Смирнов Николай Николаевич. Научные основы механохимического синтеза катализаторов и сорбентов в газожидкостных средах : диссертация ... доктора технических наук : 05.17.01 / Смирнов Николай Николаевич; [Место защиты: Иван. гос. хим.-технол. ун-т].- Иваново, 2009.- 468 с.: ил. РГБ ОД, 71 10-5/146

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет^

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО

СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ В

ГАЗОЖИДКОСТНЫХ СРЕДАХ

Специальность 05.17.01 — Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор А.П. Ильин

Иваново 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4

Глава 1. Литературный обзор 18

Глава 2. Физико-химические основы механохимического синтеза ката- 64 лизаторов и сорбентов в газожидкостных средах

2.1 Энергетический баланс механохимического синтеза в газожидкост- 71 ных средах

2.2 Особенности механохимической активации в газожидкостных сре- 80

дах

2.3 Механохимический синтез компонентов катализаторов и сорбентов 82 в газожидкостных средах

2.4 Механохимический синтез двойных солей меди и цинка в газожид- 108 костных средах

Г лава 3. Механохимический синтез катализаторных масс в газожидко- 130

стных средах

3.1 Механохимическое взаимодействие компонентов катализатора в сис- 131 теме твердое - жидкость

3.1.1 Гетерогенное взаимодействие компонентов на границе раздела фаз 131 твердое - жидкость

3.1.2 Влияние состава аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка 137 на кинетику разложения комплексов и состав образующихся продуктов

3.1.3 Формирование медь-магниевого катализатора в системе твердое — 141

жидкость

3.1.4 Формирование медь-цинкового катализатора в системе твердое — 147

жидкость

3.1.5 Формирование медь-цинк-алюминиевого катализатора в системе 149 твердое — жидкость

3.1.6 Топохимические превращения при термообработке и восстановле- 152 нии катализаторных масс

3.1.7 Исследование реакционной способности медь-содержащих катали- 158 заторов при формировании в восстановительной среде

3.1.8 Каталитическая активность медьсодержащих катализаторов 165

3.2 Механохимический синтез катализаторных масс в газожидкостной 173 среде

3.2.1 Влияние реакционной среды на химический состав медь- 173

магниевого катализатора

3.2.2 Получение медь-цинкового катализатора из металлов и оксидов в 193 активных газожидкостных средах

3.2.3 Механохимический синтез медьцинкалюминиевой оксидной ком- 199 позиции в активных газожидкостных средах

3.2.4 Структура и фазовый состав медьсодержащих катализаторов при 217 механохимическом синтезе в газожидкостных средах

3.2.5 Каталитические свойства медьсодержащих контактов, полученных 222 в газожидкостных средах

3.3 Принципиальная технологическая схема приготовления катализато- 227

з

238

238

242

247

255

266

276

282

284

293

294

ЗОЇ

309

318

319

335

336

339

350

366

380

384

436

**ВЫВОДЫ**

1. Разработаны научные основы технологии нового метода приготовления катализаторов и сорбентов на базе MX синтезе в активных газожидкостных средах. Изучены физико-химические и энергетические аспекты процессов механической активации соединений меди, цинка, магния алюминия и систем на их основе. Максимальная степень взаимодействия компонентов достигается при проведении MX синтеза в газожидкостной среде, за счет измельчения макроскопических частиц до наноразмерного состояния при механических воздействиях и образовании наночастиц при фазовых переходах в конденсированной среде, вызванных локальными изменениями температуры. Благодаря полученным результатам, сделано заключение о характере и глубине взаимодействия компонентов.
2. Впервые предложен метод MX синтеза в активных газовых средах для получения ряда катализаторов, использующий комплекс химических и физических явлений, а также технологических особенностей, сопровождающих активацию в мельницах. Определены критерии и методы управления синтезом на ранних стадиях приготовления. Установлена физико­химическая сущность процессов, выявлен механизм взаимодействия порошков металлов и оксидов газовой фазой в процессе их MX активации. Обоснована принципиальная технологическая схема получения медно-магниевого, медь­цинкового, медь-цинк-алюминиевого катализаторов методом MX синтеза в газожидкостной среде и разработаны рекомендации по ее промышленной реализации. Способ отличается высокой эффективностью низкой энергоемкостью и универсальностью.
3. Впервые в производстве катализаторов предложено проведение синтеза оксидов в контролируемых газовых средах путем обработки порошков металлов паро-кислородной и аммиачно-кислородной смесью. Установлена физико-химическая сущность процессов, выявлен механизм взаимодействия порошков металлов меди и цинка с окислителем в процессе их механической активации в вибромельнице.
4. Изучено влияние состава газовой фазы и условий синтеза на структуру и каталитические свойства получаемых солей и катализаторов на их основе. Определены мольные соотношениях компонентов газовой фазы С02:МНз:02:Н20 - приводят к образованию гидроксокарбонатов, аммиакатов оксидов. Получены данные по селективности катализаторов на основе твердых растворов меди и цинка в реакции конверсии СО. Побочными продуктами в реакции конверсии оксида углерода являются ацетальдегид, ацетон, метанол, изопропанол, бутанол.
5. Изучены физико-химические свойства и состав промышленного свежего и отработанного в процессе эксплуатации медьсодержащих катализаторов марки К-СО и НТК-4. Предложен метод переработки дезактивированных медьсодержащих катализаторов, основанный на использовании MX метода воздействия на синтезируемую катализаторную систему.
6. Исследовано влияние ионов хлора и серы, и повышенных температур на фазовые, структурные изменения, и реакционную способность, в условиях окислительной и восстановительной среды. Показано, что разрушение оксидного твердого раствора при термообработке на воздухе свежего катализатора протекает быстрее, чем у образцов с примесью хлорид- и сульфид- ионов.
7. Показана возможность использования отработанных в промышленности медьсодержащих катализаторов в процессах очистки промышленных газовых выбросов от органических соединений. Установлен способ повышения активности отработанных в промышленности медьсодержащих катализаторов. Показано, что МА приводит к накоплению различного рода дефектов в кристаллической структуре твердого тела, повышению общей и активной поверхности. Показано, что подведение механической энергии к дезактивированной катализаторной массе приводит к росту ее активности, которая сопровождается снижением температуры окисления органических соединений.
8. Изучено влияние активирующих веществ и способ их введения на активность полученных образцов в реакции глубокого окисления органических веществ. Для получения активного катализатора окисления при измельчении отработанного медьсодержащего катализатора добавляли соединения марганца.
9. Предложена технологическая схема приготовления катализатора глубокого окисления из отработанного медьсодержащего. Ожидаемый экономический эффект от использования в качестве сырья для производства катализатора глубокого окисления отработанного и переработанного по MX технологии составляет 4,5 млрд. руб. в ценах 1996 года.

Ю.Разработаны эффективные угольные сорбенты для очистки

экстракционной фосфорной кислоты и обоснован метод их получения, использующий комплекс химических и физических явлений, а также технологических особенностей, сопровождающих MX активацию в мельницах с различной энергонапряженностью. Установлены

закономерности MX активирования угля в паровоздушной среде с использованием мельниц средней энергонапряженности. Показано, что в процессе MX активации происходит увеличение концентрации кислотно­основных центров. Установлено оптимальное соотношение пар/воздух в процессе активации равное 70% масс и рассчитано количество подведенной энергии, которое составляет 50 кДж/г.

1. Впервые разработаны и прошли апробацию способы и технологические схемы глубокой очистки ЭФК на угольных сорбентах в условиях интенсивного тепломассообмена и MX активации. В основе комбинированной очистки ЭФК находится эффективное дефторирование в условиях интенсивного тепломассообмена в аппаратах тарельчатого типа в присутствии адсорбента. Показано, что дефторирование в этих условиях подчиняется основным закономерностям механохимии жидкости, так как сопровождается интенсивным ростом межфазовой поверхности, при взаимодействии в противотоке кислоты и газов с высокой скоростью и ведет

более интенсивному переносу продуктов из жидкой в газовую фазу. Впервые предложено использовать в совокупности с интенсивным тепломассообменом сорбционную очистку на угольных сорбентах, увеличивающую скорость отдувки соединений фтора и улучшающую за счет хемосорбции продуктов разложения комплексных соединений Al3+, Fe3+, Si4+. Установлено каталитическое действие сорбента в процессе разрушения фтор комплексов. Фторирование окисленной поверхности угля инициирует разложение кремнефтористо-водородной кислоты с выделением

тетрафторида кремния в газовую фазу, поверхностно-индуцированный гидролиз фторсодержащих комплексов железа и алюминия вызван фторированием окисленной поверхности угля.

1. Предложена принципиальная технологическая схема получения угольного адсорбента методом MX активации в паровоздушной среде, разработаны рекомендации по ее промышленной реализации. Обоснована

принципиальная технологическая схема получения очищенной фосфорной кислоты, разработаны рекомендации по ее промышленной реализации. Очистку предложено осуществлять на движущемся слое адсорбента. Экономический эффект достигаемый за счет сокращения расхода энергии и угля составляет 3,9 млн. дол/год при мощности производства 10 тыс. т Р2О5 в год