ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Бесперстова Г алина Сергеевна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОРАЗМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА CoMo/AkOs-MgO ДЛЯ
СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

1. - Нанотехнологии и наноматериалы (Химия и химическая технология)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель- доктор технических наук, доцент Рухов А.В.

Тамбов - 2019 г.

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1. Влияние состава катализатора на характеристики, синтезируемого на нем

нанотрубок 12

1. [Роль активного компонента 12](#bookmark2)
2. [Роль носителя 15](#bookmark3)
3. [Роль промотора 17](#bookmark4)
4. [Методы получения металлоксидных катализаторов 20](#bookmark5)
5. [Термическое разложение неустойчивых соединений 21](#bookmark6)
6. [Пропитывание носителя 23](#bookmark7)
7. [Метод осаждения из раствора исходных компонентов 26](#bookmark8)
8. [Золь-гель метод 28](#bookmark9)
9. [Другие способы получения катализаторов 29](#bookmark10)
10. [Влияние параметров стадии термической обработки катализатора на его характеристики 31](#bookmark11)

[1.4. Методы определения характеристик катализатора 32](#bookmark13)

1. [Выводы по обзору литературы и постановка задач исследования 35](#bookmark14)

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО

ИССЛЕДОВАНИЯ 37

2.1. Реактивы для получения CoMo/Al2O3-MgO катализатора 37

1. Описание лабораторной технологии получения CoMo/Al2O3-MgO

[катализатора 38](#bookmark16)

1. [Экспериментальная установка получения CoMo/Al2O3-MgO катализатора 39](#bookmark17)
2. [Методы характеризации CoMo/Al2O3-MgO катализатора 41](#bookmark19)
3. [Метод оценки удельного выхода углеродных нанотрубок 42](#bookmark20)
4. [Удельная поверхность УНТ 45](#bookmark21)
5. [Рентгенофазовый анализ катализатора 45](#bookmark22)
6. [Рамановская спектрометрия 46](#bookmark23)
7. [Растровая микроскопия 48](#bookmark24)
8. Методы экспериментального исследования характеристик

катализатора от условий термической обработки 48

ВЫВОДЫ ПО 2 ГЛАВЕ 58

[ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАДИИ ПРОКАЛИВАНИЯ 59](#bookmark28)

1. [Постановка задачи экспериментального исследования 59](#bookmark30)
2. Зависимость характеристик катализатора от температуры прокаливания 59
3. [Зависимость характеристик катализатора от расхода окислителя 61](#bookmark31)

ГЛАВА 4 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 68

1. Влияние фазового состава на основные характеристики катализатора.... 68
2. Расчет геометрических и структурных характеристик УНТ, установление

их зависимости от фазового состава 69

1. [Рекомендации по реализации производства катализатора 76](#bookmark39)

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 81

[ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ЭСКИЗНОГО ПРОЕКТА УЧАСТКА ПОЛУЧЕНИЯ CoMo/Al2O3-MgO КАТАЛИЗАТОРА 83](#bookmark40)

1. Рекомендации по реализации промышленного производства катализатора

с заданными характеристиками 83

1. [Эскизная схема процесса 85](#bookmark42)
2. [Расписание производства 86](#bookmark43)
3. [Технологическая схема процесса 86](#bookmark44)
4. Стадия приготовления раствора-расплава исходных компонентов

[катализатора 89](#bookmark46)

1. [Стадия термического разложения и прокалки катализатора 91](#bookmark47)
2. [Стадия охлаждения и измельчения катализатора 101](#bookmark61)
3. [Размещение оборудования 105](#bookmark62)
4. [Система вентиляции 106](#bookmark63)
5. Задание на систему автоматизированного управления техническими

[средствами производства 107](#bookmark65)

1. [Определение экономических показателей проекта 110](#bookmark66)
2. Расчет себестоимости при получении CoMo/Al2O3-MgO в

[лабораторных условиях 110](#bookmark68)

1. Расчет себестоимости при получении CoMo/Al2O3-MgO катализатора в

промышленных условиях 112

1. Финансовый план предприятия, производящего катализатор в

промышленном масштабе 113

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 114

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ 116

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 118

ПРИЛОЖЕНИЯ 133

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы**. Одним из интенсивно развивающихся направлений наноиндустрии является синтез углеродных нанотрубок (УНТ). Это связано со специфическими свойствами УНТ, а именно, способностью к холодной эмиссии электронов, хорошей электропроводностью,

сорбционными свойствами, химической и термической стабильностью, высокой прочностью. Непрерывно увеличивается количество материалов и изделий, полученных с применением УНТ: смазки и бетоны специального назначения; антистатические, фотоустойчивые и радиопоглощающие покрытия; полимерные композиты и т.д. В связи с этим, разработка современных технологий промышленного синтеза УНТ является весьма актуальной.

Как показал мировой опыт, наиболее целесообразным для промышленной реализации является метод газофазного химического осаждения (ГФХО) на поверхности металлоксидного катализатора, состоящего, по меньшей мере, из двух функциональных компонентов - активного (соединения Ni, Fe, Co) и инертной матрицы (тугоплавкие оксиды). Существуют различные способы получения данного типа каталитических систем: прямое термическое разложение солей металлов, золь-гель метод, осаждение компонентов катализатора в растворах и др. При этом наиболее универсальным и простым для реализации является первый из перечисленных методов.

Отечественные и зарубежные исследователи показали возможность синтеза УНТ с заданными качественными и количественными характеристиками, управление которыми возможно осуществлять посредством подбора состава и способа получения катализатора, а так же условий его обработки (восстановление, активация).

Авторы подавляющего большинства научных работ придерживаются мнения, что для каждого морфологического вида нанотрубок должен быть подобран индивидуальный состав катализатора. Однако такой подход трудно осуществить в условиях промышленного производства, поскольку для этого требуется большой ассортимент исходных реагентов и рецептур. В то же время известно, что дополнительная стадия термической обработки полученного катализатора является способом воздействия на его структуру и свойства. Это позволяет в условиях промышленного производства организовать выпуск катализатора определенной рецептуры, а посредством варьирования условий термической обработки достигать необходимых характеристик (состава фаз, размера активных центров, удельной производительности и т.д.).

Таким образом, актуальной является задача изучения закономерностей изменения состава и свойств хорошо зарекомендовавшего себя в промышленном производстве УНТ катализатора CoMo/Al2O3-MgO, а так же разработка практических рекомендаций для получения катализатора с заданными свойствами в промышленных условиях.

Работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития научно-технического комплекса РФ «Индустрия наносистем», поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 18-43-680005 «Механизмы формирования эффективности каталитической системы синтеза углеродных наноструктурных материалов» и выполнялась в рамках договора № 15051401-ни от 15 мая 2014 года с ОАО "ЗАВКОМ" на выполнение НИОКР по теме "Создание производства полуфункциональных углеродных наноматериалов и суперконцентратов на их основе для использования в перспективных конструкционных полимерах и композитах нового поколения".

**Объектом исследования** являются процессы термической обработки катализаторов (CoMo/Al2O3-MgO) для синтеза углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения.

**Предметом исследования** являются кинетические зависимости процессов термической обработки катализаторов (CoMo/Al2O3-MgO) для синтеза углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения, физико-химические механизмы изменения состава и свойств катализаторов при термической обработке.

**Цель работы** - установление особенностей влияния условий термической обработки катализатора (CoMo/Al2O3-MgO) на его

качественные и количественные характеристики и разработка научно обоснованных технологических рекомендаций по реализации производства катализатора с заданными характеристиками.

**Научная новизна работы.**

Впервые экспериментальным методом показана зависимость характеристик наноразмерных сложных оксидов катализатора состава CoMo/Al2O3-MgO (удельный выход, внешний диаметр углеродных нанотрубок, синтезированных с его использованием) от температуры термической обработки (в диапазоне 550 - 750 °С) и скорости подачи воздуха через камеру печи при их получении, заключающейся в немонотонном увеличении обозначенных параметров с ростом температуры обработки.

В результате исследования фазового равновесия, установлено, что в процессе термической обработки катализатора состава CoMo/Al2O3-MgO активный компонент (кобальт) изменяет свою степень окисления в зависимости от температуры, времени обработки и скорости подачи воздуха, что позволяет объяснить наличие зависимости характеристик катализатора от расхода воздуха.

Впервые экспериментальным методом для катализатора состава CoMo/Al2O3-MgO установлена линейная зависимость между массовым соотношением оксидов Со3О4/СоО и удельным выходом углеродных нанотрубок по катализатору.

**Методологию и методы исследования** составили положения современной теории химических технологий, нанотехнологий, методологии экспериментального исследования, представленные в классических и современных исследованиях отечественных и зарубежных авторов.

Теоретическая база исследования представлена методами химии и химической технологии наноматериалов, статистики, планирования экспериментов.

**Практическая значимость и реализация результатов работы.**

Предложены регрессионные зависимости удельного выхода

углеродных нанотрубок по катализатору (CoMo/Al2O3-MgO) от температуры и времени термической обработки.

На основе предложенных регрессионных зависимостей с

использованием численного метода кусочно-линейной интерполяции разработана компьютерная программа, позволяющая прогнозировать влияние условий термической обработки (температура, время, расход окислителя) на значение удельного выхода, массовое соотношение оксидов кобальта (Со3О4/СоО) и диаметр УНТ. Расчеты, выполненные с использованием данной программы, позволили определить режимные характеристики процесса получения катализатора, обеспечивающие увеличение удельного выхода нанотрубок более чем в 2 раза.

Разработаны практические рекомендации по реализации процесса получения катализатора (CoMo/Al2O3-MgO) для синтеза УНТ,

заключающиеся в установлении температуры термической обработки 600 °С и удельного расхода воздуха 55 кг/кгкатализатора. Данные рекомендации позволили наладить выпуск стандартизованного катализатора.

Разработан эскизный проект нового промышленного производства катализатора (CoMo/Al2O3-MgO), мощностью 1 кг/смену (до 3 кг/сутки). Проект передан для реализации в АО «ЗАВКОМ», г. Тамбов. Ожидаемый экономический эффект от запуска нового производства катализатора составит 714,5 тыс. руб./год.

Разработан метод анализа наноразмерных сложных оксидов катализатора (CoMo/Al2O3-MgO), позволяющий определить массовое соотношение активного компонента (Co3O4/CoO).

Разработанные лабораторные методики используются в Тамбовском государственном техническом университете в учебном процессе по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (дисциплина «Технология контроля качества продуктов химической промышленности»).

**Положения**, **выносимые на защиту**.

* Экспериментальная методика измерения массового соотношения оксидов кобальта (Со304/СоО), основанная на избирательном растворении порошка катализатора в растворе HCl (10% масс.) с последующим отделением агломератов наночастиц Со304 и расчете массы осадка с учетом влияния растворимых солей (п. п. 3.6).
* Характер сложной зависимости параметров катализатора

(CoMo/Al203-Mg0) (удельный выход, внешний диаметр углеродных

нанотрубок, синтезированных с его использованием) от температуры его термической обработки (в диапазоне 550 - 750 °С) и скорости подачи воздуха через камеру печи (п. п. 3.1).

* Связь соотношения оксидов кобальта в разной степени окисления (Со304/СоО) в катализаторе (CoMo/Al203-Mg0) с условиями термической обработки (температуры и времени, скорость подачи воздуха) (п. п. 3.3).
* Линейная зависимость между соотношением оксидов Со3О4/СоО в катализаторе (CoMo/Al203-Mg0) и удельным выходом УНТ, синтезированных при его использовании (п. п. 3.1).
* Практические рекомендации по реализации производства катализатора (CoMo/Al203-Mg0) для синтеза УНТ, позволившие увеличить удельный выход УНТ более чем в 2 раза (п. п. 3.1).
* Регрессионные зависимости, устанавливающие функциональную связь между условиями термической обработки и характеристиками катализатора (CoMo/Al203-Mg0) (п. п. 3.1).

**Апробация работы**.

I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века»

(г. Казань, 2015 г.), IV Международная научно-практическая конференция "Актуальные вопросы науки и техники" № 4. (г. Самара, г. 2017), II Международно научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (г. Тамбов, 2017), X Международная научно-инновационная молодежная конференция

«Современные твердофазные технологии: теория, практика и

инновационный менеджмент» (г. Тамбов, 2018 г.).

**Публикации**. По теме диссертации опубликовано 15 работ (из них 3 в журналах из перечня ВАК, 3 в журналах, цитируемых в базах Scopus и Web of Science), 1 монография.

**Объем работы**. Диссертация включает введение, пять глав, основные выводы и результаты, список литературы (129 наименований). Работа изложена на 132 страницах основного текста, содержит 28 рисунков, 8 таблиц и 8 приложений.

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ**

1. Установлен набор основных качественных (угол естественного откоса, утряски, коллапса, потеря массы при нагреве и прокаливания, pH водной суспензии катализатора, отношение интенсивности пиков Id/Ig УНТ, получаемых с использованием данных катализаторов) и количественных (удельный выход УНТ, удельная поверхность УНТ, фазовый состав активного компонента катализатора) характеристик катализатора (CoMo/AbOs-MgO).
2. Разработаны методики и оборудование для экспериментальных исследований процессов термической обработки катализаторов (CoMo/Al2O3- MgO) в лабораторных условиях, позволившие установить влияние условий термической обработки катализатора на его характеристики.
3. Показана сложная зависимость характеристик катализатора (CoMo/Al2O3-MgO) (удельных выход, внешний диаметр углеродных нанотрубок, синтезированных с его использованием) от массового соотношения Co3O4/CoO, температуры его термической обработки (в диапазоне 550 - 750 °С) и скорости подачи воздуха через камеру печи до 70 л/мин, заключающейся в немонотонном изменении обозначенных параметров с ростом температуры обработки.
4. Рекомендованы для промышленной реализации процесса

получения катализатора состава CoMo/Al2O3-MgO температура термической обработки - 600 °C, время - 1 час и удельный расход воздуха -

55 кг/кгкатализатора.

1. Разработан эскизный проект нового промышленного производства катализатора состава CoMo/Al2O3-MgO, мощностью 1 кг/смену (до 3 кг/сутки). Проект передан для реализации в АО «ЗАВКОМ», г. Тамбов. Ожидаемый экономический эффект от запуска нового производства, за счет снижения себестоимости катализатора составит 714,5 тыс. руб./год.
2. Предложены регрессионные зависимости, устанавливающие функциональную связь между условиями термической обработки (температура и время обработки) и удельным выходом нанотрубок по катализатору (CoMo/Al2O3-MgO), позволившие с использованием численного метода кусочно-линейной интерполяции разработать компьютерную программу, для прогнозирования влияния условий термической обработки (температура, время, расход окислителя) на значение удельного выхода, соотношение оксидов кобальта (Со3О4/СоО) и диаметр УНТ.
3. Выявлена линейная зависимость у=14,503-п+12,259, показывающая связь между удельным выходом нанотрубок по катализатору от соотношения оксидов активного компонента (n=mco3o4 /mCoO).
4. Разработанные лабораторные методики используются в

Тамбовском государственном техническом университете в учебном процессе по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология»

(дисциплина «Технология контроля качества продуктов химической промышленности»).