

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

*Глікіна  
Ірина Маратівна*



УДК 66.011 66.084 544.476.2

**НАУКОВІ ОСНОВИ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК В  
ТЕХНОЛОГІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ**

*Спеціальність 05.17.04 - технологія продуктів органічного синтезу*

**АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ**  
*на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук*

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у:

Східноукраїнському національному університеті імені Володимира Даля  
Міністерства освіти і науки України

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор,  
член-кореспондент НАН України

**Стрижак Петро Євгенович,**

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України,  
завідувач відділу каталітичних синтезів на основі  
одновуглецевих молекул

доктор технічних наук, професор

**Реутський Віктор Володимирович,**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
професор кафедри технології органічних продуктів

доктор технічних наук, професор

**Полутренко Мирослава Степанівна**

Івано-Франківський національний технічний університет  
нафти і газу, завідувач кафедри хімії

Захист відбудеться «30» жовтня 2015р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка” (79013, м. Львів-13, пл. Св. Юра 3/4, корп. 8, ауд. 339)

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, м. Львів-13, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий «29» вересня 2015р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07

д.т.н., доц.



Дзіняк Б.О.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми:** Керування гетерогенними процесами традиційного каталізу на носії здійснюється на дифузійних стадіях реакцій. Використовують пористий носій з поверхнею  $200 - 1000 \text{ м}^2/\text{г}$  і концентрацією каталізатора  $\approx 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$  об'єма реактора, однак каталітично-активного матеріалу є  $200 - 250 \text{ кг}$ .  $\text{CuCrO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – один з кращих каталізаторів, який забезпечує окиснення оцтової кислоти в кількості  $0,8 \text{ кг}/\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{год}$ . Механізм каталітичних реакцій залежить від зовнішньо-дифузійних і внутрішньо-дифузійних процесів. Більшість реакцій пов'язані з внутрішньою поверхнею пор каталізатора. Сучасний каталіз на носіях існує вже 150 років. Його супроводжують негативні явища: закупорка пор, руйнування зерен і втрата активності. Але більшість нових наукових досліджень в області каталізу відрізняються тільки підбором каталізатора й пористої структури носія, їх кількістю й послідовністю дій виробництва.

Технологія аерозольного нанокаталізу (AnC), яка досліджена в роботі, не використовує носій, що розширює область її застосування. В реакційному об'ємі суміщають (in situ) наступні дії: безперервний рух в реакторі диспергуючого матеріалу (ДМ – скляні, металічні кульки або кварцовий пісок розміром  $1 - 2 \text{ мм}$ ); диспергування й механохімактивацію каталітично-активних частинок. Концентрація цих частинок для різних процесів складає від  $0,5$  до  $10 \text{ г}/\text{м}^3$  об'єму реактора, а розмір частинок у робочій зоні  $8 - 100 \text{ нм}$ . Одночасно в реакторі ДМ активуються реагенти й продукти хімічних реакцій. В результаті швидкість реакції збільшується в  $10^3 - 10^4$  разів у порівнянні з традиційним каталізом на носії. В цих умовах каталізатор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (один з самих малоактивних в умовах традиційного каталізу на носії) забезпечує окиснення оцтової кислоти в кількості  $3,6 \cdot 10^4 \text{ кг}/(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$  – зростання в  $10^5$  разів. Це скорочує строк окупності технології AnC. При цьому активність каталізатора не знижується під час експлуатації, тому що ДМ здійснює безперервну механохімактивацію в процесі хімічної взаємодії.

Також забезпечується рівна доступність реагентів до каталітично активної поверхні. На важливість цього фактору вказує Д.А. Франк-Каменецький. При визначених режимах у реакторі виключається й коагуляція частинок каталізатора. Розробляючи процеси, які відносяться до нанотехнологій, необхідно спочатку визначити всі можливі й необхідні керуючі параметри, а також їх вплив не тільки на швидкість та селективність реакції, але й на процеси дифузії, седиментації та коагуляції. В області нанотехнологій вони, при визначених умовах, можуть гальмувати один одного або конкурувати за напрямом швидкості реакції й селективності.

Суміш каталізатора з ДМ є в технології AnC каталітичною системою, яка забезпечує керування процесами хімічної взаємодії, коагуляції, седиментації та дифузії.

За усіма дослідженими процесам із застосуванням технології AnC отримані експериментальні дані, які суттєво переважають сучасний рівень виробництв за питомою продуктивністю реактора та селективністю.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Робота виконувалась згідно науково-дослідних робіт «Розроблення технології аерозольного

нанокаталізу для збільшення виходу світлих продуктів під час переробки нафти» (№ держреєстрації 0109U006370) і «Енерго- та ресурсозберігаюча нанотехнологія отримання бензину та дизельного палива з системою автоматичного керування на основі методів інтегрального функціоналу» (№ держреєстрації 0112U000225) та ініціативної програми «Дослідження процесу отримання фракції  $C_{5+}$  за методом Фішера-Тропша в аерозолі каталізатора».

**Мета і задачі дослідження.**

**Мета роботи:** Розроблення наукових основ та обґрунтування експериментальних результатів, теоретичних і методологічних принципів технології аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи (AnCVB – Aerosol Nanocatalysis with Vibrating Bed).

**Задачі досліджень:**

- довести можливість впровадження характеристик гетерогенно-каталітичних процесів для вирішення теоретичних і практичних задач процесів хімічного перетворення органічних речовин за технологією AnCVB;
- визначити параметри керування процесами окиснення органічних речовин, які дозволять виявити оптимальні умови перебігу процесів;
- створити математичні залежності процесів каталітичних перетворень вуглеводнів та їх сумішей з урахуванням процесів коагуляції, дифузійного потоку та седиментаційної стійкості, які дозволять оцінити вплив, пов'язаний зі зміною активації поверхні каталізатору;
- виявити параметри керування синтезом вуглеводнів з синтез-газу методом Фішера-Тропша в умовах технології AnCVB та оцінити їх вплив на активність поверхні каталізатора;
- запропонувати нові конструкції реактора для перебігу хімічних перетворень органічних речовин за технологією аерозольного нанокаталізу;
- розробити технологічну схему для хімічних перетворень органічних речовин за технологією AnCVB.

**Об'єкт дослідження** – гетерогенно-каталітичні реакції в газовій фазі.

**Предмет дослідження** – технологія аерозольного нанокаталізу в газовій фазі з використанням вихідної органічної сировини різного агрегатного стану.

**Методи дослідження.** Експериментальні дослідження кінетики реакцій на спеціальних проточних установках AnCVB з хроматографічним аналізом сировини і продуктів реакції, складання матеріального балансу: дослідження методами математичного аналізу отриманих результатів та розробка нової методики для опису наукових основ аерозольного нанокаталізу.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

Наукові й практичні результати хімічних реакцій, які здійснюються в умовах технології аерозольного каталізу показують нові можливості – перебіг реакцій в присутності твердих компонентів, що розширює область застосування каталітичних процесів. У роботі вперше:

- розглянуто вплив внутрішніх процесів хімічних перетворень органічних речовин з визначенням характеру активної поверхні аерозолі каталізатора;

– розроблена математична модель для процесів окиснення органічних речовин, що пов'язує коефіцієнт коагуляції, дифузійний коефіцієнт аерозолу й коефіцієнт седиментаційної стійкості. Встановлено пряму залежність швидкості реакції перетворень від коефіцієнту седиментаційної стійкості та характер впливу на активність каталізатору;

– проаналізований характер впливу процесів коагуляції, дифузії та седиментаційної стійкості за допомогою відповідних коефіцієнтів (коефіцієнт коагуляції, дифузійний коефіцієнт аерозолу й коефіцієнт седиментаційної стійкості) для процесів каталітичного крекінгу вуглеводнів та їх суміші на каталізаторах різного складу. Встановлено, що залежність швидкості реакції перетворень від коефіцієнту седиментаційної стійкості для цеолітних і оксидних каталізаторів – пряма, а для спеціально приготованих оксидних та промислових цеолітних каталізаторів – паралельна, та виявлено вплив їх на активність каталізатору;

– розроблено математичну залежність для синтезу вуглеводнів з синтез-газу методом Фішера-Тропша, що пов'язує коефіцієнт коагуляції, дифузійний коефіцієнт аерозолу й коефіцієнт седиментаційної стійкості. Встановлено, що залежність швидкості реакції перетворень від коефіцієнту седиментаційної стійкості для співвідношення  $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$  і  $1:2$  – паралельна при частоті коливань 1 – 5 Гц, а для співвідношення  $\text{CO}:\text{H}_2=1:3$  – паралельна при частоті коливань 3 – 6 Гц та показано їх вплив на створення активної поверхні каталізатору.

– запропоновані технологічні схеми та конструкції реакторів технології аерозольного нанокаталізу для перебігу хімічних перетворень вихідних органічних речовин різного агрегатного стану, які можливо використати у хімічній та нафтопереробній промисловості.

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

– розроблено принципи застосування наукових основ та оптимальних параметрів керування хіміко-технологічних процесів у технології AnCVB для прийняття інженерних рішень;

– визначено, що підтримка режиму створення нової поверхні наночастинок каталізатора за рахунок постійної механохімактивації *in situ* сприяє зростанню їх активності та збільшення швидкості реакції на грам каталізатора;

– доведено, що дотримання режиму частоти коливань 6-10 Гц, об'єму диспергуючого матеріалу 40–50% та концентрації каталізатора 1–5 г/м<sup>3</sup> достатньо для створення нової поверхні наночастинок каталізатора для ефективного й продуктивного перебігу хімічних перетворень органічних речовин;

– створено методику, яка розглядає вплив внутрішніх потоків наночастинок каталізатору (коагуляція, дифузія й седиментаційна стійкість) для застосування в науково-дослідній діяльності та навчальному процесі;

– запропоновано нові варіанти реакторів з вібро-обертаючим шаром каталітичної системи та обертаючим реактором для перспективного застосування технології AnC у хімічних перетвореннях органічних речовин з різним вихідним агрегатним станом;

– запропоновано оптимальні умови для створення енерго- й ресурсозберігаючої технології AnCVB для хімічних перетворень та впровадження її замість або додатково до будь-якої промислової технології органічних виробництв.

Впроваджено результати дослідження кінетики закономірностей каталітичного процесу глибокого окиснення органічних речовин з одержанням продуктів природного стану та каталітичного перетворення складних вуглеводнів в навчальний процес у теоретичних і практичних заняттях з дисциплін “Аерозольний нанокаталіз в хімічній технології органічних речовин”, “Аерозольний нанокаталіз в нафтопереробці і нафтохімічному синтезі”, у лабораторних заняттях з дисципліни “Методи теоретичних досліджень процесів основного органічного та нафтохімічного синтезу” та магістерських робіт студентів зі спеціальностей 8.05130102 “Хімічні технології органічних речовин”, 8.05130105 “Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів”.

**Особистий внесок автора.** Перші установки аерозольного нанокаталізу з віброударним шаром створені самостійно автором. Розроблена методика аналізу експериментальних даних, отримані кінетичні залежності деяких процесів окиснення, сформульовані нові факти за технологією AnC на прикладі дослідних процесів. Вивчено конкуруючий вплив процесів коагуляції й дифузії процесу седиментаційної стійкості частинок каталізатора, що сприяє перебігу реакції. Розроблена методика обробки даних та запропоновані варіанти реакційних блоків з віброшаром каталізатора для промислових установок і виявлені їх оптимальні керуючі параметри. Результати дали можливість включити для технології AnCVB коефіцієнт седиментаційної стійкості в методику масштабного переходу до промислового реактору. При оптимальних умовах перебігу хімічних перетворень технологія AnCVB перетворюється в енерго- й ресурсозберігаючу та рекомендується для впровадження замість або у допомогу будь-якої промислової технології органічних виробництв.

Постановка мети, задачі досліджень, наукові факти й пропозиції по застосуванню результатів були розроблені автором самостійно після консультацій із спеціалістами з AnC та її засновником М.А. Глікіним.

Обробка, узагальнення та трактування результатів експериментів проведені самостійно автором та виконані в СНУ ім. В. Даля.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертації доповідались: на науково-технічних конференціях студентів, аспірантів і молодих вчених «Технологія» (Сєвєродонецьк, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013); IV науково-технічній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (Львів, 2007); V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2011); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю, присвячену 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України “Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні” (Київ, 2011); Міжнародній конференції “Прикладная физико-неорганическая химия” (Севастополь, 2011); Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications” (Lviv, 2006, Krasnobrod-Zamosc (Poland), 2007, Kielce-Ameliowka, (Poland), 2010, Kyiv, 2012); відкритій школі-конференції країн СНД “Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы” (Уфа (Россия), 2008); VI Російській конференції за участю країн СНД “Научные основы приготовления и технологии катализаторов” та V Російській конференції за

участю країн СНД "Проблеми дезактивации катализаторов" (Новосибирск (Россия), 2008); Міжнародних конференціях "Стратегия качества в промышленности и образовании" (Варна (Болгария), 2009, 2010, 2011, 2013); Міжнародних конференціях студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2010, 2012); Міжнародній науково-технічній конференції "Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии" (Минск (Белорусь), 2010); Міжнародних конференціях молодих вчених "Хімія та хімічні технології" (Львів, 2010, 2011).

**Публікації.** За результати досліджень опубліковано 36 наукових праць, у тому числі 24 статті у фахових виданнях, з них 2 - в закордонних виданнях та 2 – у вітчизняних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз, 1 патент РФ на винахід, 4 деклараційних патенти України на корисну модель та 6 тез доповідей на конференціях.

**Структура і об'єм дисертації.** Дисертація складається з вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, який складає 137 найменувань та 5 додатків. Загальний об'єм дисертації без додатків складає 329 сторінок, з врахуванням 263 рисунків і 60 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету і задачі досліджень (представлено інформацію про роботу, коротко викладено зміст дисертації), встановлено наукову новизну і практичне значення роботи.

**У першому розділі** розглянуті теоретичні закономірності впливу основних кінетичних характеристик: катализатор, температура, число зіткнень частинок, частота коливань, дисперсність системи.

Дію катализатора завжди визначали хімічним складом, будовою й структурою його активних центрів. Це дозволило створити визначені групи атомів катализатора, які відповідають за хімічний зв'язок між катализатором і реагентами. При опису каталітичних процесів, що перебігають на пористих катализаторах важливу роль грає оцінка безрозмірних параметрів, які характеризують процеси, що перебігають усередині пористого катализатора й характеризуючого масообміну на зовнішній поверхні пористого катализатора. Розрахунок за цими параметрами дозволять виділити характерний режим перебігу реакцій. Технологія AnC використовує в якості катализатора тільки активний компонент. Тому на хід процесу впливають процеси коагуляції, седиментаційної стійкості та дифузії.

Відомо, що в активованому комплексі створення та розрив зв'язку в молекулах вихідних речовин виникає одночасно або синхронно, при цьому спостерігаються низькі значення енергії активації й синхронний механізм реакції. Для процесів, які перебігають за технологією аерозольного нанокаталізу, створення проміжного продукту з частинками активного катализатора швидкоплинно. Близько до цього тільки технології з квазістаціонарним режимом.

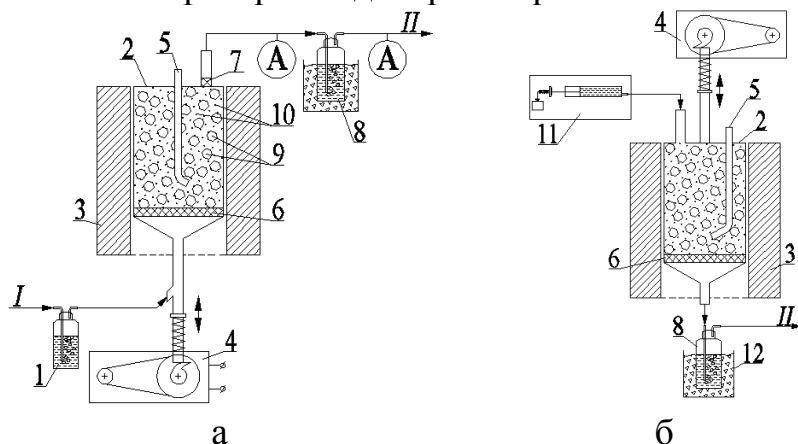
Відомо, що активними є молекули зі збільшеною кінетичною енергією поступового руху.

Кінетику технології AnC вивчають на базі технології віброкиплячого шару. Відомо, що енергія від частинок поблизу віброуючої поверхні передається в глибину шару при зіткненні частинок. При додатковій фільтрації зріджуючим агентом вплив вібрації сприяє її розповсюдженню по всій висоті віброкиплячого шару. Чим вище амплітуда вібрації, тим при більшій висоті шару настає межа зросту розрідження. В вібраційному руху бере участь 20-40% від всієї маси матеріалу. При зіткненні та інтенсивному перемішуванні частинок в віброкиплячому шарі можливий нагрів матеріалу. Робота здрібнювання частинок матеріалу тілами, що мелють, затрачається на створення нової поверхні. При високій частоті ударів, поверхневі центри встигають прореагувати з газом до перебудови, хемосорбція максимальна й співпадає з концентрацією поверхні атомів.

У вільно дисперсних системах кожна частинка кінетично незалежна та бере участь в інтенсивному броунівському руху. Розрізняють седиментаційну стійкість і стійкість до коагуляції. Седиментаційні стійкі колоїдні системи з газовою й рідкою дисперсійною середою, де броунівський рух частинок перешкоджає осіданню.

Способи застосування віброшару: отримання високодисперсних порошків твердих тіл і отримання вуглецевих нанотрубок. Основними агрегатами тонкого помелу є шаровий млин.

**Другий розділ** присвячений методам та об'єктам дослідження. В роботі проводився аналіз таких перспективних процесів як: глибоке окиснення органічних речовин з екологічної й енергетичної точки зору; каталітичний крекінг рідких нафтопродуктів на різних каталізаторах, отримання вуглеводнів з синтез-газу. Обґрунтований вибір методу і задач дослідження. Наведені принципові схеми лабораторних установок з безградієнтним віброреактором при подачі газоподібних і в'язко текучих речовин (Рис. 1). Механохімативацію каталізатора та змішування реакційної суміші виконували віброзрідженням ДМ механічним шляхом з електромагнітним приводом або електродвигуном. Реактори об'ємом 8 і 38 см<sup>3</sup>, виготовлені зі сталі 1X18H9T. Режим віброзрідження підбирали візуально, за допомогою прозорої моделі реактора.



**Рис. 1.** Принципова схема лабораторної установки для проведення процесів за технологією аерозольного нанокаталізу.

а – для подачі газоподібних продуктів, насичуванням ожигаючого агента; б – для подачі в'язко текучих рідких реагентів.

1 – ємність з вихідним рідким реагентом, 2 – реактор, 3 – електродігрівач, 4 – вібропристрій, 5 – карман для термомпари, 6 – газорозподільна решітка для варіанта а), фільтр і решітка для підтримки диспергуючого матеріалу для варіанта б), 7 – фільтр, 8 – ємність для збору продуктів, 9 – диспергуючий матеріал, 10 – частинки каталізатора, 11 – дозатор для подачі в'язко текучих рідких реагентів, 12 – ємність для термічного осадження.

а – для подачі газоподібних продуктів, насичуванням ожигаючого агента; б – для подачі в'язко текучих рідких реагентів.



Розроблена нова методика обробки даних, яка враховує середній розмір частинок каталізатора, що створюються та розрахунок параметрів: коефіцієнта коагуляції, седиментаційної стійкості й дифузійного коефіцієнта аерозолію.

коефіцієнт дифузії	коефіцієнт коагуляції	дифузійний аерозолію	коефіцієнт
$D = \frac{RT}{6N_A \eta_{cp} \pi r_{кат}}$	$K_{коаг} = 16\pi D \left( \frac{d_{кат}}{2} \right)$	$\delta = \frac{D}{\beta}$	де: $\beta = \frac{r C_{кат}}{C_r f}$
коефіцієнт стійкості	седиментаційної		
	$i_{сед} = \frac{2r_{кат}^2 \cdot (\rho_{кат} - \rho_{дм}) \cdot g \cdot \nu}{9\eta_{cp}}$		

З'ясовано, що параметри віброкиплячого шару можливо розрахувати для цього необхідно знати ексцентрик ( $\xi$ ), який дозволяє вибрати частоту коливань. Для нормальної роботи реакційної системи необхідно контролювати наступні значення: коефіцієнт коагуляції й дифузійний коефіцієнт аерозолію повинні бути мінімальні, а коефіцієнт седиментаційної стійкості при цьому досягає величини 30 – для газофазних процесів синтезу та процесів окиснення й для процесів синтезу з в'язко текучих вихідних реагентів. Час обробки частинок каталізатора для процесів окиснення складає 0,002-0,006 с.

**Третій розділ** містить результати теоретичних і експериментальних досліджень, аналіз наукових основ організації керування окислювальними процесами хімічного перетворення органічних речовин в умовах AnCVB. За розробленою методикою були проаналізовані процеси глибокого окиснення оцтової кислоти, яка в початкових роботах за даною технологією вважається модельною реакцією, та природного газу.

В результаті виявлено, що для всіх дослідних органічних речовин зі зростом температури коефіцієнт коагуляції практично постійний, а дифузійний коефіцієнт аерозолію і коефіцієнт седиментаційної стійкості компенсують друг друга. Представлені результати експерименту й математичної моделі від впливу температури для реакції глибокого окиснення оцтової кислоти (Рис. 2) та природного газу (Рис. 3). Оптимальною температурою можливо вважати інтервал 700–800 К. Режим, що створюється зростом температури призводить до  $\frac{i_{сед}}{i_{диф}} \gg 1$ , радіус частинок є визначним та змінюється в інтервалі  $10^{-7}$ – $10^{-2}$  см. Дифузією зневажаємо, тому що система є седиментаційною нестійкою.

Отримуємо математичну модель, що пов'язує внутрішні потоки процесу (коефіцієнт коагуляції, дифузійний коефіцієнт аерозолію та коефіцієнт седиментаційної стійкості):

оцтова кислота  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,14} \cdot \delta^{0,3} \cdot i_{сед}^{2,8}$ , де  $K_{кор} = 0,5$  (1)

природний газ (773-873 К)  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{-0,52} \cdot i_{сед}^{0,56}$ , де  $K_{кор} = 2,9$  (2)

(943-983 К)  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{-0,16} \cdot i_{сед}^{1,4}$ , де  $K_{кор} = 9,0$  (3)

Подібний компенсаційний ефект дифузійного коефіцієнту аерозолію й седиментаційної стійкості при постійному коефіцієнті коагуляції відзначений і зі збільшенням вихідної концентрації оцтової кислоти в  $\approx 8$  разів та зі зростом вихідної концентрації природного газу в 1,15 рази.

Оптимальна концентрація природного газу близька до стехіометрії 8,9–9% (17–18 г/м<sup>3</sup>). Вплив вихідної концентрації реагенту на дифузійний коефіцієнт аерозолу та седиментаційної стійкості представлені на Рис. 4.

Для реакції окиснення оцтової кислоти під впливом вихідної концентрації створюється режим, в якому система є седиментаційною нестійкою, а для реакції окиснення природного газу система наближується до седиментаційно-дифузійної рівноваги, де  $\frac{i_{сед}}{i_{диф}} \approx 1$  та в цьому режимі розповсюдження частинок є рівноважним.

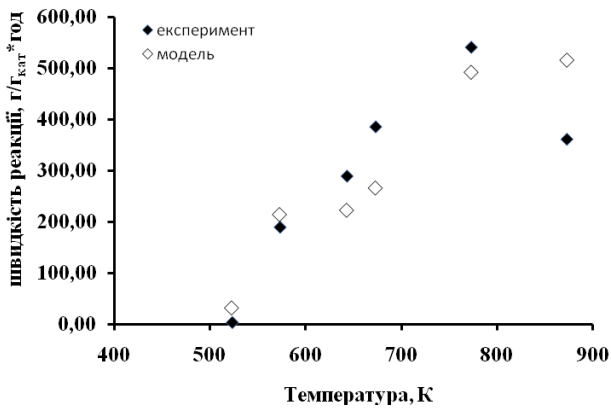


Рис. 2. Адекватність моделі експериментальним даним для процесу глибокого окиснення оцтової кислоти ( $f=6,7$  Гц;  $Скат=509$  г/нм<sup>3</sup><sub>р.об</sub>)

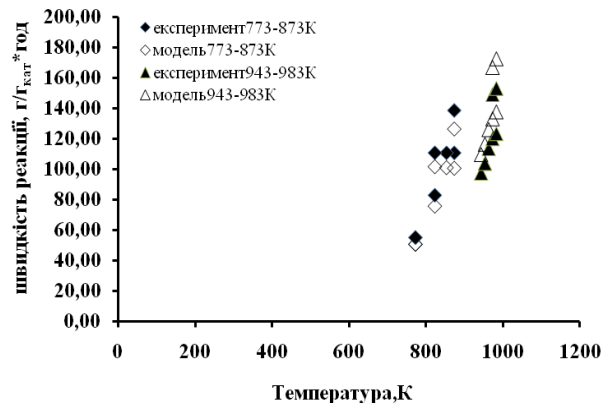


Рис. 3. Адекватність моделі експериментальним даним для процесу глибокого окиснення природного газу ( $f=2,5$  Гц;  $Скат \approx 7$  кг/нм<sup>3</sup><sub>р.об</sub>)

Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки процесу, має наступний вигляд:

оцтова кислота 
$$r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,3} \cdot \delta^{-0,32} \cdot i_{сед}^{2,5}, \text{ де } K_{кор} = 0,43 \quad (4)$$

природний газ 
$$r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{-0,53} \cdot i_{сед}^{0,94}, \text{ де } K_{кор} = 31,3 \quad (5)$$

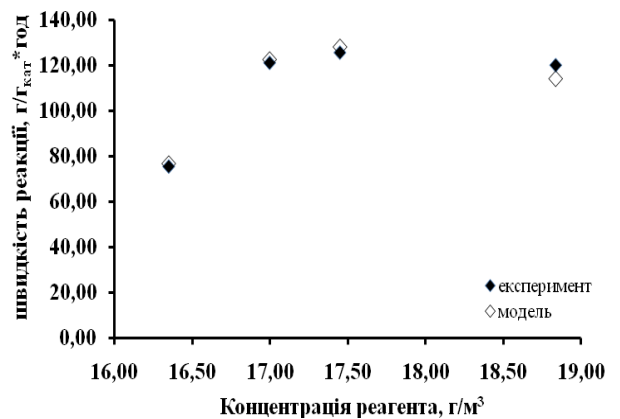
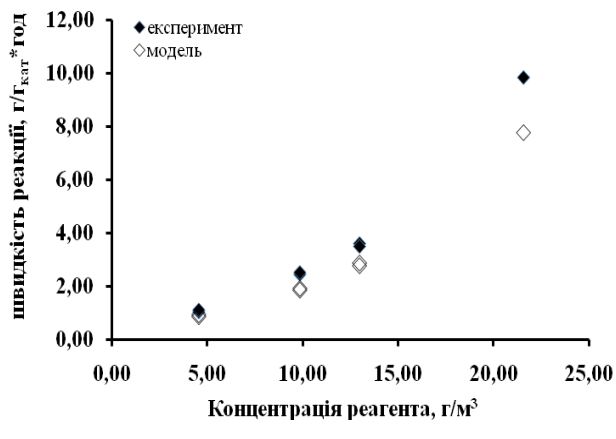


Рис. 4. Адекватність моделі експериментальним даним для процесів глибокого окиснення: а – оцтової кислоти ( $T=873$ К;  $f=6,7$  Гц;  $Скат=12-14$  кг/нм<sup>3</sup><sub>р.об</sub>); б – природного газу ( $T=973$ К;  $f=2,5$  Гц;  $Скат \approx 7$  кг/нм<sup>3</sup><sub>р.об</sub>)

Із зростом частоти коливань до 7-8 Гц при сталості коефіцієнту коагуляції, також відмічений компенсаційний ефект дифузійного коефіцієнту аерозолу та седиментаційної стійкості. Вплив частоти коливань на дифузійний коефіцієнт аерозолу та седиментаційної стійкості для процесів окиснення оцтової кислоти та

природного газу від частоти коливань представлені на Рис. 5. В даних умовах відмічено оптимальний інтервал частоти коливань 2–8 Гц.

Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки процесу при варіюванні частоти коливань виглядатиме наступним чином:

оцтова кислота 
$$r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot \frac{(K_{коаг}^{0,5} \cdot \delta^{2,5} \cdot i_{сед}^{1,6})^{-0,03}}{1 - K_{коаг}^{0,5} \cdot \delta^{2,5} \cdot i_{сед}^{1,6}}, \text{ де } K_{кор} = 7,47 \quad (6)$$

природний газ 
$$r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{-0,15} \cdot i_{сед}^{1,8}, \text{ де } K_{кор} = 0,88 \quad (7)$$

При постійному коефіцієнті коагуляції зі зростом концентрації каталізатора також відмічений компенсаційний ефект дифузійного коефіцієнту аерозолу та седиментаційної стійкості. Додавання до суміші природного газу водню, аміаку, пари води призводить до сталості коефіцієнту коагуляції, зросту дифузійного коефіцієнта аерозолу у  $\approx 4-10$  рази й седиментаційної стійкості в  $\approx 1,2$  рази.

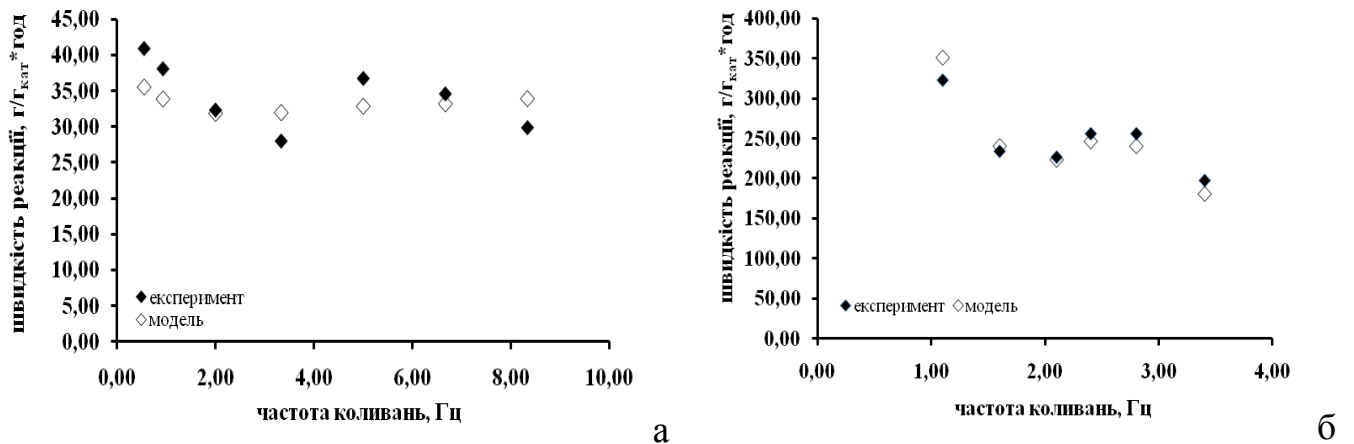


Рис. 5. Адекватність моделі експериментальним даним для процесів глибокого окиснення: а – оцтової кислоти ( $T=873$  К;  $Skat \approx 5$  кг/м<sup>3</sup> р.об.); б – природного газу ( $T=973$  К;  $Skat \approx 4$  кг/м<sup>3</sup> р.об.)

Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки процесу при варіюванні частоти коливань, виглядатиме наступним чином:

оцтова кислота  $0,54 - 54$  г/м<sup>3</sup> р.об.  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,3} \cdot \delta^{-0,5} \cdot i_{сед}^{1,7}, \text{ де } K_{кор} = 1,6 \cdot 10^8 \quad (8)$

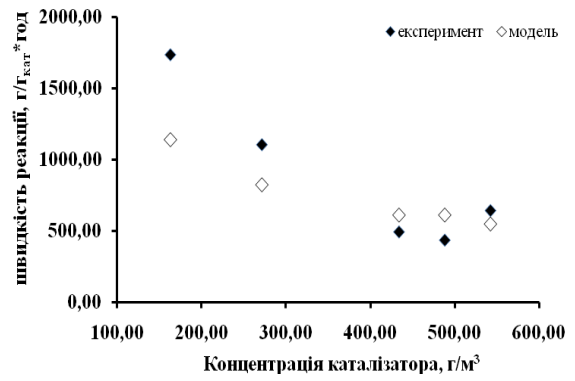
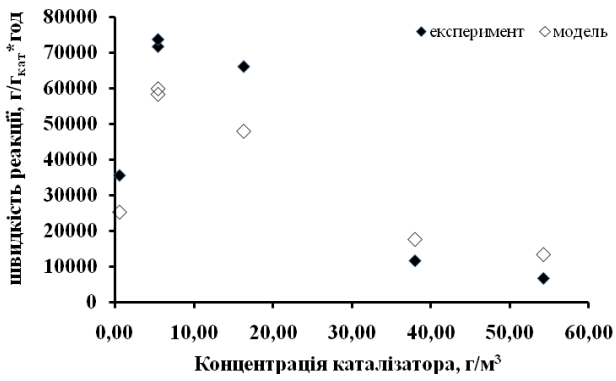
кислота  $163 - 542$  г/м<sup>3</sup> р.об.  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,04} \cdot \delta^{-0,62} \cdot i_{сед}^{4,1}, \text{ де } K_{кор} = 3,7 \cdot 10^9 \quad (9)$

кислота  $16,3 - 472$  кг/м<sup>3</sup> р.об.  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{-0,15} \cdot \delta^{-0,5} \cdot i_{сед}^{2,6}, \text{ де } K_{кор} = 758,0 \quad (10)$

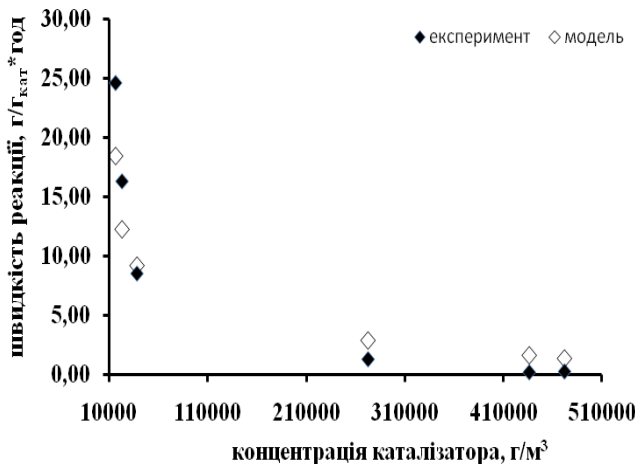
природний газ  $873$  К  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{-0,5} \cdot i_{сед}^{0,6}, \text{ де } K_{кор} = 10,4 \quad (11)$

газ  $973$  К  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,2} \cdot \delta^{-0,5} \cdot i_{сед}^{0,7}, \text{ де } K_{кор} = 152,4 \quad (12)$

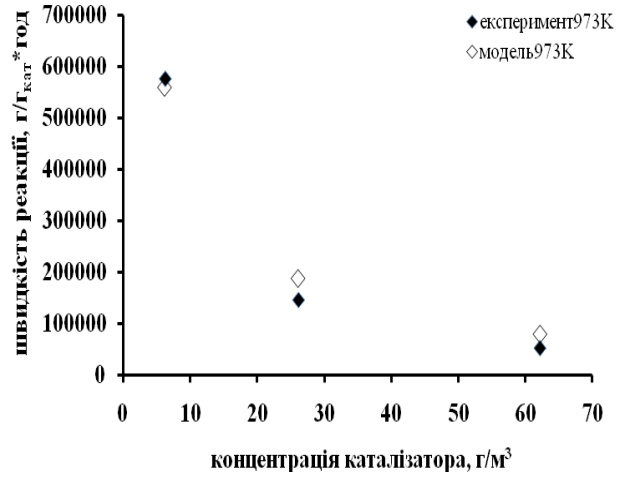
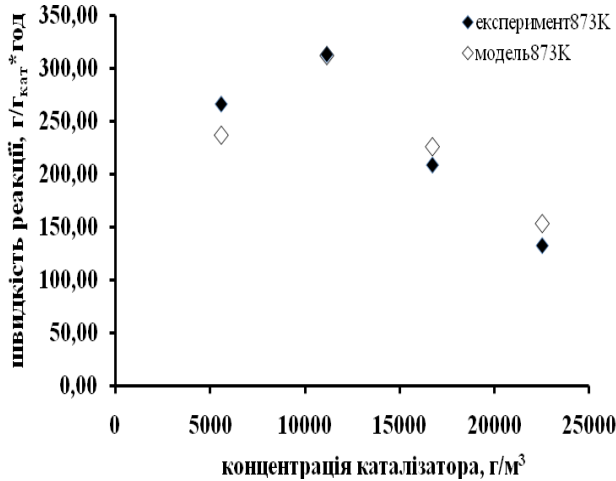
Результати експерименту та математичної моделі від впливу концентрації каталізатора представлені на Рис. 6 – 7 для процесу глибокого окиснення оцтової кислоти ( $T=873$  К;  $f=6,7$  Гц), та для процесу глибокого окиснення природного газу ( $f=2,5$  Гц) представлені на Рис. 8. Оптимальною концентрацією каталізатора є 1–5 г/м<sup>3</sup>.



**Рис. 6** Адекватність моделі експериментальним даним для процесу глибокого окиснення оцтової кислоти при  $C_{кат}$ : а – до  $60 \text{ г/м}^3_{р.об.}$ ; б –  $100-600 \text{ г/м}^3_{р.об.}$



**Рис. 7** Адекватність моделі експериментальним даним для глибокого окиснення оцтової кислоти при  $C_{кат}=1000-50000 \text{ г/м}^3_{р.об.}$



**Рис. 8** Адекватність моделі експериментальним даним для процесу глибокого окиснення природного газу при температурі: а –  $873 \text{ К}$ ; б –  $973 \text{ К}$

За результатами експерименту визначено математичні залежності від параметрів керування:

оцтова кислота

$$r = 2 * 10^6 C_{acid}^{1,4} C_{cat}^{-0,65} f^{0,3} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{13}$$

природний газ

$$r = 1,3 * 10^6 C_r^{1,2} C_{кат}^{-1,0} f^{0,4} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{14}$$

В четвертому розділі за розробленою методикою проведений аналіз наукових основ організації керування процесом оксидегідрохлорування 1,2-дихлоретана, хлорбензолу, трихлорметана і реальних промислових відходів виробництва вінілхлориду в умовах AnCVB. Представлені результати експерименту і математичної моделі від впливу температури та швидкості реакції на реакційний об'єм для процесу ОДГХ дихлоретана і хлорбензолу – на Рис. 9.

Результати експерименту і математичної моделі від впливу частоти коливань представлені на Рис. 10 – 11.

Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки процесу:

$$\text{дихлоретан} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{-0,03} \cdot \delta^{-1,0} \cdot i_{сед}^{-1,6}, \text{ де } K_{кор} = 1 \cdot 10^5 \quad (15)$$

$$\text{хлорбензол} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{-0,01} \cdot \delta^{-0,6} \cdot i_{сед}^{-0,12}, \text{ де } K_{кор} = 587,0 \quad (16)$$

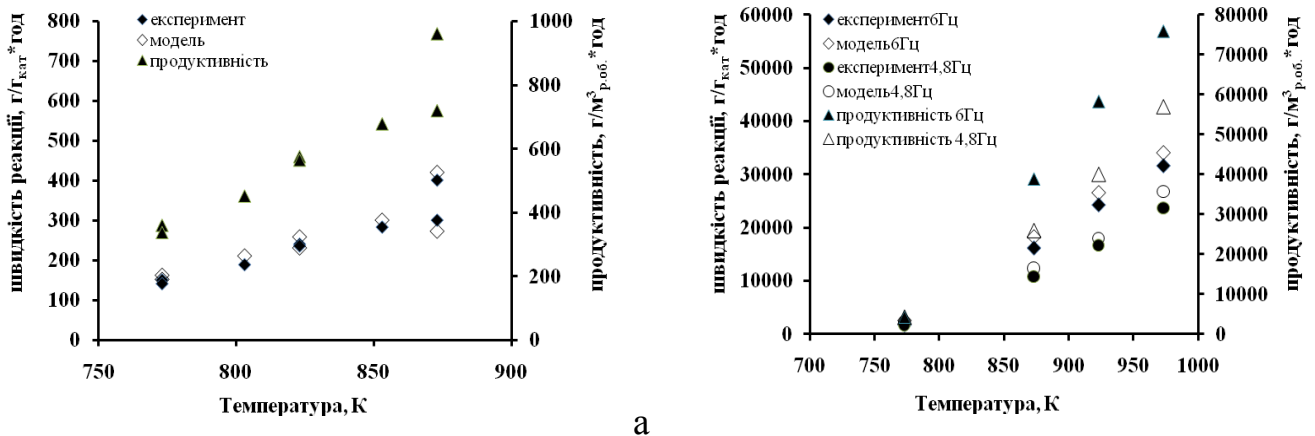


Рис. 9. Адекватність моделі експериментальним даним для процесу ОДГХ: а – 1,2-дихлоретана ( $f=6$  Гц;  $Скат=2,4$  г/м<sup>3</sup> р.об.); б – хлорбензолу ( $Скат=2,4$  г/м<sup>3</sup> р.об.)

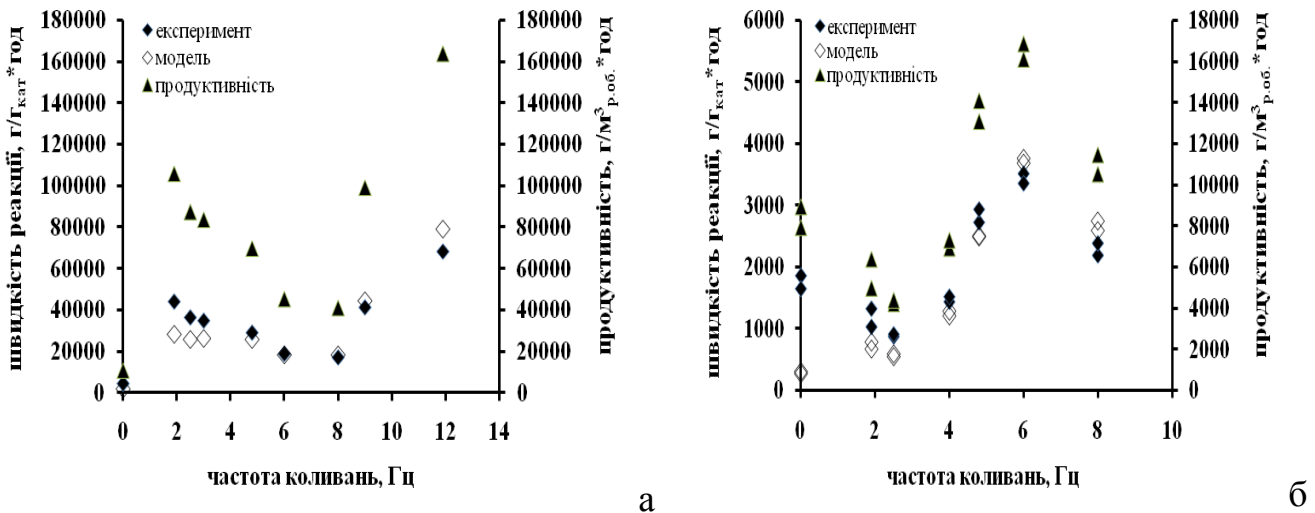


Рис. 10 Адекватність моделі експериментальним даним для процесу ОДГХ: а – 1,2-дихлоретана ( $T=873$  К;  $Скат=2,4$  г/м<sup>3</sup> р.об.); б – хлорбензолу ( $T=873$  К;  $Скат=4,8$  г/м<sup>3</sup> р.об.)

Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки процесу ОДГХ хлормістких органічних речовин і промвідходів виробництва вінілхлориду представлені наступним чином:

$$\text{дихлоретан} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,02} \cdot \delta^{-0,5} \cdot i_{сед}^{0,5}, \text{ де } K_{кор} = 247,8 \quad (17)$$

$$\text{хлорбензол} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{-0,16} \cdot i_{сед}^{1,4}, \text{ де } K_{кор} = 67712,5 \quad (18)$$

трихлорметан

$$r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаз}^{-0,04} \cdot \delta^{-0,4} \cdot i_{сед}^{0,2}, \text{ де } K_{кор} = 33,0 \quad (19)$$

реальний стік ПВ ВХ

$$r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot \frac{K_{коаз}^{-0,23} \cdot \delta^{0,03} \cdot i_{сед}^{1,98}}{1 - K_{коаз}^{-0,23} \cdot \delta^{0,03} \cdot i_{сед}^{1,98}}, \text{ де } K_{кор} = 843697,3 \quad (20)$$

Результати експерименту та математичної моделі від концентрації каталізатора представлені на Рис. 12.

Математична модель впливу концентрації каталізатора, яка пов'язує внутрішні потоки процесу ОДГХ 1,2-дихлоретана залежно від способу подачі у реактор виглядає наступним чином:

попередньо випареного  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаз}^{-0,04} \cdot \delta^{-0,5} \cdot i_{сед}^{1,8}, \text{ де } K_{кор} = 38,61 \quad (21)$

рідкого  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаз}^{0,06} \cdot \delta^{-0,4} \cdot i_{сед}^{1,9}, \text{ де } K_{кор} = 3,3 \quad (22)$

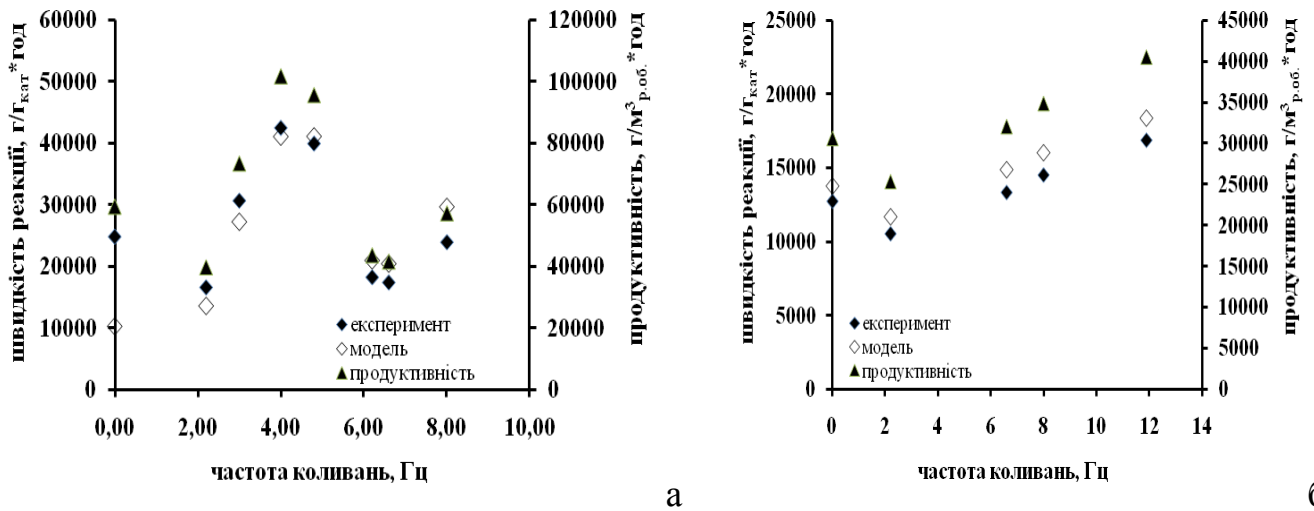


Рис. 11 Адекватність моделі експериментальним даним для процесу ОДГХ: а – трихлорметана ( $T=873 \text{ K}$ ;  $Scat=2,4 \text{ г/м}^3_{р.об.}$ ); б – реального стоку промислових відходів виробництва вінілхлориду ( $T=923 \text{ K}$ ;  $Scat=2,4 \text{ г/м}^3_{р.об.}$ )

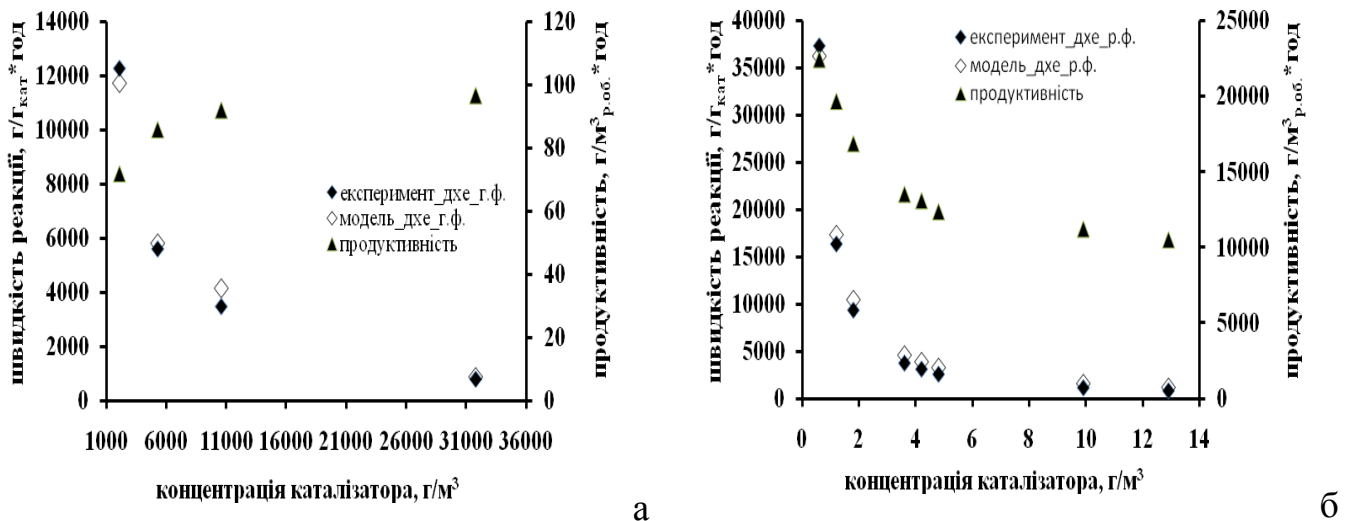


Рис.12 Адекватність моделі експериментальним даним для процесу ОДГХ дихлоретана з подачею: а – попередньо випареного ( $T=853 \text{ K}$ ;  $f=6,7 \text{ Гц}$ ); б – рідкого ( $T=873 \text{ K}$ ;  $f=6 \text{ Гц}$ )

Дислокації, що утворюються в кристалах каталізатора, здатні активно взаємодіяти між собою й іншими дефектами решітки, надлишок каталізатора в реакторі призводить до зросту агломератів частинок, їх активність стає подібна

активності каталізатора на носії. При концентрації каталізатора вище  $1000 \text{ г/м}^3_{\text{р.об}}$  реакція перебігає в дифузійній області зі зниженням активності каталізатора.

При надлишку каталізатора в реакторі система наближується до седиментаційно-дифузійної рівноваги, але розповсюдження частинок рівноважне.

Результати експерименту та математичної моделі від концентрації каталізатора представлені на Рис. 13.

Математична модель впливу об'єму ДМ, яка пов'язує внутрішні потоки процесу ОДГХ 1,2-дихлоретана й хлорбензолу виглядатиме наступним чином:

$$\text{дихлоретан} \quad r = 3,72 \cdot K_{\text{кор}} \cdot K_{\text{коаз}}^{-0,2} \cdot \delta^{-0,5} \cdot i_{\text{сед}}^{0,3}, \text{ де } K_{\text{кор}} = 0,015 \quad (23)$$

$$\text{хлорбензол} \quad r = 3,72 \cdot K_{\text{кор}} \cdot K_{\text{коаз}}^{0,2} \cdot \delta^{-0,13} \cdot i_{\text{сед}}^{0,4}, \text{ де } K_{\text{кор}} = 5,5 \cdot 10^5 \quad (24)$$

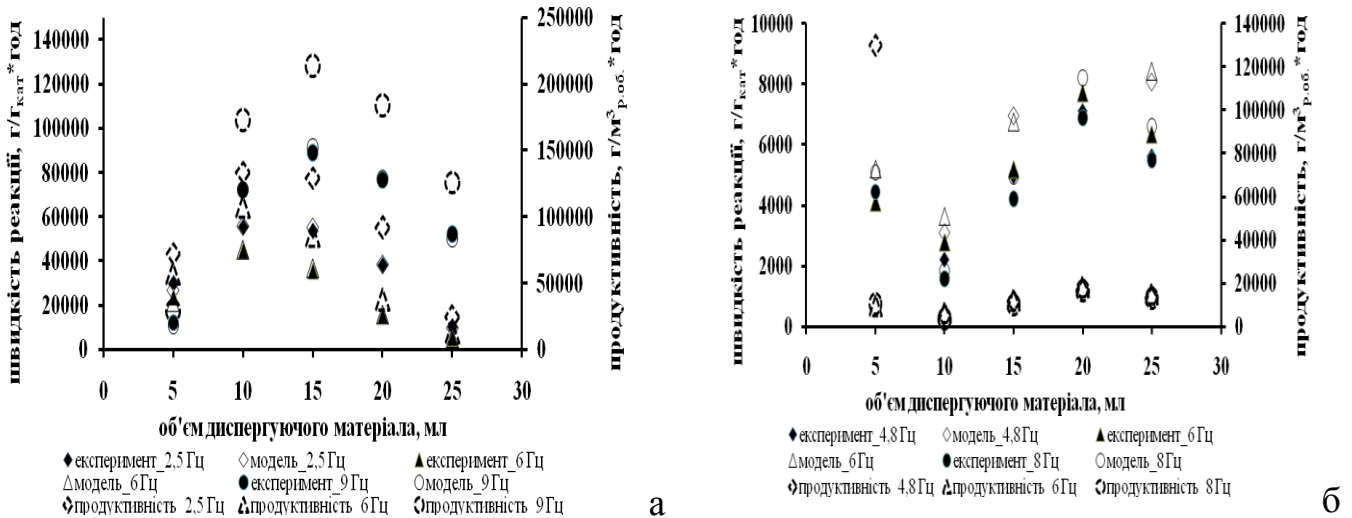


Рис. 13 Адекватність моделі експериментальним даним ОДГХ: а – дихлоретана ( $T=903 \text{ К}$ ;  $\text{Скат}=2,4 \text{ г/м}^3_{\text{р.об}}$ ); б – хлорбензола ( $T=923 \text{ К}$ ;  $\text{Скат}=2,4 \text{ г/м}^3_{\text{р.об}}$ )

За результатами експерименту визначено математичні залежності від параметрів керування:

$$\text{дихлоретан} \quad r = 0,51 \cdot C_{0,ox}^2 \cdot C_{\text{кат}}^{-1,2} \cdot f^2 \cdot A_{\text{д.м}}^{0,6} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (25)$$

$$\text{хлорбензол} \quad r = 0,003 \cdot C_{0,ox}^3 \cdot f^{1,6} \cdot A_{\text{д.м}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (26)$$

Оптимальними умовами для хлор містких речовин є температура  $850 - 950 \text{ К}$ , частота коливань  $6 - 8 \text{ Гц}$ , концентрація каталізатора  $1 \text{ г/м}^3$ , об'єм диспергуючого матеріалу  $15 - 20 \text{ мл}$ .

**П'ятий розділ** містить результати аналізу наукових основ експериментальних досліджень керування цільовими процесами хімічного перетворення органічних речовин в умовах AnCVB. За розробленою методикою були проаналізовані процеси каталітичного крекінга вакуумного газойлю та н-пентана на різних каталізаторах. Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки каталітичного крекінга вакуумного газойлю на каталізаторі NaX, Nexus-345p від впливу температури:

$$\text{NaX} \quad r = 3,72 \cdot K_{\text{кор}} \cdot K_{\text{коаз}}^{3,1} \cdot \delta^{-5,3} \cdot i_{\text{сед}}^{-2,0}, \text{ де } K_{\text{кор}} = 3,8 \cdot 10^6 \quad (27)$$

Nexus-345p

при  $X < 30\% \text{об}$   $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаз}^{0,22} \cdot \delta^{-0,52} \cdot i_{сед}^{0,66}$ , де  $K_{кор} = 6,5$  (28)

при  $X > 40\% \text{об}$   $r_{X > 40\%} = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаз}^{3,4} \cdot \delta^{-5,6} \cdot i_{сед}^{-2,3}$ , де  $K_{кор} = 2,1 \cdot 10^5$  (29)

Результати експерименту та математичної моделі від концентрації катализатора представлені на Рис. 14.

Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки каталітичного крекінга вакуумного газойлю на катализаторі  $Al_2O_3$ , Zr-Si та тип Y від впливу температури:

$Al_2O_3$   $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot \frac{(K_{коаз}^{1,64} \cdot \delta^{-2,7} \cdot i_{сед}^{-0,9})^{1,4}}{1 - K_{коаз}^{1,64} \cdot \delta^{-2,7} \cdot i_{сед}^{-0,9}}$ , де  $K_{кор} = 184299,8$  (30)

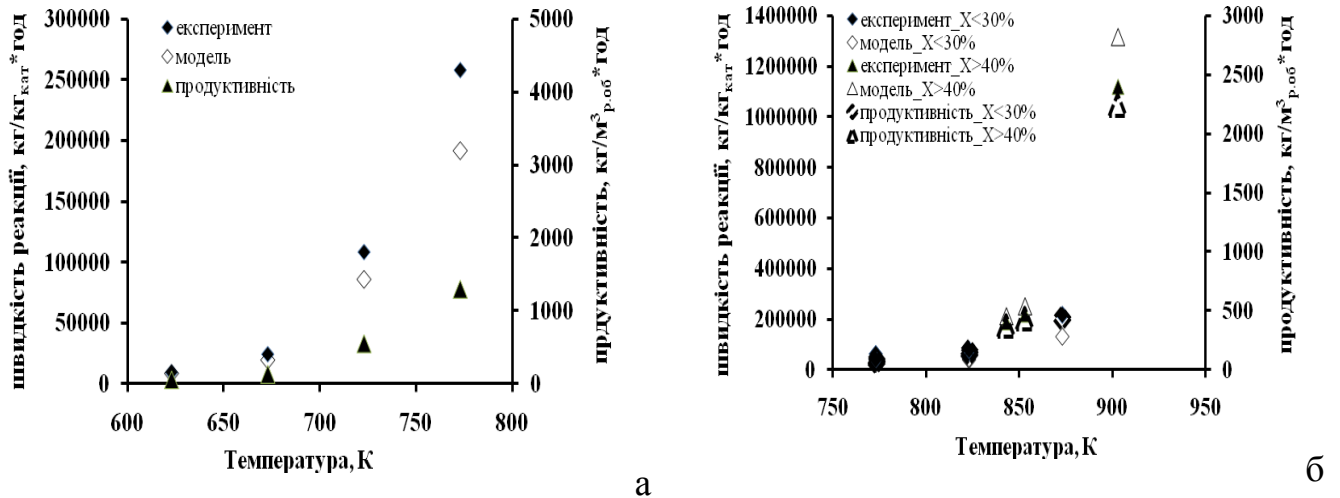


Рис. 14 Адекватність моделі експериментальним даним каталітичного крекінга: а - на катализаторі NaX; б – на катализаторі Nexus-345p

Zr-Si  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot \frac{K_{коаз}^{0,03} \cdot \delta^{0,14} \cdot i_{сед}^{0,4}}{1 - K_{коаз}^{0,03} \cdot \delta^{0,14} \cdot i_{сед}^{0,4}}$ , де  $K_{кор} = 852205,1$  (31)

тип Y  $r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаз}^{-0,6} \cdot \delta^{0,4} \cdot i_{сед}^{1,3}$ , де  $K_{кор} = 0,00181$  (32)

Результати експерименту та математичної моделі від концентрації катализатора  $Al_2O_3$ , Zr-Si та тип Y представлені на Рис. 15 – Рис. 16.

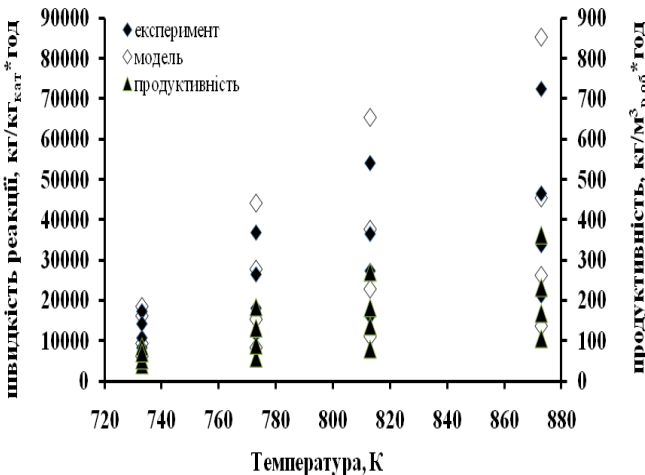


Рис.15 Адекватність моделі експериментальним даним каталітичного крекінга на катализаторі  $Al_2O_3$



Для промислового попередньо приготованого цеолітного катализатора відмічено, що оптимальними умовами можливо вважати температуру 773-823 К, частоту коливань 6-7 Гц, концентрацію катализатора 1 г/м<sup>3</sup>.

Зі зростом температури відзначено, що катализатор стабільно працює при частоті 6 – 7 Гц. Відзначено, що частота 4-6 Гц активує поверхню катализатора при температурі 780-820 К. Частота 6,5-7,5 Гц знижує її активність, але зі зростом температури вище 820 К швидкість, можливо, незначним чином збільшується.

Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки каталітичного крекінга вакуумного газойлю на катализаторі Zr-Si та тип Y від впливу частоти коливань:

$$\text{Zr-Si} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot \frac{K_{коаг}^{0,03} \cdot \delta^{0,14} \cdot i_{сед}^{0,37}}{1 - K_{коаг}^{0,03} \cdot \delta^{0,14} \cdot i_{сед}^{0,37}}, \text{ де } K_{кор} = 860851,6 \quad (33)$$

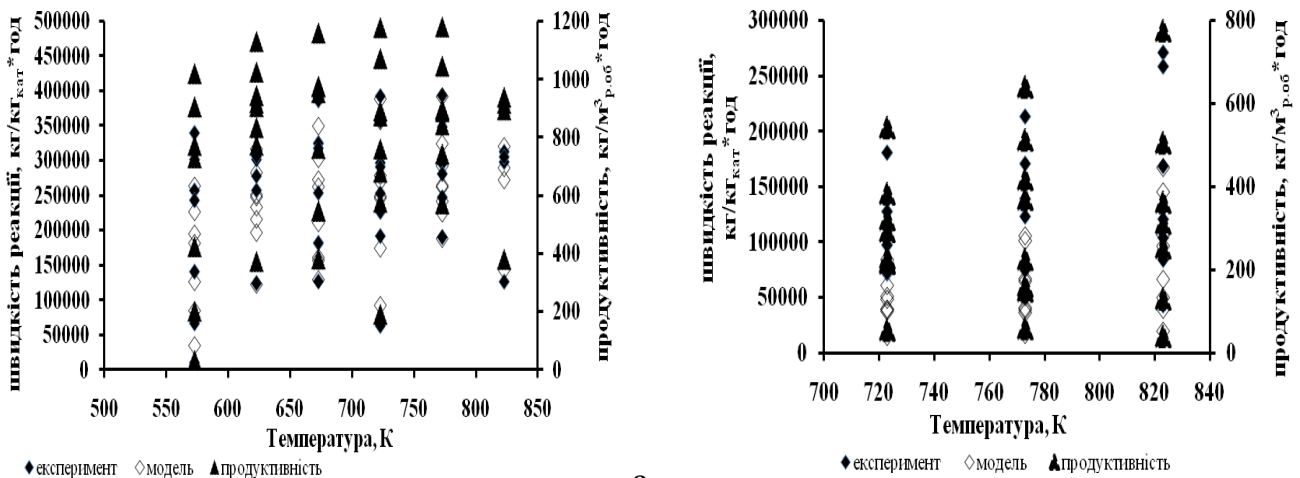


Рис.16 Адекватність моделі експериментальним даним каталітичного крекінгу на катализаторі: а - Zr-Si; б - тип Y

$$\text{тип Y} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot \frac{\left(K_{коаг}^{-0,25} \cdot \delta^{2,0} \cdot i_{сед}^{7,0}\right)^{0,1}}{1 - K_{коаг}^{-0,25} \cdot \delta^{2,0} \cdot i_{сед}^{7,0}}, \text{ де } K_{кор} = 126036,6 \quad (34)$$

$$\text{NaX} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot \frac{K_{коаг}^{-0,08} \cdot \delta^{0,36} \cdot i_{сед}^{0,01}}{1 - K_{коаг}^{-0,08} \cdot \delta^{0,36} \cdot i_{сед}^{0,01}}, \text{ де } K_{кор} = 1143292,14 \quad (35)$$

Результати експерименту і математична модель залежності швидкості від концентрації катализатора Zr-Si, тип Y і NaX представлені на Рис. 17 - 18.

Факт – окисний катализатор і катализатор Zr-Si працюють при високих частотах, а промисловий цеолітний катализатор тип Y і NaX – при низьких, тобто шар близький до стабільного.

Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки каталітичного крекінга вакуумного газойлю на катализаторі Zr-Si і тип Y від впливу концентрації катализатора:

$$\text{NaX} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,15} \cdot \delta^{-0,56} \cdot i_{сед}^{0,81}, \text{ де } K_{кор} = 0,081 \quad (36)$$

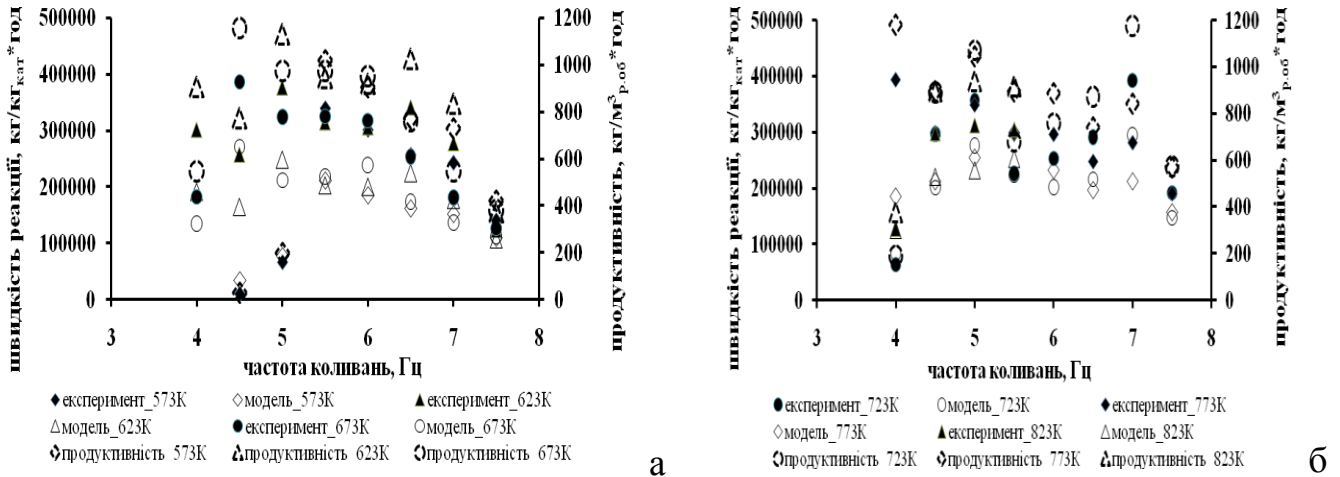


Рис. 17 Адекватність моделі експериментальним даним каталітичного крекінга на каталізаторі Zr-Si при: а – 573, 623, 673К; б – 723, 773, 823К

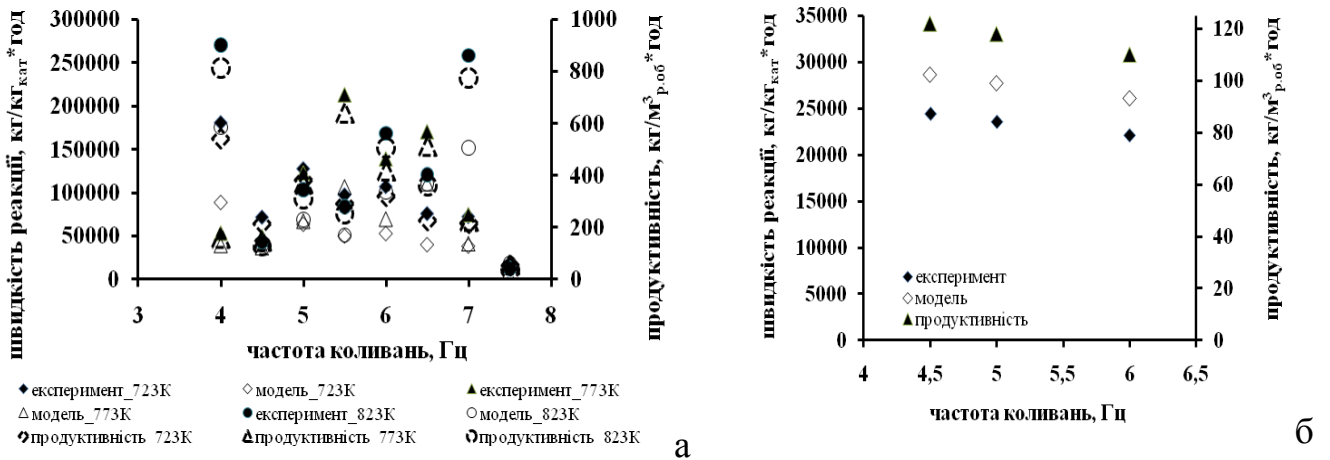


Рис.18 Адекватність моделі експериментальним даним каталітичного крекінгу вакуумного газойлю на каталізаторі: а - тип Y; б - NaX

Результати експерименту і математична модель залежності швидкості від концентрації каталізатора NaX представлені на Рис. 19.

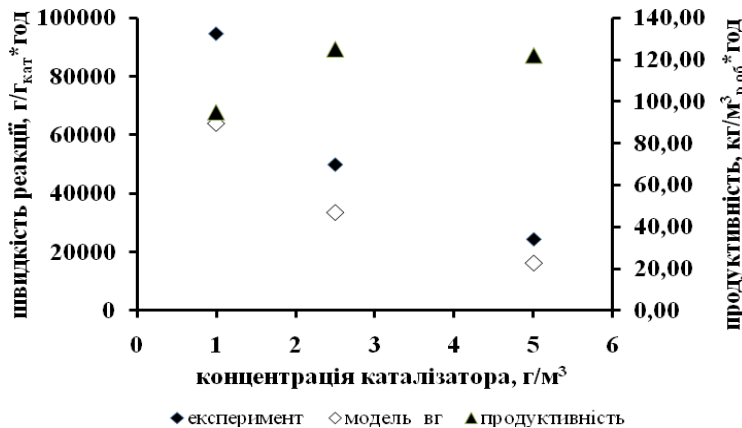


Рис. 19 Адекватність моделі експериментальним даним каталітичного крекінга ВГ на каталізаторі NaX

Отримані математичні моделі, які пов'язують внутрішні потоки каталітичного крекінга n-пентана при варіюванні температури ( $f=4,5$  Гц,  $C_{кат}=5$  г/м<sup>3</sup>) на каталізаторі Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NaX:

$$Fe_2O_3 \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,13} \cdot \delta^{0,03} \cdot i_{сед}^{0,86}, \text{ де } K_{кор} = 697,72 \quad (37)$$

$$V_2O_5 \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{0,1} \cdot i_{сед}^{0,8}, \text{ де } K_{кор} = 1223,71 \quad (38)$$

$$NaX \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{0,1} \cdot i_{сед}^{0,76}, \text{ де } K_{кор} = 76,58 \quad (39)$$

$$Fe_2O_3 \text{ (до етилену)} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{3,0} \cdot \delta^{-5,2} \cdot i_{сед}^{-1,9}, \text{ де } K_{кор} = 0,0022 \quad (40)$$

Результати експерименту і математичної моделі від температури на каталізаторі  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$ , NaX представлені на Рис. 20.

Розглянутий вплив частоти коливань ( $C_{кат} = 5 \text{ г/м}^3$ ,  $T = 823 \text{ К}$ ) і концентрації каталізатора ( $f = 4,5 \text{ Гц}$ ,  $T = 823 \text{ К}$ ) для каталітичного крекінга н-пентана на каталізаторі  $V_2O_5$  та побудовані математичні моделі. Математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки каталітичного крекінга н-пентана на каталізаторі  $V_2O_5$  від впливу частоти коливань і концентрації каталізатора:

$$\text{від } f \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot K_{коаг}^{0,1} \cdot \delta^{0,1} \cdot i_{сед}^{0,4}, \text{ де } K_{кор} = 1164,68 \quad (41)$$

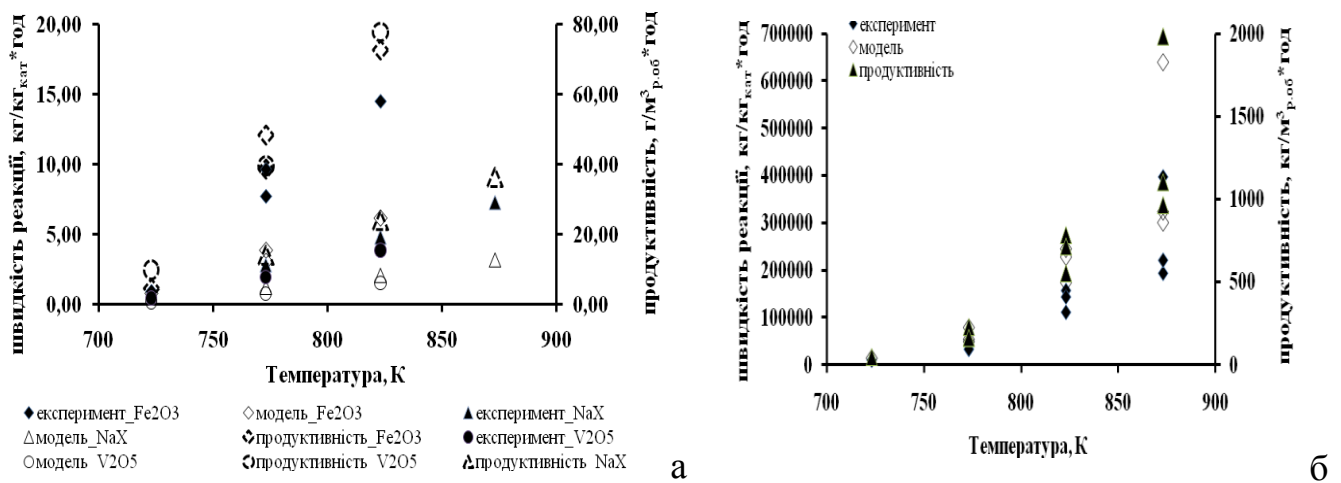


Рис.20 Адекватність моделі експериментальним даним каталітичного крекінга н-пентана на каталізаторі: а –  $Fe_2O_3$  і  $V_2O_5$ , NaX; б –  $Fe_2O_3$  до етилену

$$\text{від } C_{кат} \quad r = 3,72 \cdot K_{кор} \cdot \frac{K_{коаг}^{0,24} \cdot \delta^{-0,23} \cdot i_{сед}^{0,19}}{(1 - K_{коаг}^{0,24} \cdot \delta^{-0,23} \cdot i_{сед}^{0,19})^{88,8}}, \text{ де } K_{кор} = 248,3 \quad (42)$$

Результати експерименту та математичної моделі від частоти коливань й концентрації каталізатора  $V_2O_5$  представлені на Рис. 21.

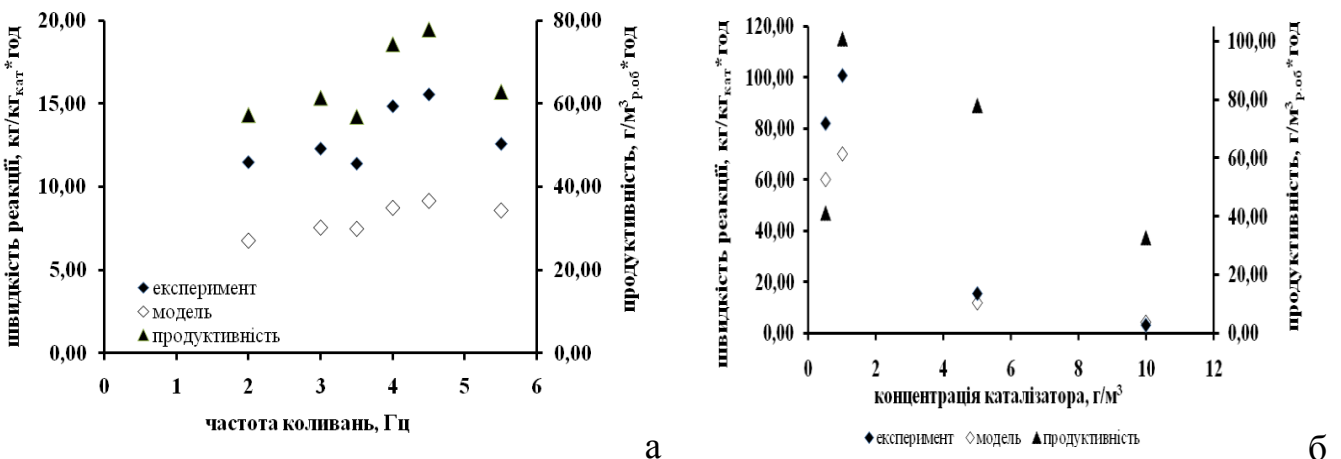


Рис.21 Адекватність моделі експериментальним даним каталітичного крекінга н-пентана на каталізаторі  $V_2O_5$  від впливу: а – частоти коливань; б – концентрації каталізатора

Режим каталітичного крекінга на різному каталізаторі зі зростом температури й концентрації каталізатора зменшення частоти коливань наближає до режиму седиментаційно-дифузійної рівноваги.

**Шостий розділ** присвячений процесу синтезу вуглеводнів з синтез-газу методом Фішера-Тропша при атмосферному тиску на різних каталізаторах та показані практично ідентичні результати на промисловому каталізаторі синтезу аміаку СА-С і на трьохкомпонентній суміші  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CuO}:\text{K}_2\text{CO}_3=100:20:0,24$  (Табл. 1).

Таблиця 1. Синтез вуглеводнів із синтез-газу методом Фішера-Тропша при атмосферному тиску на різних каталізаторах ( $T=503\text{ K}$ ;  $f=4\text{ Гц}$ ;  $C_{\text{кат}}=33,3\text{ г/м}^3$ )

№	Каталізатор	$K_{\text{коаг}} \cdot 10^{16}$	$\delta \cdot 10^{12}$	$i_{\text{сед}} \cdot 10^{-8}$	$\tau_{\text{кат}}^{\text{обр}}$	$\frac{i_{\text{сед}}}{i_{\text{диф}}} \cdot 10^{-10}$
1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,16	9,23	3,020	0,00070	1,72
2	$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CuO}$	3,08	3,66	0,524	0,00242	0,48
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CuO}:\text{K}_2\text{CO}_3$	3,90	3,49	2,305	0,00258	2,73
4	СА-С	4,21	3,75	3,401	0,00235	3,94

Розглянуто вплив співвідношення  $\text{CO}:\text{H}_2$  на попередньо приготованому каталізаторі  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CuO}:\text{K}_2\text{CO}_3$  при варіюванні частоти коливань 2–6 Гц та побудована математична модель, яка пов'язує внутрішні потоки від впливу частоти коливань:

$$\text{CO}:\text{H}_2=1:1 \quad r = 3,72 \cdot K_{\text{кор}} \cdot \frac{(K_{\text{коаг}}^{0,034} \cdot \delta^{0,035} \cdot i_{\text{сед}}^{0,07})^2}{1 - K_{\text{коаг}}^{0,034} \cdot \delta^{0,035} \cdot i_{\text{сед}}^{0,07}}, \text{ де } K_{\text{кор}}=3,61 \quad (43)$$

$$\text{CO}:\text{H}_2=1:2 \quad r = 3,72 \cdot K_{\text{кор}} \cdot \frac{(K_{\text{коаг}}^{0,57} \cdot \delta^{-0,68} \cdot i_{\text{сед}}^{-0,06})^2}{1 - K_{\text{коаг}}^{0,57} \cdot \delta^{-0,68} \cdot i_{\text{сед}}^{-0,06}}, \text{ де } K_{\text{кор}}=10662,2 \quad (44)$$

$$\text{CO}:\text{H}_2=1:3 \quad r = 3,72 \cdot K_{\text{кор}} \cdot \frac{K_{\text{коаг}}^{1,41} \cdot \delta^{-2,02} \cdot i_{\text{сед}}^{-0,11}}{(1 - K_{\text{коаг}}^{1,41} \cdot \delta^{-2,02} \cdot i_{\text{сед}}^{-0,11})^3}, \text{ де } K_{\text{кор}}=19,1 \quad (45)$$

Результати експерименту та математичної моделі від частоти коливань на каталізаторі  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CuO}:\text{K}_2\text{CO}_3$  представлені на Рис. 22.



Рис.22 Адекватність моделі експериментальним даним синтезу вуглеводнів із синтез-газу методом Фішера-Тропша при атмосферному тиску та різному співвідношенні  $\text{CO}:\text{H}_2$  ( $T=503\text{ K}$ ;  $C_{\text{кат}}=10\text{ г/м}^3$ )

◆ експеримент\_СО:Н2=1:1    ◇ модель\_СО:Н2=1:1    ▲ експеримент\_СО:Н2=1:2  
 Δ модель\_СО:Н2=1:2    ● експеримент\_СО:Н2=1:3    ○ модель\_СО:Н2=1:3  
 ▶ продуктивність СО:Н2=1:1    ▲ продуктивність СО:Н2=1:2    ◐ продуктивність СО:Н2=1:3

Зі зростом частоти коливань відзначений недостатній час обробки поверхні частинок ДМ, що приводить до зросту коефіцієнта коагуляції й седиментаційної стійкості. Можливо припустити, що оптимальне співвідношення  $H_2:CO=3:1$ , але необхідно ретельно підбирати режим активації.

В сьомому розділі проаналізовані отримані результати. Для всіх досліджених хімічних перетворень було виведено, що найкращий вплив внутрішніх процесів пов'язаний зі зміною і активацією поверхні каталізатора. Обговорюючи експериментальні дані з'ясовано, що додавання каталізатора вище  $10 \text{ г/м}^3$  не доцільно, тобто розмір частинок практично стабільний і каталізатор збільшує тільки товщину дифузійного шару в об'ємі реактора. Цьому сприяє й зниження швидкості реакції, тобто частинкам ДМ складно активувати шар каталізатора, що збільшується. В цьому випадку процес окиснення походить подібно процесів з каталізатором на носії. Збільшення частоти коливань вище 6-10 Гц не доцільно, тому що частинки досягають визначного розміру та їх зріст не призводить до подальшого руйнування частинок. Підтримка активності поверхні достатня при частоті від 6 до 10 Гц.

Ці умови підтверджені розрахунковими даними, які показують характер впливу концентрації каталізатора в об'ємі від розміру частинок, а також вплив частоти коливань на розмір частинок і представлені на Рис. 23.

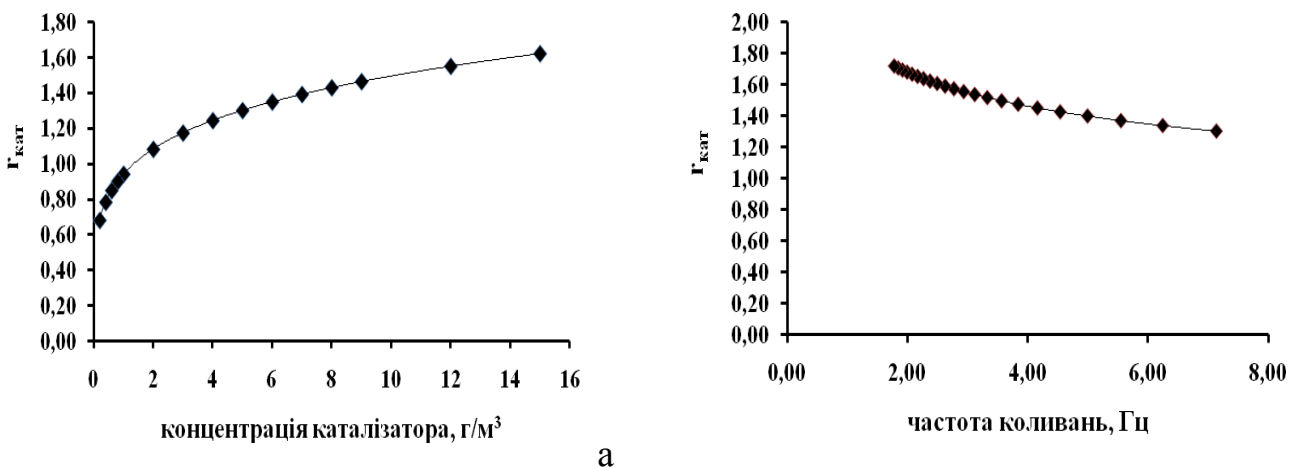


Рис. 23 Вплив на створення дрібнодисперсних частинок при обраних оптимальних параметрах процесів окиснення ( $\rho_{DM}=2500 \text{ кг/м}^3$ ,  $d_{DM}=0,0011 \text{ м}$ ,  $E_{столки}=1 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль}$ ,  $C_{кат}=1-5 \text{ г/м}^3$ ): а – концентрації каталізатора; б – частота коливань

Для процесів каталітичного крекінга вакуумного газойлю на різних типах каталізаторів при різних співвідношеннях щільності каталізатора й ДМ, та синтезу радіус частинок, що утворюються від концентрації каталізатора й частоти коливань можливо представити рівняннями:

$$\text{каталітичний} \quad \frac{\rho_{кат}}{\rho_{DM}} = 0,2 \div 0,8 \quad r_{кат} = 2,4834 \cdot C_{кат}^{0,2} \quad (46)$$

$$\text{крекінг} \quad \frac{\rho_{кат}}{\rho_{DM}} = 1,3 \div 2,1 \quad r_{кат} = 4,5713 \cdot f^{-0,2} \quad (47)$$

$$\frac{\rho_{кат}}{\rho_{DM}} = 1,3 \div 2,1 \quad r_{кат} = 1,7816 \cdot C_{кат}^{0,2} \quad (48)$$

$$\frac{\rho_{кат}}{\rho_{DM}} = 1,3 \div 2,1 \quad r_{кат} = 3,2794 \cdot f^{-0,2} \quad (49)$$

$$\text{синтез вуглеводнів із синтез-газу методом} \quad r_{кат} = 1,0918 \cdot C_{кат}^{0,2} \quad (50)$$

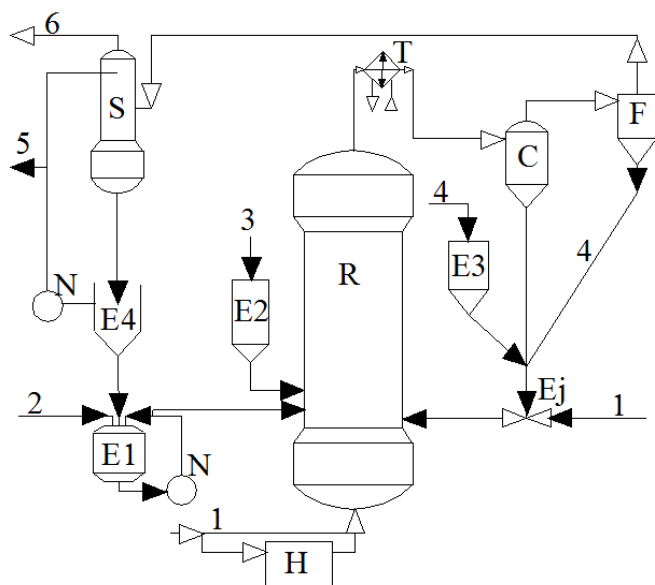
$$r_{кат} = 2,0104 \cdot f^{-0,2} \quad (51)$$

При роботі з газоподібними сполуками та їх сумішами виявлено, що перевищення концентрації каталізатора вище  $10 \text{ г/м}^3$  і частоти коливань вище  $10 \text{ Гц}$  недоцільно, тому що їх зріст не впливає на розмір частинок каталізатора, а отже на збільшення поверхні.

До параметрів віброкиплячого шару можливо включити ексцентрик ( $\xi$ ), коефіцієнт седиментаційної стійкості, час обробки частинок каталізатора ( $i_{сед}$  і  $\tau_{кат}$ ), температуру процесу ( $T$ ), розмір і щільність диспергуючого матеріалу ( $d_{дм}$  і  $\rho_{дм}$ ); щільність каталітичного матеріалу ( $\rho_{кат}$ ); щільність і в'язкість середовища ( $\rho_c$  і  $\mu_c$ ); щільність і в'язкість суміші ( $\rho_{см}$  і  $\mu_{см}$ ); час контакту ( $\tau$ ).

Для нормальної роботи каталітичної системи необхідно контролювати: коефіцієнт коагуляції й дифузійний коефіцієнт аерозолі повинен бути близько або дорівнювати одиниці, а коефіцієнт седиментаційної стійкості при цьому досягає величини  $1 \cdot 10^4$ . Час обробки частинок каталізатора переважно складає  $0,002 \text{ с}$ . Відомо, що віброшар сприяє не тільки зрідженню, а й ущільненню шару.

Багаточисленні дослідження газоподібних речовин в умовах технології аерозольного нанокаталізу показали, що краще технічне рішення в даному випадку – це реактор з псевдозрідженим шаром, особливо для реакцій, коли вихідні реагенти подають в реактор в газоподібному стані. Принципова схема знешкодження органічних речовин за технологією аерозольного нанокаталізу представлена на Рис. 24. Схема охоплює знешкодження не тільки газоподібних відходів, але й рідких і



**Рис. 24** Принципова схема знешкодження органічних речовин та промислових органічних відходів з псевдозрідженим шаром каталізатора за технологією AnC

R – реактор; C – циклон; F – фільтр; T – теплообмінник; S – скруббер; Н – пусковий підігрівач; N – насос; E1-3 – смонти для рідких відходів, твердих відходів й каталізатора; E4 – відстійник; Ej – ежектор; 1 – повітря; 2 – рідкі відходи; 3 – тверді відходи; 4 – каталізатор; 5 – очищена вода; 6 – гази у атмосферу

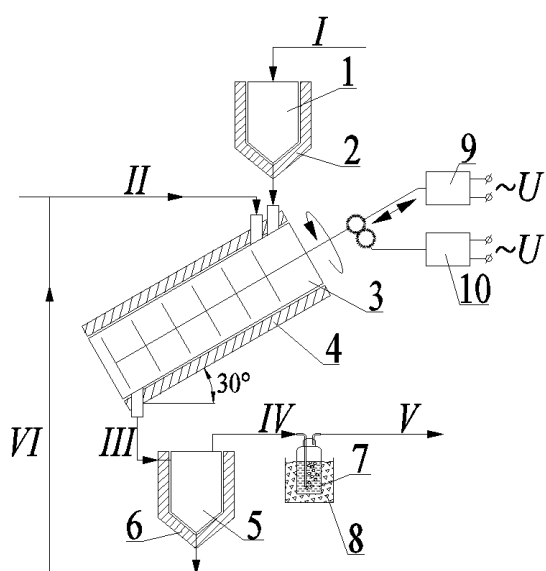
твердих промислових відходів. Для знешкодження рідких і твердих відходів з екологічною ціллю доцільним буде скруббер. Він дозволить викидати в атмосферу нетоксичні продукти реакції природного стану. Для каталізатора в схемі передбачений вузол вловлювання частинок, який складається з циклона й фільтра, далі спрямується крізь ежектор назад у реактор AnC.

При дослідженні процесу оксидегідрохлорування хлорвмісних промислових відходів виробництва вінілхлориду ВАТ «Саянськхімпласт» з'ясували, що заміна

печі згорання реактором аерозольного нанокаталізу з псевдозрідженим шаром дозволить забезпечити (у розрахунку на 2010 р.) річний економічний ефект в розмірі 1804 тис. доларів.

Також з'ясовано, що у порівнянні термічного й каталітичного крекінгу температура процесу знижується на  $150^{\circ}\text{C}$ , вихід бензину при цьому не змінюється, знижується кількість каталізатора в реакційному об'ємі в  $10^6 - 10^7$  рази, механохімактивація каталізатора *in situ* перешкоджає відкладенню коксу на його поверхні, об'єм реакційного блоку в технології AnCVB у порівнянні з традиційним промисловим процесом (із урахуванням регенератора) зменшується в  $\approx 20$  разів.

На Рис. 25 представлений новий тип реактора, який розташований під кутом до горизонту для кращого переміщування органічних речовин по висоті реактора і, можливо, при такому виконанні помітно зменшуються енергетичні витрати на перемішування системи.



**Рис. 25** Принципова схема реакційного вузла з вібро-обертаючим шаром каталізатора для хімічного перетворення високо киплячих рідких речовин за технологією AnC

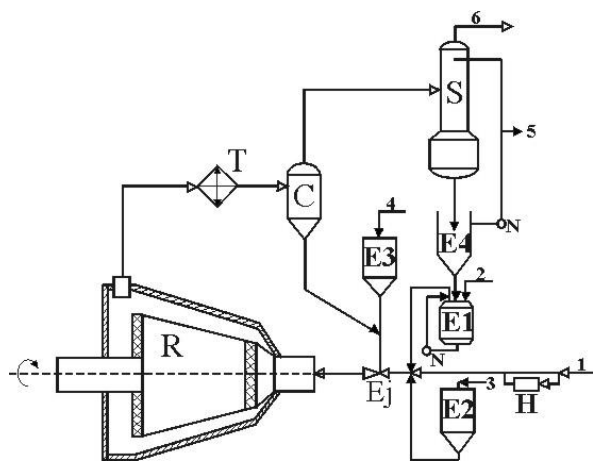
1 – ємність для рідких реагентів; 2 – підігрівач вихідних реагентів; 3 – реактор; 4 – електродігрівач; 5 – циклон; 6 – підігрівач продуктів реакції; 7 – ємність для збору продуктів реакції; 8 – охолоджувач продуктів реакції; 9, 10 – пристрій для створення віброімпульсів коливань; I – подача вихідних реагентів; II – подача каталізатора; III – продукти реакції й каталізатор; IV – продукти реакції; V – газоподібні продукти реакції; VI – рецикл каталізатора

Згідно експериментальних даних віброзріджений шар показав результати кращі ніж псевдозріджений у 10 - 100 разів.

В реактор можливо подавати будь-які органічні речовини, їх суміші, а також рідкі органічні високо киплячі речовини, які попередньо нагрівають у підігрівачі. Для створення віброзрідженого шару використовують сумісний вплив віброколивань для активації поверхні та обертання шару, що дозволить рівномірно розповсюджувати каталітичну систему по реакційному об'єму.

На Рис. 26 запропонована принципова схема знешкодження органічних речовин за технологією AnC з абсолютно новим типом реактора.

Реактор пропонується використовувати з обертаючим шаром як широко розповсюджений у практиці подрібнювання частинок. Реактор знаходиться і обертається всередині нерухомого підігрівача, закінчується фільтром, який вловлює наночастинки каталізатора в реакторі. Далі продукти реакції надходять крізь теплообмінник в циклон, де відділяються від остатку каталізатора, який повертається крізь ежектор в реактор. А далі продукти надходять у скруббер, де нетоксичні продукти реакції прямують в атмосферу, а остаточні продукти



**Рис. 26** Принципова схема знешкодження органічних речовин з обертаючим шаром каталізатора за технологією AnC

R – реактор; C – циклон; T – теплообмінник; S – скруббер; Н – пусковий підігрівач; N – насос; E1-3 – ємності для рідких, твердих відходів і каталізатора; E4 – відстійник; E<sub>j</sub> – ежектор; 1 – повітря; 2 – рідкі відходи; 3 – тверді відходи; 4 – каталізатор; 5 – очищена вода; 6 – гази в атмосферу

повертаються в реактор. Даний реактор відрізняється тим, що в нього подається суміш органічних речовин, повітря і каталізатор.

Даний варіант реактора можливо з більшою вірогідністю передбачити як новий перспективний напрямок в розвитку технології аерозольного нанокаталізу.

## ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-технологічну проблему теоретичного й методичного обґрунтування при використанні каталітичної системи в технології аерозольного нанокаталізу у численних хімічних перетвореннях органічних речовин та їх сумішей, розроблені наукові основи їх перебігу в віброшарі диспергуючого матеріалу, проаналізовано результати та можливість використання у ряді ефективних технологічних рішень для промисловості.
2. Встановлено, що в зоні хімічної реакції в умовах аерозольного нанокаталізу створюється полідисперсна система частинок каталізатора з концентрацією до  $10 \text{ г/м}^3_{\text{р.об.}}$ , яка підтримує оптимальний режим механохімактивації для ефективного перебігу хімічних перетворень органічних речовин.
3. Запропонована методика аналізу експериментальних даних, яка пов'язує коефіцієнти внутрішніх процесів та випробувана на процесах окиснення вуглеводневих, кисневмісних органічних речовинах. Встановлено пряму залежність швидкості реакції та коефіцієнту седиментаційної стійкості за рахунок постійній механохімактивації *in situ* та активації поверхні частинок каталізатора.
4. За визначеною методикою проведений аналіз процесів оксидегідрохлорування хлорвмісних органічних речовин та виявлено специфічний вплив частоти коливань, як ефективного параметру керування. Виявлено, що оптимальною частотою коливань каталітичної системи є 6-10 Гц, яка постійно підтримує й розповсюджує активні частинки каталізатора по всьому об'єму. З'ясовано, що відношення коефіцієнту седиментаційної стійкості до дифузійного коефіцієнту аерозолю складає  $10^4$  і на таку ж саме величину збільшується швидкість реакції оксидегідрохлорування хлорвмісних органічних речовин.



5. Встановлено, що амплітуди коливань каталітичної системи 10-20 мм достатньо для перебігу хімічних перетворень глибокого окиснення органічних речовин з максимальною швидкістю реакції.
6. Запропоновано нові варіанти реакторів та їх застосування в технологічних схемах для хімічного перетворення рідких й твердих вихідних реагентів для реалізації технології аерозольного нанокаталізу, в яких поєднані віброколивання каталітичної системи для активації поверхні частинок каталізатору з обертаючими рухами для рівномірного розподілу по всьому об'єму реактора.
7. Для окислювальних процесів розроблена математична модель, яка показує сталість коефіцієнту коагуляції та компенсаційний ефект дифузійного коефіцієнта аерозолу й коефіцієнта седиментаційної стійкості, який впливає на швидкість перебігу глибокого окиснення. Доведено, що зменшення концентрації каталізатору в  $10^5$  разів збільшує швидкість реакції на грам каталізатора у тому ж відношенні.
8. Для процесів каталітичного крекінгу вуглеводнів та їх суміші виявлено вплив потоків коагуляції, дифузії та седиментаційної стійкості за допомогою відповідних коефіцієнтів на активність каталізатору. При сталості коефіцієнту коагуляції відмічений компенсаційний ефект часу обробки частинок каталізатора й коефіцієнту седиментаційної стійкості, який завдяки режиму механохімактивації *in situ*, дозволяє змінювати та прискорювати доступ реагентів до активного компонента каталізатора. З'ясовано, що відношення коефіцієнту седиментаційної стійкості до часу обробки частинок каталізатора складає  $10^2-10^4$ , а на величину  $10^3-10^5$  збільшується швидкість реакції каталітичного крекінгу суміші вуглеводнів.
9. Розроблена математична залежність для синтезу вуглеводнів з синтез-газу за технологією аерозольного нанокаталізу на трискладовому каталізаторі, яка пов'язує коефіцієнт коагуляції, дифузійний коефіцієнт аерозолу й коефіцієнт седиментаційної стійкості. В досліджених умовах зі зростанням частоти коливань і співвідношення вихідних реагентів виникає компенсаційний ефект коефіцієнта коагуляції й коефіцієнта седиментаційної стійкості та виявлено оптимальну частоту коливань 5-6 Гц при співвідношенні  $\text{CO}:\text{H}_2=1:3$ . Виявлене відношення коефіцієнту седиментаційної стійкості до коефіцієнта коагуляції складає  $10^{23}$ , яке знижує швидкість реакції. Однак відмічений наступний факт, що при співвідношенні  $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$  і  $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$  відношення коефіцієнту седиментаційної стійкості до коефіцієнта коагуляції при зростанні частоти коливань практично стабілізує швидкість реакції з подальшим її зменшенням, а при співвідношенні  $\text{CO}:\text{H}_2=1:3$  – її збільшує.
10. З'ясовано, що зростання температури до 873 К і частоти коливань до 5-6 Гц, зменшення концентрації каталізатора до  $1-10 \text{ г/м}^3$  приводить систему до седиментаційно-дифузійної рівноваги, в якій система наближується до седиментаційно-стійкого стану, у якому на хімічне перетворення може впливати активна поверхня частинок, яка розповсюджена в об'ємі.

11. Підтверджено, що подача випареного вихідного реагенту в 4 рази практичніше за подачу в рідкому стані; збільшення концентрації каталізатора, збільшує час його обробки, що позначається на швидкості реакції.
12. Для процесів окиснення в реакторі аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром відмічений особливий вплив температури й те, що процес окиснення перебігає навіть при надлишку каталізатора, а при збільшенні концентрації каталізатора в реакційному об'ємі в  $10^2$ - $10^4$  рази швидкість реакції знижується в  $10^4$  рази й паралельно збільшується дифузійний коефіцієнт аерозолю.
13. Доказана можливість керування механохімактивацією *in situ* при дослідженнях на установках аерозольного нанокаталізу, змінюючи частоту коливань, амплітуду та концентрацію каталізатора безпосередньо в процесі синтезу.
14. На базі експериментальних досліджень передбачається можливість покращення техніко-економічних характеристик при застосуванні віброшару, що може призвести до зниження розмірів реактора в 2 і більш разів.

**Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях:**

1. Гликин М.А. Аэрозольный нанокатализ. Исследование процесса крекинга высококипящих фракций нефти / М.А.Гликин, С.А.Кудрявцев, И.М.Гликина, Б.Б.Мамедов // Хімічна промисловість України. – 2006. – №1. – С.24-29. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведенням аналізу отриманих результатів за створеною методикою для каталітичного крекінгу вакуумного газойлю за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі*
2. Гликин М.А. Оксидегидрохлорирование отходов. Аэрозольный нанокатализ с утилизацией хлора / М.А.Гликин, Л.А.Баранова, И.Н. Сологуб, И.М.Гликина, Б.Б. Мамедов // Хімічна промисловість України. – 2006. – №2. – С.19-25. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведенням аналізу отриманих результатів за створеною методикою для процесу оксидегідрохлорування промислових відходів за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі*
3. Гликин М.А. Термодинамический анализ оксидегидрохлорирования хлорорганических соединений по технологии аэрозольного нанокатализа / М.А.Гликин, Л.А.Баранова, И.М.Гликина // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – 2006. – №11. – С. 29-34. *Керування проведенням теоретичних досліджень для процесу оксидегідрохлорування хлорорганічних сполук за технологією аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі.*
4. Гликин М.А. Аэрозольный нанокатализ в виброожиженном слое. Оксидегидрохлорирование хлорбензола / М.А.Гликин, А.Г.Архипов, Л.А.Баранова, И.М.Гликина // Хімічна промисловість України. – 2007. – №1. – С.25-29. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою для процесу оксидегідрохлорування хлорбензолу за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
5. Гликин М.А. Методика исследования процессов крекинга углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое / М.А.Гликин, И.М.Гликина, С.А. Кудрявцев // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2007. – №5(111). – Частина 2. – С. 134-138. *Керування*

*створення методики дослідження для процесу крекінгу вуглеводнів за технологією аерозольного нанокаталізу у віброзрідженомк шарі.*

6. Гликин М.А. Каталитический крекинг. Интенсификация процесса с применением технологии аерозольного нанокатализа / М.А.Гликин, И.М.Гликина, С.А.Кудрявцев // *Хімічна промисловість України*. – 2008. – №1. – С.26-30. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою для каталітичного крекінгу вакуумного газойлю за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі та інтенсифікація процесу.*
7. Гликин М.А. Оксидегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана аерозольным нанокатализом. Исследование процесса / М.А.Гликин, Л.А.Баранова, И.М.Гликина, И.Н.Сологуб // *Хімічна промисловість України*. – 2008. – №4. – С.30-35. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою процесу оксидегідрохлорування 1,2-дихлоретану за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі*
8. Гликин М.А. Анализ возможности осуществления различных процессов переработки нефти по технологии аерозольного нанокатализа / М.А.Гликин, С.А.Кудрявцев, И.М.Гликина // *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля*. – 2008. – №12(130). - Частина 1. – С. 67-74. *Проведення теоретичних та експериментальних досліджень каталітичного крекінгу вакуумного газойлю за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
9. Glikin M.A. Specific control parameters in the technology of aerosol nanocatalysis / M.A.Glikin, I.M.Glikina, S.A.Kudryavtsev // *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA Chemia*. – 2009. – vol. LXIV. – pp. 218-226. *Проведено математичний аналіз експериментальних досліджень процесів хімічних перетворень органічних сполук на установці з віброзрідженим шаром каталізатора за технологією аерозольного каталізу.*
10. Кудрявцев С.А. Осуществление различных процессов переработки нефти аерозольным нанокатализом / С.А.Кудрявцев, М.А.Гликин, И.М.Гликина // *Перспективные материалы*. – 2009. – №7. – С. 166-170. *Проведення теоретичних та експериментальних досліджень каталітичного крекінгу вакуумного газойлю за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
11. Глікін М.А. Змінення ефективності каталізаторів крекінгу вакуумного газойля в умовах технології аерозольного нанокаталізу / М.А. Глікін, С.О. Кудрявцев, І.М. Глікіна, О.С. Кащєєв // *Каталіз і нафтохімія*. – 2010. – №18. – С. 10-16. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою процесу каталітичного крекінгу на каталізаторі Si-Zr за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
12. Гликин М.А. Окисление йодсодержащих отходов производства уксусной кислоты по технологии аерозольного катализа / М.А.Гликин, Е.И.Зубцов, И.М.Гликина, Ю.В.Нежевенко // *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля*. – 2010. – №6(148). – Частина 2. – С. 4-8. *Керування проведенням експериментальних досліджень процесів хімічних перетворень органічних сполук на установці з віброзрідженим шаром каталізатора за технологією аерозольного каталізу й проведенням аналізу отриманих результатів за створеною методикою.*
13. Гликина И.М. Технология аерозольного нанокатализа с виброожиженным слоем (АСВВ). Математическое представление химических превращений / И.М. Гликина // *Хімічна промисловість України*. – 2011. – №1. – С. 6-10.

*Проведений математичний аналіз експериментальних досліджень процесів хімічних перетворень органічних сполук на установці з віброзрідженим шаром каталізатора за технологією аерозольного каталізу.*

14. Гликіна І.М. Современное состояние процессов получения углеводов. Исследование синтеза Фишера-Тропша по технологии аэрозольного нанокатализа / И.М.Гликіна, С.А.Шершнев, М.А.Гликін, С.А.Кудрявцев // *Хімічна промисловість України*. – 2011. – №2. – С. 17-24. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою для процесу отримання вуглеводнів за методом Фішера-Тропша за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
15. Гликіна І.М. Аэрозольный нанокатализ - альтернативная технология получения углеводов из СО и Н<sub>2</sub> / И.М.Гликіна, С.А.Шершнев, М.А.Гликін // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. – №6. – С. 113-119. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою процесу отримання вуглеводнів з синтез-газу за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
16. Кашеев А.С. Исследование активности Si/Zr катализатора в процессе крекинга вакуумного газойля аэрозольным нанокатализом / А.С.Кашеев, И.М.Гликіна, С.А.Кудрявцев, Б.Б.Мамедов // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2012. – №1. – С. 85-89. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою для процесу каталітичного крекінгу на каталізаторі Si-Zr за технології аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі*
17. Гликіна І.М. Синтез углеводов по технологии аэрозольного нанокатализа. Влияние вибрации и температуры на процесс / И.М.Гликіна, С.А.Шершнев, М.А.Гликін, О.Л.Житницький // *Хімічна промисловість України*. – 2012. – №1. – С. 10-15. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою для процесу отримання вуглеводнів із синтез-газу за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі та вплив вібрації.*
18. Гликіна І.М. Температурный фактор для окислительных процессов в аэрозоле катализатора / И.М.Гликіна // *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля*. – 2012. – №17(188). - Частина 1. – С. 59-64. *Проведення експериментальних досліджень й аналіз отриманих результатів за створеною методикою для окислювальних процесів органічних сполук за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі та вивчення впливу температури.*
19. Химач Н.Ю. Преимущества использования методов диспергирования и механохимической активации катализатора для получения синтетических моторных топлив из синтез-газа / Н.Ю. Химач, Е.В.Полункин, И.М.Гликіна, Е.В.Шелудько, В.В.Кременецкий, С.А.Шершнев // *Collection of research papers Modern Science*. – 2012. - №1(9). – С.73-79. *Консультації з проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою для процесу отримання вуглеводнів із синтез-газу за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
20. Гликіна І.М. Новая технология осуществления каталитических реакций / И.М. Гликіна // *Хімічна промисловість України*. – 2013. – №4. – С. 44-48. *Проведений аналіз теоретичних досліджень хімічних перетворень в умовах технології аерозольного каталізу у псевдо- та віброзрідженому шарі.*

21. Кащеев А.С. Изучение поведения цеолитсодержащего катализатора типа Y в условиях аэрозольного нанокатализа / А.С.Кащеев, И.М.Гликина, С.А.Кудрявцев // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013, 2/6(62). – С.16-19. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою процесу каталітичного крекінгу на цеолітному катализаторі тип Y за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
22. Oleksandr Kashcheyev. Behavior of Y Type Zeolite Catalyst under Aerosol Nanocatalysis Conditions / Oleksandr Kashcheyev, Irene Glikina, Marat Glikin // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol. 7. – No. 4. – P. 445-449. *Керування проведенням експериментальних досліджень й проведення аналізу отриманих результатів за створеною методикою процесу каталітичного крекінгу на цеолітному катализаторі тип Y за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
23. Гликина И.М. Влияние диффузионного слоя при глубоком окислении уксусной кислоты в аэрозоле каталитически активных частиц / И.М. Гликина // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2013. – №14(203). - Частина 1. – С. 52-60. *Розглянуто вплив нових параметрів (коагуляції, седиментації, товщини граничного дифузійного шару) на перебіг глибокого окиснення оцтової кислоти за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
24. Гликина И.М. Процессы глубокого окисления природного газа в аэрозоле каталитически активных частиц. Влияние новых параметров / И.М. Гликина // Хімічна промисловість України. – 2014. – №1. – С. 6-10. *Розглянуто вплив нових параметрів (коагуляції, седиментації, товщини граничного дифузійного шару) на перебіг глибокого окиснення природного газу за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
25. Гликина И.М. Оксидегидрохлорирование хлорсодержащих соединений. Изучение поведения аэрозоля частиц катализатора / И.М. Гликина // Хімічна промисловість України. – 2014. – №6. – С. 6-14. *Розглянуто вплив нових параметрів (коагуляції, седиментації, товщини граничного дифузійного шару) на перебіг процесу оксидегідрохлорування хлормістких органічних сполук за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
26. Патент 2357796 Российская Федерация, МПК В01J 8/18, В82В 1/00. Способ и реактор для осуществления газофазных химических процессов аэрозольным нанокатализом / М.А. Гликин, И.М. Гликина, Л.В. Попова, Е.М. Принь; заявитель и патентообладатель М.А. Гликин, И.М. Гликина, Л.В. Попова, Е.М. Принь; Заявл. 07.05.2004; Оpubл. 10.06.2009. Бюл. № 16. *Проведений аналіз теоретичних та експериментальних досліджень хімічних перетворень органічних сполук в умовах технології аерозольного каталізу у псевдо- та віброзрідженому шарі та розробка варіанту реактору з елементами віброшару.*
27. Пат. на корисну модель 17532 Україна, МПК С07С 11/00/. Спосіб одержання етилену / М.А.Глікін, І.М.Глікіна, С.О.Кудрявцев, Б.Б.Мамєдов; заявник і патентовласник М.А.Глікін, І.М.Глікіна, С.О.Кудрявцев, Б.Б.Мамєдов. Заявл. 17.07.2006. Оpubл. 27.06.09. Бюл. № 9. – 4 с. *Розроблення методики та проведення обґрунтування результатів експериментальних досліджень з переробки вакуумного газойлю з одержанням етилену за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
28. Пат. на корисну модель 38375 Україна, МПК С01І7/01 Спосіб переробки рідких хлорорганічних сполук / М.А.Глікін, І.М.Глікіна, Л.А.Баранова,

- С.О.Кудрявцев; заявник і патентовласник М.А.Глікін, І.М.Глікіна, Л.А.Баранова, С.О.Кудрявцев. Заявл. 18.09.2008. Опубл. 12.01.2009. Бюл. №1. - 6 с. *Проведені розробка методики та обґрунтування результатів експериментальних досліджень переробки рідких хлормістких органічних сполук за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
29. Пат. на корисну модель 66410 Україна, МПК C07C 1/04 (2006.01) Спосіб отримання вуглеводнів C<sub>5+</sub> / М.А.Глікін, І.М.Глікіна, С.А.Шершньов, О.Л.Житницький; заявник і патентовласник М.А.Глікін, І.М.Глікіна, С.А.Шершньов, О.Л.Житницький. Заявл. 31.10.2011. Опубл. 26.12.2011. Бюл. №24. - 6 с. *Розроблення методики та проведення обґрунтування результатів експериментальних досліджень отримання вуглеводнів C<sub>5+</sub> із синтез-газу за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
30. Пат. на корисну модель 70092 Україна. Спосіб переробки вакуумного газойлю / І.М.Глікіна, О.Л.Житницький, О.С.Кащєєв, М.А.Глікін, С.О.Кудрявцев; заявник і патентовласник І.М.Глікіна, О.Л.Житницький, О.С.Кащєєв, В.В. Брей, М.А.Глікін, С.О.Кудрявцев. Заявл 21.11.2011. Опубл. 25.05.2012. Бюл №10. - 6 с. *Розроблена методика та проведені обґрунтування результатів експериментальних досліджень з переробки вакуумного газойлю за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі.*
31. Glikina I.M., Kudryavtsev S.A. Aerosol nanocatalysis technology - the way of development of chemicals and petrochemical industry. // Матеріали V Международной конференции "Стратегия качества в промышленности и образовании". - 6-13 июня 2009, г. Варна (Болгария). - Т. 1 (в двух томах). - С. 69-70. - *Аналіз нового методу розвитку хімії та нафтохімії*
32. Glikina I.M., Glikin M.A. Mathematical description of processes in aerosol nanocatalysis technology // Book of abstracts of XII Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application", 24-28 August 2010. - Kielce-Ameliowka, (Poland). - 2010. - p. 36. - *Проведення математичного аналізу експериментальних досліджень хімічних перетворень органічних речовин за технологією аерозольного каталізу у віброзрідженому шарі*
33. Гликіна И.М. Аэрозольный катализ - новое направление в химической технологии // Матеріали Международной научно-технической конференции "Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии". - 24-26 ноября 2010, г. Минск (Белорусь). - Ч. 1 (в двух томах), с. 50-54. - *Аналіз нового напрямку розвитку у хімічній технології.*
34. Гликіна И.М., Кащєєв А.С., Кудрявцев С.А., Абузарова К.Р. Вивчення каталітичного крекінгу за технологією AnCVB // Матеріали I Міжнародної конференції молодих вчених "Хімія та хімічні технології". - 25-27 листопада 2010, м. Львів (Україна). - С. 30-33. - *Керування проведенням експериментальних досліджень процесів каталітичного крекінгу за технологією AnCVB.*
35. Гликіна И.М., Кудрявцев С.А. Влияние диспергирующего материала на активные столкновения частиц катализатора // Програма та автореферати доповідей Всеукраїнської конференції з міжнародною участю, присвячену 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України "Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні". - 11-13 травня 2011, г.Київ, С.92-93. -

Проведення аналізу впливу диспергуючого матеріалу на активні зіткнення частинок каталізатору у технології аерозольного нанокаталізу.

36. Shershnev S.A., Glikina I.M., Glikin M.A. Motor fuel production by Fisher-Tropsch method using aerosol nanocatalysis technology // Book of abstracts of XIII Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application" simultaneously with 4th Composition conference "Hybrid nanocomposites and their applications", 11-14 September 2012. – Kyiv, (Ukraine). – 2012. – p. 118. - Керування та аналіз процесу отримання моторних палив методом Фішера-Тропша за технологією аерозольного нанокаталізу.

### Анотація

**Глікіна І.М. Наукові основи хімічних перетворень органічних сполук в технології аерозольного нанокаталізу.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Львів, 2015.

Дисертація присвячена розробленню наукових основ хімічних перетворень органічних сполук аерозольним нанокаталізом з віброзрідженим шаром (AnCVB). При дослідженні окиснення кисень-, хлор вмісних органічних сполук, вуглеводнів; каталітичного крекінгу вуглеводнів та їх суміші; отримання вуглеводнів з синтез-газу за методом Фішера-Тропша було визначено:

- оптимальні умови, які призводить систему до седиментаційно-дифузійної рівноваги та збільшенню швидкості реакції ( $T=873 - 973 \text{ K}$ ,  $\text{Скат}=1 - 10 \text{ г/м}^3$ ,  $A=10 - 20 \text{ мм}$ ,  $f=6 - 10 \text{ Гц}$ ,  $V_{\text{дм}}=50-60\%$ ).
- для процесів окиснення органічних сполук при сталості коефіцієнту коагуляції компенсаційний ефект дифузійного коефіцієнту аерозолю і коефіцієнта седиментаційної стійкості, який впливає на швидкість реакції.
- для процесу каталітичного крекінгу вуглеводнів та їх сумішей при сталості коефіцієнта коагуляції компенсаційний ефект часу обробки частинок каталізатора і коефіцієнта седиментаційної стійкості, який впливає на зріст швидкості реакції.
- для синтезу вуглеводнів з синтез-газу на трьохкомпонентному каталізаторі аерозольним нанокаталізом компенсаційний ефект коефіцієнту коагуляції й коефіцієнту седиментаційної стійкості, який дозволив оцінити вплив активної поверхні каталізатора.

Запропоновані реактор аерозольного нанокаталізу з псевдозрідженим шаром для знешкодження промислових відходів будь-якого вихідного агрегатного стану; реактор з віброобертаючим шаром чи обертаючим реактором, як перспективний розвиток технології AnC.

**Ключові слова:** аерозоль каталізатора, диспергуючий матеріал, віброзріджений шар, механохімічна активація *in situ*, дифузійний коефіцієнт аерозолю, коефіцієнт седиментаційної стійкості, коефіцієнт коагуляції, віброобертаючий шар.

### Аннотация

**Гликина И.М. Научные основы химических превращений органических соединений в технологии аэрозольного нанокатализа.** – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 - технология продуктов органического синтеза. - Национальный университет «Львовская политехника» МОН Украины, Львов, 2015.

Диссертация посвящена разработке научных основ химических превращений органических соединений по технологии аэрозольного нанокатализа, использующий виброожиженный слой диспергирующего материала (AnCVB – aerosol nanocatalysis with vibrating bed). В работе получены математические закономерности для процессов окисления кислород-, хлорсодержащих органических соединений и углеводородов; процесса каталитического крекинга углеводородов и их смесей; получение углеводородов из синтез-газа методом Фишера-Тропша. В результате исследований для технологии AnC было выяснено, что:

- оптимальный режим приводит систему к седиментационно-диффузионному равновесию и увеличению скорости ( $T=873 - 973 \text{ K}$ ,  $S_{кат}=1 - 10 \text{ г/м}^3$ ,  $A=10 - 20 \text{ мм}$ ,  $f=6 - 10 \text{ Гц}$ ,  $V_{дм}=50-60\%$ ).
- для процессов окисления органических соединений при постоянстве коэффициента коагуляции обнаружен компенсационный эффект диффузионного коэффициента аэрозоля и коэффициента седиментационной устойчивости, который влияет на скорость реакции. При этом отмечено, что соотношение коэффициента седиментационной устойчивости к коэффициенту диффузионного аэрозоля составляет  $10^4$ , на такую же величину увеличивается скорость реакции под воздействием концентрации катализатора и частоты колебаний.
- для процесса каталитического крекинга углеводородов и их смесей при постоянстве коагуляции обнаружен компенсационный эффект времени обработки частиц катализатора и коэффициента седиментационной устойчивости, который влияет на скорость реакции процесса. При этом отмечено, что соотношение коэффициента седиментационной устойчивости ко времени обработки частиц катализатора составляет  $10^2-10^4$ , а на величину  $10^3-10^5$  увеличивается скорость реакции под воздействием концентрации катализатора и частоты колебаний.
- для синтеза углеводородов из синтез-газа на трехкомпонентном катализаторе по технологии аэрозольного нанокатализа обнаружен компенсационный эффект коэффициента коагуляции и коэффициента седиментационной устойчивости, который особым образом повлиял на скорость реакции. с ростом частоты колебаний и соотношении исходных реагентов. Выявлено, что соотношение коэффициента седиментационной устойчивости к коэффициенту коагуляции составляет порядка  $10^{23}$ , при этом скорость реакции снизилась на такую же величину. Однако отмечен тот факт, что при соотношении  $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$  и  $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$  соотношение коэффициента седиментационной устойчивости к коэффициенту коагуляции с ростом



частоты колебаний скорость реакции практически стабилизируется со стремлением к снижению, а для соотношения  $\text{CO}:\text{H}_2=1:3$  – увеличивается.

- в зоне химической реакции в условиях аэрозольного нанокатализа создается полидисперсная система частиц катализатора с концентрацией до  $10 \text{ г/м}^3_{\text{р.об.}}$ , которая успешно поддреживает оптимальным режим механохимактивации для эффективного протекания химических превращений.
- скорость реакции находится в прямой зависимости с коэффициентом седиментационной устойчивости, который при постоянстве механохимактивации *in situ* поддерживает в реакционном объеме частицы катализатора с активной поверхностью и ускоряет доступ к ним молекулам органических соединений.
- предложенные новые варианты реакторов для химического превращения исходных реагентов в любом агрегатном состоянии, которые совмещают виброколебания для активации поверхности частиц катализатора с вращающимися движениями для равномерного распределения по всему объему реактора, можно считать перспективным в развитии нового направления – технология аэрозольного нанокатализа.
- в реакторе аэрозольного нанокатализа с виброожиженным слоем химическое превращение органических соединений успешно протекает при уменьшении концентрации катализатора в  $10^5$  раз, в сравнении с катализом на носителе. На такую же величину увеличивается и скорость реакции. Однако химическое превращение органических соединений протекает даже при увеличении концентрации катализатора в реакционном объеме в  $10^2$ - $10^4$  раз, но скорость реакции при этом естественно снижается в  $10^4$  раз и одновременно увеличивается диффузионный коэффициент аэрозоля.
- целесообразным является подача жидкого исходного реагента в предварительно испаренном состоянии и в практически в 4 раза быстрее протекание химической реакции.
- режимом механохимактивации *in situ* можно управлять при помощи частоты и амплитуды колебаний, концентрации катализатора непосредственно в процессе химического превращения.
- применение виброколебаний может привести к улучшенным технико-экономическим характеристикам и снизить объем реактора в 2 раза и более.

Для технологии аэрозольного нанокатализа реактор с псевдоожиженным слоем показал успешное применение при обезвреживании промышленных отходов в любом агрегатном состоянии. Экспериментальными исследованиями показано, что реактор с виброожиженным слоем в 10 – 100 раз эффективнее реактора с псевдоожиженным слоем.

**Ключевые слова:** аэрозоль катализатора, диспергирующий материал, виброожиженный слой, механохимическая активация *in situ*, диффузионный коэффициент аэрозоля, коэффициент седиментационной устойчивости, коэффициент коагуляции, вбровращающийся слой

## Summary

**Glikina I.M. The scientific bases of chemical conversion organic compounds in aerosol nanocatalysis technology.** – Manuscript.

The thesis for Doctor award (technical sciences) by specialty 05.17.04 – technology of products of organic synthesis. - National University “Lvivska Polytechnika”, Lviv, 2015.

The thesis is devoted to development of scientific bases of chemical transformations of organic compounds by aerosol nanocatalysis with vibrating bed (AnCVB). It investigates the processes of oxidation the oxygen-, chlorine-consist organic compounds, hydrocarbons; catalytic cracking of hydrocarbons and mixtures thereof; obtaining hydrocarbons from synthesis gas by the Fischer-Tropsch method are as follows:

- optimal conditions, which causes the system to sedimentation and diffusion balance and increase the rate of reaction ( $T = 873-973 \text{ K}$   $C_{\text{cat}} = 1-10 \text{ g/m}^3$ ,  $A = 10 - 20 \text{ mm}$ ,  $f = 6 - 10 \text{ Hz} = 50 \text{ Vdm} -60\%$ );

- • for the oxidation of organic compounds at a constant coagulation factor a compensation effect of the diffusion coefficient of aerosol and sedimentation stability factor that affects the growth rate of reaction;
- • for the process of catalytic cracking of hydrocarbons and their mixtures at a constant coagulation factor a compensation effect of the processing time of catalyst and sedimentation stability factor that affects the growth rate of reaction;
- • for the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas on three-component catalyst by aerosol nanocatalysis a compensation effect of coagulation factor and factor sedimentation stability, which allowed us to estimate the impact of the active catalyst surface.

The proposed a reactor for aerosol nanocatalysis with fluidized bed for disposal of industrial waste in any initial aggregate state; a reactor with vibration and rotating bed or rotating reactor as a promising technology development AnC.

**Key words:** catalyst aerosol, dispersive material, vibrating bed, mechanical and chemical activation in situ, the diffusion coefficient of the aerosol, the ratio of the sedimentation stability, coagulation factor, vibration of the rotating layer.

Підписано до друку 11.09.2015 р.  
Формат 60х90 1/16. Папір офсетний.  
Друк на різнографі. Умовн. друк. арк. 2,0. Обл.-видав. арк. 1,5.  
Тираж 100 прим. Зам. 12071.

Поліграфічний центр  
видництва Східноукраїнського Національного Університету ім. В. Даля  
пр. Радянський, 59а, 93400, Северодонецьк