

На правах рукописи



ДАНИЛЕВИЧ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО ГИДРОКСИОКСИДА
АЛЮМИНИЯ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ
ГИДРАРГИЛЛИТА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ РЕАКТОРЕ
БАРАБАННОГО ТИПА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:	доктор химических наук, Исупова Любовь Александровна
Научный консультант:	кандидат химических наук, Танашёв Юрий Юрьевич
Официальные оппоненты:	Поникаров Сергей Иванович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань), заведующий кафедрой «Машин и аппаратов химических производств» Прокофьев Валерий Юрьевич, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (г. Иваново), профессор кафедры технологии неорганических веществ
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (г. Казань)

Защита состоится **«20» июня 2017 г. в 14⁰⁰ час.** на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, проспект Ленина, 43, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу г. Томск, ул. Белинского, 53а и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан _____ 2017 г.

И.о. учёного секретаря диссертационного совета Д 212.269.08, д.ф.-м.н., профессор



Ильин А.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Производство оксидов алюминия и систем на его основе достигает 115 млн. тонн в год [1]. Благодаря многообразию модификаций (γ -, η -, χ -, δ -, θ -, κ -, α -), оксиды алюминия широко используют как катализаторы, носители для катализаторов и адсорбенты [1,2]. Наиболее широкое распространение в области приготовления катализаторов получили γ -, η - и χ - Al_2O_3 , синтез которых ведут через три основные технологии: 1) осаждение из алюминийсодержащих растворов; 2) гидролиз алкоголятов; 3) быстрая термическая обработка тригидроксида алюминия.

Осаждение из алюминийсодержащих растворов сопряжено с образованием большого количества загрязненных стоков. Гидроксиды алюминия, полученные гидролизом алкоголятов, чрезвычайно дороги из-за высокой стоимости сырья – спирта и металлического алюминия. С точки зрения экологии производства, качества и себестоимости продукции оптимальна технология, основанная на быстрой термической обработке гидраргиллита, которая позволяет получить активный гидроксид алюминия.

Основную массу термоактивированного гидроксида алюминия, продукта быстрой термической обработки гидраргиллита, получают по способу, предложенному Ф. Саусолом из компании Pechiney (Франция) [3], – путём контакта гидраргиллита с потоком дымовых газов при температуре 650-1300 К и времени пребывания от одной до нескольких секунд в реакторе, имеющем сходство с циклонным пылеуловителем. К недостаткам способа можно отнести: 1) высокие удельные затраты энергии – 11-18 МДж/кг сырья, обусловленные большим расходом горячего воздуха; 2) плохую воспроизводимость свойств продукта из-за сложности установления режима теплового равновесия.

Учитывая постоянно возрастающую потребность в энергосберегающих и экологически безопасных технологиях и развитии гибких малотоннажных производств, актуальной является разработка нового энергоэффективного способа термической обработки гидраргиллита, который можно реализовать в компактных и недорогих химических реакторах с вращающейся поверхностью нагрева без использования «пневмотранспорта».

Работа по теме диссертации выполнялась в рамках ФЦП «Национальная технологическая база на 2007-2011 годы» (госконтракты №7410.1003702.06.021 от 1.10.2007 г., 9411.1003702.13.016 от 29.09.2009 г.). Внедрение усовершенствованного реактора и технологии быстрой термической обработки гидраргиллита осуществлено в рамках договора с ООО «Кит-Строй СПб» (г. Санкт-Петербург).

Объект исследования: активный гидроксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3-z)\text{H}_2\text{O}$ (где $z=2,6-2,7$), полученный с помощью быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа.

Предмет исследования: процесс быстрой термической обработки гидраргиллита, протекающий в центробежном реакторе барабанного типа.

Степень разработанности темы. Реакторы конического типа, движение частиц в которых происходит по поверхности под действием центробежной

силы, исторически используют в процессе пиролиза биомассы. В Институте катализа СО РАН, совместно с Конструкторско-технологическим институтом гидроимпульсной техники СО РАН, разработан центробежный реактор тарелочного типа (ТТ) ЦЕФЛАРTM, в котором при кратковременном контакте гидраргиллита (ГГ) с твердой вращающейся и нагретой конусообразной «тарелью» в процессе центробежного термического активирования (ЦТА) ГГ получают высокодисперсный гидроксид алюминия. Производительность установки – 40 кг/ч, удельные энергозатраты – 7 МДж/кг сырья. В силу специфики способа подачи порошка в центр тарели (конуса), масштабирование таких реакторов затруднено, а использование поверхности нагрева неэффективно из-за разрежения слоя частиц по мере их приближения к краю тарели.

Вопросы, касающиеся теплового состояния частицы во время процесса быстрой термической обработки ГГ, в литературе недостаточно проработаны.

Целью работы является разработка энергоэффективной технологии быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа, обеспечивающей получение активного гидроксиоксида алюминия с высокой растворимостью в электролитах.

Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка лабораторной модели центробежного реактора барабанного типа производительностью 5 кг/ч.
2. Масштабный переход от лабораторной модели к опытно-промышленному реактору производительностью 50 кг/ч.
3. Исследование физико-химических свойств получаемых в реакторах продуктов и установление оптимальных параметров процесса быстрой термической обработки гидраргиллита, обеспечивающих получение активного гидроксиоксида алюминия с высокой растворимостью в электролитах.
4. Разработка математической модели быстрой термической обработки гидраргиллита, позволяющей прогнозировать температуру частиц различного размера и остаточное содержание воды в активном гидроксиоксиде алюминия.
5. Получение из активного гидроксиоксида алюминия новых алюмооксидных материалов (катализаторов, адсорбентов и др.) с улучшенными свойствами и внедрение центробежного реактора барабанного типа в производство.

Научная новизна.

1. Установлено, что быстрая термическая обработка гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа при температуре процесса 780-820 К приводит к образованию активного гидроксиоксида алюминия $Al_2O_3 \cdot (3-z)H_2O$ (где $z=2,6-2,7$), подобного χ оксиду алюминия ($\chi-Al_2O_3$), с метастабильной промежуточной структурой, характеризующейся наличием четырёх-, пяти- и шестикординированных по кислороду катионов алюминия, с высокой удельной площадью поверхности – до 250 м²/г. Активность продукта подтверждается его высокой растворимостью (более 50 мас. %) в 20% растворе гидроксида натрия.

2. Установлено, что активный гидроксиоксид алюминия образуется в результате быстрой термической обработки порошка гидраргиллита со средним размером частиц 80 мкм при его движении тонким слоем по внутренней поверхности нагрева вертикального вращающегося барабана, температуре процесса

780-820 К, скорости нагрева более 1000 град/с и времени обработки 2,3-2,7 с.

3. Установлено, что получение активного гидроксиоксида алюминия из гидраргиллита со средним размером частиц 80 мкм в соответствии с разработанной математической моделью процесса быстрой термической обработки происходит в следующей последовательности: нагрев частиц со скоростью более 1000 град/с; химическая реакция дегидратации, сопровождающаяся асимптотическим приближением температуры частиц к температуре процесса – 780-820 К; охлаждение получившегося продукта со скоростью более 1000 град/с. Высокие скорости нагрева обусловлены тонкослойным распределением частиц на поверхности вращающегося вертикального барабана и, как следствие, высокими значениями коэффициента теплоотдачи – 1600-1650 Вт/м²·град.

4. Установлено, что размеры вертикальной поверхности нагрева, на которой происходит синтез активного гидроксиоксида алюминия, и частота её вращения определяются исходя из следующих условий: движение частиц – в виде монослоя; величина поверхностной плотности теплового потока – 2,9 Вт/см²; продолжительность пребывания порошка со средним размером частиц 80 мкм на поверхности нагрева при температуре процесса 780-820 К и величине центробежной силы 4,4-6,2 нН – 2,3-2,7 с.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о процессе формирования активного гидроксиоксида алюминия, получаемого путём быстрой термической обработки гидраргиллита, сопровождающейся химической реакцией дегидратации; получении новых знаний о закономерностях протекания процесса термической обработки в условиях быстрого нагрева.

Практическая значимость работы. Институтом катализа СО РАН разработан и изготовлен центробежный реактор барабанного типа (БТ) производительностью 50 кг/ч с улучшенными характеристиками. Реактор поставлен ООО «Кит-Строй СПб» (г. Санкт-Петербург), проведена отработка технологии ЦТА. Активный гидроксиоксид алюминия применяют при наработке опытно-коммерческих партий полых корундовых микросфер, используемых в качестве огнеупоров, теплоизоляции, абразивов и т.д.

С использованием активного гидроксиоксида алюминия разработаны технологии приготовления высокоэффективных алюмооксидных осушителей, новых катализаторов процесса Клауса и дегидратации этанола в этилен, микросферического носителя для промышленного катализатора дегидрирования.

Методология работы и методы исследования. Методология диссертационного исследования включает: анализ физико-химических свойств гидраргиллита и синтезированных из него быстрой термической обработкой в центробежном реакторе барабанного типа гидроксиоксидов алюминия; исследование параметров процесса быстрой термической обработки в реакторе барабанного типа; исследование влияния параметров процесса быстрой термической обработки на свойства получаемого продукта. Свойства гидраргиллита и продукта, получаемого на его основе в центробежном реакторе барабанного типа, исследованы рядом физико-химических методов (РФА; ТА; БЭТ; ЯМР-спектроскопия и др.).

Для теоретического анализа использован метод математического моделирования и система автоматизированного проектирования MathCAD.

Положения, выносимые на защиту.

1. Положение о формировании активного гидроксидов алюминия, добного $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, с удельной площадью поверхности до $250 \text{ м}^2/\text{г}$ и растворимостью в гидроксиде натрия более 50 мас. %, получаемого в условиях быстрого нагрева (выше 1000 град/с) и дегидратации гидраргиллита в течение 2,3-2,7 с в разработанном центробежном реакторе барабанного типа.

2. Положение о параметрах процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа, обеспечивающих получение активного гидроксидов алюминия с высокой растворимостью в электролитах, а именно, о температуре процесса – $780\text{-}820 \text{ К}$ и времени пребывания частиц средним размером 80 мкм на поверхности барабана – 2,3-2,7 с.

3. Положение о зависимостях температуры обрабатываемых частиц от времени и температуры процесса на стадиях нагрева, дегидратации и охлаждения, определяемых на основании разработанной математической модели процесса быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы основывается на значительном объеме экспериментов и применении современных методов исследования (ПЭМ, РФА, ЯМР и др.). Результаты расчетов базируются на применении корректных математических методов анализа, их достоверность подкреплена удовлетворительным совпадением теоретических и экспериментальных данных (средняя относительная погрешность расчётного времени пребывания и остаточного содержания воды в продукте реакции составляет не более 10%).

Личный вклад автора состоит в активном участии, совместно с научными руководителями и соавторами, в: разработке центробежных реакторов барабанного типа; эскизном проектировании реакторов; интерпретации полученных рядом физико-химических методов данных; разработке и синтезе высокоэффективных алюмооксидных осушителей, новых катализаторов процесса Клауса и дегидратации этанола в этилен, микросферических носителей для катализатора дегидрирования; подготовке докладов, статей и написании патентов.

Автором выполнено лично: определение оптимальных размеров барабана и угловой скорости его вращения; планирование и проведение экспериментов; установление влияния параметров процесса ЦТА на свойства получаемого продукта; определение расхода энергии на процесс ЦТА; разработка технического задания на усовершенствованный центробежный реактор; внедрение усовершенствованного реактора в производство; разработка и расчет параметров математической модели процесса ЦТА; обсуждение основных положений работы на всероссийских и международных научных мероприятиях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: III Всероссийская научная молодежная конференция «Под знаком Сигма» (2005 г., Омск, Россия); IV Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (2005 г., Томск, Россия); Седьмой Европей-

ский Конгресс по катализу «ЕвропаCat VII» (2005 г., София, Болгария); 2-ая Всероссийская Школа-конференция молодых ученых (2009 г., Екатеринбург, Россия); Научно-практическая конференция «Современные керамические материалы и их применение» (2010 г., Новосибирск, Россия); Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2011 г., Москва, Россия); Шестой азиатско-тихоокеанский Конгресс по катализу «APCAT VI» (2013 г., Тайбэй, Тайвань).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 8 статей в научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК при МинОбрНауки РФ, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты. Получены патенты: 4 – РФ, 1 – ЕС, 1 – США, 1 – КНР.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списков использованной литературы и сокращений, приложения. Общий объем работы составляет 189 страниц, содержит 69 рисунков, 29 таблиц. Список литературы содержит 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования; отражена степень ее разработанности; сформулированы цели и задачи исследования; показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; представлены методология и методы исследования; приведены положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов работы.

Первая глава посвящена анализу литературных данных в области процессов и аппаратов для термической обработки кислородсодержащих материалов, содержит 5 разделов, включая раздел с постановкой целей и задач диссертационной работы. В *первом разделе* описаны сферы применения гидроксидов и оксидов алюминия. Анализ литературных данных по основным методам получения гидроксидов алюминия (ГА) приведен во *втором разделе*. Показано, что получение ГА по технологии термохимической активации ГГ имеет определенные преимущества (малоотходность, низкая себестоимость) по сравнению с технологиями «пересадки» и гидролиза алколюатов. В *третьем разделе* рассмотрены аппараты, в которых проводят быструю термическую обработку различных кислородсодержащих соединений. В *четвертом разделе* приведены сводные данные по реакторам для термической обработки. В *пятом разделе* сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена объектам исследования и исходным материалам, методологии и методам диссертационного исследования. В *разделе 1* описаны физико-химические свойства исходного ГГ (Al_2O_3 – 65,24%; SiO_2 – 0,02%; Fe_2O_3 – 0,007%; Na_2O – 0,15%, массовая доля влаги – 17%; потери массы при прокаливании – 34,4%). В *разделе 2* приведено описание методики определения времени пребывания частиц порошка на поверхности барабана. В *разделе 3* представлена методика проведения процесса ЦТА. В *разделе 4* приведено описание методики определения коэффициента вязкого сопротивления при контакте частицы со стенкой. В *разделе 5* представлены используемые в работе физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (РФА); метод БЭТ; термический анализ (ТА);

просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ); анализ размера частиц методом лазерной дифракции; ЯМР спектроскопия; растворимость (химическая активность), определяемая как количество Al^{3+} , перешедшего в 100 мл 20%-раствора NaOH (г) / масса исходного количества Al^{3+} (г), и выражаемая в мас. % (ТУ 1711-001-05785164-2002).

Третья глава содержит описание разработки центробежных реакторов барабанного типа производительностью 5 кг/ч (лабораторный) и 50 кг/ч (опытно-промышленный).

Выбор вертикального барабана обусловлен необходимостью повышения эффективности использования поверхности нагрева и обеспечения более широких возможностей масштабирования. Устранение эффекта «разрежения» частиц, наблюдаемого на поверхности вращающейся тарели реактора ТТ ЦЕФЛАР™, на поверхности барабана вызвано уравниванием сил тяжести и сопротивления, состоящей из сил сухого и вязкого трения. Подача сырья на внутреннюю поверхность барабана позволяет снизить концентрацию порошка в месте подачи.

В ходе разработки лабораторного центробежного реактора БТ (рисунок 1) проведено определение оптимальных размеров барабана (высота 350 мм и диаметр 200 мм), угловой скорости его вращения ($\omega=8,4 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$), при которых время пребывания (τ_n) порошка на поверхности барабана при комнатной температуре, позволяющей свободно проводить видеосъёмку движущихся частиц, – равняется 1 с. Известно, что продолжительность быстрой термической обработки гидраргиллита в потоке горячих газов при 730 К составляет не менее 2,5 с [4]. Такие значения τ_n могут быть достигнуты на барабане посредством увеличения силы сопротивления. Наибольший вклад в повышение τ_n (2-2,3 раза) обеспечит повышение температуры воздуха с комнатной температуры до 770-970 К. Повышение τ_n за счёт силы сухого трения, пропорциональной центробежной силе, возможно в пределах 50%. Расчёт максимальной производительности (пропускной способности)

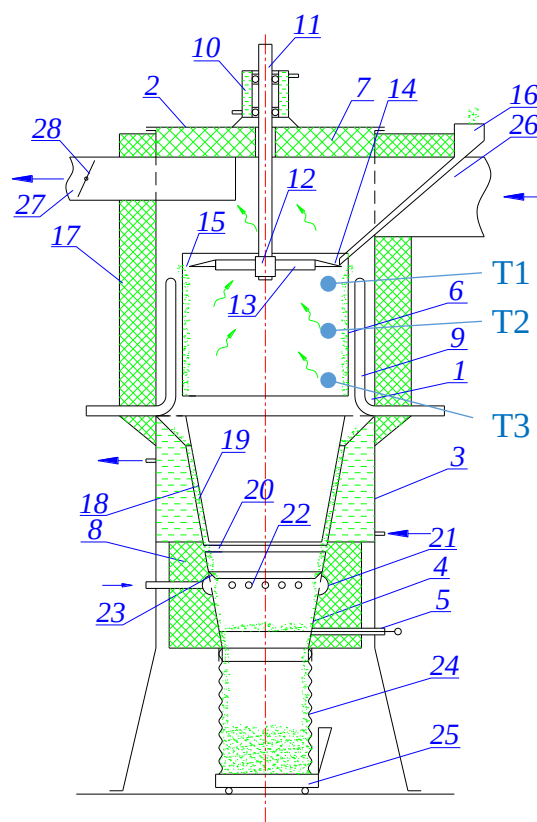


Рисунок 1 – Схема лабораторного центробежного реактора: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – охладитель; 4 – накопитель; 5 – шибер; 6 – барабан; 7, 8, 17 – теплоизоляция; 9 – ТЭНы; 10 – корпус; 11 – вал; 12 – ступица; 13 – ребра; 14 – кольцо; 15, 19, 20 – зазор; 16 – желоб; 18 – экран; 21 – распределительный коллектор; 22 – отверстия; 23 – отбойный козырек; 24 – тарара; 25 – весы; 26, 27 – патрубки; 28 – заслонка. T1, T2, T3 – точки установки термопар. Высота реактора – 2,3 м, ширина и длина – 1,1 м.

барабана с оптимальными размерами при подаче материала в одной точке и монотонном движении частиц (*первое условие* при выборе размеров барабана) показал, что при $\tau_n=1$ с для частиц диаметром 80 мкм производительность составляет 14,6 кг/ч, а при $\tau_n=3$ с – 4,9 кг/ч.

Процесс ЦТА в реакторе проводят следующим образом. ГГ подают через желоб 16 (рисунок 1) на кольцо 14, закрепленное на вращающемся вале 11. Порошок под действием центробежной силы сходит с кольца на внутреннюю разогретую поверхность барабана 6 и движется вниз тонким слоем под действием сил: центробежной, сухого и вязкого трения, тяжести. Выделяющийся в ходе ЦТА пар отводят через патрубок 27. При сходе с нижней кромки барабана материал поступает в охладитель 3 и собирается в накопителе 4.

Для повышения производительности реактора БТ до 50 кг/ч в конструкцию были внесены изменения: 1) увеличен диаметр барабана до 700 мм и его высота до 430 мм; 2) увеличено количество ТЭНов с 7 до 36 штук; 3) половина ТЭНов размещена внутри барабана; 4) улучшена теплоизоляция установки. Размеры барабана определены с учетом необходимости свободного размещения с его внешней и внутренней стороны двух зон нагрева, суммарная мощность которых (50,4 кВт) должна обеспечивать термическую обработку 50 кг ГГ в час. Величина поверхностной плотности теплового потока при этом достигает 2,9 Вт/см² (*второе условие* при выборе размеров барабана). Номинальная угловая скорость вращения барабана $\omega_2 = 5,9$ с⁻¹ была установлена исходя из равенства центробежных сил, действующих на поверхности барабанов различного диаметра.

На рисунке 2 показан усовершенствованный центробежный реактор барабанного типа. Наиболее принципиальные отличия заключаются в подаче сырья с разрывом струи по трубчатым лоткам в две точки ввода, расположенные диаметрально, и дополнительной зоне охлаждения.

Таким образом, предложен новый способ проведения быстрой термической обработки гидраргиллита, основанный на применении в качестве поверхности нагрева полого и расположенного вертикально вращающегося цилиндра, и движении порошка по его внутренней поверхности вниз без использования режима пневмотранспорта.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния параметров процесса ЦТА на свойства получае-



Рисунок 2 – Усовершенствованный центробежный реактор барабанного типа. Длина реактора – 2500 мм, ширина – 2400 мм, высота – 1700 мм

мого продукта. Описаны физико-химические свойства активного гидроксиоксида алюминия. Исследована последовательность его термических превращений. Проведено сравнение энергоэффективности предложенного процесса и промышленного аналога. Описана практическая значимость центробежного реактора барабанного типа и получаемого продукта.

Увеличение температуры T процесса приводит к снижению остаточного содержания ГГ и бемита в продукте, вплоть до их полного исчезновения при 880 К, уменьшению потерь массы при прокаливании (ППП) и соотношения моль H_2O /моль Al_2O_3 (параметр n) в основной фазе продукта – разупорядоченном χ -подобном Al_2O_3 , которую можно описать формулой $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (таблица 1). Величина удельной площади поверхности $S_{уд}$ у активного гидроксиоксида алюминия достигает максимума при температуре процесса 820 К ($245 \text{ м}^2/\text{г}$ у образца №2) и незначительно снижается до $230 \text{ м}^2/\text{г}$ при увеличении T до 880 К. Для сравнения, у исходного ГГ $S_{уд}$ составляет $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$, а ППП – 34,4%.

Таблица 1 – Условия получения в лабораторном центробежном реакторе барабанного типа активного гидроксиоксида алюминия и его фазовый состав по данным термического анализа

№	$T, \text{ К}$	$G, \text{ кг/ч}$	$f, \text{ об/мин}$	ГГ, %	Бемит, %	ППП, %	n^1	$(3-z)^2$
2	820	5,0	80	1,4	3,8	4,7	0,22	0,28
3	770	5,0	90	6,1	10,0	7,7	0,29	0,47
4	790	5,0	90	2,6	8,6	6,1	0,26	0,37
5	830	5,0	90	0,7	3,4	4,5	0,19	0,27
6	880	5,0	90	0	0	3,1	0,18	0,18
7	800	4,5	80	2,9	6,7	6,0	0,26	0,36
8	800	4,5	90	2,2	5,0	5,3	0,24	0,32
9	800	4,5	95	2,0	4,7	5,1	0,23	0,31
10	780	2,6	90	2,3	6,7	5,4	0,23	0,32
11	780	4,2	90	2,9	8,0	6,0	0,25	0,36
12	780	5,0	90	3,5	8,7	6,5	0,27	0,39

1 – число молей H_2O на моль Al_2O_3 в активном гидроксиоксиде алюминия, за исключением возможных примесей гидраргиллита и бемита

2 – число молей H_2O на моль Al_2O_3 во всём образце (в ГГ – 3 моль H_2O/Al_2O_3)

Повышение частоты вращения барабана (f) приводит к увеличению времени пребывания τ_n частиц на поверхности барабана. При одинаковом расходе сырья G (4,5 кг/ч, образцы 7-9) увеличение f приводит к снижению ППП, остаточного содержания неразложившегося ГГ и n .

Увеличение скорости подачи сырья приводит к снижению степени дегидратации ГГ и $S_{уд}$ (образцы 10-12). Возрастают значения ППП, доля бемита и n .

Физико-химические свойства активного гидроксиоксида алюминия. Частицы активного гидроксиоксида алюминия, как и исходный ГГ, являют собой округлые агломераты размером 2-170 мкм, состоящие из кристаллитов различного размера, которые имеют почти правильную форму (рисунок 3). На поверх-

ности частиц активного гидроксиоксида алюминия наблюдаются трещины щелевидной формы, которые у исходных частиц ГГ не обнаруживаются. По данным ПЭМ (рисунок 4) кристаллиты состоят из первичных частиц размером 2-5 нм и развитой системы микро- и мезопор, отсутствующих в кристаллитах ГГ. По данным метода БЭТ (ВН- и *t*-метод), объем микропор диаметром менее 2 нм достигает 0,04 см³/г, а мезопор (2-100 нм) – 0,11 см³/г.

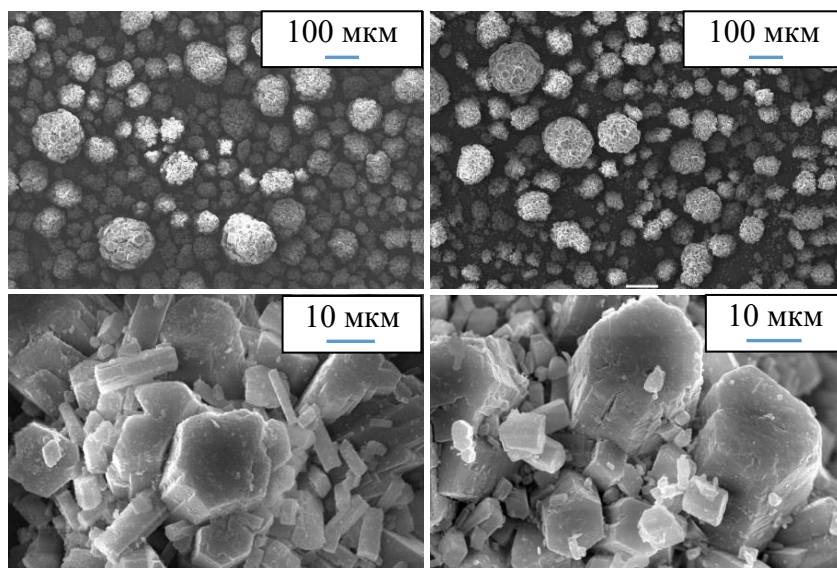


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки (СЭМ) гидратгиллита (слева) и активного гидроксиоксида алюминия (справа)

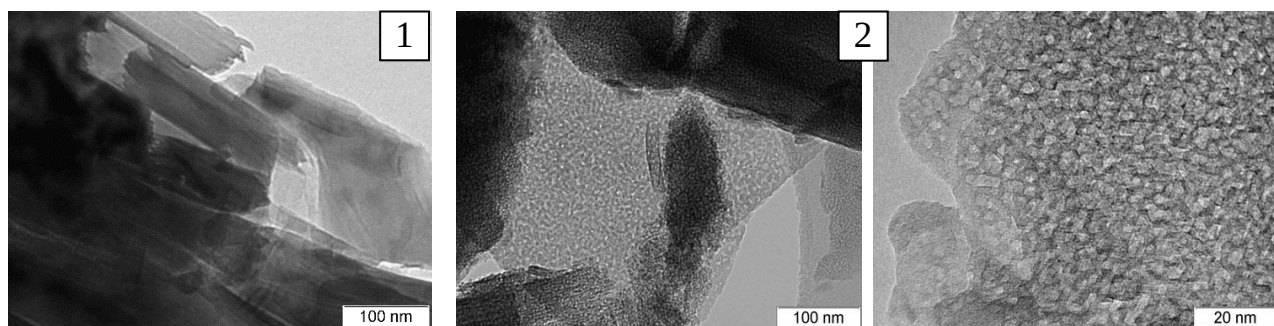


Рисунок 4 – Электронно-микроскопические снимки (ПЭМ). 1 – гидратгиллит, 2 – активный гидроксиоксид алюминия

По данным РФА, активный гидроксиоксид алюминия состоит в основном из разупорядоченного χ -подобного оксида алюминия с размером ОКР 4,0-4,5 нм, но может содержать остаточные примеси ГГ и бемита, если термическую обработку сырья в центробежном реакторе барабанного типа вести при температуре меньше 880 К. На наличие разупорядоченного χ -подобного оксида алюминия указывает широкое гало в области $2\theta=67^\circ$ (рисунок 5).

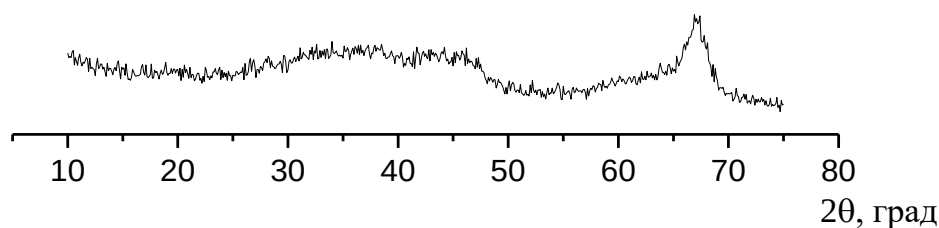


Рисунок 5 – Рентгеновская дифракционная картина ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) активного гидроксиоксида алюминия, полученного при 880 К

По данным ЯМР спектроскопии, у исходного ГГ катионы Al находятся в октаэдрической координации (рисунок 6, 3-8 м.д.), а у чистого $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ еще и в

тетраэдрической координации [4]. Так же как и у промышленного продукта – термоактивированного гидроксида алюминия (г. Ачинск), у активного гидроксидоксид алюминия наблюдается промежуточный сигнал при химическом сдвиге 31-37 м.д., указывающий на присутствие атомов Al в пятикоординированном состоянии. При этом соотношение интенсивностей тетраэдрического и октаэдрического пиков у активного гидроксидоксид алюминия (0,22) меньше, чем у чистого χ - Al_2O_3 (0,4) [4]. То есть активный гидроксидоксид алюминия находится в промежуточном состоянии между гидроксидом и оксидом алюминия, несмотря на то, что по химическому составу он ближе к оксиду алюминия.

На рисунке 7 представлена зависимость растворимости активного гидроксидоксид алюминия от количества воды, относящейся к разупорядоченному χ -подобному Al_2O_3 . Кривая растворимости проходит через максимум при содержании воды 4 мас. %. Растворимость превышает 50 мас. % при содержании воды в диапазоне 3,3-4,8 мас. % ($n=0,2$ -0,28). Получение такого продукта в центробежных реакторах барабанного типа ведут при температуре 780-820 К.

Прокаливание активного гидроксидоксид алюминия (7% ГГ, 12,5% бемита, остальное χ -подобный Al_2O_3 , размер ОКР 4,5 нм) при температуре 770 К, по данным РФА, приводит к появлению фазы γ - Al_2O_3 (20 мас. %). При повышении температуры на 200 К образуется более окристаллизованный γ - Al_2O_3 , а его доля повышается до 45%. При температуре прокаливания 1170 К наблюдаются γ - Al_2O_3 (55 мас. %) и δ - Al_2O_3 (45 мас. %), обнаруживаются следы α - Al_2O_3 , а при 1370 К γ - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 переходят в θ - Al_2O_3 (27 мас. %) и α - Al_2O_3 (73 мас. %). Окончательное образование α - Al_2O_3 происходит при

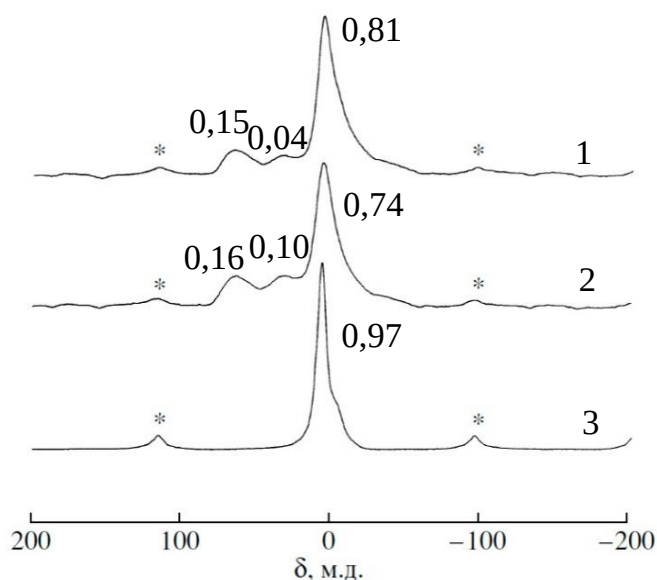


Рисунок 6 – Спектры ЯМР ^{27}Al .
1 – термоактивированный гидроксид алюминия, 2 – активный гидроксидоксид алюминия, 3 – гидраргиллит

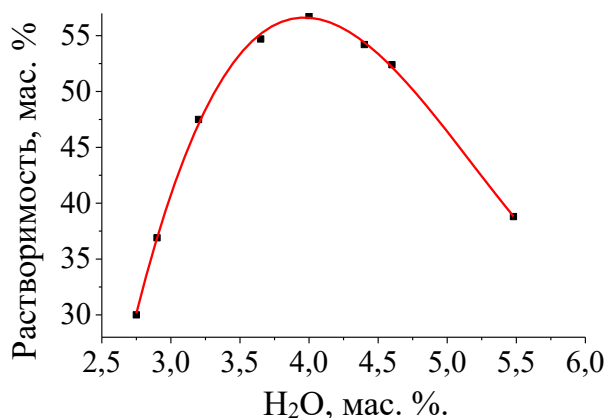


Рисунок 7 – Зависимость растворимости активного гидроксидоксид алюминия в 20% растворе NaOH от содержания воды в разупорядоченном χ -подобном Al_2O_3

1470 К. Последовательность термических превращений активного гидроксид-оксида алюминия соответствует последовательности термических превращений бемита, при этом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ начинает формироваться при температуре на 200 К меньше, чем в случае с промышленным термоактивированным гидроксидом алюминия, последовательность термических превращений которого соответствует байеритному ряду.

Сравнение продуктов быстрой термической обработки гидраргиллита, полученных как в потоке дымовых газов (продукты ТГА и FLR), так и в реакторе БТ ЦЕФЛАР™, показывает (таблица 2), что характеристики активного гидроксид-оксида алюминия и FLR сопоставимы по $S_{уд}$ и суммарному объёму пор, при этом средний диаметр пор продукта FLR больше. Однако размер агломератов частиц продукта FLR существенно меньше, чем у активного гидроксид-оксида алюминия, что делает невозможным использование продукта FLR в ряде технологий, например, получения катализатора дегидрирования. Продукт ТГА существенно уступает продукту FLR и активному гидроксид-оксиду алюминия по таким показателям как $S_{уд}$, суммарный объём пор, содержание примесей.

Таблица 2 – Характеристики активного гидроксид-оксида алюминия и промышленных аналогов

Показатель/продукт	ТГА ¹ (г. Ачинск)	FLR (Ахенс, Франция)	Активный гидроксид алюминия
1. Внешний вид	Порошок белого цвета		
2. $S_{уд}$, м ² /г	170	230	245
3. Суммарный объём пор, см ³ /г	0,12	0,20	0,18
4. Средний размер пор, нм	2,2	4	3
5. Массовая доля потери массы при прокаливании при (900±20)° С, %	9,5-11,0	4,5-6,0	4,5-6,0
6. Массовая доля Al(OH) ₃ , %	12,0	0,0	следы
7. Массовая доля Na ₂ O, %	0,30	0,18	0,18
8. Средний диаметр агломератов частиц, мкм	88	11	80
9. Растворимость в NaOH, %	45	н.и.	55
10. Насыпная плотность, г/см ³	0,82	0,8	0,9

1 – термоактивированный гидроксид алюминия

Удельные затраты энергии на процесс термической обработки ГГ в реакторе БТ ЦЕФЛАР™ как минимум на 66 % ниже, чем в промышленном процессе, протекающем в потоке дымовых газов при большем расходе горячего воздуха (таблица 3), значительная часть которого обеспечивает не столько подвод тепла для проведения химической реакции, сколько движение обрабатываемого материала по колоннам реактора в режиме «пневмотранспорта». Процесс ЦТА на 49% эффективнее аналогичного процесса в реакторе ТТ ЦЕФЛАР™, что связано с более эффективным использованием поверхности нагрева за счёт равномерного

движения частиц и меньшими теплотерями благодаря расположенному вне узла термообработки охладителю.

Таблица 3 – Характеристики процессов быстрой термической обработки гидраргиллита в центробежных реакторах и потоке дымовых газов

Реактор	Расход сырья, кг/ч	T, К	Расход воздуха, м ³ /ч·кг	Затраты энергии, МДж/кг
Барабанного типа	50	780-820	2	3,6 ¹
Тарелочного типа	40	770-1170	2	7,0 ¹
Колонны (поток дымовых газов)	150	770-1270	6-7	не менее 10,6 ²

1 – удельные затраты энергии

2 – затраты энергии только на нагрев воздуха

На основе активного гидроксидоксид алюминия и путём оптимизации условий его получения в центробежном реакторе БТ для различных приложений, в ИК СО РАН были разработаны технологии синтеза новых катализаторов и сорбентов с улучшенными свойствами. Среди них: высокоэффективные алюмооксидные осушители; микросферический носитель для алюмохромового катализатора процесса дегидрирования; катализатор дегидратации этанола в этилен; улучшенный катализатор процесса Клауса.

Таким образом, в четвертой главе определены параметры процесса, при которых образуется активный гидроксидоксид алюминия с неупорядоченной промежуточной структурой и высокой растворимостью. Определены: влияние параметров процесса ЦТА на свойства получаемого продукта; зависимость растворимости от содержания воды в основной фазе продукта; последовательность твердофазных превращений активного гидроксидоксид алюминия.

В пятой главе методом математического моделирования исследовано влияние параметров процесса ЦТА, таких как температура и частота вращения барабана, на время пребывания частиц на поверхности нагрева, температуру обрабатываемых частиц и остаточное содержание воды в активном гидроксидоксид алюминия. Приведены кривые эволюции теплового состояния обрабатываемых частиц по стадиям процесса ЦТА. Проведен теоретический расчет затрат энергии на процесс ЦТА.

Модель теплового состояния частицы ГГ. Процесс ЦТА включает следующие стадии:

1) нагрев частиц ГГ, что приводит к протеканию химической реакции в соответствии с уравнением: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{T} Al_2O_3 \cdot (3-z)H_2O + zH_2O \uparrow$;

2) охлаждение продукта ЦТА в охладителе.

Изменение температуры одиночной сферической частицы при нагреве и во время химической реакции, без учета теплопередачи за счет контакта частицы с гладкой стенкой реактора (принято, что она пренебрежимо мала из-за единичного контакта), можно описать следующим уравнением:

$$m(t)C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = F\alpha(T_{\text{возд}} - T) + F\varepsilon\sigma(T_{\text{бар}}^4 - T^4) - \Delta H_r w(t)v, \quad (1)$$

где t – время нагрева, с; $m(t)$ – масса частицы, кг; $C_p(T)$ – удельная теплоемкость частицы, Дж/кг·К; F – площадь поверхности частицы, м²; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/м²·К; $T_{возд}$ – температура воздуха, К; $T_{бар}$ – температура барабана, К; ε – приведенная степень черноты; σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/м²·К⁴; ΔH_r – тепловой эффект реакции, отнесенный к 1 молю продукта реакции – воде, Дж/моль Н₂О, $w(t)$ – скорость химической реакции, моль Н₂О/моль Al₂O₃·с; ν – количество Al₂O₃ в исходном образце, моль Al₂O₃.

Первый член правой части уравнения (1) характеризует теплоподвод за счет конвекции от горячего воздуха к частице ($Q_{кон}$), а второй член ($Q_{изл}$) – теплоподвод за счет теплового излучения, производимого нагретой поверхностью барабана. Третий член – теплота, которая расходуется на проведение эндотермической реакции в единицу времени.

На величину конвективного потока тепла влияет коэффициент α :

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d}, \quad (2)$$

где d – диаметр частицы, м; λ – коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/м·К; Nu – критерий Нуссельта.

Коэффициент α зависит от скорости движения частицы по поверхности барабана, так как $Nu = 2 + 0,644 \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Pr}$, а $Re = \frac{\rho_{возд} V d}{\mu}$ ($\rho_{возд}$ – плотность воздуха,

кг/м³; V – скорость движения частицы по поверхности барабана, м/с; μ – вязкость воздуха, Па·с). V можно определить из уравнения движения частицы.

Модель движения частицы по поверхности барабана. На частицу гидраргиллита действуют силы сухого трения $F_{с.т.}$, вязкого трения $F_{в.т.}$, реакции опоры F_p , тяжести F_m , а также центробежная сила $F_{ц}$ (рисунок 8). С учетом действующих сил, закон движения частицы по поверхности барабана описывает следующее уравнение:

$$m \frac{dV}{dt} = mg - km\omega^2 r - C \frac{\pi d^2}{4} \frac{\rho_{возд} V^2}{2}, \quad (3)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²; k – коэффициент трения частицы о поверхность барабана; ω – угловая скорость вращения барабана, рад·с⁻¹; r – внутренний радиус барабана, м; C – коэффициент вязкого трения. Первый член правой части уравнения (3) соответствует F_m , второй член – $F_{с.т.}$, а третий – $F_{в.т.}$.

Для предельного случая, когда $F_{ц}=0$, значение $Re < 1$. Следовательно, для расчета C можно пользоваться аппроксимационной формулой кривой Рэлея: $C=24/Re$. Интегрирование дифференциального уравнения (3) с начальными условиями $t=0$ и $V_0=V(0)=0$ и дальнейшие математические преобразования дают следующее выражение для скорости движения частицы по поверхности барабана в зависимости от времени:

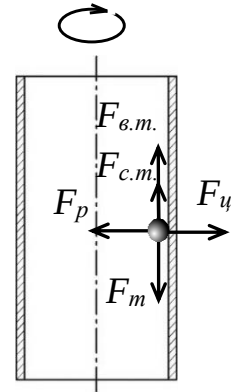


Рисунок 8 – Силы, действующие на частицу при её движении вниз по внутренней поверхности вращающегося барабана

$$V(t) = (g - k\omega^2 r) \frac{[\exp(bt) - 1]}{b}, \quad (4)$$

где $b = -\frac{18\mu}{\rho_c d^2}$.

Зависимости скорости движения частицы $V(t)$ от времени (рисунок 9) состоят из двух участков: короткий участок, на котором скорость быстро увеличивается, и продолжительный участок равномерного движения. Скорость движения частицы тем выше, чем больше ее d и чем меньше ω .

Повышение вязкости воздуха с увеличением $T_{\text{возд}}$ обуславливает повышение C , что приводит к снижению скорости движения частицы по поверхности барабана (рисунок 10).

При оптимальной частоте вращения барабана (80-95 об/мин) и температуре процесса 780-820 К, при которых наблюдается образование активного гидроксиоксида алюминия в лабораторном реакторе БТ, время пребывания на поверхности барабана частиц диаметром 80 мкм, размер которых соответствует среднему размеру частиц исходного гидраргиллита, составит 2,3-2,7 с, а величина центробежной силы $F_{\text{ц}}$ – 4,4-6,2 нН. Таким образом, *третье условие* при выборе размеров барабана определяет необходимое время пребывания частиц на поверхности нагрева для проведения процесса ЦТА при определённых значениях температуры процесса и центробежной силы, действующей на частицу.

Расчет модели теплового состояния частицы ГГ. При $T_{\text{возд}}=780-820$ К значения коэффициента теплоотдачи в лабораторном реакторе БТ ЦЕФЛАР™ для частицы диаметром 80 мкм находятся в пределах 1600-1650 Вт/м²·К.

Температура частицы в процессе ЦТА определяется из системы уравнений, состоящей из уравнения теплового баланса (1) и кинетического уравнения первого порядка [5]:

$$\frac{dz}{dt} = k(z_0 - z), \quad (5)$$

где k – константа скорости реакции, с⁻¹; $z_0=z(0)=3$ моль H₂O/моль Al₂O₃.

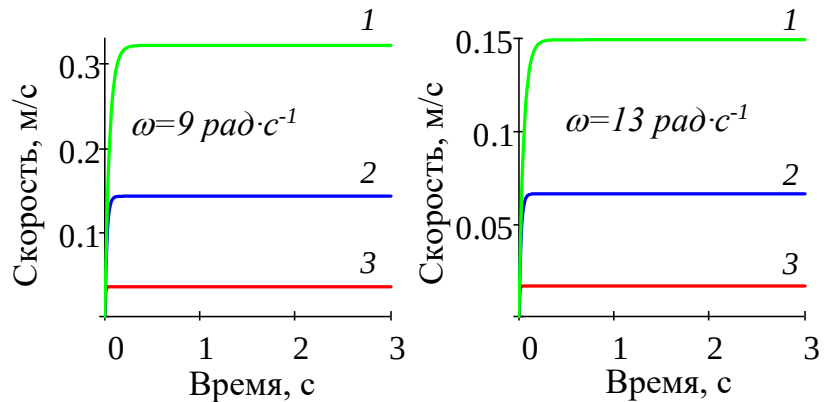


Рисунок 9 – Зависимости скорости частицы от времени при разных значениях угловой скорости и $T_{\text{возд}}=820$ К. 1 – $d=120$ мкм, 2 – $d=80$ мкм, 3 – $d=40$ мкм

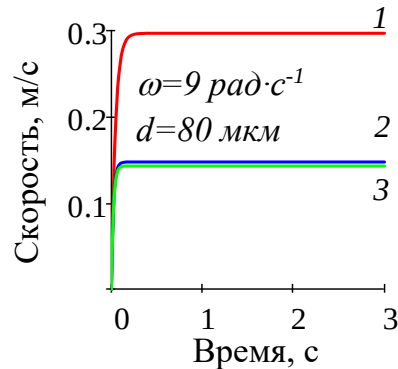


Рисунок 10 – Зависимости скорости частицы от времени. 1 – $T_{\text{возд}}=293$ К, 2 – $T_{\text{возд}}=780$ К, 3 – $T_{\text{возд}}=820$ К

На рисунке 11 приведены развертки эволюции теплового состояния частицы во время её движения по поверхности барабана и охладителя. Кривые состоят из трех участков: 1) интенсивного нагрева (>1000 град/с) частицы до температуры, близкой к температуре воздуха и барабана; 2) медленного, практически асимптотического приближения температуры обрабатываемой частицы к температуре процесса; 3) интенсивного охлаждения активного гидроксиде алюминия до безопасного значения температуры.

Содержание воды в активном гидроксиде алюминия снижается как при повышении температуры процесса при постоянном значении времени пребывания, так и при увеличении времени при постоянном значении температуры (рисунок 12).

Расход энергии Q_1 на нагрев частицы и Q_2 на химическую реакцию определяется величинами интеграла от правой части уравнения и от третьего члена уравнения (1). Суммарные затраты энергии Q_3 определяются величиной интеграла от первого и второго члена правой части уравнения (1).

В таблице 4 приведены данные, полученные в результате расчета в программе MathCAD параметров модели теплового состояния частицы диаметром 80 мкм при различных значениях $T_{возд}=T_{бар}$ и угловой скорости вращения барабана лабораторного реактора ЦЕФЛАР™ 8,4 рад·с⁻¹ (80 об/мин). Кроме того, в таблице приведены значения по остаточному содержанию воды в частице по прошествии времени τ_n и величины $Q_{кон}$ и $Q_{изл}$.

Таблица 4 – Значения параметров модели теплового состояния при различных значениях $T_{возд}=T_{бар}$ и $\omega = 8,4$ рад·с⁻¹

$T_{возд}=T_{бар}$, К	τ_n , с	$T(\tau_n)$, К	Q_1 , кДж/г	Q_2 , кДж/г	Q_3 , кДж/г	$Q_{кон}$, кДж/г	$Q_{изл}$, кДж/г	3-z
800	2,25	774,0	0,82	2,43	3,25	3,14	0,11	0,38
820	2,32	815,0	0,91	2,55	3,46	3,34	0,12	0,29

Из данных, представленных в таблице 4 следует, что основной вклад в

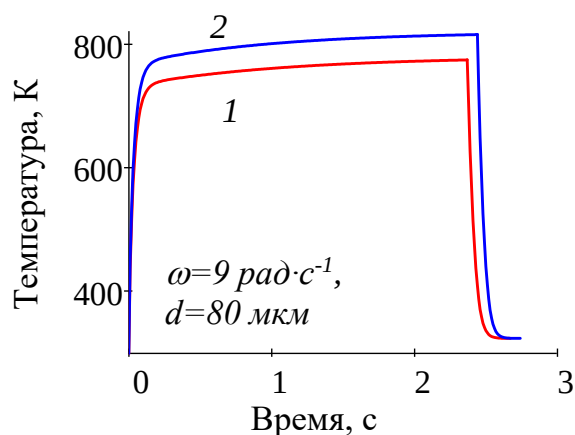


Рисунок 11 – Зависимости температуры частицы от времени. 1 – $T_{возд}=T_{бар}=780$ K, 2 – $T_{возд}=T_{бар}=820$ K

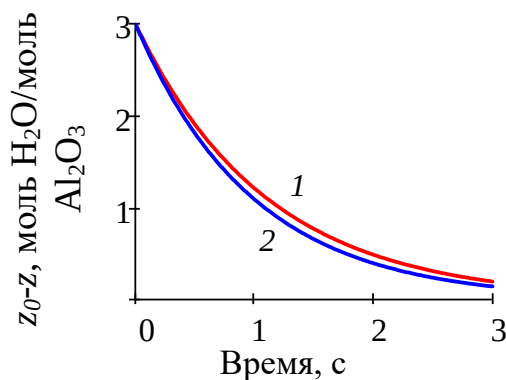


Рисунок 12 – Зависимости содержания воды в гидроксиде алюминия от времени термической обработки.
1 – 780 K, 2 – 820 K

нагрев частицы вносит конвективный механизм теплообмена, в то время как влияние радиационного нагрева от поверхности барабана незначительно. Сравнение остаточного содержания молей воды, определенного из кинетики реакции и эксперимента, даёт хорошую сходимость. Так, при $T=800$ К экспериментальное значение $3-z$ составляет 0,36 моль H_2O /моль Al_2O_3 (образец 7), а при $T=820$ К – 0,28 моль H_2O /моль Al_2O_3 (образец 2).

Полученные в результате расчета параметров модели движения частицы по поверхности барабана данные хорошо согласуются с результатами экспериментов. Разработанная модель движения частицы позволяет определять время пребывания частиц на вращающейся поверхности нагрева при любых значениях температуры, в то время как экспериментальные значения времени пребывания можно качественно определить только при комнатной температуре.

В заключении диссертации излагаются итоги выполненного исследования, рекомендации, перспективы дальнейшей разработки центробежных реакторов.

Основные выводы

1. В процессе быстрой термической обработки гидраргиллита в разработанном центробежном реакторе барабанного типа при температуре процесса 780-820 К формируется активный гидроксид алюминия общей формулой $Al_2O_3 \cdot (3-z)H_2O$ (где $z=2,6-2,7$), подобный χ оксиду алюминия ($\chi-Al_2O_3$), с метастабильной промежуточной структурой, характеризующейся наличием четырёх-, пяти- и шестикоординированных по кислороду катионов алюминия. Величина удельной площади поверхности в процессе термообработки возрастает с исходных 0,4 м²/г у гидраргиллита до 250 м²/г у продукта дегидратации, что связано с формированием развитой системы микро- и мезопор, отсутствующей у исходного материала. При этом частицы активного гидроксиоксида алюминия представляют собой псевдоморфозу по исходному гидраргиллиту.

2. Растворимость активного гидроксиоксида алюминия определяется оптимальным содержанием воды, относящейся к основной фазе продукта – разупорядоченному χ -подобному $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Наибольшие значения растворимости (выше 50%) наблюдаются у продуктов, полученных при температуре 780-820 К, с содержанием воды в разупорядоченном χ -подобном Al_2O_3 в диапазоне от 3,3 до 4,8 мас. % ($n=0,2-0,28$). Узость интервала обусловлена тем, что при более низком содержании воды продукт по своим свойствам приближается к $\chi-Al_2O_3$, а при более высоком – к исходному гидраргиллиту. Содержание воды снижается при увеличении температуры и/или времени пребывания частиц на поверхности нагрева, и повышается при увеличении расхода сырья.

3. Последовательность термических превращений активного гидроксиоксида алюминия при прокаливании до 1470 К соответствует последовательности термических превращений бемита, при этом $\alpha-Al_2O_3$ начинает формироваться при температуре на 200 К меньше по сравнению с начальной температурой образования $\alpha-Al_2O_3$ из промышленного термоактивированного гидроксиоксида алюминия.

4. Масштабный переход от лабораторной модели к опытно-промышленному центробежному реактору возможен при сохранении значений центробежной

силы, времени термообработки и температуры процесса. Удельный расход энергии – 3,6 кДж/г – на термическую обработку гидраргиллита в опытно-промышленном центробежном реакторе барабанного типа как минимум в три раза меньше по сравнению с расходом энергии при термической обработке гидраргиллита в потоке дымовых газов, что связано с тонкослойной организацией движения частиц по вращающейся поверхности нагрева без энергозатратного режима «пневмотранспорта».

5. Разработанная математическая модель движения частицы удовлетворительно отражает динамику изменения скорости движения и времени пребывания обрабатываемой частицы на поверхности нагрева в зависимости от параметров среды, размеров и частоты вращения барабана. Согласно расчету параметров модели, в результате уравнивания действующих сил частицы движутся с равномерной скоростью на протяжении большей части времени своего пребывания на поверхности барабана, при этом продолжительность пребывания частицы диаметром 80 мкм, соответствующей среднему размеру частиц исходного гидраргиллита, на барабане высотой 350 мм и диаметром 200 мм при его угловой скорости вращения 8,4-10 с⁻¹ и температуре 780-820 К составляет 2,3-2,7 с.

6. Разработанная математическая модель теплового состояния частицы позволяет определить температуру частиц различного размера по всем стадиям процесса термической обработки гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа и остаточное содержание воды в активном гидроксиде алюминия в зависимости от времени пребывания частиц на поверхности нагрева и температуры процесса. Зависимости температуры частиц от времени состоят из трех участков: интенсивного нагрева (со скоростью более 1000 град/с) частиц до температуры близкой к температуре процесса; медленного, практически асимптотического, приближения температуры обрабатываемой частицы к температуре процесса; интенсивного охлаждения.

7. Возможность синтеза из активного гидроксиде алюминия новых алюмооксидных материалов с улучшенными свойствами и внедрение центробежного реактора в инновационное производство подтверждает достоверность и востребованность полученных результатов исследования.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в журналах из перечня ВАК:

1. Данилевич, В.В. Центробежный реактор барабанного типа для быстрой термической обработки гидраргиллита / В.В. Данилевич, В.С. Лахмостов, В.П. Захаров, Ю.Ю. Танашёв, Д.Н. Соколов, Л.А. Исупова, В.Н. Пармон // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 13-28.
2. Танашёв, Ю.Ю. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе I. Физико-химические свойства продуктов центробежной термоактивации гидраргиллита / Ю.Ю. Танашёв, Э.М. Мороз, Л.А. Исупова, А.С. Иванова, Г.С. Литвак, Ю.И. Амосов, Н.А. Рудина, А.Н. Шмаков, А.Г. Степанов, И.В. Харина, Е.В. Кулько, Данилевич В.В. [и др.] // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, №1. – С. 161-170.

3. Данилевич, В.В. Высокоэффективные адсорбенты-осушители на основе оксида алюминия / В.В. Данилевич, Л.А. Исупова, А.П. Кагырманова, И.В. Харина, Д.А. Зюзин, А.С. Носков // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 5. – С. 673-680.
4. Данилевич, В.В. Влияние модифицирования алюмооксидных осушителей серной кислотой на их физико-химические свойства / В.В. Данилевич, Л.А. Исупова, Е.А. Паукштис, В.А. Ушаков // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55, № 3. – С. 1-8.
5. Данилевич, В.В. Оптимизация свойств алюмооксидных осушителей, полученных на основе продукта центробежной термической активации гидраргиллита / В.В. Данилевич, Л.А. Исупова, И.Г. Данилова, Р.А. Зотов, В.А. Ушаков // ЖПХ. – 2016. – Т. 89, № 3. – С. 289-299.
6. Пахомов, Н.А. Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое / Н.А. Пахомов, О.А. Парахин, Е.И. Немыкина, В.В. Данилевич, М.П. Чернов, В.А. Печериченко // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 65-75.
7. Немыкина, Е.И. Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита / Е.И. Немыкина, Н.А. Пахомов, В.В. Данилевич, В.А. Рогов, В.И. Зайковский, Т.В. Ларина, В.В. Молчанов // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 6. – С. 929-937.
8. Овчинникова, Е.В. Исследование кислотно-модифицированных оксидов алюминия, получаемых по технологии центробежной термической активации, в дегидратации этанола / Е.В. Овчинникова, Л.А. Исупова, И.Г. Данилова, В.В. Данилевич, В.А. Чумаченко // ЖПХ. – 2016. – Т. 89, № 5. – С. 545-552.

Тезисы и доклады на конференциях

1. Danilevich, V.V. Influence of the phase composition, textural and acid-base properties of activated alumina desiccants on the adsorption capacity / V.V. Danilevich, L.A. Isupova, E.A. Paukshtis [et al.] // The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (13-17 October 2013, Taipei, Taiwan) : Abstract book. – 2013. – P. 88.
2. Данилевич, В.В. Высокоэффективные адсорбенты-осушители на основе оксида алюминия / В.В. Данилевич, Л.А. Исупова, А.В. Глазырин [и др.] // «РОСКАТАЛИЗ» (3-7 октября 2011, г. Москва) : Сборник тезисов. – Новосибирск, 2011. – Т. 1. – С. 94.
3. Данилевич, В.В. Новая технология получения алюмооксидных материалов через стадию термоактивации гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе / Ю.Ю. Танашёв, В.В. Данилевич, Л.А. Исупова [и др.] // Научно-практическая конференция «Современные керамические материалы и их применение» (13-14 мая 2010, г. Новосибирск) : Труды конференции. – Новосибирск, 2010. – С. 45-46.
4. Данилевич, В.В. Расчет теплового состояния частиц порошка гиббсита в центробежном флэш-реакторе барабанного типа / В.В. Данилевич, В.П. Захаров, Ю.Ю. Танашёв, Л.А. Исупова // 2-ая Всероссийская Школа-конференция молодых ученых (13-18 июля 2009, Свердловская область) : Тезисы докладов. – Новосибирск, 2009. – С. 118.
5. Данилевич, В.В. Центробежный флэш-реактор для быстрой термообработки порошковых материалов. Свойства продуктов термоактивации гидраргиллита и их использование для получения активного оксида алюминия / В.В. Данилевич, Ю.Ю. Танашёв, В.С. Лахмостов [и др.] // Материалы IV международной научной конференции Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий (11-16 сентября 2005, г. Томск). – Т. 1. – С. 373-374.

6. Данилевич, В.В. Термоактивация гидраргиллита с использованием центробежного реактора и физико-химические свойства полученных продуктов / В.В. Данилевич, Ю.Ю. Танашёв, В.С. Лахмостов [и др.] // III Всероссийская научная молодёжная конференция «Под знаком Сигма : 4-6 июля 2005, г. Омск. – С. 262.

7. Danilevich, V.V. Products obtained via CTA processing of gibbsite and their use for aluminas / V.V. Danilevich, V.S. Lakhmostov, Yu.Yu. Tanashev [et al.] // Seventh European Congress on Catalysis (28 August – 1 September 2005, Sofia, Bulgaria). – p. 68.

Патенты

1. Пат. 2264589 РФ, МПК⁷ F26B 7/00, F26B 11/12. Способ и устройство для импульсной тепловой обработки сыпучих материалов / В.С. Лахмостов, Ю.Ю. Танашёв, Д.Н. Соколов, В.В. Данилевич, И.А. Золотарский, В.Н. Пармон ; ИК СО РАН. – № 2004109970/06 ; заявл. 01.04.2004 ; опубл. 20.11.2005.

2. Пат. 2527259 РФ, МПК⁷ B01J 21/04, B01J 37/00, C01B 17/04. Катализатор получения элементной серы по процессу Клауса, способ его приготовления и способ проведения процесса Клауса / Л.А. Исупова, О.Н. Коваленко, А.В. Глазырин, В.В. Данилевич, В.Н. Пармон, А.А. Митюшев, В.Н. Ведров [и др.] ; ООО «НКЗ», ИК СО РАН. – № 2012155297/04 ; заявл. 19.12.2012 ; опубл. 27.06.2014.

3. Пат. 2455232 РФ, МПК⁷ C01F 7/02, B01J 20/08, B01D 53/26. Адсорбент-осушитель и способ его приготовления / А.В. Глазырин, Л.А. Исупова, В.В. Данилевич [и др.] ; ИК СО РАН. – № 2010128676/05 ; заявл. 09.07.2010 ; опубл. 10.07.2012.

4. Пат. 2448905 РФ, МПК⁷ C01F 7/044. Осушитель и способ его приготовления / Л.А. Исупова, В.В. Данилевич, И.В. Харина [и др.] ; ИК СО РАН. – № 2010113887/05 ; заявл. 08.04.2010 ; опубл. 20.10.2011.

По патенту 1 получены патенты США, КНР, Европейский патент.

Использованная литература:

1. Иванова, А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение / А.С. Иванова // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 4. – С. 446-460.

2. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы : теория и практика / Э.Б. Стайлз; под общ. ред. А.А. Слинкина; перевод с английского Л.А. Абрамовой. – М. : Химия, 1991. – 240 с.

3. Пат. 2915365 США, МПК C 01 F 7/44. Method of preparing activated alumina from commercial alpha alumina trihydrate / Saussol F. ; заявитель и патентообладатель Pechiney. – № 516719 ; заявл. 20.06.1955 ; опубл. 1.11.1959. – 4 с.

4. Flash Reaction Processes : Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Flash Reaction Processes, Turkey, 6-8 May 1994 / Edited by T.W. Davies. - Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 1995. - 375 p.

5. Rozic, L. The kinetics of the partial dehydration of gibbsite to activated alumina in a reactor for pneumatic transport / L. Rozic, T. Novakovic, N. Jonakovic [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. – 2001. – V. 66, Is. 4. – P. 273-280.

ДАНИЛЕВИЧ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО ГИДРОКСИОКСИДА
АЛЮМИНИЯ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ
ГИДРАРГИЛЛИТА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ РЕАКТОРЕ
БАРАБАННОГО ТИПА**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук.
Подписано в печать 13.04.2017. Заказ №22. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5