

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

Роменський Олександр Володимирович

УДК 541.17 : 541.128

543.8 : 547.314 : 66.084

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ
СИНТЕЗУ І ВІДНОВЛЕННЯ АКТИВНОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ
ПІД ВПЛИВОМ АКУСТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в закритому акціонерному товаристві "Сєвєродонецьке об'єднання Азот"
м. Сєвєродонецьк

Науковий консультант доктор технічних наук, професор
Гринь Григорій Іванович,
Національний технічний університет,
"Харківський політехнічний інститут"
проректор із науково-педагогічної роботи

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шапка Олексій Васильович,
Українська державна академія
залізничного транспорту, м. Харків,
професор кафедри охорони праці та
навколишнього середовища

доктор технічних наук, професор
Ерайзер Леонід Миколайович,
Одеський національний політехнічний
університет, м. Одеса,
професор кафедри технології
неорганічних речовин і екології

доктор технічних наук, професор
Сорока Петро Гнатович,
Державний вищий навчальний заклад
"Український державний хіміко-технологічний
університет", м. Дніпропетровськ,
завідувач кафедри процесів і апаратів
хімічної технології

Захист відбудеться " 26 " листопада 2009 р. о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.050.03 Національного технічного університету "Харківський політехнічний
інститут" за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного технічного
університету "Харківський політехнічний інститут".

Автореферат розісланий " ____ " _____ 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Каталізатори є досить розповсюдженим об'єктом хімічних технологій. Здатність деяких елементів та їхніх сполук прискорювати в сотні разів хімічні та масообмінні процеси є сьогодні основою усіх хімічних і нафтохімічних виробництв.

Розвиток хімічної промисловості України тісно пов'язаний з проблемою удосконалювання і створення гетерогенних каталізаторів нового покоління, оскільки більш як 80 % технологічних процесів у хімічній галузі відбуваються з застосуванням каталітичних контактів. Виробництво нових каталітичних систем можливо тільки шляхом створення теоретичних основ удосконалених технологій, розробки фізико-хімічних процесів синтезу каталізаторів, впровадженням у промислове виробництво нових технологій. Економічно обґрунтованим і новим науковим напрямком у гетерогенному каталізі є використання акустичного випромінювання в процесах формування активних каталітичних сполук.

Дослідження механізму і кінетики синтезу каталізаторів, які одержують методом акустичної обробки, є сьогодні важливою і актуальною проблемою при створенні адсорбційних каталізаторів для різноманітних хімічних процесів.

При розробці нових технологічних процесів з використанням акустичного випромінювання необхідне проведення широких досліджень у галузі проектування та створення дослідних і промислових акустичних агрегатів для формування каталізаторів нового покоління.

Виконані в роботі наукові дослідження та узагальнені техніко-економічні розрахунки переконливо вказують на технологічну ефективність і економічну доцільність акустичної технології.

Таким чином, створення теоретичних основ і наукових обґрунтувань з розробки відсутніх в Україні й у світі технологічних процесів синтезу гетерогенних каталізаторів в акустичному полі є актуальною і важливою проблемою, рішення якої присвячена дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно Постановам КМ України, програм Міністерства промислової політики України та Міністерства науки й освіти України: "Використання відходів виробництва і споживання на період до 2005 року" (Постанова КМ України від 15.06.1999 р. № 1033), Комплексна програма з підвищення ефективності виробництв ЗАТ "Сєвєродонецьке об'єднання Азот" (Наказ Мінпромполітики України від 09.06.2004 р. № 274), "Розробка теоретичних основ і видача рекомендацій зі створення нових екологічно чистих енерго- і ресурсосберегаючих технологій, каталізаторів і масообмінних елементів" (Наказ Міністерства науки й освіти України від 21.03.91 р. № 78), "Окиснювально-відновлювальні процеси на оксидних системах у високотемпературному каталізі" (Д Р № 010011001697) та тематичних планів науково-дослідних робіт наукового цент-

ру ЗАТ "Сєвєродонецьке об'єднання Азот" протягом 1986-2008 рр., у виконанні яких здобувач був науковим керівником.

Мета й завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка фізико-хімічних основ та технологій синтезу і відновлення активності гетерогенних каталізаторів з використанням акустичного випромінювання.

Для вирішення цієї проблеми, обґрунтування її теоретичних положень, технологічних та технічних рішень, необхідно було вирішити наступні завдання:

- обґрунтувати теоретичні положення щодо механізму та кінетики отримання адсорбційних каталізаторів під впливом акустичного випромінювання;
- дослідити механізм та кінетику процесу відновлення активності гетерогенних каталізаторів в акустичному полі;
- визначити фізико-хімічні закономірності синтезу каталізаторів під впливом акустичного випромінювання;
- обґрунтувати та запропонувати технологію синтезу каталізатора виробництва вінілацетату, технологію акустичного відновлення активності каталізатора синтезу формальдегіду та каталізатора виробництва карбаміду;
- обґрунтувати та спроектувати акустичні установки синтезу гетерогенних каталізаторів;
- розробити техніко-економічне обґрунтування технологій виробництва каталізаторів синтезу вінілацетату, синтезу формальдегіду, виробництва карбаміду.

Об'єкт дослідження - технології синтезу і відновлення активності гетерогенних каталізаторів з використанням акустичного випромінювання.

Предмет дослідження - закономірності процесів синтезу адсорбційних каталізаторів та відновлення активності гетерогенних каталізаторів в акустичному полі.

Методи дослідження. Систематизація фізико-хімічних властивостей, кінетики, технологічних і акустичних параметрів процесів базується на фундаментальних теоретичних основах технології неорганічних речовин. Для фізико-хімічних вимірів у виробництві гетерогенних каталізаторів використовувалися методи: атомно-абсорбційної спектрофотометрії (масова частка компонентів); полум'яна фотометрія; спектрографія; дериватографія; порометрія; пікнометрія; теплова десорбція; рентгенометрія.

Дослідження активності та селективності і часу пробігу отриманих за новою технологією гетерогенних каталізаторів досліджувались на створених лабораторних технологічних схемах з використанням хроматографічних методів аналізу кінцевих і проміжних сполук реакції.

Вивчення гідродинамічних і технологічних параметрів процесів приготування і відновлення активності каталізаторів в акустичному полі здійснювались на дослідно-промислових

технологічних схемах. Акустичні реактори розраховувались і виготовлялись на основі експериментальних досліджень, отриманих на стендових акустичних схемах.

Наукова новизна одержаних результатів. Робота є комплексним дослідженням теоретичних основ процесів синтезу і відновлення активності каталізаторів в акустичному полі. На базі виявлених нових закономірностей отримані наступні наукові результати:

- вперше теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено механізм акустичного приготування гетерогенних каталізаторів адсорбційного типу, який базується на теорії сонарів;
- встановлено, що модель механізму акустичної дії описується рівнянням дифузійної кінетики одиниці об'єму розчину;
- вперше запропонована модель утворення активного каталітичного комплексу в акустичному полі в процесі синтезу адсорбційних каталізаторів;
- встановлено, що кінетика зміни концентрацій продуктів акустичних реакцій описується диференціальними рівняннями другого порядку. Показано, що під впливом акустичних хвиль утворюється сукупність сонарів, яка впливає на поверхню носія каталізатора;
- вперше теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено механізм впливу акустичного випромінювання на плівки отруєних відпрацьованих гетерогенних каталізаторів;
- встановлено, що механізм відновлення активності каталізаторів описується рішенням аналітичної задачі, де враховується рівняння для рідини і рівняння теплопровідності відпрацьованого каталізатора;
- розроблена математична модель акустичного відновлення активності каталізаторів, встановлено, що мікропотоки, які створюються динамічною сукупністю сонарів, підводять початкову рідину до поверхні відпрацьованого каталізатора і розчиняють плівку отруту на поверхні;
- експериментально встановлено, що ефективність акустичного відновлення каталізаторів визначається сполуками активності сонара ($R_{\max}$, $R_{\min}$, $T_{\text{анігіляції}}$);
- вперше з урахуванням фундаментальних законів термодинаміки і кінетики розроблено теоретичні основи і запропоновано технології акустичного відновлення активності для гетерогенних каталізаторів.

Практичне значення одержаних результатів. Результати теоретичних і експериментальних досліджень, виконаних в дисертаційній роботі, дозволили розробити і запропонувати перспективні технології в області гетерогенного каталізу, які не мають аналогів у світовій практиці: гранульованого каталізатора синтезу вінілацетату, отриманого методом акустичного просочення; відновлення в акустичному полі каталізатора очищення CO_2 (РПК-1) у виробництві карбаміду; акустичного відновлення каталізатора КСП у виробництві формальдегіду.

Впроваджено в промисловість нові технології, які дозволили одержати гетерогенні каталізатори, що раніше були відсутні в Україні і світі. Отримані результати відкривають новий науковий напрямок у гетерогенному каталізі, що дозволяє ефективно вирішувати важливі задачі в хімічній промисловості України.

Теоретичні й технологічні положення, які одержані у процесі виконання дисертаційної роботи, були використані під час написання монографії "Ультразвук у гетерогенному каталізі".

На базі наукового центру ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" спроектовані, побудовані і впроваджені дослідно-промислові технологічні схеми синтезу гетерогенних каталізаторів в акустичному полі. Напрацьовані дослідні партії каталізаторів за новою технологією у кількості 200 т, які успішно пройшли випробування на діючих виробництвах карбаміду, вінілацетату і формаліну ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". Економічна ефективність нових технологій підтверджена актами промислових іспитів.

На підставі проведених досліджень і дослідно-промислових випробувань гетерогенних каталізаторів синтезу вінілацетату і формальдегіду, створених в акустичному полі, на виробництві "Оргсинтез" ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" створено каталізаторний цех потужністю 84 т/рік гранульованого каталізатора синтезу вінілацетату і каталізатора КСП синтезу формальдегіду потужністю 1200 кг/рік.

На базі дослідно-промислового цеху наукового центру ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" синтезована промислова партія каталізатора РПК-1 у кількості 10т для виробництва карбаміду, яка впроваджена на виробництві мінеральних добрив.

Загальний фактичний економічний ефект від впровадження розроблених нових технологій синтезу гетерогенних каталізаторів в акустичному полі складає більше 10 млн. грн.

Новизна розробок підтверджена 1 авторським свідоцтвом і 9 патентами України.

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах досліджень. Здобувачем теоретично обґрунтована, обрана і запропонована технологія акустичного виготовлення і відновлення гетерогенних каталізаторів синтезу вінілацетату, синтезу формальдегіду й очищення CO_2 у виробництві карбаміду; проведені теоретичні й експериментальні дослідження механізму і кінетики виговлення адсорбційних каталізаторів в акустичному полі; процесів відновлення активності відпрацьованих каталізаторів під впливом акустичного випромінювання; виведені кінетичні рівняння і математична модель процесів утворення й аннігіляції сонарів, під впливом яких відбувається синтез ефективних каталітичних контактів для досліджених хімічних процесів; знайдені технологічні рішення при конструюванні акустичних схем; підготовлені і видані техніко-економічні обґрунтування для процесів синтезу гетерогенних каталізаторів в акустичному полі; здобувач провів акустичні і технологічні розрахунки, запропонував прин-

ципові технологічні схеми і взяв участь у дослідно-промислових і промислових випробуваннях синтезованих за новою технологією каталізаторів. Одноосібно сформулював всі наукові положення й висновки дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати дисертаційної роботи доповідались й обговорювались на: I Українській науково-технічній конференції з каталізу (м. Сєверодонецьк, 1997 р.); II Українській науково-технічній конференції "Укркаталіз - II" (м. Сєверодонецьк, 2000 р.); III Українській науково-технічній конференції з каталізу (м. Слов'яногорськ, 2002 р.); IV Українській науково-технічній конференції "Укркаталіз - IV" (м. Яремча, 2004 р.); VII науково-практичній конференції "Технологія-2004" (м. Сєверодонецьк, 2004 р.); I науково-технічній конференції "Проблеми хімотології" (м. Київ, 2006 р.); V Міжнародній науково-технічній конференції "Укркаталіз - V" (м. Київ, 2006 р.); III Міжнародній конференції "Каталіз: теорія і практика" (м. Новосибірськ, 2007 р.); Всеросійській конференції з міжнародною участю "Каталітичні технології захисту навколишнього середовища для промисловості і транспорту" (м. Санкт-Петербург, 2007 р.); X науково-практичній конференції "Технологія-2007" (м. Сєверодонецьк, 2007 р.); VI Російській конференції за участю країн СНД "Наукові основи приготування і технології каталізаторів" (сел. Новомихайлівка, Краснодарський край, 2008 р.); V Російській конференції за участю країн СНД "Проблеми дезактивації каталізаторів" (м. Туапсе, Краснодарський край, 2008 р.); IV Українська науково-технічна конференція з технології неорганічних речовин "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин" з міжнародною участю (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.).

Публікації. Основні положення дисертації висвітлені у 63 наукових публікаціях, серед них: монографія, 23 статті у фахових виданнях ВАК України, 1 авторському свідоцтві, 9 патентах України.

Структура й обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, 15 додатків та списку використаних літературних джерел (267 найменувань). Загальний обсяг дисертації складає 381 сторінки друкованого тексту, основного тексту 302 сторінки: містить 37 рисунків і 40 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи і її зв'язок із науковими програмами і планами, сформульовані мета і завдання дослідження, наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача і апробація результатів роботи.

У першому розділі наведено аналіз науково-технічної інформації за темою дисертації, приведено критичний аналіз сучасного стану проблеми використання акустичного випромінювання в гетерогенному каталізі, з'ясовано світові тенденції вирішення приведених у роботі за-

дач. Аналіз літературних джерел вказує, що у світовій практиці застосування акустичного випромінювання в каталізі не виходило за межі лабораторних досліджень, а запропоновані технології синтезу гетерогенних каталізаторів в акустичному полі, що розробляються, не достатньою мірою задовольняють сучасним технологічним і економічним вимогам, малоефективні і енергозбиткові.

Проведений аналіз вказує, що під впливом акустичного поля в системі рідина – носій, рідина – каталізатор відбуваються різноманітні хімічні реакції, і в першу чергу – акустична ерозія твердого тіла. Дослідження в цьому напрямку є однією з головних завдань роботи, тому що дані із відновлення активності відпрацьованих каталізаторів у літературі недостатні і вони суперечливі.

Аналіз літературних джерел вказує, що в теперешній час відсутні результати з адсорбційних, масообмінних, кристалізаційних процесів, що відбуваються при акустичному приготуванні гетерогенних каталізаторів, оскільки складність виявлення механізму акустичного приготування стосовно до каталітичних систем пов'язана в першу чергу з механізмом гетерогенного каталізу. У зв'язку з цим виявлення механізму приготування каталізаторів в акустичному полі необхідно досліджувати паралельно з усіма етапами каталітичної реакції.

Проведені літературні дослідження вказують, що в теперешній час не існує теоретичних і технологічних рішень в колі синтезу адсорбційних каталізаторів під впливом акустичного випромінювання, а також ефективних технологій відновлення активності відпрацьованих каталізаторів в акустичному полі, що також є предметом досліджень даної роботи.

На підставі огляду науково-технічної літератури зроблені висновки про актуальність роботи і визначені напрямки наукових досліджень.

У другому розділі викладено теоретичні результати комплексних досліджень синтезу гетерогенних каталізаторів в акустичному полі. Теоретично обґрунтована і підтверджена розрахунками можливість приготування ефективних адсорбційних каталізаторів акустичним методом, знайдено, що математична модель акустичного приготування каталізаторів ґрунтується на розв'язанні рівняння дифузійної кінетики в одиниці об'єму розчину.

Встановлено, що після аннігіляції сонару, він виникає на тому ж місці, і час перебування сонарів у розчині, є тривалим. Таким чином, за час свого існування сонари встигають взаємодіяти з поверхнею рідини і носієм каталізатора. При цьому сукупність сонарів до поверхні носія каталізатора носить односпрямований характер. Потужність джерела сонарів запропоновано описувати співвідношенням:

$$W_{\phi} = \gamma \frac{E_d}{W_c \cdot t_c \cdot f}, \quad (1)$$

де γ – коефіцієнт переходу акустичної енергії в енергію сонару; E_d – енергія акустичного

випромінювання; W_c – енергія утворення сонару; f – частота акустичного поля; t_c – час існування сонару.

Під впливом утвореній в акустичному полі сукупності сонарів, здійснюється дегазація носія каталізатора, відновлення пор підкладки за рахунок ерозійного ефекту, аномально глибоке проникнення розчину в транспортні пори і внутрішню поверхню носія за рахунок акустичних ефектів. Внаслідок цього швидкість приготування каталізаторів зростає в десятки разів, що обумовлює надалі зменшення часу процесу, без погіршення якості синтезованого каталізатора.

Ефективний коефіцієнт дифузії при акустичному приготуванні, запропоновано знаходити з рівняння:

$$D_{AK} = \alpha D_e, \quad (2)$$

де $\alpha = \frac{\varphi\Phi}{R}$; D_e – ефективний коефіцієнт молекулярної дифузії компонента в розчині;

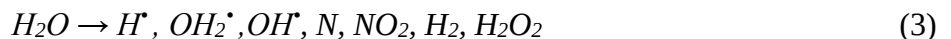
φ – пористість; Φ – фактор форми; R – середній радіус пор.

Теоретичними дослідженнями встановлено, що механізм утворення активного каталітичного комплексу в акустичному полі при синтезі адсорбційних каталізаторів здійснюється чотирма стадіями:

- активація сонарами компонентів розчину;
- формування нової пористої структури носія в акустичному полі;
- адсорбційна взаємодія активованих в акустичному полі компонентів з поверхнею носія;
- утворення акустичних комплексів каталізу.

Кінетичними дослідженнями знайдено, що у водних розчинах солей металів, під впливом акустичного випромінювання утворюються практично всі можливі стабільні, нестабільні і резонансні хімічні радикали, йдуть десятки хімічних реакцій, селективність яких регулюється введенням газів в оброблюваний розчин.

При сонолізі в присутності повітря, компонентами розщеплення H_2O , є:



Компоненти реакцій оцтової кислоти, ацетату Zn, в акустичному полі, утворюють атоми Zn, що беруть участь у термодифузії й осаджуються у порах каталізатора.

Показано, що вихід радикалів $HO_2^\bullet$, $OH^\bullet$ и H_2O_2 у реакції соноліза води максимальний.

Радикали, що утворюються при акустичному впливі $OH^\bullet$ взаємодіють з іонами Zn.

Кінетику зміни концентрацій основних продуктів реакцій запропоновано описувати диференційними рівняннями:

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 C_H}{\partial r^2} + \frac{2\alpha}{r} \cdot \frac{\partial C_H}{\partial r} - k_1 \cdot C_H \cdot C_{OH} - k_2 \cdot C_H \cdot C_{H_2O_2}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{OH}}{\partial t} = \beta \frac{\partial^2 C_{OH}}{\partial r^2} + \frac{2\beta}{r} \cdot \frac{\partial C_{OH}}{\partial r} - k_1 \cdot C_H \cdot C_{OH} - k_2 \cdot C_H \cdot C_{H_2O_2} - 2k_3 \cdot C_{OH}^2, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_{Zn}}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 C_{Zn}}{\partial r^2} + \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{\partial C_{Zn}}{\partial r} - k_4 \cdot C_{Zn}, \quad (6)$$

де $C_H, C_{OH}, C_{H_2O_2}, C_{Zn}$ – концентрації радикальних і молекулярних продуктів реакції; α, β, γ – коефіцієнти дифузії; k_1, k_2, k_3, k_4 , – константи швидкостей реакцій.

Рішенням системи диференціальних рівнянь з початковими умовами $C_H(R_{\max}) = C_{OH}(R_{\max}) = C_{H_2O_2}(R_{\max}) = C_{Zn}(R_{\max}) = 0$ є концентрації істотних сполук акустичної реакції.

На підставі теоретичних досліджень запропоноване рівняння сонару для опису процесів акустичного приготування і відновлення активності каталізаторів:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{1}{V^2} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - \frac{m^4 V^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial m^2} - \frac{2m^3 V^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\partial P}{\partial m} + \frac{V^4}{G^2} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial m^2} = 0, \quad (7)$$

де P – акустичний тиск; V – швидкість хвилі; x, t, m – координата, час, маса сонару; ε – момент кількості руху сонару, G – гравітаційна постійна.

З рішення рівняння (7) випливає, що при аннігіляції сонару максимальні значення тиску і температури досягають значень $P_{\max} = 10^5$ Па, $T_{\max} = 10^4$ К відповідно.

Це обумовлює люмінесценцію рідини й аномально глибоке проникнення рідини у капілярну структуру пористих твердих тіл.

Теоретичними дослідженнями обґрунтована статистична модель взаємодії сонарів, що задовільно описує механізм акустичного приготування адсорбційних гетерогенних каталізаторів.

Кінетика хімічних реакцій під впливом сукупності сонарів описується наступним чином. В елементі обсягу сукупності сонарів d , досить великому в порівнянні з розміром одиничного сонару і малому в порівнянні з довжиною хвилі λ_0 , пульсація й аннігіляція сонарів здійснюється синфазно і концентрація радикалів у системі збільшується імпульсами, на стадії аннігіляції.

Таким чином, аннігіляція сонарів є досить ефективною для локального концентрування енергії акустичних коливань, у результаті якої утворюються 10^4 – 10^5 пар радикалів.

Встановлено, що фокусуванням акустичних хвиль, насиченням розчинів газами, підвищенням статичного тиску до 0,5 ат, зниженням частоти до 18 кГц, застосуванням H_2O є можливість регулювати розміри сонару, а отже змінювати швидкість хімічних процесів що відбуваються в акустичному полі.

Теоретично обґрунтована і підтверджена розрахунками можливість проведення ефективного відновлення активності відпрацьованих гетерогенних каталізаторів органічного і неорганічного синтезу.

Проведення ефективного відновлення активності каталізаторів насамперед залежить від застосованого середовища для видалення істотної каталітичної отрути. Відповідно до класифікації всі отрути доцільно віднести до трьох груп: здатні протистояти впливові мікроударних акустичних навантажень; міцно зв'язані з поверхнею каталізатора; хімічно взаємодіючі з рідиною.

За першою ознакою каталітичні отрути підрозділяються на акустично-стійкі і нестійкі, за другою – на міцно і слабо зв'язані з поверхнею каталізатора, що очищується, за третьою – на хімічно взаємодіючі і невзаємодіючі з рідиною. Під середовищем, хімічно взаємодіючої з каталітичними отрутами, варто розуміти рідину, що, видаляючи плівку з поверхні каталізатора, не вступає в хімічну реакцію з компонентами початкового каталітичного контакту, а якщо така взаємодія відбувається, то зі швидкістю значно меншою, чим швидкість видалення каталітичної отрути.

Визначивши ознаку, що відповідає видаленню даної каталітичної отрути, роблять вибір рідини і параметрів акустичного поля для проведення ефективного відновлення відпрацьованого каталізатора.

Каталітичні отрути в рідині під дією акустичного випромінювання видаляються внаслідок акустичних сонарів.

Інтенсивність, швидкість і характер акустичних сонарів, величина радіаційного тиску залежать від частоти й інтенсивності акустичного поля, фізичних властивостей рідини та зовнішнього тиску. Акустичне відновлення відпрацьованих каталізаторів відбувається в хімічно активному середовищі, при цьому активність середовища також залежить від фізико-хімічних властивостей рідини.

Руйнування і розчинення каталітичних отрут при акустичному впливі відбувається внаслідок спільної дії хімічно активного середовища й ефектів, що виникають у рідині під впливом акустичного поля.

Сукупність сонарів, що утворюються під впливом акустичних коливань у рідині, за характером їхнього впливу на руйнування каталітичних отрут можна поділити на три групи:

- сонари, пульсації яких супроводжуються виникненням у рідині інтенсивних ударних хвиль, локалізованих у мікрообсягах;
- великі пульсуючі сонари, що стабільно існують протягом десятків і сотень періодів;
- газонаповнені сонари, які вносяться в рідину штучно, шляхом підживлення стиснутого газу.

При вивченні механізму акустичного відновлення відпрацьованих каталізаторів встановлено, яким чином кожна група сонарів впливає на руйнування поверхневих плівок, які сонари найбільш істотно відіграють роль у видаленні отрути каталізатора.

При пульсаціях сонарів на плівку отрут впливають динамічні навантаження, величч і характер яких цілком залежать від динаміки росту й аннігіляції сонарів в акустичному полі.

Сонари, пульсації яких приводять до виникнення ударних хвиль, роблять мікроударне руйнування поверхневої плівки. Мікроударні навантаження характеризуються різким підвищенням тиску до значних показників, потім настає настільки ж швидке зменшення навантаження. Розподіл напруг, викликаних цими навантаженнями, відзначається локальністю і потужною нерівномірністю, що викликає появу у плівці отрут слідів ерозії, що спостерігається на поверхні плівки у вигляді крапкових утворень. Вторинний ріст сонару відбувається внаслідок розширення стиснутого газу і супроводжується утворенням у рідині ударної хвилі, радіус дії якої не перевищує декількох мікронів.

Кількість сонарів в одиниці об'єму рідини й інтенсивність акустичних хвиль, що виникають при їх аннігіляції, визначають ерозійну активність рідини і дозволяє зробити наступні висновки:

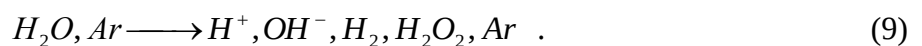
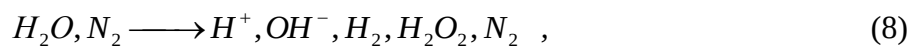
- на ефективність акустичного відновлення відпрацьованих каталізаторів у рідині більше впливають параметри, які істотно змінюють величч сил, що протидіють аннігіляції сонарів за рахунок зниження коефіцієнта паровмісту (f, μ, P_0, σ) ;

- на збільшення ерозійної активності більше всього впливає зміна зовнішнього тиску;

- у процесі акустичного відновлення каталізатора необхідно особливу увагу звертати на рідину, її хімічну активність.

В акустичному полі за рахунок виникаючий сукупності сонарів відбуваються хімічні процеси, які істотно впливають на ефективність відновлення активності каталізаторів. Їхньому здійсненню сприяють високі температури і тиски, що виникають в мікрообсязі при аннігіляції сонарів.

Молекули H_2O и розчиненого в них газу (N_2, Ar) під дією акустичних коливань піддаються наступним перетворенням:



Таким чином, проведені теоретичні й експериментальні дослідження механізму акустичного відновлення активності каталізаторів дозволяють зробити висновок про те, що ефективність процесу тісно пов'язана з іонізаційним ефектом, що виникає в рідині, і в цілому може бути обгрунтована двома стадіями.

На першій стадії відновлення відбувається аномально глибоке проникнення рідини у пори відпрацьованого каталізатора. При цьому слабо зв'язані з поверхнею каталізатора тон-

кодисперсні частки отрут, розміри яких порівнянні з радіусом дії сонарів, рухаючись під дією акустичних сонарів вишкоджуються з пор каталізатора.

Друга стадія пов'язана з утворенням активних радикалів у рідині, під впливом іонізації, що розчиняють хімічні зв'язки з активованими центрами каталізатора. Слід зазначити, що обидві стадії носять конкуруючий характер і спроможні здійснити руйнування початкової структури каталізатора. Внаслідок цього, оптимізація процесу відновлення вимагає встановлення закономірностей в ряді ерозійної активності сонару.

Проведений аналіз дозволяє зрозуміти залежність швидкостей хімічних реакцій і акустичного відновлення каталізаторів від температури. Швидкість хімічних реакцій при підвищенні температури поступово убыває, а швидкість відновлення при акустичному впливі зростає при підвищенні до 60°C, а потім зменшується. Ці залежності можливо з'ясувати імовірністю виконання умови переходу від статистичної до динамічної моделі сонарів. Отримані температурні залежності пояснюються тим, що хімічні реакції є результатом деформації, розщеплення й електричного пробою газовмісних сонарів. Швидкість і ефективність відновлення каталізаторів зв'язані з випромінюванням акустичних хвиль, що здатні взаємодіяти з твердою поверхнею каталізатора.

Теоретичними дослідженнями встановлено, що сонар, утворений при впливі акустичних хвиль на H_2O в атмосфері водню, що коливається синфазно з іншими сонарами, у початковий момент часу робить розщеплення молекул H_2O на радикали:



У даній моделі враховується протікання в сонарі хімічних реакцій:



Пероксид водню може розкладатися, взаємодіючи з атомами водню:



Радикальні ($H^\bullet$, $OH^\bullet$) і молекулярні (H_2 , H_2O_2) продукти соноліза води можуть дифундувати в розчин. При цьому в розчині реакціями типу радикал – радикал можливо зневажити в порівнянні з реакціями типу радикал – розчинена речовина (водень), тому що концентрація водню в розчині значно вище концентрації радикалів, що перейшли в розчин, і можна вважати, що молекулярні продукти H_2 і H_2O_2 утворюються тільки в сонарі.

Таким чином, теоретично обґрунтована і підтверджена кінетичними і математичними розрахунками можливість створення ефективних технологій синтезу і відновлення гетерогенних

каталізаторів з використанням акустичного випромінювання.

У *третьому розділі* подано результати досліджень фізико-хімічних основ і технології приготування гранульованого каталізатора синтезу вінілацетату в акустичному полі.

Синтез складних вінілових ефірів здійснюється взаємодією ацетилену й оцтової кислоти в присутності ацетату Zn на активованому вугіллі при температурі 170-220 °С, мольному співвідношенні ацетилен: оцтова кислота – (3-5):1, вихід вінілацетату складає 95-98 % за оцтовою кислотою.

Для створення і реалізації технологічного процесу акустичного приготування каталізаторів були знайдені дані впливу параметрів акустичного випромінювання на ефективність адсорбції активного компонента на підкладку носія.

При розрахунку технологічного устаткування, оперативного контролю процесу й аналізу зробленого каталізатора були розроблені методики проведення досліджень фізико-хімічних властивостей каталізатора, визначена активність і селективність каталітичного контакту.

З метою визначення оптимальних умов одержання активного каталізатора була розроблена конструкція реактора, розраховані розміри і технологічні й акустичні параметри просочення. Результати проведених досліджень були використані для встановлення закономірностей процесу взаємодії рідкої і твердої фаз у процесі акустичного приготування каталізаторів при різноманітних умовах процесу.

Дослідження процесу приготування каталізатора синтезу вінілацетату утворювали на експериментальній установці, принципова схема якої приведена на рис. 1, де реактор 1 - це скляний циліндр робочою ємністю 0,2 л, обладнаний водним охолодженням для підтримки необхідної температури. Електрод 8 служив для виміру інтенсивності акустичного випромінювання в зоні просочення каталізатора, вимір температури в цій зоні здійснювалося через термо-ввод 2.

У об'єм реактора завантажували активоване вугілля, заливали розчин, що просочує, вводили магнітострікційний випромінювач 4, з титановим хвилеводом 5 і проводили просочення.

Платиновий і каломельний електроди 9, 10 разом із рН-метром 11 і авто-

Рис. 1. Принципова схема лабораторної установки з приготування каталізатора синтезу вінілацетату методом акустичного просочення і термо-просочення.

матичним потенціометром 12 (КСП-4), використовували для вивчення кінетики процесу.

Магнітна мішалка 7 використовувалась при проведенні процесу термопросочення, без використання акустичного випромінювання.

Порівняння двох режимів нанесення ацетату цинку на активоване вугілля АГН-1 вказує, що використання методу акустичного просочення, у порівнянні з термопросоченням, приводить до збільшення активності і стабільності каталізатора синтезу вінілацетату.

У процесі просочення носія розчином солі завжди відбувається адсорбція солі поверхнею носія, але в залежності від методу просочення вміст ацетату цинку в умовах акустичного впливу досягає значень $1-1,8 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ вже при рівноважній концентрації солі. Хоча в промисловому каталізаторі синтезу вінілацетату при масовій концентрації солі на вугіллі 25-30 % дозволяється надлишковий вміст ацетату цинку в порівнянні з адсорбованою кількістю, активність такого каталізатора забезпечується тією кількістю солі, що адсорбувалась на поверхні каталізатора.

Таким чином, встановлено, що саме процес адсорбції є визначальним для приготування активних і стабільних каталізаторів синтезу вінілацетату.

Порівняння кінетичних кривих адсорбції $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при 35°C і масовій концентрації солі в розчині 25 і 30 % на оброблених в акустичному полі і термопросочених активованих вугіллях показане на рис. 2.

З експериментальних даних з'ясовано, що швидкість адсорбції на оброблених в акустичному полі вугіллях значно зростає. Загальна кількість адсорбованої солі підвищується приблизно в 1,5 рази.

Дослідження впливу температури на процес адсорбції, вказує, що адсорбція на вугіллі АГН-1 описується звичайною ізотермою Ленгмюрівського типу, при цьому на кінетичних кривих відсутні максимуми.

Дослідження просочення активованих вугіль АГН-1 в акустичному полі, при різних концентраціях і температурах вказало, що найкращі результати отримані при використанні 20 %-ного розчину і температурі просочення $35-45^\circ\text{C}$.

Вивчення питомої поверхні і пористості вказують, що структура активованого

Рис. 2. Кінетичні криві адсорбції $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ з водного розчину вугіллям АГН-1: 1 – термопросочення; 2 – акустичне просочення; масова концентрація розчину C_p (%): 1, 2 – 30; 1', 2' – 25.

вугілля, обробленого в акустичному полі, значно змінюється. Відбувається збільшення обсягу мезопор (приблизно в 3 рази), зменшення обсягу мікропор (на 25 %) і помітне збільшення макропор (у 1,5 рази). Процес хімічної ерозії поверхні, що включає розчинення домішок оксидів у структурі вугілля, змінює розподіл пор і величч питокої поверхні. Вивчення кількості кислотних центрів на поверхні вугілля вказує, що їхнє число швидко зростає за рахунок збільшення карбоксильних груп.

Значне збільшення кількості полярних груп співпадає з результатами виміру адсорбції бензолу на АГН-1. При акустичній обробці активованого вугілля зменшується як адсорбційна ємність за бензолом, так і міцність зв'язку неполярного бензолу з поверхнею. Підвищується величч гістерезисної петлі на більш великопористих зразках. Збільшення гідрофільних і зменшення гідрофобних властивостей поверхні підтверджується результатами вимірів адсорбції C_6H_6 і H_2O . Теплота адсорбції бензолу і води складають: 56 і 38 кДж/моль у початкового активованого вугілля АГН-1; 29 і 87 кДж/моль на вугіллі обробленому в акустичному полі, відповідно.

Дослідження впливу початкової концентрації ацетату цинку C_p вказує, що при 45 °С на обробленому в акустичному полі вугіллі при однаковому масовому вмісті солі в каталізаторі (27 %) активність каталізатора проходить через максимум, що відповідає 20 % солі в початковому розчині, що просочує. Подальше збільшення початкової концентрації розчину знижує активність каталізатора, приводить до блокування робочих пор активованого вугілля.

З отриманих результатів досліджень можливо зробити висновок, що процес адсорбції ацетату цинку на активованому вугіллі в акустичному полі носить складний характер і містить у собі гідролізовану форму адсорбції солі цинку, а також іоний обмін, оскільки йдуть процеси дисоціації початкових молекул солі.

В інтервалі температур при акустичному просоченні від 10 до 90 °С спостерігається різка екстремальна залежність швидкості адсорбції солі і кількості поглиненого ацетату цинку на активованому вугіллі АГН-1 від температури. З огляду на складність процесу і відсутність фізико-хімічної інформації про природу процесів, що відбуваються, можливо казати лише про різноманітні причини екстремальної залежності швидкості сорбції і кількості сорбованої солі від температури на поверхні просоченого активованого вугілля.

Ймовірно, у випадку адсорбції ацетату цинку з концентрованих розчинів на просочених активованих вугіллях реалізується така модель, де відбувається адсорбція різних форм ацетату цинку і за різноманітними механізмами.

При адсорбції можливо виділити кілька окремих ендотермічних і екзотермічних стадій: 1) дегідратація гидратированих молекул ацетату цинку ($\Delta H > 0$); 2) дегідратація поверхні водневих зв'язків молекул води ($\Delta H > 0$); 3) адсорбція ацетату цинку в молекулярній формі

($\Delta H < 0$); 4) димеризація і олігомеризація ацетату цинку на поверхні з утворенням мостикових ацетатних груп ($\Delta H < 0$); 5) іоний обмін ацетату цинку.

Якщо на поверхні має місце іммобілізація декількох форм солі за механізмом адсорбції й іоному обміну (з урахуванням олігомеризації), то цього досить, щоб комбінація екзотермічних і ендотермічних процесів приводила до екстремальних залежностей.

Екстремальна залежність швидкості адсорбції і кількості адсорбованого ацетату цинку від температури встановлена і при вимірі каталітичної активності зразків, отриманих при окремих температурах нанесення ацетату цинку. Максимальна активність каталізаторів була отримана при температурі просочення близько 50 °С.

Таким чином, у результаті проведених досліджень можливо сформулювати оптимальні умови одержання найбільш активних каталізаторів, синтезованих в акустичному полі: масова концентрація початкового розчину – 20 %, температура просочення близько 50 °С, час обробки – 60 хв.

На підставі проведених експериментальних і теоретичних досліджень процесу приготування гранульованого каталізатора синтезу вінілацетату в акустичному полі була розроблена і впроваджена технологічна схема виробництва нового каталізатора марки НТЦ-АК8 на ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот".

Виробництво каталізатора синтезу вінілацетату на основі вугілля АГН-1 введено в експлуатацію в 2008 році. Проектна потужність установки приготування каталізатора – 84 т/рік. Виробництво каталізатора на основі вугілля АГН-1 здійснюється на одній технологічній лінії.

Принципова технологічна схема приготування каталізатора НТЦ-АК8 приведена на рис. 3.

Технологічний процес синтезу каталізатора складається з наступних стадій: приготування водного розчину ацетату цинку; просочення активованого вугілля АГН-1 водним розчином ацетату цинку в акустичному полі, сушіння каталізатора.

Таким чином, за результатами досліджень, у виробництво синтезу вінілацетату впроваджено новий, більш ефективний і продуктивний каталітичний контакт, який не має аналогів в Україні й у світі. За 2006-2008 р. вироблено 150 тонн каталізатора з використанням нової технології.

У четвертому розділі наведено експериментальні дослідження кінетики і фізико-хімічних основ технології відновлення активності в акустичному полі каталізатора КСП виробництва формальдегіду.

У промисловості формальдегід одержують окисним дегідруванням метанолу в паровій фазі H_2O повітря в присутності Ag при 680 – 720 °С (конверсія метанолу 97 – 98 %) або в присутності Ag (срібної сітки) при 600 – 650 °С (конверсія 77 – 87 %) з поверненням метанолу в рецикл.

Рис. 3. Принципова технологічна схема приготування каталізатора НТЦ-АК8: 1 – реактор приготування розчину; 2 – холодильник; 3 – насос відцентровий; 4 – акустична ванна для просочення вугілля; 5 – ванна для первинного сушіння; 6 – дренажна ємність; 7 – ємність з нейтралізуючим агентом; 8 – скруббер, 9 – шафа для сушіння каталізатора; 10 – сушильна шафа; 11 – ваги; 12 – гідроукладальник; 13 – контейнер; 14 – мерник; 15 – таль електрична; 16 – фільтр; 17 – сепаратор; 18 – вентилятор; 19 – збірник конденсату; 20 – насос.

Встановлено, що каталізатор КСП у процесі експлуатації блокується органічною плівкою отрут, що складається із сполук, утворених у процесі синтезу формальдегіду (пороформ, поліформальдегіди). При цьому частка органічних сполук, що утворюються, на поверхні пемзи, який є носієм каталізатора КСП, розкладається при температурах 700-900 °С, що не дозволяє проводити відновлення каталізатора методом термічного випалювання плівки отрут, оскільки при цьому руйнується початкова структура пемзи.

Проведеними дослідженнями встановлено, що оптимальними розчинами при акустичній обробці є 10 % розчин оцтової кислоти. Ефективна температура акустичного відновлення знаходиться в інтервалі 20 – 50 °С, час обробки – 30 – 60 хвилин. Параметри акустичного випромінювання: $J = 10 \text{ Вт/см}^2$, $f = 22 \text{ кГц}$, газова фаза, азот.

Дослідженнями встановлено, що використовуваний розчин взаємодіє з поверхнею каталізатора, змінюючи теплові сукупності на межі твердої і рідкої фаз. Унаслідок цього потрібен облік теплових процесів при проведенні відновлення активності каталізатора в акустичному полі.

Встановлено, що механізм акустичного відновлення каталізатора КСП, зводиться до рішення сполученої задачі, в якій враховується рівняння для сукупності рідини і рівняння теплопровідності для відпрацьованого каталізатора.

Зазначена задача є досить складна, оскільки для кожного існуючого каталізатора необхідно визначити індивідуальну систему рівнянь, яка адекватно описує систему рідина – відпрацьований каталізатор.

Під впливом акустичного випромінювання густину теплової сукупності на поверхні каталізатора, можливо представити сумою основної й акустичної складової:

$$Q_T = Q_{T_0} + \Delta Q_T, \quad (16)$$

де $Q_{T_0} = \alpha_0 (T - T_0)$; $\Delta Q_T = \Delta \alpha (\Delta T - \Delta T_0)$; α_0 - коефіцієнт тепловіддачі; $\Delta \alpha$ - акустичний коефіцієнт тепловіддачі.

Між густиною теплової сукупності на поверхні каталізатора ΔQ_T і перепадом температур існує зміщення за фазою, що залежить від частоти акустичних коливань:

$$\Delta \alpha = |\Delta \alpha| \exp(i\phi), \quad (17)$$

$$\text{де } \tan \phi = \frac{\Delta \alpha_2}{\Delta \alpha_1}; \quad |\Delta \alpha|^2 = \Delta \alpha_1^2 + \Delta \alpha_2^2.$$

Встановлено, що існує два види впливу: високочастотне, коли коливання температури поверхні каталізатора відстає за фазою від коливань акустичного поля, і низькочастотне, при якому коливання температури поверхні каталізатора і температури середовища синхронні.

Для моделювання механізму акустичного впливу на відпрацьований каталізатор КСП у середовищі розглянуто нескінченний твердий півпростір, на поверхні якого відбувається гармонійна зміна густини теплової сукупності. У цьому випадку температурне поле в каталізаторі визначається рішенням рівняння нестационарної теплопровідності:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (18)$$

де α_T - коефіцієнт температуропровідності.

Таким чином, температурне поле має вигляд:

$$T(x, t) = T_0 + \Delta T, \quad (19)$$

$$\Delta T = \Delta T_0(x) \exp(i \omega t). \quad (20)$$

Звідси рішення (20) при початкових умовах має вигляд:

$$Q = Q_{T_0} + \Delta Q_{T_0} \exp(i \omega t), \quad (21)$$

$$\Delta T_0(x) = \frac{\Delta Q_{T_0}}{\lambda_T} \sqrt{\frac{a_T}{\omega}} \exp \left[-x (1+i) \sqrt{\frac{\omega}{2a_T}} \right] \cdot \exp \left(-i \frac{\pi}{4} \right), \quad (22)$$

Таким чином, коливання температури у каталізаторі є хвильовим процесом з параметрами:

$$\lambda^2 = \frac{4\pi^2 \alpha_T}{\omega}, \quad (23)$$

$$V^2 = \frac{\omega^2 \cdot 2 \dot{\alpha}_T}{\dot{\omega}}, \quad (24)$$

де λ , V - довжина хвилі і швидкість її поширення, відповідно.

Амплітуда коливань температури згасає при проходженні в глибину каталізатора. Максимум амплітуди знаходиться на поверхні контакту, при цьому з ростом частоти коливань температура на поверхні каталізатора падає.

Для проведення оцінки рішення, використовували метод подібності, де коливання температури в безрозмірному вигляді є модифікований критерій Біо (Bi):

$$\Delta T_{T_0} = \frac{\Delta Q_{T_0}}{\lambda_T} \sqrt{\frac{a_T}{\omega}} \exp \left(-i \frac{\pi}{4} \right), \quad (25)$$

$$\frac{T_{T_0} \cdot Q_{T_0}}{\Delta T \cdot \Delta Q} = Bi \cdot \exp \left(-i \frac{\pi}{4} \right), \quad (26)$$

$$Bi = \frac{\alpha \cdot \sqrt{a_T / \omega}}{\lambda_T}. \quad (27)$$

Таким чином, при збільшенні частоти коливань глибина проникнення температурної хвилі у каталізатор зменшується.

З отриманих співвідношень визначалась залежність між коливаннями температури і густиною теплової сукупності на поверхні каталізатора КСП:

$$\Delta Q_{T_0} = h \cdot \Delta T_0, \text{ де } h - \text{коефіцієнт теплопередачі.} \quad (28)$$

Доведений механізм акустичного впливу на каталізатор КСП підтверджує математичну модель відновлення активності гетерогенних каталізаторів сукупністю сонарів, з урахуванням ефектів, що виникають на межі рідина – тверде тіло. Визначено, що кінетичні рівняння, які адекватно описують процес відновлення активності каталізатора КСП, базуються на динамічній моделі взаємодії сонарів.

На підставі проведених теоретичних і експериментальних досліджень технології відновлення активності в акустичному полі каталізатора синтезу формальдегіду була спроектована і впроваджена технологічна схема виробництва каталізатора КСП на ЗАТ "Сєвєродонецьке об'єднання Азот".

Принципова технологічна схема відновлення відпрацьованого каталізатора КСП приведена на рис. 4.

Технологічний процес відновлення відпрацьованого каталізатора КСП складається з наступних стадій:

- приготування розчину з масовою часткою оцтової кислоти 2,5 – 5,0 %;
- акустична обробка відпрацьованого каталізатора в розчині оцтової кислоти;

- сушіння і прожарювання обробленого каталізатора;
- уловлювання парів оцтової кислоти;

Тривалість процесу акустичного відновлення відпрацьованого каталізатора КСП – 90 хв.

Рис. 4. Принципова технологічна схема відновлення відпрацьованого каталізатора КСП: 1 – ваги; 2 – чаша; 3,4 – елетропіч; 5,6 – вентилятор; 7,8 – фільтр; 9 – збірник стічних вод; 10 – візок; 11 – стіл із ситом; 12 – акустична ванна; 13 – генератор; 14 – ємність для розчину оцтової кислоти; 15 – насос; 16 – скруббер; 17 – сепаратор.

У табл. 1 приведені результати роботи відновленого в акустичному полі каталізатора КСП. Таким чином, проведені дослідження з відновлення активності каталізатора синтезу формальдегіду, дозволили розробити та впровадити нову технологію для промислового виробництва. У період 1999-2008 рр. було напрацьовано 1800 кг каталізатора за новою технологією, яка не має аналогів в Україні.

У п'ятому розділі приведені експериментальні дослідження з технології акустичного відновлення активності каталізатора очищення синтез газу CO_2 від пальних сполук (H_2 , CH_4 , CO) РПК-1 виробництва карбаміду.

Для проведення досліджень із відновлення активності каталізатора РПК-1 в акустичному полі використовувалися методики, аналогічні технології КСП. Відмінність у методиці вивчення кінетики і механізму відновлення каталізатора РПК-1 від каталізатора КСП полягало в тому, що отрутами каталізатора РПК-1 є неорганічні домішки, які зникають на активну поверхню каталізатора з реакційних газів виробництва карбаміду.

Дослідженнями встановлено, що каталізатор РПК-1 у процесі роботи отрується доміш-

ками Fe і S. При цьому дисперсність часток домішки є такою, що відбувається блокування внутрішньої пористої поверхні каталізатора. Використання хімічної обробки відпрацьованого каталізатора приводить до руйнування вихідної структури каталізатора і не дозволяє ефективно проводити його відновлення.

Таблиця 1

Характеристика роботи агрегатів виробництва формаліну на відновленому в акустичному полі каталізаторі КСП (пробіг каталізатора – 272 доби).

Витрата		Показники процесу				Актив - ність, %	Селек- тив - ність, %
повітря 1400-2000 м³/Год	CH₃OH у вип. до 2000 дм³/Г	% ПМС	Формалін, %				
			CH₂O	CH₃OH	кислотність		
1762	1770	70,2	37,6	5,5	0,020	76,4	85,9
1789	1801	70,0	37,5	5,8	0,019	75,8	85,9
1797	1797	70,1	32,7	6,1	0,018	74,2	86,0
1795	1796	70,0	37,8	5,5	0,017	76,0	85,4
1801	1819	69,9	37,2	5,8	0,016	75,4	85,5
1812	1808	70,3	37,4	6,0	0,016	75,1	85,3
1795	1778	73,0	36,9	6,6	0,015	74,2	85,7
1779	1761	73,1	37,2	6,4	0,015	74,3	85,3
1791	1783	73,1	37,0	6,2	0,015	74,4	85,1
1846	1796	72,3	37,2	6,7	0,015	73,7	85,0
1731	1725	73,0	36,9	6,5	0,015	74,1	85,1
1803	1758	73,0	37,2	6,3	0,015	74,3	85,1
1775	1804	72,6	37,1	6,1	0,015	74,4	84,8
1843	1816	72,4	36,8	6,3	0,016	74,1	85,0
1872	1824	71,5	36,7	6,5	0,015	73,3	84,3
1870	1803	71,2	36,4	6,5	0,015	73,4	84,5
1806	1772	71,3	36,3	6,3	0,015	73,4	84,3
1795	1776	70,5	36,7	6,4	0,015	74,1	85,2
1795	1760	69,8	37,0	5,8	0,015	74,4	84,5
1827	1791	69,7	37,3	5,9	0,017	74,2	83,5
1898	1781	69,8	36,4	5,7	0,017	73,2	84,5
1897	1826	70,2	37,2	6,1	0,015	74,7	84,3
1913	1862	69,5	36,9	6,3	0,015	74,6	84,9
1731	1737	68,3	36,3	6,8	0,015	73,0	84,5
1709	1584	67,7	36,5	6,1	0,015	73,3	84,3
1705	1537	68,1	36,5	6,1	0,016	73,2	84,2
1626	1519	66,8	36,5	5,9	0,014	73,3	84,4

Дослідженнями з акустичного відновлення каталізатора РПК-1 встановлено, що активним хімічним середовищем, яке впливає на частки неорганічних отрут каталізатора, є H₂O. Ефективна температура обробки знаходиться в межах 20 – 25 °С, час впливу 10-20 хвилин. Параметри акустичного випромінювання: $f = 24$ кГц, $J = 15$ Вт/см². Газова фаза, повітря.

Встановлені оптимальні параметри експлуатації відновленого в акустичному полі каталізатора РПК-1: температура = 195 – 230 °С, CO₂ = 30000 нм³/годину на вході; CO₂ = 0,0005 мас. % на виході; H₂ = 0,6 % мас.; Потужність = 1200 т/добу карбаміду.

Визначено оптимальні параметри акустичної обробки, що забезпечують одержання ефективного каталізатора РПК-1. На підставі експериментальних даних запропонован механізм акустичного відновлення активності каталізатора очищення РПК- 1 .

Виведено рівняння кінетики процесу відновлення відпрацьованого каталізатора РПК-1 у залежності від параметрів акустичного поля і технологічних особливостей реактора.

Виходячи з того факту, що гетерогенний каталізатор РПК-1, є тверде тіло циліндричної форми, встановлено характер впливу рідини на поверхні циліндра, що рухається в акустичному полі. На теплообмін у цьому випадку істотно впливає градієнт швидкості сукупності рідини на поверхні каталізатора. Процеси, що відбуваються у прикордонному шарі рідини, визначаються критерієм Прандтля.

Запропоноване рівняння тепловіддачі на поверхні циліндричного відпрацьованого каталізатора РПК-1 має вигляд:

$$Nu_0 = \frac{\alpha r_0}{\lambda_T} = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \left(\frac{\Delta V_\infty^2}{\omega a} \right)^{1/2} \cdot \cos\left(\frac{x}{r_0}\right), \quad Pr \ll 1, \quad (29)$$

$$Nu_\infty = \frac{\alpha r_0}{\lambda_T} = 0,48 \frac{\Delta V_\infty^2 r}{\sqrt{\omega \nu} \cdot a} \cdot \frac{\sqrt{\sin\left(\frac{x}{r_0}\right)}}{\left[\int_0^{-x/r_0} \sqrt{\sin \frac{2x}{r_0}} \cdot d\left(\frac{x}{r_0}\right) \right]^{1/3}}, \quad Pr \gg 1, \quad (30)$$

де α - коефіцієнт тепловіддачі; r_0 - радіус циліндра; a - коефіцієнт температуропровідності; $\frac{\Delta V_\infty^2}{\omega a} = Re_\nu \cdot Pr \cdot \sqrt{Re_\omega}$, ΔV_∞ - пульсаційна швидкість; Re_ν , Re_ω - критерій Рейнольдса.

Середній коефіцієнт тепловіддачі на поверхні відпрацьованого каталізатора циліндричної форми визначається рівняннями:

$$\overline{Nu}_0 = \frac{\bar{\alpha} \cdot r_0}{\lambda_T} = 0,88 \left(\frac{\Delta V_\infty^2}{\omega a} \right)^{1/2}, \quad Pr \ll 1, \quad (31)$$

$$\overline{Nu}_\infty = \frac{\bar{\alpha} \cdot r_0}{\lambda_T} = 0,32 \left(\frac{\Delta V_\infty^2 \cdot r_0}{\sqrt{\omega \nu} \cdot a} \right)^{1/3}, \quad Pr \gg 1. \quad (32)$$

Запропонована модель описує процес у випадку підведення акустичних коливань через рідину. У цьому випадку коефіцієнт тепловіддачі для циліндричного каталітичного контакту описується співвідношенням:

$$\alpha = \phi \left[\frac{Re_\omega^{0.4} \cdot Pr^{0.6}}{(Gr \cdot Pr)^{0.26}} \right], \quad (33)$$

де $Gr = \frac{g \beta \Delta T d^3}{\nu^2}$ - критерій Грасгофа; β – коефіцієнт об'ємного розширення каталізатора;

d – діаметр циліндра; ΔT – пульсація температури.

Таким чином, при акустичних коливаннях поверхні каталізатора теплообмін можливо збільшити в десятки разів.

Розглянута модель, яка враховує ефекти, що виникають на межі каталізатор – рідина, що відновлює каталізатор, визначається критерієм Нуссельта і має вигляд:

$$\overline{Nu} = \frac{41,4 \cdot V_0^2}{\omega a} \operatorname{Re}_{\omega}^{0.62}, \quad (34)$$

$$\overline{Nu} = 7,75 \frac{k^2 \cdot p^2}{a v m^3 c^2 \rho^2} (C - A r_0^2) \operatorname{Re}_{\omega}^{0.62}, \quad (35)$$

де $k = \frac{\omega}{c}$ - хвильове число; $m = \sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}$; C и A – const.

З отриманих рівнянь випливає, що в результаті акустичної обробки досягається збільшення тепловіддачі, що різко зростає з підвищенням інтенсивності акустичного випромінювання. Сонари від рідини підходять до поверхні відпрацьованого каталізатора РПК-1 і розподіляються на ній. Унаслідок взаємодії сонари здійснюють пульсаційні коливання на поверхні відпрацьованого каталізатора. Для оцінки мікрохвиль, що утворюються, на поверхні каталітичного контакту і поля швидкостей рідини, викликане коливаннями сонарів, запропоновані наступні рівняння руху:

$$V_1 = \frac{R^3}{2r^3} \left(3n^2 \dot{\mathbf{X}} - \dot{\mathbf{X}} \right), \quad (36)$$

$$V_2 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{n}{r^2}, \quad (37)$$

де R – радіус сонару; r – відстань від центру сонару до поверхні каталізатора РПК-1; $\dot{\mathbf{X}}$, n – радіуси-вектори.

Таким чином, швидкість хвиль рідини у фазі росту сонару має вигляд:

$$\Delta V_1 = \frac{R^3 \dot{R} T}{2r^3} \left(\frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_1} \right), \quad (38)$$

а швидкість хвиль рідини у фазі аннігіляції сонару:

$$\Delta V_2 = \frac{R^2 \dot{R} T}{r^2} \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right), \quad (39)$$

де T – період коливань сонару; τ_1 и τ_2 - час росту й аннігіляції сонару.

Таким чином, проведеними дослідженнями підтверджені висновки розділу 4, у частині опису процесу акустичного відновлення активності каталізатора РПК-1, динамічною моделлю взаємодії сонарів.

На підставі проведених експериментальних досліджень процесу акустичного відновлення каталізатора РПК-1 була впроваджена технологічна схема виробництва каталізатора РПК-1 на ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот".

Метод відновлення заснований на обробці відпрацьованого каталізатора в акустичному полі, у середовищі H_2O , з наступним сушінням і просіванням.

У табл. 2 приведені порівняльні результати впливу акустичної обробки на фізико-хімічні властивості каталізатора РПК-1.

Таблиця 2

Порівняльні характеристики фізико-хімічних властивостей свіжого і відновленого в акустичному полі каталізатора РПК-1.

№ п/п	Найменування показника	ТУ В 6-04687873-036-97 "Рутенієво-паладієвий каталізатор РПК-1"	РПК-1 відновлений в акустичному полі завантажений в агрегат №2 цеху М-3 виробництва карбаміду
1.	Зовнішній вигляд	Циліндричні стержні сірувато-чорного кольору	Циліндричні стержні сірувато-чорного кольору
2.	Розміри циліндру, мм: діаметр довжина	4-6 4-25	4-6 4-16
3.	Фракційна сполука, %: масова частка залишку на ситі: >5 мм >4 мм <4 мм	97,8 2,2 -	97,3 2,6 0,1
4.	Насипна щільність, кг/дм^3	0,4-0,55	0,58
5.	Механічна міцність при стиранні, %, не менше	92,5	94,2
6.	Масова частка рутенію в перерахуванні на суху речовину, %	0,095-0,150	0,095
7.	Масова частка палладію в перерахуванні на суху речовину, %	0,095-0,150	0,095
8.	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г кат.}$	180,2	216,1
9.	Розподіл об'єму пор за ефективними радіусами, $\text{мм}^3/\text{г}$: - менше 100 Å - 100-250 Å - 250-500 Å - 500-1000 Å - 1000-10000 Å понад 10000 Å	11,02 10,44 11,12 10,82 109,61 28,64	12,68 12,61 12,61 8,83 142,49 42,87
10.	Пористість, $\text{мм}^3/\text{г}$	189,06	232,09
11.	Активність каталізатора (вміст H_2 в очищеному газі), % об; не більше	0,05	<0,0005
12.	Масова частка калію, %	0,006	0,003
13.	Масова частка Fe_2O_3 , %	0,9	0,2
14.	Масова частка сірки, заг., %	4,7	2,1
15.	Масова частка Na_2O , %	0,08	0,02
16.	Втрати при прожарюванні 900 °C, %, у тому числі волога	14,5 4,0	16,7 4,65

Таким чином, проведені теоретичні й експериментальні дослідження з акустичного відновлення активності відпрацьованого каталізатора РПК-1 виробництва карбаміду, дозволи-

ли рекомендувати розроблену технологію для промислового використання. У період 2006-2008 рр. було зроблено, за новою технологією 10 тонн каталізатора РПК-1, що не має аналогів у світі, який успішно експлуатується у виробництві карбаміду.

У шостому розділі на основі теоретичних і отриманих експериментальних даних наведено результати впровадження технологій синтезу та відновлення гетерогенних каталізаторів.

Розроблено і впроваджено у виробництво промислову схему приготування гранульованого каталізатора синтезу вінілацетату НТК-АК8 потужністю 84 т/рік методом акустичного просочення. Напрацьовано за новою технологією 150 тонн каталізатора, який успішно пройшов промислові іспити. Затверджено постійний технологічний регламент на виробництво гранульованого каталізатора синтезу вінілацетату на основі вугілля АГН-1 за новою технологією.

Промислове впровадження каталізатора НТЦ-АК8 на агрегатах синтезу вінілацетату ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот" дозволило виробити в 2007 році 47 000 т вінілацетату, при проектній потужності виробництва 33 000 т/рік. Фактичний економічний ефект від впровадження даного заходу склав 8 134 445,2 грн.

Таким чином, підтверджена висока ефективність використання акустичної технології приготування адсорбційного каталізатора синтезу вінілацетату в промислових умовах.

Розроблено і впроваджено у виробництво промислову схему відновлення активності в акустичному полі каталізатора синтезу формальдегіду КСП. Затверджено постійний технологічний регламент на відновлений каталізатор синтезу формальдегіду.

Промислове використання каталізатора КСП, синтезованого за новою технологією на агрегатах формальдегіду ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот", дозволило одержати фактичний економічний ефект у розмірі 1 333 795,4 грн.

Таким чином, на підставі проведених досліджень і промислового використанні відновленого в акустичному полі каталізатора синтезу формальдегіду, підтверджена висока ефективність нової технології.

Розроблено і впроваджено дослідно-промислову установку з відновлення активності каталізатора очищення CO_2 від палих газів (РПК-1) виробництва карбаміду. Затверджено регламент на технологію приготування нового каталізатора РПК-1. Фактичний економічний ефект від впровадження розробленої технології склав 592 271,0 грн.

Таким чином, розроблена і впроваджена у виробництво карбаміду нова технологія відновлення активності в акустичному полі каталізатора очищення CO_2 від палих газів підтвердила високу ефективність використання акустичного випромінювання в гетерогенному каталізі.

Оцінка економічної ефективності розроблених нових технологій, що не мають світових аналогів, синтезу і відновлення гетерогенних каталізаторів з використанням акустичного випромінювання, базується на наступних основних умовах:

- витрати на створення промислових акустичних технологічних схем;
- експлуатаційні витрати на установки синтезу і відновлення в акустичному полі нових каталізаторів;
- прибуток від використання нових каталітичних контактів у виробництві хімічних продуктів;
- витрати на проведення науково-дослідних робіт з розробки і впровадження нових технологій синтезу і відновлення в акустичному полі гетерогенних каталізаторів.

В даний час у промисловості розвиток акустичної техніки знаходиться на досить високому рівні. Випуск промислових установок вже сьогодні дозволяє впровадити у виробництво надійні, економічні і екологічні технології з виробництва гетерогенних каталізаторів в акустичному полі.

У додатках приведені технологічні розрахунки й обґрунтування технологій синтезу і відновлення нових каталізаторів для виробництва вінілацетату, виробництва формальдегіду, виробництва карбаміду; акти лабораторних, дослідно-промислових і промислових впроваджень розроблених нових технологій.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна проблема з розробки, створення і впровадження в хімічну промисловість України акустичних технологій синтезу і відновлення гетерогенних каталізаторів для різноманітних хімічних процесів. У результаті проведених теоретичних і експериментальних досліджень отримані наступні науково-практичні результати:

1. Розроблено і науково обґрунтовано механізм і кінетику отримання адсорбційного каталізатора синтезу вінілацетату в акустичному полі. Показано, що механізм акустичного отримання каталізаторів адекватно описується взаємодією сонарів. Встановлено акустичні характеристики, відповідальні за розвиток і аннігіляцію сонарів. Запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно описують процес просочення адсорбційних каталізаторів на основі статистичної моделі взаємодії сонарів.

2. Запропоновано рівняння кінетики процесу відновлення активності в акустичному полі відпрацьованого каталізатора КСП у залежності від параметрів акустичного поля і технологічних характеристик реактора. Встановлено, що математична модель відновлення відпрацьованого каталізатора КСП задовільно може бути описана взаємодією сонарів з урахуванням крайових ефектів, які виникають на межі рідина – тверде тіло. Встановлено, що пульсуючий на відпрацьованій поверхні каталізатора сонар є активним утворенням, яке впливає на органічну плівку отрут. Обґрунтовано ерозійний ряд активності сонару. Визначено, що кінетичні рівнян-

ня, які описують процес відновлення активності відпрацьованого каталізатора КСП, базуються на динамічній моделі взаємодії сонарів.

3. Визначено оптимальні параметри відновлення активності в акустичному полі відпрацьованого каталізатора РПК-1. На підставі експериментальних результатів досліджень розроблений механізм відновлення каталізатора очищення CO_2 виробництва карбаміду. Запропоновано рівняння кінетики процесу акустичного відновлення активності відпрацьованого каталізатора РПК-1 у залежності від параметрів акустичного поля і технологічних особливостей реактора. Встановлено, що процес відновлення активності каталізатора очищення CO_2 від пальних газів адекватно описується динамічною моделлю взаємодії сонарів в акустичному полі.

4. Вперше, на підставі теоретичних і експериментальних досліджень, розроблена технологія приготування гранульованого каталізатора синтезу винілацетату методом акустичного просочення. Встановлено визначальні акустичні і технологічні параметри для проектування промислової установки синтезу каталізатора виробництва винілацетату. Розроблені і впроваджені методики дослідження з відновлення активності в акустичному полі каталізатора синтезу формальдегіду. Визначено акустичні і технологічні параметри для проектування промислової установки виробництва каталізатора синтезу формальдегіду в акустичному полі. Розроблено і запропоновано методики проведення дослідження з відновлення активності відпрацьованого каталізатора очищення CO_2 від пальних сполук виробництва карбаміду. Обґрунтовано і створено експериментальні акустичні установки за новою технологією. Отримано і видано дані для впровадження розробленої технології в промислове виробництво карбаміду.

5. Отримано рівняння впливу акустичного випромінювання, на основі взаємодії сонарів, на каталітичний комплекс, який утворюється на поверхні адсорбційного каталітичного контакту в залежності від умов акустичного поля й параметрів промислових реакторів синтезу винілацетату, формальдегіду і карбаміду.

6. Визначена концептуальна спільність отриманих теоретичних та інженерних рішень акустогідродинаміки та теплообміну для акустичних реакторів приготування й відновлення гетерогенних каталізаторів з розрахунками та конструюванням магнітострікційних випромінювачів, активних хвилеводів акустичного поля.

7. Сформульовано й досліджено теоретичні рішення та конструкції акустичних апаратів з гріючими камерами, акустичними електродами та газовими засобами для формування сукупності сонарів з метою забезпечення ефективної обробки каталітичних контактів під впливом акустичного випромінювання.

8. Запропоновано науково обґрунтовані рекомендації щодо вибору нових енергозберігаючих технічних рішень виготовлення та організації промислових виробництв приготування та відновлення гетерогенних каталізаторів в акустичному полі.

9. Результати досліджень дозволили створити патентно-захищені енергозберігаючі технології синтезу гетерогенних каталізаторів під впливом акустичного випромінювання, які мають пріоритет в Україні і у світі.

10. У результаті виконаних в дисертаційній роботі досліджень вирішена важлива науково-практична й народно-господарська проблема синтезу і відновлення гетерогенних каталізаторів нового покоління з застосуванням технологій, які не мають аналогів в Україні й у світі. Результати дисертаційної роботи впроваджені на промислових агрегатах синтезу вінілацетата, формальдегіда і карбаміда ЗАТ “Севєродонецьке об’єднання Азот”. Загальний економічний ефект, від впровадження розроблених нових технологій, становить більше 10 млн.грн.

СПИСОК ОСНОВНИХ ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Роменский А.В. Ультразвук в гетерогенном катализе / А.В. Роменский, В.В. Казаков, Г.И. Гринь, А.П. Кунченко, И.В. Волохов, А.Я. Лобойко // Монография. - Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография", 2006. – 271 С.

Здобувачем досліджені фізико-хімічні основи приготування і регенерації гетерогенних каталізаторів з використанням ультразвукового випромінювання.

2. Роменский А.В. О механизме ультразвуковой пропитки носителей различных катализаторов. / А.В. Роменский, А.Я. Лобойко, В.И. Атрощенко // Химическая технология. – Киев. – 1986. - № 6. – С. 39-42.

Здобувач запропонував механізм ультразвукового просочення носіїв каталізаторів.

3. Роменский А.В. Исследование работы регенерированного в ультразвуковом поле катализатора АПК-2 в промышленных агрегатах очистки производства азотной кислоты / А.В. Роменский, А.Я. Лобойко // Сборник научных трудов. Вестник ХПИ. – 1988. - № 260. – Вып. 12. – С. 40-42.

Здобувачем проведені дослідження роботи регенованого в УЗ-полі каталізатора АПК-2 у промислових агрегатах очищення виробництва нітратної кислоти.

4. Роменский А.В. Влияние акустического воздействия на процесс регенерации катализатора АПК-2. / А.В. Роменский, А.Я. Лобойко, В.В. Цимбровский // Химическая технология. – Киев. – 1989. - № 6. – С. 94-97.

Здобувачем встановлено ряд ерозійної активності при проведенні ультразвукової регенерації каталізатора АПК-2.

5. Роменський О.В. Каталітичне окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти / О.В. Роменський, А.Є. Каштанов, Є.В. Осиченко, Т.Ф. Ведернікова // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2001. - № 5. - С. 3-4.

Здобувачем проведено дослідження каталізаторів окиснення іноземних фірм у виробництві нітратної кислоти.

6. Роменский А.В. Влияние ингибиторных микродобавок в винилацетате-ректификате на характер процесса эмульсионной полимеризации и качество ПВАД / А.В. Роменский, С.Л. Дервянко // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2002. - № 4. - С. 22-27.

Здобувачем досліджено вплив інгібіторів на процес полімеризації і якість полівінілацетату.

7. Роменский А.В. О возможности использования железного купороса (отходов производства титановых белил) в качестве сырья для производства среднетемпературного катализатора конверсии СО / Б.К. Гармаш, А.В. Роменский, М.И. Ворожбян, В.А. Лобойко // Вестник НТУ "ХПИ". – Харьков: НТУ "ХПИ", 2003. – Вып. 14. – С. 16-19.

Здобувачем проведені кінетичні дослідження зразків Fe-Cr каталізатора конверсії СО на основі термографічних і структурно-фазових даних.

8. Роменский А.В. Определение термографических и структурно-фазовых параметров опытных образцов железохромового катализатора конверсии оксида углерода / Б.К. Гармаш, В.А. Лобойко, А.В. Роменский, С.И. Уваренко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УД ХТУ – 2003. - № 3. – С. 44-47.

Здобувачем розроблено методичний підхід, що базується на інтерпретації результатів досліджень термографічних та структурно-фазових параметрів каталізатора конверсії СО.

9. Роменский О.В. Дослідно-промислові випробування регенерованих каталізаторів СНП / О.Я. Лобойко, О.В. Роменський, М.В. Кряжева, А.М. Бутенко // Інтегровані технології та енергозбереження. - НТУ "ХПІ", 2003. – № 4. – С. 81-83.

Здобувачем проведені промислові випробування регенерованого каталізатора синтезу формальдегіду.

10. Роменский А.В. Катализаторы синтеза винилацетата. Установка для проведения исследований. / А.В. Роменский, Е.Н. Мостовая, А.Я. Лобойко // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2004. - № 3. - С. 28-32.

Здобувачем запропонована установка для проведення досліджень цинкацетатного каталізатора синтезу вінілацетату.

11. Роменский А.В. Катализаторы синтеза винилацетата "MAVS". Исследование физико-химических свойств и активности / А.В. Роменский, Е.Н. Мостовая, А.Я. Лобойко, Г.И. Гринь // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2004. - № 4. - С. 41-44.

Здобувачем проведені дослідження імпортного каталізатора "MAVS" і видані вихідні дані для промислового використання.

12. Роменский А.В. Синтез винилацетата. Промышленные испытания цинкацетатных катализаторов АГН-3, АГН-1, "MAVS". / А.В. Роменский, Е.Н. Мостовая, А.Я. Лобойко, Г.И. Гринь

// Хімічна промисловість України. - Київ. - 2004. - № 6. - С. 24-27.

Здобувачем оброблені промислові результати випробування каталізаторів.

13. Роменский А.В. Исследование серебропалладиевых катализаторов окисления дегидрирования метанола / А.Н. Бутенко, С.Э. Оттоденко, А.И. Русинов, А.В. Роменский // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ". - 2004. – № 13. – С. 41-46.

Здобувачем запропонована модель окисного дегидрирования метанола у формальдегід на срібно-паладієвому каталізаторі.

14. Роменский А.В. Влияние способа нанесения серебра на свойства катализаторов типа Ag / керамика, используемых для получения формальдегида / М.В. Кряжева, С.Э. Оттоденко, А.М. Бутенко, А.В. Роменский // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ". - 2004. – № 47. – С. 4-8.

Здобувачем запропоновано спосіб нанесення срібла.

15. Роменский А.В. Промышленные испытания сереброкобальтовых катализаторов технологии формальдегида / А.М. Бутенко, С.Э. Оттоденко, А.И. Русинов, А.В. Роменский // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2005. - № 3. – С. 83-88.

Здобувачем проведені промислові дослідження каталізатора синтезу формальдегіду і видані рекомендації для використання в промисловості.

16. Роменский А.В. Синтез катализатора винилацетата методом ультразвуковой пропитки. Установка для приготовления катализаторов / А.В. Роменский, Е.Н. Мостовая, А.Я. Лобойко // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2005. - № 3. - С. 48-50.

Здобувачем запропонована технологія синтезу каталізатора виробництва вінілацетату методом ультразвукового просочення.

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

Здобувачем досліджені фізико-хімічні характеристики носія для каталізатора синтезу формальдегіду.

18. Роменский А.В. Адсорбционные катализаторы. Технология приготовления в ультразвуковом поле / А.В. Роменский, В.В. Казаков, И.В. Волохов, Г.И. Гринь // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2006. - № 2. - С. 32-34.

Здобувачем запропоновані кінетика і математична модель процесу приготування адсорбційних каталізаторів в УЗ-полі.

19. Роменский А.В. Совмещенный процесс хемосорбции NO_x и экстракции серебра как пример методологического принципа, экологизации производства катализатора СНП / А.В. Суворин, А.В. Роменский, А.Н. Доценко, М.В. Суворина // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Киев. – 2007. - № 5/4 (29). – С. 15-18.

Здобувачем запропоноване й обґрунтоване кінетичне рівняння екстракції срібла з відпрацьованого катализатора СНП.

20. Роменский А.В. Математическая модель ультразвуковой регенерации катализаторов / А.В. Роменский // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Технічні науки. – Дніпродзержинськ. – 2008. - № 2 (10). / С. 70-71.

21. Роменский А.В. Промышленная ультразвуковая установка по производству катализатора синтеза винилацетата / А.В.Роменский // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПИ", 2008. – № 39. – С. 131-135.

22. Роменський О.В. Активоване вугілля. Механізм ультразвукового просочення ацетатом цинку / О.В. Роменський // Хімічна промисловість України. – Київ.- 2008. - №6. – С. 27-30.

23. Роменский А.В. Ультразвуковая установка по регенерации катализатора РПК-1 производства карбамида / А.В. Роменский // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГ ХТУ – 2008. - № 6. – С. 134-136.

24. Роменський О.В. Катализатор НТЦ-АК 8. Промислові випробування у виробництві вінілацетату / О.В. Роменський // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2009. - № 1. - С. 12-14.

25. А.с. 1591250 СССР, МКИ В 01 J 37/02. Способ приготовления катализатора для окисления метанола в формальдегид / А.Н. Бутенко, А.И. Русинов, В.В. Кутовой, Г.Д. Семченко, И.В. Волохов, А.М. Акимов, А.В. Роменский, Н.Ф. Николаенко, Н.П. Кулешов, А.Я. Лобойко; заявитель и патентообладатель ЗАО "Северодонецкое объединение Азот". - № 4657371/23-04; Заявл. 01.03.1989; Оpubл. 08.05.1990, Бюл. №4.-3с.

Здобувачем проведено експерименти, проаналізовано результати, складено формулу та опис винаходу.

26. Пат. 38050 Україна. МКИ 4 В 01 І 23/92, У 01 І 23/06. Спосіб регенерації відпрацьованого цинкацетатного катализатора синтезові вінілацетату / О.В. Роменський, І.В. Волохов, О.М. Федоров, І.В. Попік, В.Ф. Шатохін, А.Л. Вакуленко, В.Ф. Давиденко, А.Й. Новиков, М.С. Попов, Л.І. Рябініна, О.М. Мостова, В.В. Нікітіна; заявник і власник патенту ЗАТ "Северодонецьке об'єднання Азот". - № 2000052914; Заявл. 23.05.2000; Оpubл. 1 6.02.2004; 15.05.2001; Бюл. № 2. – 4с.

Здобувачем проведені дослідження з технології ультразвукової регенерації катализатора синтезу вінілацетату і запропонована формула винаходу.

27. Пат. 39581 А Україна, МКИ 4 В 01 І 23/90, В 01 І 23/92, В 01 D 53/02. Спосіб регенерації відпрацьованого поглинача сіркоорганічних сполук на основі оксиду цинку / І.В. Волохов, О.М. Федоров, В.П. Ляхов, О.В. Роменський, І.В. Попік, О.М. Павленко, Л.Ф. Радишевська, Н.І. Гонтар; заявник і власник патенту ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". - № 2000105996; Заявл. 24. 10.2000; Опубл. 15.06.2001; Бюл. № 5. – 2с.

Особиста участь дисертанта в роботі полягає в підготовці експериментальних даних і обґрунтуванні формули винаходу.

28. Пат. 40234 А Україна. МКИ 4 В 01 І 23/90, В 01 D 53/02, В 01 D 53/52. Спосіб виробництва окисноцинкового поглинача / І.В. Волохов, О.М. Федоров, В.П. Ляхов, О.В. Роменський, І.В. Попік, О.М. Павленко, Л.Ф. Радишевська, Н.І. Гонтар; заявник і власник патенту ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". - № 2000105995; Заявл. 24. 10.2000; Опубл. 16.07.2001; Бюл. № 6. – 3с.

Здобувачем запропоновано формулу винаходу.

29. Пат. 47282 України. МКИ 4 В 01 І 37/18, 37/16, У 01 І 23/72. Спосіб активації низькотемпературного каталізатора для конверсії оксидів вуглецю / О.В. Роменський, Карпович І.Д., Волохов І.В., Федоров О.М., В.В. Голубєв, В.В. Казаков, В.П. Ляхов, А.П. Тішаков, І.В. Попік, Л.М. Бобир, С.А. Саломахіна, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь; заявник і власник патенту ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". - № 2001106851; Заявл. 09.10.2001; Опубл. 15.06.2005; 17.06.2002. Бюл. № 6. – 3с.

Здобувачем розроблена технологія відновлення активності каталізатора конверсії оксиду вуглецю і запропонована формула винаходу.

30. Патент 30790 Україна. МКИ 4 В 01 І 23/96, 38/48, 37/34. Спосіб регенерації алюмопалладієвого каталізатора / О.В. Роменський, В.В. Казаков, І.В. Волохов, Федоров О.М., В.Д. Токар, В.П. Ляхов, С.А. Саломахіна, І.В. Попік, В.В. Сердюков; заявник і власник патенту ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". - № 98062860; Заявл. 02.06.1998; Опубл. 16.12.2002; Бюл. № 12. – 4с.

Здобувачем запропонована ультразвукова установка з регенерації алюмопалладієвого каталізатора.

31. Пат. 35870 Україна. МКИ 4 В 01 І 23/96, 38/62, 38/50. Спосіб регенерації срібного каталізатора на носієві. / О.В. Роменський, В.В. Казаков, І.В. Волохов, О.М. Федоров, М.С. Попов, В.Ф. Шатохін, А.Л. Вакуленко, А.Ф. Зозуля, І.В. Попік, С.П. Твердохліб, Т.С. Метелкіна, В.В. Сердюков; заявник і власник патенту ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". - № 99010408; Заявл. 26.01.1999; Опубл. 15.08.2003; Бюл. № 8. – 2с.

Здобувачем проведені дослідження з УЗ-регенерації каталізатора синтезу формальдегіду й обґрунтована формула винаходу.

32. Патент 36097 Україна. МКИ 4 В 01 І 23/94, У 01 І 38/60 № 99115979. Спосіб регенерації відпрацьованого нікелевого каталізатора / О.В. Роменський, В.В. Казаков, І.В. Волохов, О.М. Федоров, В.В. Голубєв, В.П. Ляхов, А.З. Лисиця, І.В. Попік, І.С.Кудрявцева; заявник і власник патенту ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". - № 99115979; Заявл. 02.11.1999; Опубл. 16.02.2004; Бюл. № 2. – 4с.

Здобувачем запропонована й обґрунтована формула винаходу.

33. Пат. 45212 Україна. МКИ 4 С 07 С 47/052, 3 07 С 47/055. Спосіб виробництва формальдегіду / О.В. Роменський, І.В. Волохов, О.М. Федоров, В.В. Голубєв, В.В. Казаков, В.М. Ткаченко, В.Ф. Шатохін, А.Л. Вакуленко, М.С. Попов, І.В. Попік, С.П. Твердохліб, Г.І. Гринь, О.Я. Лобойко; заявник і власник патенту ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". - № 2001064252; Заявл. 19.06.2001; Опубл. 16.05.2005; Бюл. № 5. 4с.

Здобувачем розроблена і впроваджена технологія виробництва формальдегіду на регенованому в ультразвуковому полі каталізаторі КСП.

34. Пат. 59867 Україна. МКИ 4 В 01 І 23/90, С 07 С 51/00. Спосіб регенерації міднованадієвого каталізатора, установка для його здійснення та спосіб виробництва адипінової кислоти / О.П. Кунченко, І.В. Волохов, О.М. Федоров, В.В. Голубєв, В.В. Мацаєв, Ю.В. Шевченко, О.В. Роменський, М.С. Попов, С.П. Твердохліб, Л.М. Кулік, В.І. Кармазин, С.В. Кашеєв, М.А. Раппопорт, В.О. Ільминський, В.П. Ляхов, Н.М. Іваненко; заявник і власник патенту ЗАТ "Сєверодонецьке об'єднання Азот". - № 200021210672; Заявл. 27. 12.2002; Опубл. 15.06.2006; Бюл. № 6. – 3с.

Особиста участь дисертанта в роботі над патентом полягає в підготовці експериментальних даних і обґрунтуванні формули винаходу.

35. Роменский А.В. Опытнo-промышленные испытания цинкацетатного катализатора, приготовленного в ультразвуковом поле / А.В. Роменский, А.Я. Лобойко, А.М. Акимов // Сборник научных трудов. Вестник ХПИ. – 1988. - № 260. – Вып. 12. – С. 42-43.

Здобувачем проведені дослідження роботи каталізатора синтезу вінілацетату киплячого шару на дослідно-промисловій установці.

36. Роменський О.В. Оптимізація виробництва залізохромового каталізатора СТК-1. / О.В. Роменський, І.М. Радченко, В.Є. Дегтярева, І.С. Кудрявцева // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2001. - № 5. - С. 4-6.

Здобувачем розроблені оптимальні умови приготування активного каталітичного контакту СТК-1.

37. Роменський О.В. Промислове випробування регенованого в ультразвуковому полі каталізатора АПК-2 / О.В. Роменський, А.Є. Каштанов, Є.В. Осиченко, Т.Ф. Ведернікова // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2001. - № 5. - С. 8-9.

Здобувачем проведені дослідження роботи регенованого в УЗ-полі каталізатора АПК-2 у промислових умовах виробництва нітратної кислоти.

38.Роменский А.В. Способ извлечения Ni из Ni-Al катализаторов / А.В. Роменский, И.В. Попик, Е.М. Павленко, И.С. Кудрявцева // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2001. - № 5. - С. 9-10.

Здобувачем проведені дослідження роботи регенованого в УЗ-полі каталізатора АПК-2 у промислових умовах виробництва азотної кислоти.

39.Гетерогенно-каталитические реакции окисного дегидрирования. Определение температурных и кинетических характеристик / А.М. Бутенко, А.С.Савенков, М.В. Кряжева, А.В. Роменский // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2004. - № 6. - С. 30-34.

40.Роменский А.В. Гетерогенные катализаторы. Способ активации. / А.В. Роменский, Е.Н. Мостовая // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2005. - № 3. - С. 50-53.

Здобувачем запропонований механізм активації гетерогенних каталізаторів в ультразвуковому полі.

41. Роменский А.В. Гетерогенные катализаторы. Технология ультразвуковой пропитки / А.В. Роменский, В.В. Казаков, И.В. Волохов, А.Я. Лобойко // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2006. - № 2. - С. 34-38.

Здобувачем запропоновано технологію приготування Zn-As і Al-Ni каталізаторів методом Замаски-просочення.

42. Роменский А.В. Катализатор для очистки паров от серосодержащих соединений. Гидрирование бензола / А.В. Роменский, Н.С. Попов, В.В. Никитина, А.В. Лихоузов // Хімічна промисловість України. - Київ. - 2006. - № 2. - С. 39-42.

Здобувач запропонував технологію готування каталізаторів.

43. Роменский А.В. Об эффективности использования ультразвука в гетерогенном катализе / А.В. Роменский // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. Технічні науки. – Дніпродзержинськ. – 2008. - № 2 (10). С. 72-73.

44. Роменський О.В. Катализатор виробництва формаліну з метанолу. Механізм УЗ-регенерації / О.В. Роменський // Хімічна промисловість України. – Київ. - 2008. - № 6. – С.38-41.

45.Роменский А.В. Анализ показателей работы серебряных катализаторов окисления метанола в метаналь / А.Н. Бутенко, А.С. Савенков, Е.С. Лисогор, А.В. Роменский // Тезисы докладов I Украинской научно-технической конференции по катализу (22-23 октября 1997 г.). – Северодонецк, 1997. - С. 54-55.

Здобувачем проведені дослідження промислових партій каталізатора синтезу формальдегіду (КСП).

46. Роменский А.В. Хемосорбция оксидов азота отработанным катализатором АПК-2 / А.В. Роменский, Е.А. Москвина, М.В. Суворина // Тезисы докладов I Украинской научно-технической конференции по катализу (22-23 октября 1997 г.). – Северодонецк, 1997. - С. 48-49.

Здобувачем запропонований механізм дезактивації каталізатора виробництва азотної кислоти АПК-2.

47. Роменский А.В. Расчет кинетических параметров процесса получения формальдегида на пемзосеребряном катализаторе / А.И. Русинов, А.С. Савенков, А.Н. Бутенко, А.В. Роменский // Тезисы докладов I Украинской научно-технической конференции по катализу (22-23 октября 1997 г.). – Северодонецк, 1997. - С. 38-39.

Здобувачем досліджена кінетика процесу синтезу формальдегіду на каталізаторі КСП.

48. Роменский А.В. Регенерация отработанного катализатора АПК-2 / А.В. Роменский, И.В. Попик, С.А. Саломехина, Л.В. Осыченко, В.В. Сердюков // Тезисы докладов II Украинской научно-технической конференции по катализу (21-23 марта 2000 г.). - Северодонецк, 2000. – С. 57-58.

Здобувачем запропонована технологія регенерації каталізатора АПК-2 в ультразвуковому полі.

49. Роменский А.В. Восстановление каталитической активности отработанных катализаторов "серебро на пемзе" / А.В. Роменский, В.В. Казаков, Н.С. Попов, И.В. Попик // Тезисы докладов II Украинской научно-технической конференции по катализу (21-23 марта 2000 г.). – Северодонецк, 2000. - С. 58-59.

Здобувачем запропонована технологія ультразвукової регенерації відпрацьованого каталізатора КСП.

50. Роменский А.В. Обезвреживание оксидов азота при приготовлении пемзосеребряных катализаторов / А.С. Савенков, А.Н. Бутенко, М.В. Кряжева, А.В. Роменский // Тезисы докладов II Украинской научно-технической конференции по катализу (21-23 марта 2000 г.). – Северодонецк, 2000. - С. 66-67.

Здобувачем запропонований спосіб утилізації оксидів азоту при синтезі каталізатора КСП.

51. Роменский А.В. Технология утилизации отработанного алюмопалладиевого катализатора / А.В. Роменский, С.А. Саломехина, В.Ф. Ляхов, Г.И. Гринь, А.Я. Лобойко // Тезисы докладов III Украинской научно-технической конференции по катализу (7-10 октября 2002 г.). – Славянск, 2002. - С. 94-96.

Здобувачем запропонована технологія ультразвукової регенерації каталізатора АПК-2 і схема промислової УЗ-установки.

52. Роменский А.В. Перспективы использования ультразвука в гетерогенном катализе / А.В. Роменский, А.Я. Лобойко, И.В. Волохов // Тезисы докладов IV Украинской научно-техни-

ческой конференции по катализу (6-9 сентября 2004 г.). – Яремча, 2004. - С. 3-5.

Здобувачем запропоновані й обґрунтовані основні напрямки використання в ультразвуковому каталізі.

53. Роменский А.В. Механизм комплексообразования смешанных катализаторов в ультразвуковом поле / А.В. Роменский, А.Я. Лобойко, И.В. Волохов // Тезисы докладов IV Украинской научно-технической конференции по катализу (6-9 сентября 2004 г.). – Яремча, 2004. - С. 109-111.

Здобувачем запропонований механізм синтезу гетерогенних каталізаторів методом ультразвукової гомогенізації вихідних компонентів.

54. Роменский А.В. Модель механизма образования активных комплексов, адсорбционных катализаторов в ультразвуковом поле / А.В. Роменский, И.В. Волохов, Е.Н. Мостовая // Тезисы докладов IV Украинской научно-технической конференции по катализу (6-9 сентября 2004 г.). – Яремча, 2004. - С. 112-113.

Здобувачем запропонований механізм утворення активних центрів каталізу для каталітичних контактів одержуваних методом ультразвукового просочення.

55. Роменский А.В. Механизм ультразвукового воздействия на свежий катализатор синтеза винилацетата / А.В. Роменский, Е.Н. Мостовая // Тезисы докладов IV Украинской научно-технической конференции по катализу (6-9 сентября 2004 г.). - Яремча, 2004. - С. 114-116.

Здобувачем запропонований механізм впливу ультразвукового випромінювання на каталізатор синтезу вінілацетату в стаціонарному шарі.

56. Роменский А.В. Математическая модель регенерации гетерогенных катализаторов в ультразвуковом поле / А.В. Роменский, И.В. Волохов, Е.Н. Мостовая // Тезисы докладов IV Украинской научно-технической конференции по катализу (6-9 сентября 2004 г.). – Яремча, 2004. - С. 117-119.

Здобувачем запропонована модель ультразвукового впливу на плівки отрут відпрацьованих гетерогенних каталізаторів.

57. Роменский А.В. Механизм образования активных центров катализатора в ультразвуковом поле / А.В. Роменский, А.Я. Лобойко, И.В. Волохов // Тезисы докладов VII Украинской научно-практической конференции "Технология-2004" (15-16 апреля 2004 г.). – Северодонецк, 2004. - С. 58-59.

Здобувачем досліджені кінетика і запропонована механізм утворення активних центрів каталізу.

58. Роменский А.В. Механизм ультразвуковой пропитки в гетерогенном катализе / А.В. Роменский, А.Я. Лобойко, И.В. Волохов // Тезисы докладов VII Украинской научно-

практической конференции "Технология-2004" (15-16 апреля 2004 г.). – Северодонецк, 2004. - С. 56-58.

Здобувачем, на прикладах каталізатора синтезу вінілацетату і конверсії метану, обґрунтований механізм ультразвукового просочення каталізаторів.

59. Роменский А.В. Механизм диспергирования каталитических масс в мощных ультразвуковых полях / А.В. Роменский, И.В. Волохов, В.Ф. Ляхов // Тезисы докладов VII Украинской научно-практической конференции "Технология-2004" (15-16 апреля 2004 г.). – Северодонецк, 2004. - С. 59-60.

Здобувачем запропонований механізм ультразвукової гомогенізації оксидів металів при синтезі гетерогенних каталізаторів.

60. Роменский А.В. Кинетика образования активных комплексов катализа при ультразвуковой гомогенизации / А.В. Роменский, И.В. Волохов, В.Ф. Ляхов // Тезисы докладов VII Украинской научно-практической конференции "Технология-2004" (15-16 апреля 2004 г.). – Северодонецк, 2004. - С. 60-61.

Здобувачем виведені кінетичні рівняння процесу синтезу змішаних каталізаторів під впливом ультразвукового випромінювання.

61. Romensky A.V. Application of Ultrasonic radiation in heterogeneous catalysis / A.V. Romensky, V.V. Kazakov, I.V. Volokhov // III International Conference «Catalysis Fundamentals and Application». – Novosibirsk: Russia, 2007. – P. 9-10.

Здобувачем представлені дослідження з використання ультразвуку в гетерогенному каталізі.

62. Роменский А.В. Регенерация пемзосеребряных катализаторов / А.В. Роменский, В.В. Казаков, В.И. Созонтов // Тезисы докладов VI Российской конференции с участием стран СНГ "Научные основы приготовления и технологии катализаторов" (3-10 сентября 2008 г.). – Новомихайловка: Краснодарский край, 2008. – Т. 2. – С. 181-182.

Здобувачем представлені дослідження з промислового впровадження ультразвукової технології регенерації каталізатора синтезу формальдегіду КСП.

63. Роменский А.В. Ультразвуковая регенерация отработанного катализатора РПК-1 / А.В. Роменский, В.В. Казаков, В.И. Созонтов // Тезисы докладов VI Российской конференции с участием стран СНГ "Научные основы приготовления и технологии катализаторов" (3-10 сентября 2008 г.). – Новомихайловка: Краснодарский край, 2008. – Т. 2. – С. 183-184.

Здобувачем представлені дослідження з промислового впровадження регенованого в ультразвуковому полі каталізатора РПК-1 виробництва карбаміду.

АНОТАЦІЇ

Роменський О.В. Фізико-хімічні основи і розробка технологій синтезу і відновлення активності гетерогенних каталізаторів під впливом акустичного випромінювання. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2009.

Дисертація присвячена розробкам технологій синтезу гетерогенних каталізаторів з використанням акустичного випромінювання.

На основі акустичних і кінетичних розрахунків обґрунтована доцільність приготування гранульованого каталізатора синтезу вінілацетату методом акустичного просочення; відновлення активності і фізико-хімічних властивостей, відпрацьованих каталізаторів синтезу формальдегіду й очищення CO₂ від палих з'єднань виробництва карбаміду, під впливом акустичного випромінювання.

Встановлено механізм і кінетика процесу синтезу адсорбційного каталізатора виробництва вінілацетату в акустичному полі. Показано, що механізм акустичного впливу на систему рідина-тверде тіло, адекватно описується моделлю сонара – квазічастини, що рухається в акустичному полі. Запропоновано рівняння сонара, для опису процесів акустичного впливу на різні гетерогенні каталізатори.

Встановлено акустичні характеристики, відповідальні за розвиток і аннігіляцію сонара. Запропоновано кінетичні рівняння, що задовільно описують процес акустичного просочення адсорбційних каталізаторів на основі статистичної моделі взаємодії сонарів.

Показано, що процес відновлення активності каталізатора КСП задовільно описується моделлю сонара з урахуванням крайових ефектів, що виникають на межі рідина-тверде тіло. Встановлено, що пульсуючий на відпрацьованій поверхні каталізатора сонар, ефективно впливає на органічну плівку отрут.

Виведено рівняння кінетики процесу відновлення активності і фізико-хімічних характеристик відпрацьованого каталізатора РПК-1 у залежності від параметрів акустичного поля. Встановлено, що процес відновлення відпрацьованого каталізатора РПК-1 адекватно описується динамічною моделлю взаємодії сонарів.

На основі наукових положень і закономірностей розроблені нові, що не мають аналогів у світовій практиці, ефективні технології приготування гранульованого каталізатора виробництва вінілацетату; відновлення активності відпрацьованого каталізатора синтезу формальдегіду; відновлення активності і фізико-хімічних характеристик каталізатора очищення CO₂ від палих газів виробництва карбаміду.

Промислове впровадження нових технологій на ЗАТ "Сєвєродонецьке об'єднання Азот" дозволило одержати фактичний економічний ефект від використання даних заходів у розмірі 10 060 511,00 грн.

Ключові слова: акустичне випромінювання, каталізатор, сонар, відновлення активності, механізм, кінетика.

Роменский А.В. Физико-химические основы и разработка технологий синтеза и восстановления активности гетерогенных катализаторов под воздействием акустического излучения. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2009.

Диссертация посвящена разработкам технологий синтеза различных гетерогенных катализаторов с использованием акустического излучения.

На основе акустических и кинетических расчетов обоснована целесообразность создания процессов: приготовления гранулированного катализатора синтеза винилацетата методом акустической пропитки; восстановления активности и физико-химических свойств, отработанных катализаторов синтеза формальдегида и очистки CO_2 от горючих соединений производства карбамида, под воздействием акустического излучения.

Установлен механизм и кинетика процесса синтеза адсорбционного катализатора производства винилацетата в акустическом поле. Показано, что механизм акустического воздействия на систему жидкость-твердое тело, адекватно описывается моделью сонара – квазичастицы движущейся в акустическом поле. Предложено уравнение сонара, для описания процессов акустического воздействия на различные гетерогенные катализаторы.

Установлены акустические характеристики, ответственные за развитие и аннигиляцию сонара. Предложены кинетические уравнения, удовлетворительно описывающие процесс акустической пропитки адсорбционных катализаторов на основе статистической модели взаимодействия сонаров.

Из приведенных данных следует, что фокусировкой акустических волн, насыщением растворов благородными газами, повышением статического давления, понижением частоты, применением H_2O возможно регулировать размеры r_k сонара, а, следовательно, изменять интенсификацию химических процессов, проходящих в акустическом поле.

Показано, что процесс восстановления активности катализатора КСП удовлетворительно описывается моделью сонара с учетом краевых эффектов, возникающих на границе жидкость-твердое тело. Установлено, что пульсирующий на отработанной поверхности катализатора сонар, эффективно воздействует на органическую пленку ядов.

Интенсивность, скорость и характер акустических течений, величина радиационного давления зависят от частоты и интенсивности акустического поля, физических свойств жидкости,

величины внешнего давления. Акустическое восстановление отработанных катализаторов производится в химически активной среде, при этом активность среды также зависит от физико-химических свойств жидкости.

Разрушение, отделение и растворение каталитических ядов при акустическом воздействии происходит в результате совместного действия химически активной среды и эффектов, возникающих в жидкости под воздействием приложенного акустического поля.

При пульсациях сонаров на пленку ядов воздействуют динамические нагрузки, величина и характер которых полностью зависят от динамики роста и аннигиляции сонаров в акустическом поле.

Сонары, пульсации которых приводят к возникновению ударных волн, производят микроударное разрушение поверхностной пленки. Микроударные нагрузки характеризуются резким повышением давления до значительной величины, затем следует столь же быстрое уменьшение нагрузки. Распределение напряжений, вызванных такими нагрузками, отмечается локальностью и сильной неравномерностью, вызывающей появление в пленке ядов следов эрозии, наблюдающейся на поверхности пленки в виде точечных образований. Вторичный рост сонара происходит вследствие расширения сжатого газа и сопровождается образованием в жидкости ударной волны, радиус действия которой не превышает нескольких микрон.

Выведены уравнения кинетики процесса восстановления активности и физико-химических характеристик отработанного катализатора РПК-1 в зависимости от параметров акустического поля. Установлено, что процесс восстановления отработанного катализатора РПК-1 адекватно описывается динамической моделью взаимодействия сонаров.

На основе выявленных научных положений и закономерностей разработаны новые, не имеющие аналогов в мировой практике, эффективные технологии: приготовления гранулированного катализатора производства винилацетата; восстановления активности отработанного катализатора синтеза формальдегида; восстановления активности и физико-химических характеристик катализатора очистки CO_2 от горючих газов производства карбамида.

Промышленное внедрение новых технологий на ЗАО "Северодонецкое объединение Азот" позволило получить фактический экономический эффект от использования данных мероприятий в размере 10 060 511,00 грн.

Ключевые слова: акустическое излучение, катализатор, сонар, восстановление активности, механизм, кинетика.

Romenskiy A.V. Physical and chemical basics and development of technologies for heterogeneous catalyst synthesis and reduction by acoustic radiation. - The manuscript.

Thesis to the competition of the scientific degree of the doctor of technical sciences in specialty 05.17.01 - the technology of inorganic substances. - National technical university "Kharkov polytechnic institute", Kharkov, 2009.

Thesis is dedicated to the developments of the technologies of the synthesis of different heterogeneous catalysts with the use of acoustic emission.

The expediency of creating the processes is substantiated on the basis of acoustic and kinetic calculations: the preparation of the granulated catalyst of the synthesis of vinyl acetate by the method of acoustic impregnation; the restoration of activity and physical chemistry properties, spent catalysts of the synthesis of formaldehyde and removal CO₂ of the combustible connections of the production of carbamide, under the action of acoustic emission.

Is established mechanism and kinetics of the process of the synthesis of the adsorptive catalyst of the production of vinyl acetate in the acoustic field. It is shown that the mechanism of the acoustic effect on system liquid- solid body, is adequately described by the model of sonar - the quasi-particle of that moving in the acoustic field. Is proposed the equation of sonar, for describing the processes of acoustic action on different heterogeneous catalysts.

Are established the acoustic responses, critical for development and annihilation of sonar. Are proposed the kinetic equations, which satisfactorily describe the process of the acoustic impregnation of adsorptive catalysts on the basis of the statistical model of interaction of sonars.

On the basis of the revealed scientific positions and regularities are developed the new, not having analogs in the world practice, effective technologies: the preparation of the granulated catalyst of the production of vinyl acetate; the restoration of the activity of the spent catalyst of the synthesis of formaldehyde; the restoration of activity and physical chemistry characteristics of the catalyst of removal CO₂ of the combustible gases of the production of carbamide.

The industrial introduction of new technologies on the privately held company "Severodonetsk association nitrogen" made it possible to obtain actual economic effect from the use of data of measures in the size of 10 060 511,00grn.

The keywords: acoustic emission, catalyst, sonar, the restoration of activity, mechanism, kinetics.

Відповідальний за випуск
к.т.н., проф. кафедри технології неорганічних речовин
каталізу та екології НТУ «ХПІ» Слабун І.О.

Підп. до друку 20.10.2009 р. Формат 60х84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 1,9. Обл.-вид. арк. 1,9.
Наклад 100. Зам. № 853.

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
