною активністю та значенням позірної енергії активації процесу відновлення срібла і металів-модифікаторів з їх амінокомплексів розплавом карбаміду;

- запропоновано використання продуктів переробки збіднених фосфоритів України для виготовлення алюмосилікатного носія (АСН) з високим значенням силікатного модуля, який визначає активність модифікованого срібного каталізатора;

- розроблено технологічну схему приготування каталізатора Ag–Co/АСН, проведено його промислові випробування та одержано формальдегід, що відповідає сертифікату якості.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено каталізатор Ag–Co технології формальдегіду на алюмосилікатному носії, каталітична активність якого на 1,7 % вища, а термін експлуатації в 1,6 разу довший порівняно з промисловими зразками.

У розробленому каталізаторі масова частка каталітично активної речовини становить 16 % (мас) (щодо маси каталізатора), що у 2,5 рази менше, ніж у промисловому каталізаторі СНП.

Як модифікатор застосовано кобальт, масова частка якого становить 0,2 % від маси срібла (або 0,032 % від маси усього каталізатора).

Носій каталізатора виготовлено з вітчизняних фосфоритів, попередньо оброблених розчином з $W(HNO_3) = 60\%$.

Опрацьовано основи технології приготування каталізатора Ag–Co/АСН, яка містить такі процеси: приготування суміші амінокомплексів відповідних металів з карбамідом; просочування попередньо видобутого з фосфориту алюмосилікатного носія (АСН); відновлення металів з їх сполук розплавом карбаміду.

Виготовлено промислову партію каталізатора Ag–Co/АСН (60 кг) і проведено її промислові випробування на ЗАТ “Сєверодонецьке об'єднання Азот” у виробничих умовах, в результаті чого отримано продукцію, що відповідає стандартам підприємства.

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення дисертаційної роботи, які виносяться на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: участь у проведенні фізико-хімічних досліджень (спектроскопія, електронна мікроскопія, рентгенографія, дериватографія, потенціометрія), аналіз та математична обробка отриманих результатів; проведення експериментів з модифікування трегерного срібного каталізатора шляхом приготування амінокомплексів срібла та металів-модифікаторів

з їх подальшим відновленням розплавом карбаміду до металічного стану. Здобувачем запропоновано технологію алюмосилікатного носія з сировини природного походження. Здобувач брав участь у створенні технологічної інструкції з приготування промислової партії каталізатора Ag–Co/АСН.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідались і обговорювались на: III Українській науково-технічній конференції з каталізу (м. Слов'яногірськ, 2002 р.); X–XIII Міжнародних науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2002–2005 рр.); IV Міжнародній конференції “Благородные и редкие металлы” (м. Донецьк, 2003 р.); II Українській конференції “Сучасні проблеми каталізу” (м. Донецьк, 2003 р.); IV Російській конференції “Проблемы дезактивации катализаторов” (м. Новосибірськ, 2004 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 24 роботи, серед них – 21 стаття у фахових виданнях ВАК України, 3 доповіді на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, 10 додатків. Повний обсяг дисертації становить 202 сторінки тексту і включає: 27 ілюстрацій за текстом; 36 таблиць за текстом; 10 додатків на 59 сторінках та 143 найменування використаних літературних джерел на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, висвітлено наукове і практичне значення проведених досліджень, сформульовано основну мету та завдання роботи, а також пріоритетні напрямки їх вирішення, подано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено вивченню науково-технічної літератури з теми дисертації. Проаналізовано існуючі методи підвищення ефективності срібних каталізаторів, нанесених на пемзу, а також інформацію про можливість використання алюмосилікатних носіїв природного та синтетичного походження. Підкреслено, що в Україні відсутня власна сировинна база срібла, з одного боку, та пемзи – з іншого. Установлено, що зменшення вмісту срібла при застосуванні трегерних каталізаторів досягається частковою заміною його на менш благородний або менш дефіцитний метал. З цією метою дослідники додають до срібла різні за своїми хімічними та фізико-механічними властивостями метали: Cu; Cd; Au; Mg; Sn; Bi; In, а також оксиди: ZnO; BeO; ZrO₂; Rb₂O₂; Ce₂O₃; Cs₂O₂ та ін. Однак таке різноманіття використаних речовин не дає змоги однозначно вирішити, завдяки саме яким їх хімічним або фізико-хімічним властивостям можна підвищити ефективність срібного каталізатора. Розглянуто літературу з проблеми заміни дефіцитного носія – пемзи – на більш доступні матеріали: бентоніт, каолін, фарфор, цеоліти.

На підставі викладеного вище визначено напрямки наукових досліджень дисертаційної роботи. Для встановлення шляхів підвищення ефективності каталізатора, наприклад, за рахунок нанесеної каталітично активної речовини було необхідно: виконати термодинамічну оцінку можливості переведення срібла в окиснений стан поверхневими або об'ємними оксидами домішок, а у випадку модифікування – дослідити фізико-механічні властивості утворених систем; на основі проведених

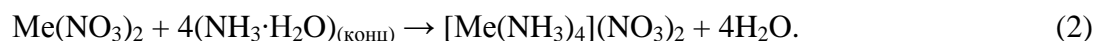
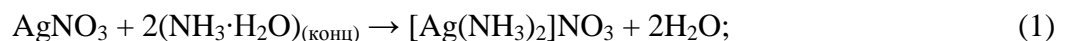
досліджень розробити економічну технологію введення до срібла потрібного компонента; провести експериментальні дослідження каталітичної активності та ефективності розробленого каталізатора на різних алюмосилікатних носіях; запропонувати послідовність технологічних рішень для отримання модифікованих каталізаторів.

У другому розділі наведено методики фізико-хімічних та кінетичних досліджень срібних трегерних каталізаторів, а також їх носіїв.

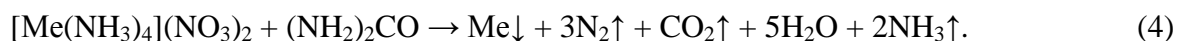
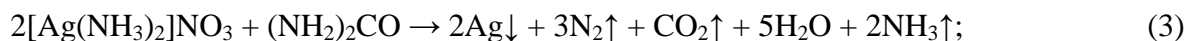
Фізико-хімічні властивості каталізаторів визначали методами газової адсорбції, диференціально-термічного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, лазерної мас-спектрометрії, електронної мікроскопії, потенціометрії. Активність каталізаторів вивчали в проточному інтегральному реакторі в умовах атмосферного тиску при 923 К і з навантаженням за метанолом 100 г/см²-год. Як окиснювач застосовували кисень повітря при мольному відношенні O₂:CH₃OH = 0,38. Каталізатори готували шляхом просочування гранул носія сумішшю амінокомплексів металів і карбаміду з подальшим прожарюванням. Масову частку модифікатора варіювали в межах від 0,1 до 0,5 % від маси срібла.

У третьому розділі наведено дані теоретичних та експериментальних досліджень процесу модифікування каталізатора СНП. Подано також термодинамічні розрахунки щодо можливості переведення срібла в окиснений стан, тобто підвищення його каталітичної активності за рахунок участі поверхневих та об'ємних оксидів *s*-, *p*-, *d*- і *f*-елементів. Аналіз одержаних результатів свідчить, що жоден з цих оксидів, окрім поверхневих оксидів Au, не може виконувати функцію промотора срібла. Але використання Au є найбільш перспективним при проведенні процесу у “м'якому режимі” (773 К), бо при його здійсненні у “жорсткому режимі” (923 К) Au швидко спікається і знижує зазначені властивості. Через це основну увагу у третьому розділі приділено поліпшенню фізико-механічних властивостей срібних каталізаторів шляхом модифікування такими *d*-металами, як Co, Ni, Cu і Pd, а також вивченню їх каталітичної активності.

Приготування каталізаторів Ag–Me/пемза проводили з використанням амінокомплексів Аргентуму і Металу (II) згідно з рівняннями:



Початковими сировинними сполуками були Аргентум нітрат і відповідні кристалогідрати Me (II) нітратів, відновлювачем – карбамід:



Результати фізико-хімічних та кінетичних досліджень зразків шойно виготовлених та відпрацьованих каталізаторів подано в табл. 1.

Фізико-хімічні та кінетичні показники каталізаторів ($W(\text{Ag}) = 16\%$; $W(\text{Me}) = 0,03\%$ від маси каталізатора; Дч – зниження мольного виходу CH_2O за пробіг)

Склад ката-лізатора (на пем-зі)	Модуль пружності відповідного металу, кг/мм^2	Енергія активації відновлення Ag^+ , кДж/моль	Мінімальні розміри зерен срібла, нм	Відносна зміна параметра кристалічної ґратки Ag , $\text{Да/а} \cdot 10^4$	Масова частка вуглеце-вих відкладень, % (мас.)	Мольний вихід форм-альдегіду ч, % (мол.)	Дч
Ag	7600	47,5	53,5/59,0	-0,73/3,92	0,023/4,91	74,2/68,5	5,7
Ag-Pd	12000	66,1	53,6/58,6	-0,80/3,50	0,000/4,30	71,8/66,5	5,3
Ag-Cu	12175	59,9	53,9/58,8	-0,78/3,56	0,028/5,06	73,8/69,0	4,8
Ag-Co	21414	60,2	53,2/57,2	-0,72/2,98	0,018/4,57	73,5/70,1	3,4
Ag-Ni	22000	65,1	53,0/57,0	-0,72/2,90	0,014/4,46	72,5/68,8	3,7

*/**Перше значення – за тривалості експлуатації 5 год, друге – 2880 год.

Як видно з табл. 1, каталітична активність усіх зразків модифікованих каталізаторів на початковому етапі експлуатації нижча порівняно з каталізатором СНП і корелює із значенням позірної енергії активації відновлення Ag^+ із суміші амінокомплексів: чим вона вища, тим менше значення ч (CH_2O) на каталізаторі.

Це свідчить, по-перше, про відсутність промотуючої дії поверхневих та об'ємних оксидів Co , Ni , Cu і Pd на срібло, через те що енергія Гіббса переведення Ag^0 в окиснений стан кисневими сполуками цих металів більша, ніж при переході $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$, за рахунок хемадсорбованого на атомах Ag кисню. По-друге, має місце механічне блокування поверхні Ag металами, значення ч (CH_2O) на яких є набагато нижчим, ніж на Ag . По-третє, зазначений взаємозв'язок можна пояснити властивістю, наприклад, Cu і Pd утворювати з Ag тверді розчини, які спричиняють зменшення розчинності кисню в Ag . Це негативно впливає на подальшу адсорбцію O_2 з газової фази та призводить до значного викривлення кристалічної ґратки Ag в бік стиснення внаслідок відчутної різниці між параметрами кристалічних ґраток Ag і введених Cu і Pd . Нарешті, Ni й особливо Pd мають властивість поглинати та активувати H_2 – один із продуктів процесу – і, таким чином, каталізувати гідрування CH_3OH , CH_2O до CH_4 та відновлювати Ag_2O до Ag , знижуючи кількість активних центрів.

Величина Дч (CH_2O) характеризує зменшення мольного виходу CH_2O за весь час експлуатації. В останньому випадку Дч (CH_2O) корелює зі значенням модуля пружності введеного до срібла d -металу, тобто з його модифікуючою дією на Ag . Найменше значення Дч (CH_2O) характерне для зразків модифікованих Co і Ni (значення модулів пружності яких відповідно дорівнюють 21414 та 22000 кг/мм^2).

Взаємозв'язок між інтенсивністю необоротної дезактивації Ag за рахунок спікання і значенням модуля пружності модифікатора може бути виражений за допомогою виведеного узагальненого рівняння

$$v_{c.д} = \frac{v_{\phi}}{EF_0\gamma t} \cdot e^{-\tau/t}, \quad (5)$$

де $v_{c.д}$ – швидкість дезактивації за рахунок спікання, кмоль/кг · год; v_{ϕ} – кількість формальдегіду, одержаного на каталізаторі, кмоль; E – модуль пружності металу-модифікатора, кг/м²; F_0 – площа поперечного перерізу каталізатора, м²; γ – відносна зміна розміру зерна срібла за весь період експлуатації; τ – термін роботи каталізатора, год; t – стала.

Таким чином, є можливість кількісно визначити залежність зменшення швидкості необоротної дезактивації Ag у процесі тривалої експлуатації зі збільшенням модуля пружності металу-модифікатора. При цьому швидкість оборотної дезактивації (науглецювання) також знижується, оскільки обидва процеси залежать від кількості активних центрів на поверхні Ag.

Рефрактоденсиметричні дослідження свідчать, що кобальт, хоча і поглинає H₂, але практично не активує його, що зменшує імовірність взаємодії H₂ як з розчиненим, так і з адсорбованим O₂ поверхні Ag. Тому для більш детального дослідження було обрано саме каталітичну систему складу Ag–Co/пемза.

Наявність певного взаємозв'язку між позірною енергією активації процесів відновлення Ag⁺ у присутності введеної речовини (при однакових концентраціях) та ч (CH₂O) на щойно виготовленому каталізаторі дозволяє прогнозувати його каталітичну активність порівняно з каталізатором СНП на початковому етапі експлуатації. Динаміку процесів відновлення сполук Аргентуму і Кобальту (II) при виготовленні зазначених систем вивчали дериватографічним методом. Хід кривої ДТА для зразків з масовими частками Ag та Co, які дорівнюють 15,968 і 0,032 % від маси каталізатора, наведено на рис. 1.

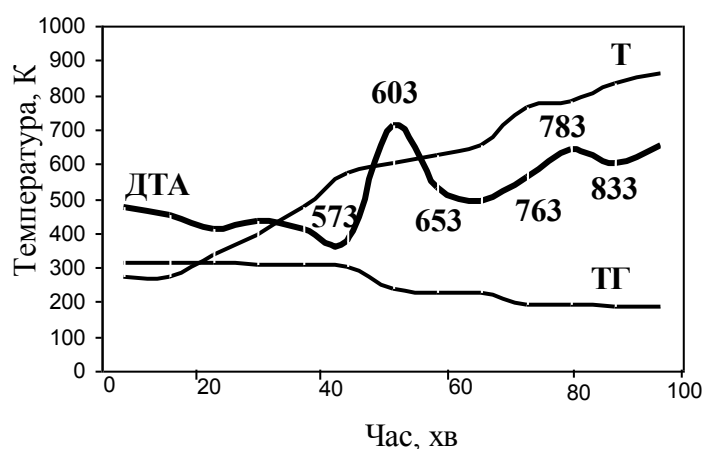


Рис. 1. Крива ДТА відновлення суміші сполук Ag та Co (II) розплавом карбаміду при приготуванні зразків каталізатора Ag–Co/пемза

З аналізу кривої ДТА (рис. 1) видно, що екзотермічний ефект відновлення сполук Аргентуму стає помітним, починаючи з 573 К, досягає максимуму при 603 К і закінчується при 653 К. Процес відновлення сполук Кобальту (II) починається при 763 К, досягає максимуму при 783 К і закінчується при 833 К. Для опису кінетики процесів відновлення суміші сполук Ag та Co (II) карбамідом було взято рівняння

$$\frac{dH_i}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H_{\text{заг}}} = K_0 e^{\frac{E'}{RT}} \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H_{\text{заг}}} \right)^n, \quad (6)$$

де $\frac{dH}{dt}$ – швидкість тепловиділення усього процесу, Дж/с; $\Delta H_{\text{заг}}$, ΔH_i – загальна та часткова ентальпія процесу, Дж; K_0 – константа швидкості, с^{-1} ; E' – енергія активації процесу, кДж/моль; R – мольна (універсальна) газова стала, Дж/моль·К; T – температура, К; n – порядок реакції.

Проведення дериватографічного, кінетичного та рентгеноструктурного аналізу підтвердило, що найбільш перспективною для подальших досліджень є каталітична система Ag–Co/пемза. Ця система хоча і характеризується меншою каталітичною активністю на початковому етапі експлуатації через механічне блокування поверхні срібла Co, але є найбільш ефективною в процесі тривалої експлуатації завдяки вищому значенню модуля пружності Co і властивості останнього не активувати H_2 .

У четвертому розділі подано результати експериментів з приготування алюмосилікатного носія (АСН) для срібного каталізатора, який містить кобальт. Як сировину для АСН використовували українські фосфорити, до складу яких входять $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; SiO_2 ; $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; FeS_2 ; $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Процес приготування носія передбачає видобування з фосфоритів компонентів неалюмосилікатної природи за допомогою нітратної кислоти з $W(\text{HNO}_3) = 60\%$ при 363 К. На рис. 2 наведено графіки залежності ступеня видобування зазначених компонентів з фосфориту від тривалості обробки останнього HNO_3 .

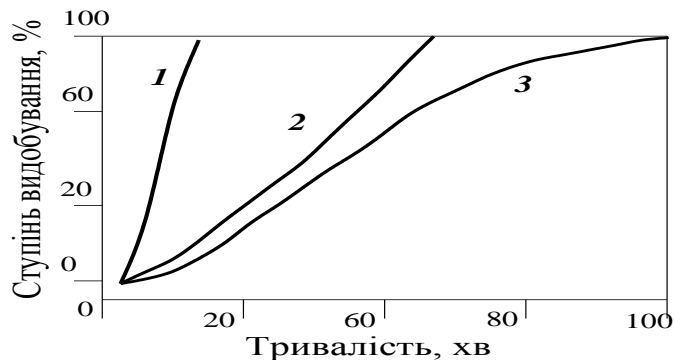


Рис. 2. Залежність ступеня видобування компонентів неалюмосилікатної природи з фосфориту від тривалості обробки HNO_3 :

1 – Ферум (II); 2 – Карбон (IV); 3 – Фосфор (V)

Результати проведених досліджень свідчать, що усі компоненти неалюмосилікатної природи можуть бути видобутими протягом 100 хв.

У табл. 2 наведено узагальнений склад АСН і пемзи у перерахунку на оксиди.

Таблиця 2

Узагальнений склад АСН і пемзи у перерахунку на оксиди

Компонент	Масові частки компонентів у зразках, %	
	АСН	Пемза
SiO ₂	82,00ч84,00	67,00ч70,00
Al ₂ O ₃	15,90ч17,85	14,00ч17,00
K ₂ O	0,10ч0,15	3,00ч3,90
Fe ₂ O ₃	–	0,90ч1,60
TiO ₂	–	0,13ч0,24
MnO	–	0,06ч0,09
MgO	–	до 0,80
CaO	–	1,60ч2,50
Na ₂ O	–	3,00ч4,10

Мольне співвідношення $M = \text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ у готовому АСН становить 8,4:1. У пемзи воно дорівнює 8,0:1. Більше значення M в АСН зумовлює підвищення кислотності поверхні каталізатора, а відповідно – до пригнічення перебігу гомогенних стадій розкладу CH_2O , що забезпечує більш високе значення χ (CH_2O). У табл. 3 наведено дані про фізико-хімічні властивості АСН порівняно з пемзою.

Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики зразків АСН і пемзи

№ п/п	Властивості та характеристики	АСН	Пемза
1	Ефективний радіус пор $R \cdot 10^2$, нм	39ч48	12÷35
2	Питома поверхня, м ² /г	0,60	0,90
3	Межа міцності на роздавлювання, кг/см ²	360	200
4	Механічна міцність на розтертя, %	107,4	85,0
5	Щільність насипна, г/см ³	0,70	0,60

Згідно з табл. 3, алюмосилікатний носій порівняно з пемзою має менші значення питомої поверхні та ефективного радіуса пор, характеризується більшою насипною щільністю, вищою механічною міцністю. Тому він був використаний для приготування модифікованого срібного каталізатора.

П'ятий розділ містить результати лабораторних, дослідно-промислових і промислових випробувань каталізатора Ag–Co/АСН за розробленою технологією у виробничих умовах ЗАО “Севродонецьке об'єднання Азот”. Досліджували зразки з масовою часткою каталітично активної речовини 40 і 16 % (від маси каталізатора). Перед дослідно-промисловою перевіркою перші 5 год

зразки каталізаторів експлуатувалися на лабораторній установці. Далі зразки – кожен масою 50 г – завантажували у сітчастий контейнер і ставили у промисловий контактний агрегат у прошарок каталізатора СНП. Після 500 і 2880 годин їх експлуатації визначали показники процесу конверсії метанолу в CH_2O . Як свідчать результати випробувань, значення χ (CH_2O) на зразках з вмістом каталітично активної речовини 40 і 16 % практично не відрізняються. На рис. 3 наведено дані щодо каталітичної активності зразків каталізаторів СНП, Ag–Co/АСН; Ag–Co/пемза.

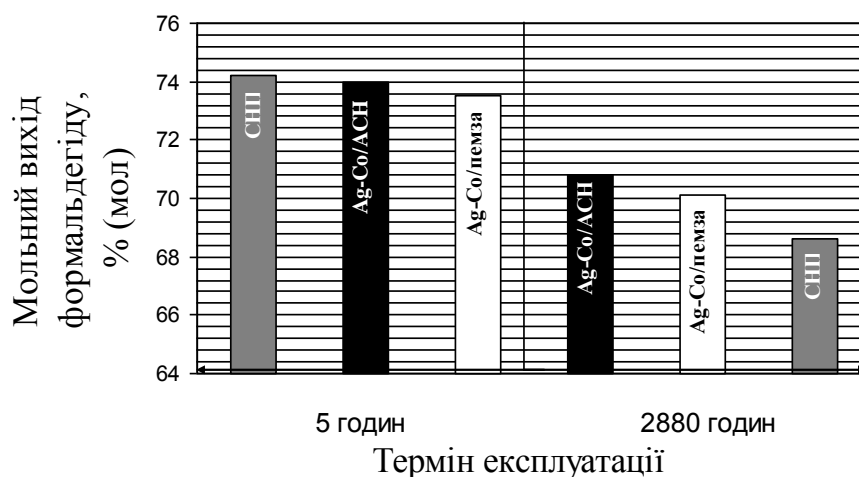


Рис. 3. Мольний вихід формальдегіду на зразках каталізаторів СНП, Ag–Co/пемза та Ag–Co/АСН залежно від терміну їх експлуатації (масова частка каталітично активної речовини: СНП – 40 %, решта зразків – 16 %)

Дослідження активності зразків (рис. 3) доводять у цілому більш ефективну роботу модифікованого кобальтом срібла, нанесеного на АСН, у процесі тривалої експлуатації.

На основі результатів дослідно-промислової перевірки було виготовлено промислову партію каталізатора Ag–Co/АСН. При цьому масова частка нанесених компонентів (Ag і Co) відповідно становила 15,97 і 0,03 % (від маси усього каталізатора). Схему приготування промислової партії каталізатора Ag–Co/АСН подано на рис. 4.

Згідно зі схемою (рис. 4), процес приготування каталізатора Ag–Co/АСН складається з таких послідовних стадій: приготування робочих розчинів; просочування гранул носія робочими розчинами та сушіння; відновлення сполук Аргентуму і Кобальту (II) на поверхні гранул носія при нагріванні; охолодження до кімнатної температури; просіювання; затарювання.

У реакторі в розчин з $W(\text{NH}_3) = 25\%$ додають необхідну масу AgNO_3 і $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і безперервно перемішують до утворення прозорого розчину амінокомплексів. До отриманого розчину, згідно з рівняннями реакцій (3)–(4), додають кристалічний карбамід і цією сумішшю просочують АСН потрібної маси.

Промислові випробування каталізатора Ag–Co/АСН підтвердили, що в середньому мольний вихід CH_2O був на 1,7 % вищим, ніж на каталізаторі СНП.

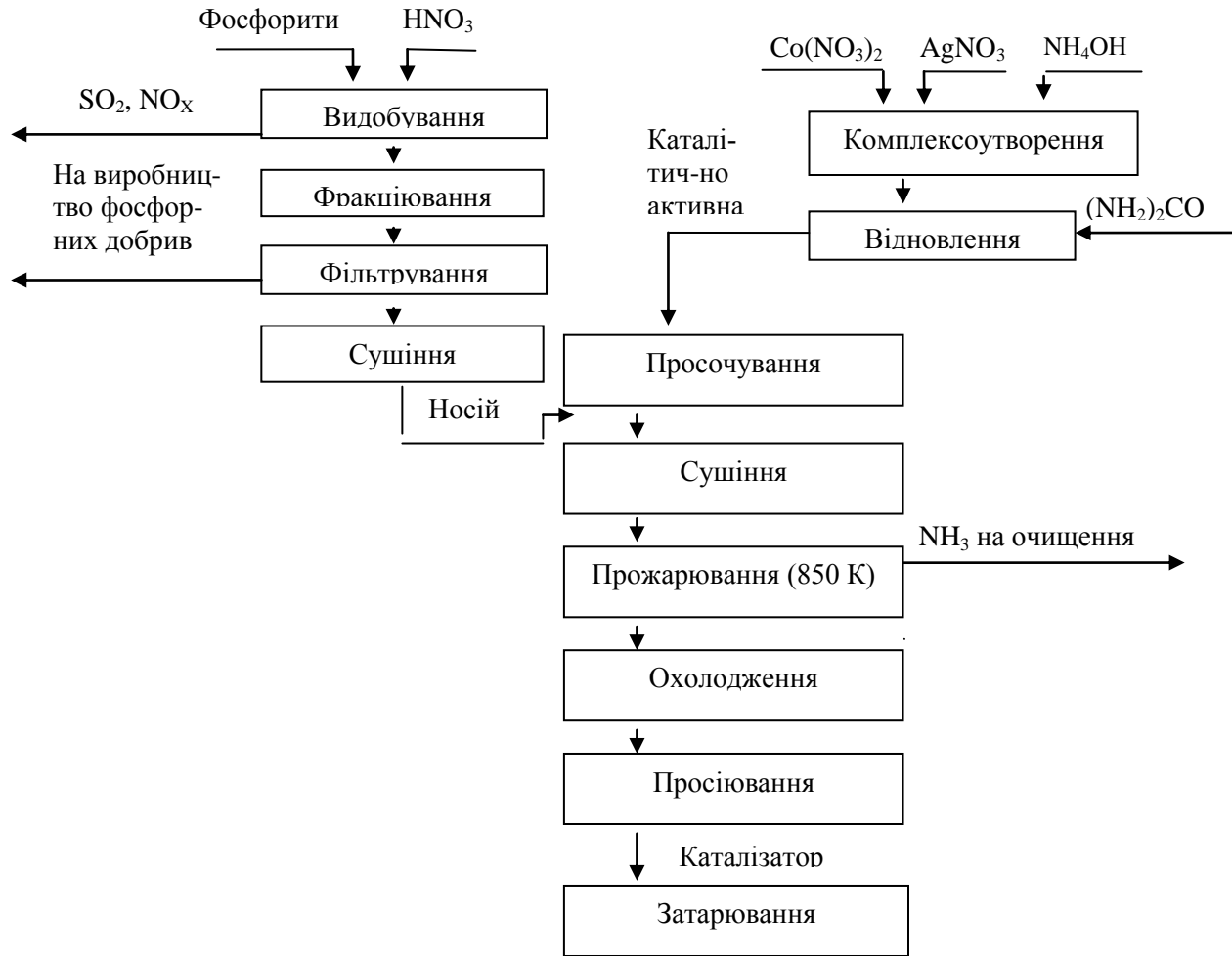


Рис. 4. Схема приготування промислової партії каталізатора Ag–Co/АСН

Розрахований річний економічний ефект становить 0,3 млн грн на один агрегат. Основні витрати, що були враховані при визначенні економічного ефекту наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Початкові та розрахункові дані економічного ефекту (за цінами 2002 року)

Показники	Значення показника	
	СНП	Ag–Co/АСН
Маса носія, кг	36	50,4
Маса срібла, кг	24	9,58
Маса кобальту, кг	–	0,02
Ціна срібла, грн/кг	500	
Собівартість приготування свіжого носія, грн/кг	95,03	12,0
Собівартість приготування свіжого каталізатора, грн/кг	257	88
Маса одержаного формаліну, т/рік	18000	18306
Вартість формаліну, грн/т	951,6	
Економічний ефект від упровадження, грн/рік	291189,6	

У додатках подано: принцип роботи ЕМАЛ-2; мікрофотографії поверхонь та рентгенограми щойно виготовлених та відпрацьованих каталізаторів типу Ag–Co/АСН і СНП; дериватограми процесу відновлення катіонів металів та їх сумішей з Аргентумом з амінокомплексів карбамідом при приготуванні зразків модифікованих каталізаторів; термодинамічні розрахунки процесів стабілізації окисненого стану Аргентуму поверхневими і звичайними оксидами *s*-, *p*-, *d*- і *f*-елементів; розрахунки економічного ефекту, та акт промислових випробувань каталізатора Ag–Co/АСН.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота вирішає науково-практичну задачу з розробки модифікованого срібного каталізатора виробництва формальдегіду шляхом зміни складу каталітично активної речовини та в заміні носія для неї.

1. Встановлено взаємозв'язок між каталітичною активністю та природою модифікуючої домішки – елементів ІВ і VІІВ груп періодичної системи. Модифікуюча дія в процесі тривалої експлуатації каталізатора була зумовлена: високим значенням модуля пружності домішки; неможливістю створення з Ag твердих розчинів, які спричинюють значне викривлення кристалічної ґратки у бік її стиснення, а відповідно – зменшення розчинності O₂ в Ag; властивістю поглинати й одночасно практично не активувати водень в умовах процесу. Таким умовам найбільшою мірою відповідає додавання до срібла Со.

2. Визначено таку концентрацію модифікатора, а саме: 0,18÷0,22 від маси Ag, яка дозволяє підвищити тривалість експлуатації каталізатора в 1,6 разу за рахунок уповільнення швидкості спікання срібла.

3. Розроблено послідовність технологічних рішень отримання алюмосилікатного носія (АСН) з продуктів переробки збіднених фосфоритів України з використанням азотнокислотного розкладення та визначено параметри цього процесу.

4. З'ясовано, що збільшення силікатного модуля АСН зумовлює зростання на його поверхні концентрації сильних та середньої сили кислотних центрів і відповідне пригнічення перебігу гомогенних стадій розкладання СН₂O.

5. Запропоновано технологічну схему отримання модифікованого срібного каталізатора на носії АСН, за якою виготовлено дослідну партію каталізатора Ag–Co/АСН масою 60 кг, проведено промислові випробування, що підтвердили результати лабораторних та дослідно-промислових випробувань (підвищення мольного виходу СН₂O на 1,7 % за весь час експлуатації).

6. Отримано техніко-економічні показники процесу здобування СН₂O, які відповідають стандарту підприємства ЗАО “Северодонецьке об'єднання Азот” та дозволяють одержати економічний ефект у розмірі 300 тис грн/рік на один агрегат.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Савенков А. С. Исследование кинетических закономерностей работы серебряникелевых контактов производства формальдегида // Вісник

Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2003. – № 13. – С. 98–102.

Здобувачем знайдено основні кінетичні параметри процесів дезактивації Ag–Ni/пемза-контактів у реакції синтезу формальдегіду.

2. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Рыщенко Т. Д., Кряжева М. В. Свойства серебряноникелевых катализаторов СНП // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2003. – № 4. – С. 69–74.

Здобувачем за допомогою фізико-хімічних методів аналізу встановлено, що додавання Ni за рахунок поглинання та активування ним H_2 , а також механічного блокування активних центрів Ag знижує вихід CH_2O на контактах Ag–Ni/пемза порівняно з катализатором СНП.

3. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Савенков. А. С. Исследование влияния меди на свойства катализаторов СНП // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – № 1. – С. 23–26.

Здобувачем на підставі рентгенографічних та кінетичних досліджень встановлено, що присутність Cu у Ag дещо сповільнює його необоротну дезактивацію.

4. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Савенков А. С. Кинетические исследования процесса получения метаноля на катализаторах СНП, модифицированных медью // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – № 1. – С. 68–71.

Здобувачем з використанням моделі “роздільної кінетики” знайдено кінетичні закономірності роботи зразків катализаторів Ag–Cu/пемза.

5. Отводенко С. Э., Бутенко А. Н., Русинов А. И. Кинетические исследования серебрянопалладиевых катализаторов получения формальдегида // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – № 4. – С. 65–69.

Здобувачем за допомогою кінетичних досліджень зроблено висновок про уповільнення швидкості оборотної дезактивації срібних катализаторів у присутності Pd.

6. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Роменский А. В. Исследование серебрянопалладиевых катализаторов окислительного дегидрирования метанола // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – № 13. – С. 41–46.

Здобувачем за допомогою рентгенографічного та хроматографічного аналізу зроблено висновок про те, що активна адсорбція Pd водню знижує показники процесу одержання формальдегіду, бо супроводжується зменшенням концентрації H_2 у відхідних газах та збільшенням вмісту метанолу в формаліні.

7. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Савенков А. С. Кинетика окислительного дегидрирования метанола в формальдегид на серебрянокобальтовых катализаторах // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – № 29. – С. 162–166.

Здобувачем визначено кінетичні закономірності процесів спікання та завуглецювання срібних катализаторів технології формальдегіду у присутності Co.

8. Савенков А. С., Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И. Исследования процесса дезактивации модифицированных катализаторов СНП получения формальдегида // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2004. – № 6. – С. 61–65.

Здобувачем проведено дослідження модифікованих трегерних срібних катализаторів, які містять Ni, Co, Cu, Pd, та виявлено вплив модуля пружності кожної модифікуючої домішки на процес уповільнення необоротної дезактивації Ag.

9. Савенков А. С., Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И. Исследования серебряных катализаторов получения формальдегида, нанесенных на алюмосиликатный носитель // Интегрированные технологии та енергозбереження. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2004. – № 4. – С. 71–75.

Здобувачем визначено основні технологічні показники процесу синтезу CH_2O на Ag, нанесеному на алюмосилікатний трегер.

10. Бутенко А. Н., Кряжева М. В., Отводенко С. Э., Савенков А. С. Исследование кинетики выщелачивания $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из обедненных фосфоритов при приготовлении алюмосиликатного носителя // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2004. – № 41. – С. 95–100.

Здобувачем методами фізико-хімічних досліджень обчислено основні кінетичні параметри процесу видобуття фосфорвмісних компонентів зі збіднених фосфоритів при приготуванні АСН.

11. Кряжева М. В., Отводенко С. Э., Бутенко А. Н., Роменский А. В. Влияние способа нанесения серебра на свойства катализаторов типа Ag/керамика, используемых для получения формальдегида // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2004. – № 47. – С. 4–8.

Здобувачем на основі фізико-хімічних досліджень знайдено, що для ефективної роботи Ag/трегер-контактів виробництва CH_2O більш ефективним є не термічне, а хімічне відновлення сполук Ag.

12. Бутенко А. Н., Андреев Г. К., Отводенко С. Э., Жмуркова И. В. Теоретические предпосылки механизма окислительной конверсии метанола в формальдегид // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005. – № 52. – С. 45–51.

Здобувачем запропоновано концепцію, яка з теоретичної точки зору пояснює можливі механізми простого та окиснювального дегідрування в процесі синтезу CH_2O за участю поверхневих окиснених станів Ag.

13. Отводенко С. Э., Бутенко А. Н., Кряжева М. В., Русинов А. И. Дериватографический метод исследования процесса получения серебряного катализатора технологии формальдегида, модифицированного кобальтом // Вестник науки и техники. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005. – № 1 (20). – С. 64–70.

Здобувачем з використанням термографічного та кінетичного методів досліджень процесу відновлення амінокомплексів Аргентуму та Кобальту (II) із їх сполук встановлено практичну відсутність промотуючої дії останнього на Ag.

14. Отводенко С. Э., Бутенко А. Н., Савенков А. С., Дмитриев Н. М., Рыщенко И. М. Математическая модель модифицирования серебряных катализаторов технологии формальдегида // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2005. – № 6/12. – С. 196–198.

Здобувачем завдяки встановленому взаємозв'язку між значенням модуля пружності металу-модифікатора і відносною зміною розмірів зерен Ag розроблено математичну модель, яка дозволяє прогнозувати дезактивацію каталізаторів типу Ag–Me/пемза за певний період експлуатації.

15. Отводенко С. Э., Бутенко А. Н., Лобойко А. Я., Кряжева М. В. Термография и кинетика химического восстановления каталитических элементов в процессе приготовления промотированных медью катализаторов СНП // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – № 43. – С. 4–9. Здобувачем за даними дериватографічного аналізу та лабораторних випробувань каталізаторів Ag–Cu/пемза зроблено висновок про відсутність промотуючої дії Cu на Ag.

16. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Савенков А. С. Сравнительные термографические и кинетические исследования процесса восстановления каталитических элементов из их соединений в процессе приготовления модифицированных серебряных катализаторов // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – № 25. – С. 59–68.

Здобувачем визначено, що позірна енергія активації відновлення амінокомплексу Ag у присутності відповідної сполуки Co (II) є найменшою порівняно з подібною дією сполук Cu, Ni та Pd.

17. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Кряжева М. В. Исследование образцов серебряных катализаторов, модифицированных никелем, с использованием дериватографа и кинетических моделей // Вестник науки и техники. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005. – Вып. 2–3 (21–22). – С. 61–66.

Здобувачем за результатами термографічних, кінетичних та рефрактоденсиметричних досліджень встановлено, що позірна енергія активації відновлення амінокомплексу Ag у присутності відповідної сполуки Ni (II) зростає при одночасному збільшенні концентрації метанолу у формаліні.

18. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Роменский А. В. Промышленные испытания сереброкобальтовых катализаторов технологии формальдегида // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – № 3. – С. 83–88.

Здобувачем наведено технологію срібнокобальтових каталізаторів на алюмосилікатному носії, отриманому зі збіднених фосфоритів Новоамвросієвського родовища; описано результати їх лабораторних та промислових випробувань. Доведено доцільність упровадження в агрегатах формалінових ліній каталізатора Ag–Co/АСН.

19. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Савенков А. С. Исследование кинетики выщелачивания CaCO_3 из обедненного фосфорита при приготовлении носителя для серебряного катализатора технологии формальдегида // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2005. – № 3/1 (15). – С. 38–40.

Здобувачем обчислено кінетичні параметри процесу видобування CaCO_3 зі збідненого фосфориту при приготуванні АСН. Встановлено, що він проходить, головним чином, у дифузійній області.

20. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Савенков А. С., Роменский А. В. Исследование процесса выщелачивания FeS_2 из обедненного фосфорита при приготовлении носителя для Ag-катализатора промышленного синтеза метанола // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – № 57. – С. 72–77.

Здобувачем за допомогою фізико-хімічних і кінетичних досліджень визначено кінетику видобування піриту при приготуванні АСН. Зроблено висновок про перебіг процесу виключно в дифузійній області.

21. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Савенков А. С. Исследование каталитических свойств модифицированных кобальтом серебряных катализаторов в процессе окисления метанола в формальдегид // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – №1. – С. 89–93

Здобувачем на підставі досліджень методами рентгеноструктурного, мас-спектрометричного та хроматографічного аналізу встановлено, що введення Со до катализатора СНП практично не впливає на зниження концентрації H_2 у відхідних газах та підвищення концентрації метанолу в розчині формаліну.

22. Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Русинов А. И., Савенков А. С. Исследования процесса зауглероживания модифицированных катализаторов СНП // Доповіді міжнар. наук.-практ. конф. (анотації) “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я”. – Харків, 2004. – С.444.

Здобувачем наведено порівняльні дані щодо процесів завуглецювання трегерних срібних катализаторів, модифікованих металами ІВ і VІІВ -груп періодичної системи елементів.

23. Савенков А. С., Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Роменский В. А. Влияние величины модуля упругости модифицирующей добавки на процесс необратимой дезактивации катализаторов СНП // Доклады IV рос. конф. (аннотации) “Проблемы дезактивации катализаторов”. – Новосибирск, 2004. – С. 116–117.

Здобувачем з використанням методів рентгеноструктурного аналізу встановлено вплив значень модуля пружності Ag, Cu, Pd, Ni, Со на параметри роботи срібних катализаторів технології формальдегіду, модифікованих зазначеними металами.

24. Роменский А. В., Бутенко А. Н., Отводенко С. Э., Савенков А. С. Опытные-промышленные испытания модифицированного катализатора, нанесенного на трегер – продукт переработки обедненных фосфоритов // Доповіді XIII міжнар. наук.-практ. конф. (анотації) “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я”. – Харків, 2005. – С. 44.

Здобувачем наведено дані дослідно-промислових випробувань катализатора Ag–Со/АСН порівняно з результатами їх лабораторних досліджень.

АНОТАЦІЇ

Отводенко С.Е. Модифіковані срібні трегерні катализатори технології формальдегіду. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”. – Харків, 2006.

Дисертація присвячена розробці складу і технології отримання каталізаторів, а також визначенню теоретичних передумов підбору металів-модифікаторів до Ag, нанесеного на алюмосилікатний носій (АСН), який було одержано з продуктів переробки збіднених фосфоритів України і який мав високе значення силікатного модуля. На основі фізико-хімічних досліджень доведено, що Со завдяки підвищеному значенню модуля пружності (на відміну від Cu та Pd), властивості поглинати H_2 (на відміну від Cu), але практично не активувати його при температурі конверсії (на відміну від Pd та Ni), а також завдяки властивості не утворювати із Ag тверді розчини (на відміну від Cu та Pd) та практичній інертності щодо процесу окиснювальної конверсії метанолу в формальдегід є найбільш ефективним модифікатором Ag (на відміну від Cu, Pd та Ni). Сутність розробленої технології полягає в нанесенні на поверхню АСН каталітичного компонента, який містить у своєму складі Ag з домішкою Со, та спільному відновленні металів з амінокомплексів розплавом карбаміду.

Промислові випробування каталізатора Ag–Со/АСН на ЗАТ “Сєверодонецьке об’єднання Азот” за розробленою технологією підтвердили, що якість виробленого формальдегіду за весь час роботи відповідала вимогам чинних стандартів підприємства.

Ключові слова: технологія одержання каталізаторів, формальдегід, носій каталізатора, каталітична активність срібла.

Отводенко С.Э. Модифицированные серебряные трегерные катализаторы технологии формальдегида. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”. – Харьков, 2006.

Диссертация посвящена разработке состава и технологии модифицированного серебряного катализатора, нанесенного на алюмосиликатный носитель (АСН), который имеет высокий силикатный модуль и получен из продуктов переработки обедненных фосфоритов Украины. Сущность предложенных технологических решений состоит в нанесении на поверхность АСН Ag, содержащего Со, путем совместного восстановления их ионов карбамидом.

На примере окисленных состояний *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов показано, что только та добавка, которая способствует переходу серебра в окисленное состояние, может повысить мольный выход CH_2O на серебре. В соответствии с проведенными термодинамическими расчетами ни один из элементов, кроме Au, находясь в виде поверхностного или обычного оксидов, не способен перевести в такое же состояние серебро, а значит, не может выполнять функции промотора. Обнаружено, что с увеличением модуля упругости металла-модификатора скорость дезактивации катализатора за счет спекания снижается. Чем выше способность модификатора поглощать водород, тем меньше зауглероживаемость серебряных катализаторов. Подтверждено, что образование твердых растворов модификатора с серебром приводит к снижению растворимости в нем кислорода, изме-

нению параметра кристаллической решетки и уменьшению числа активных центров. Предложена математическая модель, позволяющая на основании значений модуля упругости серебра и металла-модификатора рассчитать эксплуатационный ресурс катализатора. Наибольшее модифицирующее влияние на серебро среди исследуемых добавок оказывает кобальт. В качестве носителя использовали продукт выщелачивания обедненных фосфоритов, представляющий собой алюмосиликат (АСН) с $M = \text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 8,4$.

Найдено, что $W(\text{HNO}_3)$, применяемой для получения АСН из фосфоритов, не должна превышать 60 % при 363 К. В этом случае не наблюдается образования H_2SO_4 , вызывающей загрязнение АСН гипсом. Концентрация сильных кислотных центров на поверхности АСН выше, чем на пемзе, что предотвращает протекание гомогенных стадий разложения CH_2O . Это дает возможность получить более высокие показатели работы катализаторов при меньшей массовой доле содержания в них серебра. Промышленные испытания катализатора Ag-Co/АСН на ЗАО “Северодонецкое объединение Азот” подтвердили, что качество произведенного формальдегида за все время его работы соответствовало действующему на предприятии стандарту.

Ключевые слова: технология получения катализаторов, формальдегид, носитель катализатора, каталитическая активность серебра.

Otvodenko S.E. The Modified Applied Silver Catalysts of Formaldehyde Technology. – Manuscript.

The dissertation on awarding a scientific degree of the candidate of engineering sciences in speciality 05.17.01 – Non-organic Substances Technology. – National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”. – Kharkiv, 2006.

The dissertation is devoted to research in technology and theoretical basis of the selection of metal-modifiers for silver, which apply on aluminosilicate treger of raw material of the Ukraine with high silicate module. On foundation of physical-chemical investigations proved that cobalt thanks to high of importance of the elasticity (in difference by Cu and Pd) of the ability to absorb the hydrogen (in difference by Cu), but not activated his in temperature of conversion (in difference by Pd and Ni) and as thanks to possibility to make with silver of the hard openings in difference by the conversion of methanol's in formaldehyde which promoted most effective to carry out the role of modification in treatment of silver (in difference by Cu, Pd and Ni). The essence elaborating technology has been concluded in putting on surface suggestion (instead of pемse) trigger's ASN of catalytic components which has silver with additions of cobalt on way of joint restoration of these metals from their ammonia complexes from carbamide. The industrial testings of catalysts Ag-Co/ASN on Close Joint Stock Company “Severodonetsk Azot Association” (Severodonetsk) researching of technology evidenced that quality formalin, manufactured by applying modified catalysts, corresponded to production requirements through all time of its application.

Key words: technology of catalysts, formaldehyde, treger of silver, catalytic activation of silver.

Відповідальний за випуск канд. хім. наук, завідувач кафедри
загальної та неорганічної хімії НТУ “ХПІ” Булавін В. І.

Підписано до друку 4.12.06 р. Формат видання 60×90/16.
Папір офсетний. Друк – ризографічний. Обсяг 0,9 авт. арк.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 695304

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.3.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10.