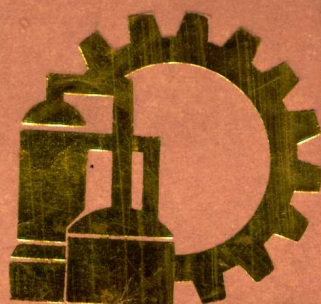


華東化工學院

硕士学位论文摘要汇编

COLLECTION OF MASTER DEGREE
THESIS ABSTRACT

(1985)



研究生院(筹)

前 言

为了检查我院研究生教学质量，加强学术交流，广泛听取同行评议，使研究生的学位论文更好地服务于社会主义现代化建设，现将我院硕士学位研究生论文摘要按学位授予年度汇编成册。

本集汇编我院 1985 年度授予硕士学位的 110 位研究生的学位论文摘要，其中包括向我院申请学位的外单位研究生的论文摘要。请有关专家、读者对我院的硕士学位论文提出宝贵意见，以便进一步提高学位论文的质量。编辑校对过程中如有不妥之处，亦望不吝指正。

TQ53/3

华东化工学院研究生院（筹）

1988 年 3 月

目 录

一、化 学 工 程

1. 滴流床异形催化剂的研究..... (1)
2. 有机相加氢沉析低价钨的蓝色氧化物..... (5)
3. 蜂窝状催化剂燃烧反应器的行为..... (9)
- 4-1 协同萃取法从湿法磷酸中分离铁..... (11)
- 4-2 液液萃取法从湿法磷酸中脱氟制取饲料添加剂..... (13)
5. 浸取-萃取联合法从废钒触媒中回收钒的研究..... (15)
6. 混合澄清器中液-液分相的研究..... (17)
7. 叔胺盐酸盐的再生(化学法)..... (21)
8. 有机胺(已二胺)催化热钾碱液吸收、解吸 CO_2 的研究..... (23)
9. 滴流床反应器中持液量及液相轴向扩散..... (27)
10. 钒酸盐催化热钾碱液解吸 CO_2 的研究..... (31)
11. 液膜分离技术脱除废水中的醋酸——外相边界层及膜相扩散控制模型..... (33)
12. 泡沫分离技术——脱除活性物废水中表面活性剂的研究..... (37)
13. 络合萃取分离钨钼的研究..... (41)
14. 非牛顿流体自然对流传质的研究..... (43)
15. 盐酸介质中铈富集物的后处理..... (47)
16. 利用高氯酸钾和叔胺萃取高氯酸从光卤石制取磷酸二氢钾..... (51)
17. 液液萃取分离钴镍——石油亚砷在硫氰酸钠体系中萃取分离钴镍的研究... (55)
18. 沉淀和溶剂萃取法从光卤石中提取钾的过程开发研究..... (59)
19. 实验室球柱塔模拟填料塔的研究..... (63)
20. 氯醇化反应过程开发..... (67)
21. 微生物发酵过程中菌体浓度估算..... (71)
22. 活性不均匀分布球形催化剂的性能研究..... (75)
23. 气液搅拌反应器多层桨的功率消耗和混合特性..... (79)
24. 列管式固定床反应器开发方法研究..... (83)
25. WB-2 催化剂常压中变反应动力学研究..... (85)
26. 加压条件下甲醇合成复合反应系统本征动力学研究..... (89)
27. 胺类活化热钾碱脱碳溶液汽-液平衡研究—— $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{DEA}$ 体系..... (93)
28. 单颗粒色谱法测定变换反应动力学参数..... (97)

29.	非等温非绝热管式固定床反应器强制振荡操作的研究	(99)
30.	甲醇合成动力学和数学模型的研究	(103)
31-1	用正交配置法求算双重孔催化剂的有效因子	(107)
31-2	固定床透过曲线的预测	(109)
32.	迭代滤波方法在生化反应过程状态估计中的应用研究	(111)
33.	新导热系数方程与改进的对应状态原理	(115)
34.	水-苯-丙酮三元系表面张力的研究	(119)
35.	中压汽液平衡研究及状态方程在汽液平衡中的应用	(127)
36.	沸点法研究汽液平衡	(131)
37.	滴重法测定液-液界面张力——校正因子关系式和动态界面张力	(135)
38.	B—V 活化热钾碱吸收 CO_2 机理的研究	(139)
39.	脱除 CO_2 苯菲尔溶液的改性研究	
	——DEA 和 B—V 复合活化热钾碱液动力学研究	(141)
40.	用改进形状因子法关联、推算饱和液体及其混合物粘度	(145)
41.	“在线规划”序贯设计实验——变换反应动力学模型参数估值	(149)
42.	甲醇-甲基丙烯酸甲酯-水三元系汽液平衡和液液汽平衡的研究计算的研究	(155)
43.	测量非透明液系动态表面张力新装置的研制、性能及其应用	(159)

二、有机化工(石油加工工程)

44.	碱性氮化物分离及其对分子筛裂化催化剂失活动力学研究	(163)
45.	戊烷反应动力学及催化剂活性中心的研究	(167)
46.	固体酸催化剂用于苯与长直链烯烃烷基化反应的研究	(171)
47.	顺酐在 Cu—Pd 系催化剂上常压气相加氢合成 γ -丁内酯	(175)
48.	甲酚异构体吸附分离的研究	(179)
49.	单片扩散反应器测定有效扩散系数的研究	(183)

三、有机化工(工业催化剂)

50.	邻二甲苯气相氧化制苯酐	(187)
51.	壁载型催化新材料——搪瓷载体燃烧催化剂的研究	(191)

四、有机化工(煤加工工程)

52.	褐煤、风化煤的水介质氯化及其氯化产物作为钻井泥浆处理剂的初步探索	(195)
53.	我国年青煤在石油重油中加氢液化的初步研究	(199)

54. 煤微波脱硫及其与物质介电性质的关系..... (203)
55. 煤焦的孔隙结构与气化的关系及比表面积计算方法的确定..... (207)

五、精 细 化 工

56. 苯酚类成青色成色剂的活性及青影像染料光褪色的研究..... (211)
57. 方酸菁染料的合成及应用研究..... (213)
58. 阳离子染料对 Exlan 载体染色的研究..... (215)
59. 苯骈氧杂蒽萤光染料的研究..... (217)
60. 大红粉及甲苯胺红的晶相调整及表面处理..... (219)
61. 倍半萜类 β -桉烯 和其衍生物的合成及其抗生育活性的探索..... (221)
62. 新型脂肪酸含酯基季铵盐及芥酸酰胺的制备和性能应用研究..... (225)
63. 亚砷类钨、钼分离萃取剂的合成研究..... (227)
64. 铁电液晶的合成和性能测试..... (231)
65. 缓释剂的合成及性能的初步探索..... (235)
66. 激光染料无辐射过程的分子轨道研究..... (239)
67. 香豆素激光染料的合成和性能研究..... (243)
68. 酞菁铜的电导、光导及酞菁-硫化镉太阳能电池的研究..... (247)
69. 核/壳乳剂潜影分布的探讨..... (249)

六、生 物 化 学 工 程

70. 游离细胞及固定化细胞用于甾体 Δ^4 -脱氢反应生产醋酸泼尼松的研究..... (253)

七、应用化学(工业及仪器分析)

71. 线性滴定法在药物分析中的应用——三十多种 Brønsted 酸碱药物的含量测定..... (255)
72. 多种(多元)混合酸的计算分析法及其在酒石酸生产中的应用..... (257)
73. 苯的二元取代物的保留指数与结构、性质的关联..... (259)
- 74-1 液晶毛细管柱的性能研究..... (263)
- 74-2 一种求取色谱死时间的新方法..... (265)
75. 碱液中氧在碳上电化学还原的研究——旋转环盘电极法..... (267)
76. 快速气相色谱测定尿液胆汁酸及其临床诊断意义..... (269)

八、环境化学工程

77. 飞灰脱除燃煤电厂烟气中的 SO_2 (271)
78. 紫外光辐射下若干芳香族化合物臭氧氧化处理的研究..... (275)

九、高分子材料

79. 氯化聚醚/氯醇橡胶多相共混体系熔体流变性能的研究..... (279)
80. 聚 1,4-苯二氧乙酸- α,ω -二氧代烷撑基二苯酚酯类的结构和液晶行为的研究..... (283)
81. 芳叔胺-氯化苄体系引发 MMA 聚合的研究..... (287)
82. $n\text{-BuLi-THF}$ 引发丁二烯-苯乙烯阴离子聚合体系 $^{13}\text{C-NMR}$ 研究..... (291)
83. 聚苯乙烯-环氧乙烷共聚大单体的合成及其共聚反应的研究..... (295)
84. 农药控制释放的研究——中西除虫菊酯的控制释放..... (299)
85. 氯乙烯种子乳液聚合的研究..... (303)
86. 农药控制释放的研究(I)——信息素的控制释放..... (305)

十、无机非金属材料

87. As-Ge-Se 系统透红外玻璃的微晶化..... (309)
88. 应用广西钽铌矿尾砂制造浮法玻璃的研究..... (311)
89. Ge-As-Sb-Se 或 Ge-Sb-Se 系统透红外玻璃..... (313)
90. 非线性氧化锌电瓷及其导电理论..... (315)
91. $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷的制备和研究..... (317)
92. 玻璃池窑供料道内流场与温度场的研究..... (319)
93. 电熔 AZS 高温玻璃相研究..... (321)
94. 高铝耐火材料玻璃相、结晶相及高温力学性能的研究..... (325)
95. 铈钼底釉密着机理研究..... (329)
96. 透红外 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系统玻璃..... (333)

十一、化工机械

97. 用温预应力技术提高低温断裂韧性的研究..... (335)
98. 绕板式高压容器的应力分析..... (339)
99. 绕板式高压容器绕制机理的模拟计算..... (343)
100. 压力容器用钢周疲劳行为与常规机械性能的关系..... (347)

十二、流体机械与流体动力工程

101. 渐开线少齿差行星传动的同时接触齿对数、齿对间载荷分配及传动效率研究..... (351)

十三、工业 自 动 化

102. 甲醛反应过程的计算机优化控制..... (355)
103. 精馏过程节能控制方案的研究
- I. 某脱乙烷塔的最优节能控制方案..... (361)
- II. 热耦合精馏系统控制方案的研究及应用..... (365)
- 104-1 常减压蒸馏装置换热网络的操作优化..... (367)
- 104-2 线性系统参数故障检测与诊断的一种偏差模型——两线 Kalman 滤波算法 (371)
105. 化工生产多级多目标计划的研究..... (375)
106. 非线性系统的建模法 (修正 GMDH) 及其在经济系统中的应用..... (379)
107. 中心流形在控制系统中的应用和非线性反馈系统中分歧和混沌的研究..... (383)

滴流床异形催化剂的研究

专 业 化学工程
研 究 生 赵 毅
指导教师 李盘生 教 授

滴流床反应器是一种常见的气-液-固三相反应器,被广泛应用。与流化床反应器相比,其设备成本和操作费用都比较低,但颗粒内扩散对反应起到了限制作用。为了减少内扩散对反应的影响,所采用的颗粒正在向小型化和异形化发展。前人所做的理论研究工作中,对小型和异形催化剂的研究比较少。本研究结合北京石油化工科学研究所的科研项目,着重研究了异形催化剂颗粒的内扩散性能和小颗粒及异形颗粒在滴流床中的压强降。

一、滴流床反应器的压强降研究

本文在气液并流向下的滴流床中,应用空气-水、空气-29%甘油水溶液、空气-21.6ppm十二烷基磺酸钠水溶液对压降进行了研究。滴流床内径为0.042m,高1.2m。所用填料为直径1.54、2.33、3.77mm的玻璃球,长度4mm,直径1.2、1.8mm的圆柱形和长度4mm、 $D=1.2\text{mm}$ 、 $d=0.6\text{mm}$ 及 $D=1.8$ 、 $d=0.9\text{mm}$ 的三叶草形挤条催化剂担体颗粒(三叶草截面图见附图)。气体质量流速为 $0.012\sim 0.80\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$,液体质量流速为 $1.22\sim 47.9\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$ 。操作温度为298、303、308、 $318\pm 1\text{K}$ 。

通过实验研究取得了如下几点主要结果:

1. 填料尺寸、形状对压降的影响

对三种尺寸的玻璃球的实验表明,直径小的颗粒床层压降较大;对三叶草形颗粒的实验表明,在颗粒尺寸相当时,三叶草形颗粒的压降小于圆柱形颗粒的压降。小颗粒的填料床层中,空隙率比较小,流通截面积也比较小,所以阻力较大。三叶草形表面有沟槽,在催化剂装填过程中容易形成颗粒间的架桥现象,空隙率较大,所以阻力较小。因此,就本实验结果来看,颗粒形状和尺寸对压降的影响都可以归结为床层空隙率对压降的影响。即床层空隙率越小,压降越大。

2. 流体发泡性质对压降的影响

从实验中发现,发泡体在泡沫流条件下,压降比非发泡体高得多;同时,在泡沫流状态下,压降随气液速的变化不显著。分析流动机理可以发现,在泡沫流条件下,流动阻力中液相阻力占了较大的分数;对于非发泡系统,尤其是气液流速比较小时,气相阻力占了较大分数。由于液体粘度比气体粘度大得多,因此在泡沫流条件下,流体压降显著增大。

3. 颗粒表面粗糙度对压降的影响

颗粒表面粗糙度对压降的影响是由两方面因素决定的。光滑颗粒易于装填紧密,在相同颗粒直径下,空隙率比较小,这一因素使光滑颗粒的压降大于粗糙颗粒。另一方面,光滑颗粒表面的摩擦阻力比较小,因而光滑颗粒的压降又有可能小于粗糙颗粒。所以,颗粒表面粗糙程度对压降的影响要看这两种因素的相对重要性。本研究对玻璃和多孔催化剂圆柱体颗粒

的压降比较表明, 表面粗糙情况对压降的影响是不显著的。

4 对本实验数据采用多元线性回归方法, 在 719 电子计算机上进行回归, 得到如下压降关联式:

$$\ln f_{LG} = 7.41 - 1.24 \ln z / \psi^{1.1} + 0.074 (\ln z / \psi^{1.1})^2$$

二、异形催化剂颗粒内扩散的研究

内扩散研究的主要目的是研究形状对颗粒内扩散性能的影响。尽管对颗粒内扩散的研究工作比较多^[1], 但是对异形催化剂颗粒内扩散的研究工作却是比较少的^[2,3]。本研究在转筐扩散装置中, 以 1, 3, 5-三甲基苯为溶质, 环己烷为溶剂, 测定了四种异形催化剂颗粒内液-液扩散曲线(四种催化剂的形状、尺寸与压降实验相同)。本研究同时应用有限差分方法, 在等温、一级不可逆反应条件下, 计算了园柱形、三叶草形、五叶形、中空园柱形催化剂颗粒的效率因子。

内扩散实验表明: 在颗粒尺寸相当时, 三叶草形颗粒的内扩散速度比园柱形要快; 小颗粒的内扩散速度比大颗粒要快。从形状上分析, 三叶草形表面具有沟槽, 单位颗粒体积的外表面积比较大, 在浓度梯度相同时, 单位时间扩散出来的物质量比园柱形要多, 表现为内扩散速度较快。此外, 三叶草形颗粒内所有点到外表面的距离都比较短, 即内扩散路径较短, 在浓度差(以颗粒中心浓度和外表面浓度表示)相同时, 总浓度梯度比较大, 扩散通量也比较大, 因此, 内扩散速度较快。所以单位颗粒体积的外表面积和组分在颗粒内扩散路径的长短, 都是影响颗粒内扩散的因素。

催化剂颗粒效率因子的计算得到以下结果:

1. 对本实验所研究的两种形状, 四种颗粒的催化剂(为我国目前工业装置所采用), 三叶草形比尺寸相当的园柱形颗粒的效率因子高 10%~40% ($\lambda = \sqrt{k_v/D_{eff}} = 2 \sim 5 \text{ mm}^{-1}$)。

2. 在体积相同的条件下, 催化剂颗粒的效率因子的数值大小为:

中空园柱形 > 三叶草形 > 五叶形 > 园柱形

3. L_p 对效率因子的影响

取 $\lambda = 5 \text{ mm}^{-1}$, $L_p = 0.261 \text{ mm}$, 计算了园柱形、三叶草形、五叶形和中空园柱形催化剂的效率因子, 所得到的园柱形、三叶草形和五叶形催化剂的效率因子相差 2% 以内, 这一结果与 Aris^[4] 和 Suzuki^[3] 得到的结论相同, 即在 L_p 相同的条件下, 多叶形催化剂与园柱形具有相同的效率因子。中空园柱形催化剂的效率因子高于园柱形 10% 以上, 这说明上述结论对中空园柱形偏差稍大。计算结果还表明, 在 λ 相同的条件下, L_p 较大的颗粒, 效率因子较低, L_p 较小的颗粒, 效率因子较高。因为 $\frac{1}{L_p} = \frac{s_p}{v_p}$, 所以, L_p 对效率因子的影响, 实质上是单位催化剂体积的外表面积对效率因子的影响, 即单位催化剂体积的外表面积越大, 效率因子越高。

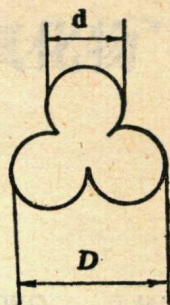
4. 颗粒形状对效率因子的影响程度与 λ 的关系

通过不同 λ 条件下, 相同体积颗粒的效率因子计算, 和 $\lambda \rightarrow 0$ 及 $\lambda \rightarrow \infty$ 两种极限情况的分析, 得出如下推论: 在颗粒体积相等的条件下, 如果两种形状颗粒的外表面积分别为 s_{p1} 和

s_{p2} , 且 $s_{p1} > s_{p2}$, 则它们的效率因子 η_1 、 η_2 应满足:

$$1 \leq \frac{\eta_1}{\eta_2} \leq \frac{s_{p1}}{s_{p2}}$$

随着 λ 的增加: 比值 $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ 由 1 向 $\frac{s_{p1}}{s_{p2}}$ 逼近。同时证明: 异形催化剂对内扩散控制 (即 λ 较大) 的多相催化反应, 能够大大加快表观反应速度, 而对于不是内扩散控制的反应, 对表观反应的加快并不显著。



附图 三叶草形催化剂剖面图

参 考 文 献

- (1) Aris, R.; The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts, Oxford University Press, England (1975)
- (2) de Bruijn, A., I. Naka, et al., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20,40(1981)
- (3) Suzuki, T., T. Uchida, J. Chem. Eng. Jpn., 12 425(1979)
- (4) Aris, R., Chem. Eng. Sci., 6,262(1957)

论 文 评 阅 人

闵恩泽 高级工程师(学部委员) 北京石油科学研究院

王承明 教 授 华东化工学院

答 辩 委 员 会 主 席

王承明 教 授 华东化工学院

答 辩 委 员

李道纯 副 教 授 华东化工学院

宣葆元 副 教 授 华东化工学院

李盘生 教 授 华东化工学院

答 辩 日 期

1985年2月4日



有机相加氢沉析低价钨的蓝色氧化物*

专 业 化学工程
研 究 生 唐新和
指导教师 王承明 教 授

文献中关于蓝色氧化钨组成的记载颇不一致。文献(1)报导制备了 $\text{WO}_{2.9}$, 文献(2)则为 $\text{WO}_{2.72}$ 。经典著作 Gmelin 补编 A1(3) 的记载是: “工业上所用的蓝色氧化钨含 $\geq 79.2\% \text{ W}$ ”, 即 $\text{O/W} < 3$ 都是; 补编 B₂(4) 的记载是: “ $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 只有很窄的范围”。泽里克曼(5)引述的资料是 $\text{WO}_{2.9}$ — $\text{WO}_{2.830}$ 叶惟洪等(6)引述的资料是: “ W_4O_{11} 为 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 和 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 的混合物, 前者的范围是 $\text{WO}_{2.02}$ — $\text{WO}_{2.664}$, 后者的范围是 $\text{WO}_{2.664}$ — $\text{WO}_{2.94}$, 这些混合物通常以 W_4O_{11} 表示。蓝色氧化物的组成是多年来有争论的”。美国李钨公司 1980 年 6 月印出的蓝色氧化钨产品规格是: “含 W79.2—81.0%”。

蓝色氧化钨的制备法, 除了经典的高温氢还原以外, 还有内在还原法(1)和钨酸铵水溶液高压加氢法(2)。

本研究为从含钨的有机溶液加氢还原, 希望能获得比表面积大, 粒度分布范围窄、颗粒细的低价钨产品, 也希望这一方法能够开辟一个低价钨沉析物的新制备途径。

Pourbaix(7) 的 E-pH 图表明: 可能在溶液中加入氢将高价钨还原成低价钨, 这已在文献(1,2,8)中证实。文献(9)指出: 电位势与溶剂的种类无关。虽 Burkin(10)在专利中声称, 由有机液加氢获得了含钨的沉析物, 但未对沉析物的组成作出报导。

本研究是用 N263—煤油溶液作有机相, 由钨酸钠水溶液萃钨后加氢, 将蓝灰色沉析物处理获得蓝色产物, 测定了蓝色产物的氧指数, 含碳量和物理性质。

一、实验方法及结果

(1) 含钨有机液的制备

将 N263 溶于异辛醇, 用浓硫酸处理过的煤油配成有机相。有机相用苛性碱液处理后与钨酸钠水溶液接触两次, 获得含钨的有机液, 再加入添加剂, 有机相含 0.7M N263 。水溶液含 0.9N NaOH 及 $100\text{克 WO}_3/\text{升}$ 。萃取后有机液含 $32\text{克 WO}_3/\text{升}$, 此即加氢的料液。钨酸钠是上海市售化学试剂。

(2) 加氢试验

压力釜是大连第四仪表厂出品, GS-2 型, 容量 2 升。釜体是 $1\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9\text{Ti}$ 不锈钢所制。釜内配有自制的玻璃衬里。加入一升料液后, 选用一定的氢初压, 再升温至一定值, 维持一定时间。通过筛选, 确定可用以制备蓝灰色沉析物一种较好的添加剂。在一定的温度和压力范围内由正交设计的试验方案找到了较好的操作条件, 使净化及热处理后蓝色产物的氧指数稳定在 2.82 左右 (即 $\text{WO}_{2.82}$), 产率可达 86%。

蓝灰色初步产物的表面附着的有机物用低沸点的有机溶剂洗去后,得到疏松的蓝灰色粉末初产物。

(3) 蓝灰色初产物的热失重分析和氮气中热处理

热失重分析是用上海天平仪器厂出品 WRT-1 型微量热天平测定。走纸速度 4 毫米/分、氮气流速 40 毫升/分、升温速率 40℃/分。在 100—300℃ 热处理时有失重现象,表明蓝灰色初产物含有水分及有机物。

为了除去初产物中所含有机物并进一步测定净化后产物的氧指数和物性数据,将蓝灰色初产物在管式电炉中氮气氛下进行适当的热处理。产物由蓝灰色变为蓝色。

(4) 蓝色产物的含碳量

为了检查蓝色产物中夹带的有机物,经本院中心分析室测定几批试样,其含碳量为 1—2%,这表明蓝色产物中尚含有一定量的有机物,且含量与净化和热处理的方法有关。

(5) 蓝色产物的氧指数

用高锰酸钾滴定法⁽¹¹⁾测定。在不同的还原条件下所获得产物的氧指数为 2.49—2.83。产物都是蓝色。氧指数值如下:

试验号	GZ 27 C	GZ 41	GZ 50	GZ 61	GZ 62
氧指数	2.49	2.83	2.81	2.81	2.83

控制还原条件可将蓝色产物的氧指数稳定在 2.82 左右。以下物性测定所用样品都是氧指数为 2.82 的蓝色产物。

(6) 蓝色产物的物性测定

a. 颗粒密度

用石蜡油渗入法测得蓝色产物的颗粒密度为 5.71 克/厘米³。此值与文献⁽¹⁾值相仿。

b. 比表面积

用北京分析仪器厂出品 ST-03 型表面孔径测定仪,以连续流动气相色谱法(氮气),测得比表面积为 20.8 米²/克。

c. 粒度分布

用 Joyce-Loeble Disc Centrifuge 出品 LKY-1 型微粒粒径测定仪,将 1 毫升 OP 分散剂加到 50 毫升水中构成分散介质,以超声波分散 15 分钟,测定蓝色产物的粒度分布,所得数据如下:

粒 径 (μ)	<0.3	<0.4	<0.6	<0.8	<1.0	<1.2	<1.5
累 积 分 布 %	2.6	9.2	28.4	50.1	70.4	86.6	99.7

由此可见粒度分布相当集中,平均粒度为 0.8 μ 。

d. 扫描电镜观测

用上海新跃仪表厂 SMDX-1P 扫描电子显微镜,25KV 电压,放大 8000 倍所得照片,产物形貌为絮状。

e. x-射线衍射分析

用日本理学电气公司出品 D/max- γ A 型 x -射线衍射仪测定。管电压 50KV, 管电流 50mA, 钼靶。主要峰的 d 值与光强度与 $WO_{2.5}$ 的值相同, 但也显出尚未查明的杂质峰。

二、结论与讨论

(1) 从含钨的 N263 有机溶液中加入氢, 经过净化和热处理, 可以制得低价钨的蓝色氧化物。还原过程操作方便, 条件容易控制。

(2) 净化处理后的蓝色产物的氧指数可以控制在 2.82 左右, 粒度分布集中 (0.3—1.5 μ), 颗粒细 (平均粒径 0.8 μ), 比表面积大 (20.8 m^2/g), 形貌疏松。在 $WO_{2.49}$ — $WO_{2.83}$ 的范围内产物都显蓝色。

(3) 筛选出的添加剂价廉易得。

(4) 由于从粘度较大的有机液中还原沉析, 产物中易夹带有机物, 因此净化等后处理操作很重要, 尚待进一步研究。

(5) 虽然本研究制得的产物氧指数稳定在 2.82 左右, 但仍有可能改变还原条件, 获得其他氧指数的产物。

(6) N263 季铵盐萃取剂在还原过程中分解, 如分解物是叔胺, 则可能用氯甲基化法回收, 这一处理尚待研究。

(7) 由有机溶液中加入氢还原沉析低价钨的氧化物是一个探索性工作, 许多问题例如有机物的夹带等尚待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 顾翼东、俞练民、吴介达, 钨钼科技, 1983(6), 1.
- [2] 舒代萱、王志宽、徐桂芸, 全国第一届湿法冶金物理化学学术会议论文, 1983.
- [3] Gelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erz. Al, 1979, s. 64.
- [4] Ibid, Erz B₂, 1979, S. 57.
- [5] 泽里克曼等, “钨”, (1978), 李汉广、陈绍衣、潘叶金译, 81 页。中南矿业学院出版。
- [6] S. W. H. Yeh and C. T. Wang, “Tungsten”, 1979, p312.
- [7] M. Pourbaix, “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, 1966.
- [8] A. N. Zelikman, et al., Izv. Vys. Ucheb. Zav. Tzet. Met. 1960(2)119.
- [9] S. Glasstone, “Textbook of Physical Chemistry”, 1946, p 953.
- [10] A. R. Burkik, USP 3,532,490.
- [11] B. A. Kiss, et al, Acta Chimica, Tomus 104(3)111.

论 文 评 阅 人

邹元熾 研 究 员

中科院上海冶金研究所

李盘生 教 授

华东化工学院

答 辩 委 员 会 主 席

邹元熾 研 究 员

中科院上海冶金研究所

答 辩 委 员

李盘生 教 授

华东化工学院

尤大钺 副 教 授

华东化工学院

王承明 教 授

华东化工学院

答 期 日 期

1985 年 2 月 6 日

蜂窝状催化剂燃烧反应器的行为

专 业 化学工程

研 究 生 吴锡慧

指导教师 陈敏恒 教授 袁渭康 副教授

工业生产中排放的废气严重污染环境,目前对于废气的处理已成为国内外极为重视的问题。

蜂窝状催化剂是一种新型的块状催化剂,主要用于处理工业中放出的废气。用这种催化剂处理工业废气必须要解决开发和设计能处理大量工业废气的工业催化反应器的问題。

本文根据蜂窝状催化剂燃烧反应器的特点,研究了反应器产生多态的原因。在放热反应中,多态现象可能是由两种原因引起的:一种是催化剂本身出现着火引起多态。另一种是由于热量反馈引起的多态。为了使反应器能够达到处理废气的目的,有必要弄清究竟是哪一种原因引起的多态。本文借助于无梯度内循环反应器通过测定催化剂温度和气体温度,证明蜂窝状催化剂存在局部不稳定性问题,反应器出现多态的原因是催化剂着火引起的。

由于反应器的多态是催化剂着火引起的,因此根据对催化剂微元热状态的分析,计算了催化剂微元的着火温度,然后根据反应器着火前夕床层温度分布平坦、轴向热量反馈很小的特点,忽略轴向热反馈,计算了反应器的临界着火进口温度,分析了临界着火进口温度与床层长度及浓度和线速的关系。计算与实验结果表明反应器长度低于某一范围时,临界着火进口温度对床层长度的变化很敏感。床层长度大于某一范围后,床层长度的变化对临界着火进口温度的变化就不再敏感。对工业反应器适当增加反应器长度有利于减少线速的变化所引起的临界着火进口温度的变化。浓度对临界着火进口温度影响不大。浓度和线速对临界熄火进口温度影响显著。浓度越高,线速越低,临界熄火进口温度也越低。反之临界熄火进口温度就越高。

因为反应器在着火和熄火前夕的历史状态截然不同,着火前转化率低,温度分布平坦。而熄火前温度分布陡峭,温度梯度很大,轴向热量反馈的量也很大。因而在计算临界熄火进口温度时不能忽略轴向热反馈。故不能用催化剂微元的熄火温度来计算反应器的临界熄火进口温度。因此需用反应器的数学模型来进行模拟计算。

由于在模型中要考虑轴向热反馈的作用,所以要确定催化剂的导热系数。本文通过简单的实验测定了蜂窝状催化剂的导热系数。

通过反应器的数学模型模拟计算了临界熄火进口温度。同时也研究了轴向热反馈对临界熄火进口温度的影响,模拟计算与实验结果基本上是相符的。

本文为了考察反应器壁的影响,根据反应器壁对临界着火进口温度没有影响、而对熄火温度有较大的影响的特点,把研究反应器壁的轴向导热的问题转化为研究反应器的熄火问题,即研究反应器的滞后温度。因为反应器壁的轴向导热是难以直接测定的,并且在理论上计算也是相当复杂的,因而通过这一问题的转化给实验和分析带来方便。通过实验测定的滞后温度表明本实验反应器壁的影响可以忽略不计。在工业反应器的设计中可以不考虑实验反

应器壁的影响带来的放大效应。

本文最后分析了多组分的反应对反应器行为的影响。推导了计算多组分反应中着火温度最高组分的临界着火进口温度的公式。实验表明,着火温度较高的组分对着火温度较低的组分的反应有阻抑作用,并使着火温度较低组分的临界着火进口温度升高。着火温度较低的组分对着火温度较高的组分的反应没有阻抑作用,只是为反应器提供了热量,使着火温度较高的组分的临界着火进口温度降低。

论 文 评 阅 人

吕德伟 副教授

浙 江 大 学

朱炳辰 副教授

华 东 化 工 学 院

答 辩 委 员 会 主 席

朱炳辰 副教授

华 东 化 工 学 院

答 辩 委 员

顾其威 副教授

华 东 化 工 学 院

汪 仁 副教授

华 东 化 工 学 院

袁渭康 副教授

华 东 化 工 学 院

答 辩 日 期

1985年2月12日