

*В статті розглянуті базові положення аерозольного нанокаталізу та проаналізовані причини, вирішення яких потребувало пошуку альтернативних хімічних каталітичних технологій. Розглянуті відмінні риси проведення хімічних реакцій із застосуванням аерозоль дрібнодисперсних наночастинок каталізатору. Проведене порівняння традиційного гетерогенного каталізу та аерозольного нанокаталізу. Розглянуто процеси хімічної технології, для яких доцільно застосовувати аерозольний нанокаталіз*

*Ключові слова: каталізатор, наночастинка, хімічна технологія, ефективність, гетерогенний нанокаталіз, аерозольний нанокаталіз*

*В статье рассмотрены базовые положения аэрозольного нанокатализа и проанализированы причины, требовавшие поиска альтернативных химических каталитических технологий. Рассмотрены отличительные особенности проведения химических реакций с применением аэрозоля мелкодисперсных наночастишек катализатора. Проведено сравнение традиционного гетерогенного катализа и аэрозольного нанокатализа. Описаны процессы химической технологии, для которых целесообразно применять аэрозольный нанокатализ*

*Ключевые слова: катализатор, наночастишка, химическая технология, эффективность, гетерогенный катализ, аэрозольный нанокатализ*

УДК 66.02

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27700

# ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. АЭРОЗОЛЬНЫЙ НАНОКАТАЛИЗ

М. А. Гликин

Доктор технических наук, профессор,  
Заслуженный деятель науки и  
техники Украины  
Кафедра технологии органических  
веществ, топлива и полимеров  
Технологический институт  
Восточнoукраинского национального  
университета им. В. Даля  
(г. Северодонецк)  
пр. Советский, 59а, г. Северодонецк,  
Луганская обл., Украина, 93400  
E-mail: maratglik@rambler.ru

## 1. Введение

Смешение и взаимодействие различных по составу природных материалов использовались и в доисторические времена. Это обогащало возможности человека и приводило к получению новых знаний и качественному продукту. Человек искал и продолжает искать новые пути воздействия на природные соединения.

Термин «технология» ввел в 1772 г. И. Бекман – профессор Геттингенского университета. Он же был автором первых печатных работ по технике производства многих химических продуктов. Считается, что это были первые учебники по химической технологии. В 1803 г. в Российской академии наук была утверждена кафедра химической технологии. Несколько позже издаются учебники, и в России появляется техническая литература. Одновременно в мире введена правовая защита методов производства определенных перспективных продуктов – патенты. Выбор метода получения нового продукта облегчается публикациями в технической литературе. Ряд результатов научных исследований, реализованных в промышленности, становятся товарным продуктом. Поэтому не все результаты исследований публикуются с достаточной для воспроизводства полнотой.

Разработка новых технологий организации химических процессов и совершенствование предприятий продолжается постоянно во всем мире. Непрерывно

обновляется методология поиска новых технологий и многократное воспроизводство во всем мире ценного результата, как в исследованиях лабораторий, так и в промышленности.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Работами по каталитическим методам обезвреживания промышленных отходов глубоким окислением Северодонецкий филиал Государственного института азотной промышленности (СФ ГИАП) занялся по предложению Института катализа Сибирского отделения АН СССР (ИК). После обсуждения с академиком АН СССР Г. К. Боресковым (директором ИК) и Э. А. Левицким (руководителем отдела каталитических генераторов тепла (КГТ)) было принято предложение по обеспечению взрывобезопасной работы реактора с псевдооживленным слоем катализатора путем ограничения порозности, а не концентрации воздуха. Это гарантировало создание чрезвычайно эффективного процесса.

Для этого потребовалось создание ряда лабораторных и опытной установки обезвреживания отходов на промышленной площадке СПО «Азот» (г. Северодонецк, Украина). С согласия Министерства Азотной промышленности СПО «Азот» спроек-

тировал и построил опытную установку КГТ рядом с печами сжигания отходов. На ней и в лаборатории СФ ГИАП были исследованы новые катализаторы глубокого окисления промышленных отходов: ИК-12-70 ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и ИК-12-72 ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Их создал ИК и изготовил специализированный завод в Новосибирске под контролем Э. А. Левицкого. На опытной установке были обезврежены практически все отходы СПО «Азот» и ряда других предприятий [1, 2]. Однако реагенты и продукты реакции забивали поры дорогих термостойких носителей.

Экспериментальные исследования в сотрудничестве с ИК проводились в 1981–1985 гг. с использованием реакторов с псевдооживленным слоем катализаторов на носителе. Это привело к ряду важных результатов:

- термостойкость носителей ограничивает температуру процесса обезвреживания отходов на уровне 500 °С;

- истираемость носителя определяет время эксплуатации катализатора не более 1200 часов;

- все сточные воды промышленных предприятий содержат соли, в том числе и термоустойчивые;

- соли быстро адсорбируются на пористой поверхности носителя катализатора, блокируя каталитически активные центры, что ограничивает время эксплуатации катализатора;

- температура и время пребывания сырья в реакционной зоне окисления определяется достижением в очищенных газах содержания органических компонентов близким к нулю, а СО не более ПДК рабочей зоны – 20 мг/м<sup>3</sup> отходящего газа.

Окисление органических компонентов со сложной молекулой при высокой температуре приводит к осаждению на носителях катализатора и в их порах углерода и некоторых продуктов реакции, это снижает эффективность катализа и требует его замены. Выполненные длительные исследования подтвердили, что все разработанные катализаторы ориентированы только на отходы реакций определенного типа [1, 3].

Для успешного решения задачи по каталитическому окислению реальных промышленных отходов необходимо было создание универсальной технологии обезвреживания промышленных отходов каталитическим окислением. Все известные катализаторы были испытаны для этой цели и дали отрицательный результат. После 5 лет интенсивных поисковых исследований и модернизаций ряда технологий пришли к оригинальному решению – отказались при организации катализа от носителя [1, 2]. В реакторе создали аэрозоль мелкодисперсных частиц каталитически активного материала.

Это сразу позволило получить обнадеживающие результаты, так как обеспечивался прямой контакт реагентов непосредственно с поверхностью каталитически активных частиц [2, 3]. Новое решение обеспечивает оптимальные условия для осуществления любых химических реакций в кинетической области со скоростями, превышающими в 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> раз значения, достигнутые при катализе на носителях [4, 5].

Отказ от носителя позволил применить для интенсификации химических превращений ряд принципиально новых решений:

- перейти к применению в реакторе мелкодисперсных каталитически активных частиц размером 100–8 нм и менее [6];

- организовать при необходимости рециркуляцию частиц катализатора и активацию их поверхности;

- ввести в реактор частицы твердого диспергирующего материала (ДМ – стекло, кварц, нержавеющая сталь) размером 1–2 мм;

- обеспечить постоянное движение частиц каталитически активного и диспергирующего материалов для измельчения и активации поверхности катализатора;

- размеры, поверхность и активность каталитически активных частиц в реакторе управляются режимом движения ДМ (псевдооживлением, вибрацией или вращением).

Созданной новой технологии дано название – «Аэрозольный нанокатализ», закрепленное патентом [7]. Такая организация катализа позволяет получить в зоне реакции частицы оптимального размера и высокой активности. Экспериментально было установлено, что оптимальное для проведения реакции количество катализатора в реакторе значительно снижается. Для осуществления реакций достаточна концентрация катализатора 0,3–10 г/м<sup>3</sup> реактора, а возможно и меньше [8].

Измерения размеров частиц катализатора в работающем реакторе аэрозольного нанокатализа были выполнены в лабораториях современными методами приглашенными учеными и аспирантами из университетов Германии и Голландии. Каталитически активные частицы удалось измерить только в верхнем разреженном по шарикам слое реактора. Зафиксирован размер частиц катализатора 100–8 нм [3, 8]. Возможно, в более глубоких слоях реактора частицы еще меньше. В этих условиях реализуется рекомендованный Д. А. Франк-Каменецким [4] режим работы реактора, гарантирующий равнодоступность реагентов к поверхности частиц каталитически активного материала. В этом сущность аэрозольного нанокатализа.

При классическом катализе на носителе скорость, активность и селективность практически зависят не только от оптимизации состава смеси реагентов, температуры процесса, но и от массы и пористой структуры катализатора. Количество катализатора на носителе в реакторе составляет ~1 т/м<sup>3</sup> реактора. В этом варианте количество каталитически активного материала для платиноидов составляет 10–20 кг/м<sup>3</sup> носителя, а для других каталитически активных металлов 100–300 кг/м<sup>3</sup>. В процессе работы активность традиционного катализатора снижается. Однако срок эксплуатации в некоторых промышленных процессах после многолетнего совершенствования достигает 5 лет и более, в том числе и за счет избыточной загрузки катализатора.

В технологии аэрозольного нанокатализа (АпС) [3] в химическом взаимодействии участвуют реагенты и постоянно измельчаемые частицы катализатора. Экспериментально показано, что в процессе окисления достаточно аэрозоля катализатора, даже малоактивного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, всего 0,3 г/м<sup>3</sup> реактора. Это меньше на два порядка, чем при катализе на носителе. Кроме того, нет надобности в дорогом носителе.

Однако это не все преимущества новой организации катализа. Самостоятельные исследования сразу

были направлены на создание каталитической технологии, позволяющей расширить область применения катализа за счет организации химических реакций с применением веществ в газообразном, жидком и твердом состоянии. Взаимодействие реагентов [4] интенсифицируется присутствием в зоне реакции движущегося диспергирующего и активирующего катализатор дополнительного материала (например, стеклянных или металлических шариков диаметром 1–2 мм).

В организации непрерывной активации частиц катализатора в зоне реакции растет эффективность аэрозольного нанокатализа. Применение новой технологии позволяет рационально решить накопившиеся в мире многочисленные химические проблемы и получить эксклюзивный результат благодаря тому, что:

- рабочая система включает каталитически активный компонент и диспергирующий его материал, которые, как и сырье, находятся в работающем реакторе в постоянном движении;

- вначале применялась технология с реактором псевдооживленного слоя диспергирующего материала [1, 2], а позже [3, 9–12] с виброоживленным слоем;

- постоянно измельчаемый и активируемый *in situ* каталитически активный материал при определенном режиме механохимической активации проявляет высокую активность;

- технология AnC снижает требования к чистоте реагентов;

- возможно проведение реакций катализа и с твердыми компонентами, что значительно расширит область применения химических технологий;

- обеспечивается переработка или обезвреживание промышленных и бытовых отходов независимо от их агрегатного состояния;

- количество катализатора в зоне реакции достаточно всего 10–0,3 г/м<sup>3</sup> реактора;

- появляется возможность управлять скоростью, селективностью и производительностью реакции в процессе химического взаимодействия реагентов, изменяя интенсивность движения диспергирующего материала;

- обеспечивается равнодоступность реагентов к поверхности частиц катализатора.

Эффективность технологии AnC определяется: интенсивностью движения в реакторе парогазовой фазы, частиц катализатора и диспергирующего твердого материала. Это обеспечивает управление скоростью реакции, активностью и селективностью катализатора. В условиях AnC после определенного времени (минуты) устанавливается режим, гарантирующий минимальные размеры частиц катализатора, то есть рост суммарной поверхности и активности катализа. Обычно целесообразен рецикл катализатора по технологической схеме: реактор – циклон – дозатор – реактор. В реакторе AnC требуется совместное движение реагентов, продуктов реакции, частиц катализатора и диспергирующего материала.

Существенным преимуществом технологии AnC является возможность управления скоростью, производительностью и селективностью, варьированием режима активации и соотношения компонентов. В технологии AnC растет активность аэрозоля любого катализатора благодаря равнодоступности реагирующих веществ к постоянно активируемой каталитиче-

ской поверхности [3]. В современной литературе [13] при исследовании наночастиц природного и искусственного происхождения отмечается повышение ряда свойств, в том числе и каталитических, по сравнению с макрочастицами. Это известно с 1988 г. [5]. В начале XXI в. резко увеличивается количество публикаций в области механохимии, в которых как бы впервые сообщаются об изменении каталитических свойств активной поверхности материалов вследствие механической обработки.

Самая большая проблема промышленной технологии – сохранение активности катализатора на длительный период. В традиционном катализе на носителе снижение активности происходит чаще всего за счет закупорки пор носителя продуктами реакций. Из-за этого сложны в реализации ряд важных и перспективных каталитических процессов на носителе: пиролиз газообразных алканов до этилена, некоторые процессы полимеризации, крекинг нефтепродуктов до моторных топлив, синтез Фишера-Тропша, димеризация метана и др. Основная причина – высокая скорость падения активности катализатора. AnC свободен от этих недостатков.

Пиролиз крупных молекул углеводородов до моторных топлив возможен только при разложении части сырья до углерода и водорода [9]. При этом растут эксплуатационные расходы из-за повышения сопротивления, нерациональных расходов тепловой энергии, решения проблем с отходами. Во всех проведенных по технологии AnC синтезах [3, 5, 7, 9, 10] уже показано, что применение катализаторов без носителей приводит к значительному росту скорости реакции не столько из-за отсутствия внутри диффузионных торможений, а благодаря резкому, в 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> раз, повышению активности поверхности частиц катализатора. При этом на такую же величину снижается потребность в катализаторе при одновременном росте производительности реактора.

Отказ от носителя упрощает решение проблем производства катализаторов с высокой термической и механической устойчивостью. Технология AnC способна осуществлять каталитическое взаимодействие с твердыми реагентами, что позволяет упростить переработку ископаемого сырья и создать новые, более эффективные промышленные производства. Новый вариант организации химической технологии – аэрозольный нанокатализ – характеризуется следующими положениями:

- применение каталитически активного материала без носителя;

- в реакторе частицы каталитически активного вещества находятся в мелкодисперсном состоянии (100–8 нм) в количестве всего 0,3–10 г/м<sup>3</sup>, что достаточно для эффективных химических превращений;

- в реакторе непременно в движении находится обязательный диспергирующий материал (стекло, кварц, сталь) с размерами частиц 1–2 мм, который диспергирует катализатор до 100–8 нм, активирует его поверхность, обеспечивает интенсификацию тепло- и массопередачи;

- при правильно выбранной прочности материала, определенном размере и количестве частиц и порозности диспергирующего материала обеспечивается взрывобезопасность процессов окисления и винили-

рования; при переработке сырья горючее-окислитель можно работать при любом соотношении реагентов, а синтеза на основе ацетилена при давлении выше 1,4 атм [10, 15];

- разработаны технологии AnC с применением реакторов с вибро- или псевдооживленным слоем;

- любой каталитически активный материал при применении механохимической активации в технологии AnC повышает и сохраняет активность неограниченное время [3, 5–10].

Совершенно очевидно, что применение в качестве катализатора аэрозоля мельчайших частиц из металлов, их оксидов или солей исключает проблему прочности и термостойкости. Появляется возможность удаления кокса и солей с поверхности частиц катализатора путем механической обработки их поверхности движущимся ДМ. Следует заметить, что в ряде работ использовали шарики из нержавеющей стали.

### 3. Цель и задачи исследования

Цель работы: осуществление аэрозольным нанокатализом тех химических превращений, которые трудно эффективно организовать в традиционном гетерогенном нанокатализе.

Задачи работы:

- разработка эффективной лабораторной установки аэрозольного нанокатализа;

- отработка методологии экспериментальных исследований с учетом специфики новой технологии;

- определение наиболее значимых технологических параметров в аэрозольном нанокатализе и их влияния на скорость реакции;

- сравнение технико-экономических показателей гетерогенного катализа и аэрозольного нанокатализа.

### 4. Осуществление процессов химической технологии на установке аэрозольного нанокатализа

Экспериментальные исследования выполнялись на нескольких типах лабораторных установок (рис. 1) и на 4-х опытных установках с диаметром реактора 200–250 мм и высотой до 3 м в г. Хеслехольм (Швеция), г. Северодонецк (Украина), г. Щекино и г. Саянск (РФ). В настоящее время создается установка с диаметром реактора 500 мм и высотой 4 м. Это позволило подтвердить достоверность исследований и отработать многие инженерные решения.

Приведенные в табл. 1 результаты получены при следующей организации экспериментов: псевдооживленные стеклянные шарики диаметром 1 мм, находились в реакторе диаметром 50 мм и высотой 0,7 м при температуре 600 °С. В нижнюю часть реактора вводились Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или CoSO<sub>4</sub>, окисляющийся до Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализатор, в отличие от обычной практики, был без носителя и имел начальные размеры до 10 мкм.

Движущиеся в режиме ПОС стеклянные шарики выполняют роль мельницы. При этом измельчается сырье и одновременно активируется непосредственно в реакторе поверхность введенных частиц катализатора. Поток продуктов реакции катализатор выносятся из реактора, коагулирует в циклоне и фильтре. В каждой серии экспериментов расход катализатора был единственным изменяемым параметром. В этой же таблице приведены данные с частицами катализатора больших начальных размеров. Результаты сопоставляются по 100 % степени окисления максимального количества органических веществ. Результаты исследования выявили влияние на реакцию окисления количества и начальных размеров частиц катализатора. Опыты 7, 14 и 21 (табл. 1) каждый в своей серии имели максимальное количество катализатора и являлись базой для сравнения.

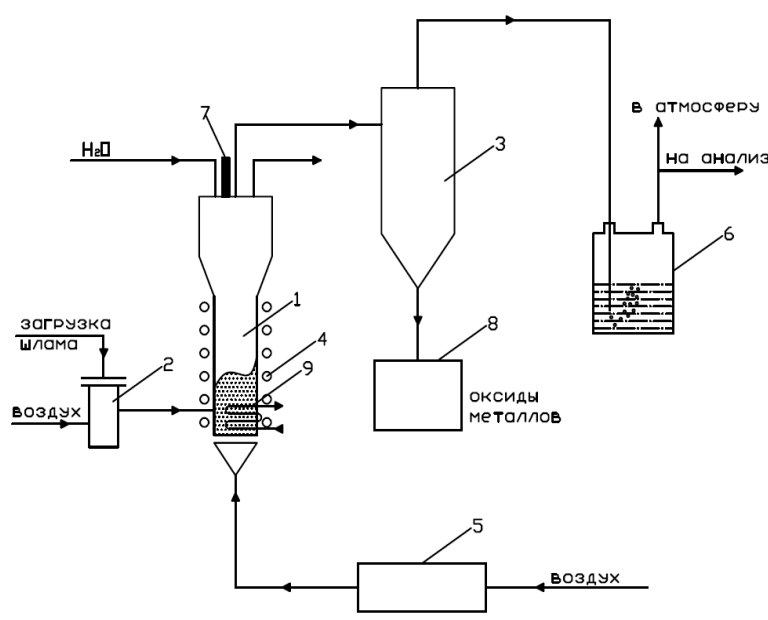


Рис. 1. Схема лабораторной установки аэрозольного нанокатализа для проведения процесса: 1 – реактор; 2 – дозатор; 3 – циклон; 4 – электрообогрев; 5 – подогреватель; 6 – барботер; 7 – карман для термопары; 8 – бункер для приема твердой фазы; 9 – змеевиковый теплообменник

В первой серии экспериментов (опыты 1–7) окисляли ацетон. Среди испытанных катализаторов случайно оказался и CoSO<sub>4</sub>, который тоже показал каталитическую активность. Это также является особым результатом новой технологии. В условиях катализа на носителе CoSO<sub>4</sub> не обладает каталитическим действием. Однако в AnC благодаря МХА в реакционной зоне произошла химическая реакция с твердыми веществами – сульфат кобальта переходит в оксид, который и катализирует процесс окисления. В опытах 1–5 расход CoSO<sub>4</sub> (столбец 4) снижали от 64,3 до 4 г/ч. Концентрация катализатора, столбец 7, уменьшалась с 16 до 1 г/м<sup>3</sup>. При этом степень окисления составляла 100 %. Производительность (столбец 9) выросла с 1,156 до 18,500 кг/м<sup>3</sup> реактора в час, т. е. в 16 раз. Таким образом, аэрозольный нанокатализ обеспечил феноменальный результат – существенный рост про-

изводительности единицы объема реактора (в 16 раз) при снижении концентрации катализатора (без носителя) до 16–1 г/м<sup>3</sup> с обеспечением степени конверсии 100 %. При применении катализа на носителе его концентрация составляет ~1 т/м<sup>3</sup> реактора. В опыте 6 расход катализатора был снижен до 2,8 г/ч (концентрация 0,7 г/м<sup>3</sup>). Условия стали не оптимальными и степень окисления упала до 92 %. В опыте 7 начальные размеры частиц катализатора были 50–100 мкм. Он проведен в предельных по расходу катализатора условиях, обеспечивающих 100 % окисление ацетона. Эксперименты 1-6 выполнены по технологии АПС. Сопоставление опыта 5 и 7 по эффективности (табл. 1, столбцы 9–11) показывает, что расход катализатора (столбец 11) снижается в 30 раз при неизменной степени окисления органических веществ в 100 %.

По измерениям, выполненным в нашей лаборатории иностранными специалистами на их оборудовании, показано, что в верхней зоне слоя диспергирующего материала присутствуют частицы катализатора с максимальным размером 100–8 нм. Это отличает приведенные результаты от традиционного катализа на носителях. Наблюдаемые данные объясняются свойствами поверхности мелкодисперсных частиц. Скорость реакции по-разному зависит от размера частиц каталитически активного материала. Можно утверждать, что чем меньше диаметр частицы катализатора, тем больше на ее поверхности дефектов структуры, свободных валентностей и, следовательно, выше активность. Однако имеется предел по снижению массы катализатора (строка 6, столбец 7, табл. 1).

Таблица 1

Глубокое окисление различных органических соединений аэрозольным нанокатализом (ПОС стеклянных шариков диаметром 1 мм, температура 600 °С, объем реактора 1,4 л)

№	Окисляемое вещество	Катализатор и размеры	Расход			Концентрация катализатора*	Степень окисления	Производительность	Расход катализатора	Снижение потребления катализатора	Примечание
			катализатора	окисляемого вещества	воздуха						
серия	мкм	г/ч	м <sup>3</sup> /ч	г/м <sup>3</sup> реак.	%	кг <sub>вещ</sub> /м <sup>3</sup> <sub>реак.ч</sub>	Г <sub>кат</sub> /Г <sub>вещ</sub>	п раз			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	[6]
1	серия I ацетон	CoSO <sub>4</sub> (10 и менее)	64,3	37,0	4,0	16,0	100	1,16	1,74	1,9	
2			60,0			15,0	100	1,23	1,62	2,0	
3			48,0			12,0	100	1,54	1,30	2,5	
4			24,0			6,0	100	3,08	0,65	5,0	
5			4,0			1,0	100	18,50	0,11	30,0	
6			2,8			0,7	92,0	24,31	0,08	-	
7		CoSO <sub>4</sub> (50–100)	120			30,0	100	0,62	3,24	1,0 (база)	
8	Серия II сток производства адипиновой кислоты**	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 и менее)	50,0	17,4	3,0	16,5	100	0,136	10,26	1,6	в 8–14 продукты реакции содержат карбонат натрия
9			45,0			15,0	100	0,162	9,24	1,8	
10			36,0			12,0	100	0,203	7,39	2,2	
11			21,0			7,0	100	0,348	4,31	3,8	
12			3,0			1,0	100	2,436	0,62	26,7	
13			1,5			0,5	88,0	4,287	0,31	-	
14		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50–100)	80					26,7	100	0,091	
15	Серия III природный газ (CH <sub>4</sub> – 97%об.)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 и менее)	48,8	53,0	3,0	16,1	100	1,646	0,92	4,1	
16			46,1			15,0	100	1,767	0,87	4,3	
17			30,7			10,0	100	2,650	0,58	6,5	
18			21,5			7,0	100	3,786	0,41	9,3	
19			3,1			1,0	100	26,500	0,06	64,5	
20			1,5			0,5	98,0	53,000	0,03	-	
21		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50–100)	200,0			65,1	100	0,407	3,77	1 (база)	

\* – при нормальных условиях (25 °С);

\*\* – содержание, % масс.: динатрий адипат – 24,0; циклогексанон – 1,5; циклогексанол – 2,5; вода – 72,0.

Во второй серии экспериментов (табл. 1, опыты 8–3) использовался один из слабоактивных катализаторов для реакций окисления [8] –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с начальным размером частиц до 10 мкм. Объектом окисления был один из сложных промышленных отходов – солесодержащий многокомпонентный сток производства адипиновой кислоты (состав приведен в примечаниях к табл. 1). В опытах 8–12 при снижении расхода оксида железа (столбец 4) с 50,0 до 3,0 г/ч степень окисления оставалась неизменной – 100 %. В опыте 13 расход катализатора (столбец 4) снизился до 1,5 г/ч. При этом концентрация катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (столбец 7) составила 0,5 г/м<sup>3</sup>, а степень окисления снизилась до 88,0 % – предельные условия. Обращает внимание снижение производительности по окисляемому веществу по сравнению с первой серией – практически на порядок. Это объясняется присутствием в стоке трудноокисляемых, в том числе и твердых компонентов. Однако при снижении концентрации катализатора с 16,5 до 1,0 г/м<sup>3</sup> реактора его производительность выросла с 0,136 до 2,436 кг<sub>вещ.</sub>/(м<sup>3</sup><sub>реак.</sub>·ч), (столбец 9), т.е. в 17,9 раз. Снижение концентрации катализатора с 16,5 до 1 г/м<sup>3</sup> (в 16 раз) приводит к существенному росту производительности катализатора и реактора. Это является важнейшим свойством АпС. Следует подчеркнуть, что в данной технологии избыток катализатора против оптимума снижает скорость реакции [6]. В опыте 13 предельная нагрузка по сырью, обеспечивающая 100 % обезвреживание, была превышена и степень окисления снизилась до 88 %. Т.е. в технологии АпС повышение скорости реакции при снижении концентрации катализатора в реакционной зоне имеет ограничение по нагрузке.

В опыте 14 начальные размеры частиц катализатора были значительно больше, чем в опытах 8–13 и составляли 50–100 мкм. Расход катализатора был 80 г/ч, а концентрация – 26,7 г/м<sup>3</sup>. При этом степень окисления стока составила 100 %. Опыт проведен в предельных по расходу катализатора условиях, обеспечивающих степень окисления в 100 %. Сопоставление расхода катализатора в опытах 14 и 12 (степень окисления стока 100 %) показывает, что увеличение начального размера частиц катализатора привело к росту его расхода в 26,7 раза – величина, близкая к результату первой серии экспериментов.

Третья серия (табл. 1, опыты 15–21) посвящена рассмотрению некоторых закономерностей окисления природного газа в условиях АпС. Катализатор – мелкодисперсный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Как и в предыдущей серии, изменяемые параметры: расход и, следовательно, концентрация катализатора в реакторе, а затем и начальные размеры его частиц. В опытах 15–20 расход катализатора снижался (столбец 4) с 48,8 до 1,5 г/ч. Концентрация катализатора (столбец 7) варьировалась с 16,1 до 0,5 г/м<sup>3</sup>. Начальные размеры частиц катализатора были менее 10 мкм. Результаты опытов 15–19 показали 100 % окисление природного газа. И в данной серии снижение концентрации катализатора с 16,1 до 1,0 привело к росту производительности с 1,646 до 26,500 кг/(м<sup>3</sup><sub>реак.</sub>·ч), т.е. в 16 раз.

Это подтверждает, что в отличие от катализа на носителе, снижение до определенной величины концентрации катализатора в аэрозоле приводит к росту производительности, как его, так и объема реактора.

Опыт 20 (расход катализатора 1,5 г/ч, концентрация 0,5 г/м<sup>3</sup>) показал степень окисления природного газа 98,0 %. Опыт 21 проведен в предельных по расходу катализатора условиях, обеспечивающих 100 % окисление природного газа. Его отличительные особенности по катализатору  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : начальные размеры частиц 50–100 мкм, расход 200,0 г/ч (концентрация 65,1 г/м<sup>3</sup>). Для этой серии экспериментов также выполнены расчеты возможной поверхности. В эксперименте 19 расход катализатора 3,1 г/м<sup>3</sup> при начальном диаметре частиц не более 10 мкм, а в опыте 21 при начальном диаметре частиц 50–100 мкм с расходом катализатора 200,0 г/м<sup>3</sup>. Показано, что при диаметре частиц 50 мкм их поверхность в 12,9 раз больше, чем в опыте 19. А если принять диаметр частиц катализатора 100 мкм, то превышение поверхности снижается до 6,5 раза. Данные, полученные при окислении природного газа, подтверждают результаты и выводы предыдущих серий экспериментов. Это свидетельствует о достоверности установленных зависимостей.

Влияние концентрации катализатора на производительность реактора представлено также на рис. 2.

Производительность 1 м<sup>3</sup> реактора АпС (кг<sub>вещ.</sub>/(м<sup>3</sup><sub>реак.</sub>·ч)) во второй серии (окисление стока адипиновой кислоты) почти на порядок ниже, чем при окислении ацетона (первая серия) или природного газа (третья серия). Объяснение этому в те годы (до 1993 г.) дано не было. Из предыдущего опыта было понятно, что это связано в первую очередь с химическим составом стока, в продуктах реакции которого содержится твердая фаза и трудноокисляемые органические соединения. Так как органические жидкости подаются в реактор АпС в жидком состоянии, то в реакторе происходит испарение жидких реагентов. Безусловно, влияет и то, что сток имеет вещества со строением более сложным, чем ацетон, и с более высокой теплотой испарения. Естественно, что в определенной части объема реактора происходит испарение и нагрев жидких реагентов. Объединение в реакторе процесса катализа и зон испарения, нагрева и смешения технологических потоков снижает количество оборудования и упрощает технологию АпС.

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что по абсолютной величине в размерности кг<sub>вещ.</sub>/м<sup>3</sup> реактора в час наблюдаются значительные различия. Удивительно, но в процентном отношении изменение производительности (активности) катализатора во всех трех сериях экспериментов описываются единой зависимостью. Это позволяет сделать важные выводы. Установлено, что производительность частиц каталитически активного материала, находящегося в аэрозоле, повышается с уменьшением их массы до 1 г/м<sup>3</sup> реактора. Это связано с удельным ростом вклада механохимической активации, приводящего к росту активности.

Повышение производительности при снижении до определенной величины массы дорогого каталитически активного материала является принципиальным отличием от традиционного катализа на носителе. Технология АпС обеспечивает химические превращения веществ и в присутствии твердой фазы (серия 2), однако при этом производительность единицы объема реактора практически на порядок ниже. Это экстенсивный для АпС катализа результат.

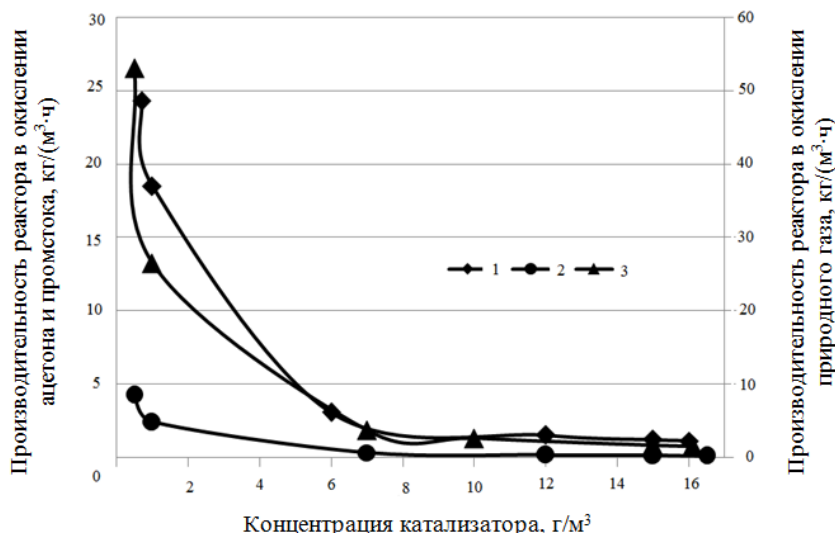


Рис. 2. Производительность реактора аэрозольного катализа при окислении веществ на различных катализаторах: 1 — ацетона на Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (исходный CoSO<sub>4</sub>); 2 — сток производства адипиновой кислоты на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 — природного газа на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 5. Определение кинетических характеристик химических реакций в условиях аэрозольного нанокатализа

В традиционном катализе на носителе производительность каталитически активного вещества, нанесенного на пористую поверхность носителя, пропорциональна поверхности. Однако такой катализ чувствителен к присутствию в реакционной зоне твердой фазы, что приводит к быстрому (минуты) снижению скорости реакции, вплоть до прекращения

химического взаимодействия из-за отложения неактивного материала на поверхности и в порах носителя.

При проведении экспериментов по окислению ацетона по технологии AnCFB (табл. 2) в качестве катализатора был использован CoSO<sub>4</sub>. Известно, что эта соль не может быть катализатором реакций окисления. Однако в реакторе AnC катализ происходит. Видимо, за счет механоактивации температура точно повышается выше 600 °C [14]: начинается диссоциация CoSO<sub>4</sub>, а при 735 °C соль полностью переходит в Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и становится катализатором. Удивительно, но в процентном отношении изменение производительности (активности) катализатора во всех трех сериях экспериментов описываются близкой зависимостью (рис. 2). Производительность частиц катализатора при 100 % степени окисления ацетона повышает скорость реакции в расчете на  $\Gamma_{кат}$  в 16 раз. В этих опытах вначале имеется определенный избыток катализатора. При сопоставлении с опытом 6 нагрузка по ацетону несколько выше предельной, а скорость выросла в 25 раз. В базовом опыте 7, выполненном также по технологии AnCFB, показатели существенно ниже, что связано с большим размером частиц или превышением количества катализатора сверх оптимального. В серии 2 (опыты 8–14) и 3 (опыты 15–21) зависимости по столбцу 2 аналогичны серии 1, описанной выше. Скорость реакции в серии 2 ниже, что связано со сложным составом стока.

определенный избыток катализатора. При сопоставлении с опытом 6 нагрузка по ацетону несколько выше предельной, а скорость выросла в 25 раз. В базовом опыте 7, выполненном также по технологии AnCFB, показатели существенно ниже, что связано с большим размером частиц или превышением количества катализатора сверх оптимального. В серии 2 (опыты 8–14) и 3 (опыты 15–21) зависимости по столбцу 2 аналогичны серии 1, описанной выше. Скорость реакции в серии 2 ниже, что связано со сложным составом стока.

Таблица 2

Кинетические характеристики реакций окисления (по данным табл. 1)

№ из табл. 1	Скорость реакции по исходному веществу		Поверхность катализатора, S	
	$\Gamma_{в}/(\Gamma_{кат}\cdotч)$	кг <sub>в</sub> /(м³ <sub>реак</sub> ·ч)	S/ $\Gamma_{кат}$	S/м³ <sub>реак</sub>
1	2	3	4	5
Ацетон				
1	0,57	26,4	1617–162	25876–2588
2	0,62			24259–2426
3	0,77			19407–1941
4	1,54			9704–970
5	9,25			1617–162
6	13,21			1042–104
7	0,31			32–16
Сток производства адипиновой кислоты				
8	0,35	12,4	1145–115	18893–1889
9	0,39			17176–1718
10	0,18			13740–1374
11	1,21			8015–802
12	5,80			1145–115
13	11,6			504–50
14	0,22			23–11
Природный газ				
15	1,09	37,9	1145–115	18435–1843
16	1,15			17176–1718
17	1,73			11450–1145
18	2,47			8015–802
19	17,10			1145–115
20	35,3			561–56
21	0,27			23–11

Следует учитывать, что для АnC размеры катализатора в зоне реакции, безусловно, существенно меньше, чем исходные, благодаря диспергированию стеклянными шариками. Уже в первой публикации по АnC [4], было сделано предположение, что размеры частиц катализатора должны быть  $\sim 10^{-9}$  м. Этот вопрос рассмотрен и в других публикациях и подтвержден прямыми измерениями, выполненными в лаборатории.

В настоящее время аэрозольным нанокатализом в лаборатории [8] осуществлены около 40 реакций экологической направленности. Исследованы и целевые синтезы, представляющие интерес для промышленности: конверсия природного газа, каталитический крекинг вакуумного газойля на различных катализаторах, оксидехлорирование и оксидегидрохлорирование, винилирование, окисление аммиака для производства азотной кислоты, обезвреживание кислых гудронов и отходов производства кокса и другие. В каждом процессе показан высокий экономический эффект.

## 6. Выводы

1. Впервые в лабораторных условиях была успешно реализована технология осуществления каталитических химических превращений в псевдооживленном слое каталитической системы, состоящей из диспергирующего материала и аэрозоля наночастичек катализатора без носителя – технология аэрозольного нанокатализа.

2. Основным принципом аэрозольного нанокатализа, соблюдение которого позволило успешно осуществить более 40 разнообразных химических реакций, является наличие в реакционном пространстве аэрозоля наночастичек катализатора и поддержание активности катализатора путем механохимической активации.

3. Наиболее значимыми технологическими параметрами являются малая концентрация катализатора (от 0,5 до 5 г/м<sup>3</sup> реактора), и механохимическая активация катализатора in situ.

4. Непрерывная механохимическая активация катализатора in situ приведет к росту скорости реакций в  $10^4$ – $10^6$  раз, уменьшению расхода катализатора на такую же величину, снижению температуры реакций на 100–200 °C; росту селективности, уменьшению объема реактора в 10–100 раз.

## Литература

1. А. с. № 1715392 СССР, МПК В 01 J 8/18. Способ осуществления химических процессов (Химпроцесс-88) [Текст] / Гликин М. А., Мемедляев З. Н., Гатилов Ю. А. и др. (СССР). – 4470206/04; заявл. 04.08.88; опубл. 29.02.1992, Бюл. № 8. – 6 с.
2. Кутакова, Д. А. Глубокое окисление некоторых органических соединений в КГТ и оптимизация технологической схемы для окисления сточных вод [Текст] / Д. А. Кутакова, М. А. Гликин, А. Л. Бродский // Технологические процессы на основе каталитических генераторов тепла. – Новосибирск 1985. – С. 21-32.
3. Glikin, M. A. Investigations and Applications of Aerosol Nano-catalysis in a Vibrofluidized (Vibrating) Bed [Text] /

- M. A. Glikin, I. M. Glikina, E. Kauffeldt // Adsorption Science & Technology. – 2005. – Vol. 23, № 2. – P. 135–144. doi:10.1260/0263617054037781.
4. Glikina, I. Specific control parameters in the technology of aerosol nanocatalysis [Text] / I. Glikina, M. Glikin, S. Kudryavtsev // Annales UMCS, Chemistry. – 2009. – Vol. 64. – P. 218-226. doi:10.2478/v10063-008-0016-5.
5. Glikin, M. A. A New Way to Increase Catalyst Activity [Text] / M. A. Glikin, D. A. Kutakova, I. M. Glikina, A.I.VolgaState//AdsorptionScience&Technology.–2001.– Vol. 19, № 2. – P. 101–115. doi:10.1260/0263617011494015
6. Гликин, М. А. Аэрозольный катализ [Текст] / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435.
7. Способ осуществления газофазных химических процессов (аэрозольный катализ) [Текст] : пат. 2081695 (РФ) МПК В 01 J 8/8, 8/32. / Гликин М. А. (UA), Пихтовников Б. И. (RU), Новицкий В. С. (UA), Мемедляев З. Н. (UA), Кутакова Д. А. (UA), Виск И. Н. (UA), Принь Е. М. (UA); заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "НИТРОХИМ" (RU). – № 94011388; заявл. 01.04.94; опубл. 20.06.97, Бюл. №17. – 14 с.
8. Гликин, М. А. Аэрозольный катализ. Возможности, проблемы, решения [Текст] / М. А. Гликин, Д. А. Кутакова, Е. М. Принь, Е. В.Фурсов // Химическая промышленность. – Москва,1999. – № 3. – С. 15-21.
9. Гликин, М. А. Аэрозольный нанокатализ в виброоживленном слое. Оксидегидрохлорирование хлорбензла [Текст] / М. А. Гликин, А. Г. Архипов, Л. А. Баранова, И. М. Гликina // Хімічна промисловість України. – 2007. – №1. – С. 25-29.
10. The process of hydrocarbon cracking to gasoline and olefins by aerosol nanocatalysis technology [Text] : abstracts of VIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2004) / edited by R. Leboda, Yu. Tarasevich, E. Aksenenko. – Odessa, 2004. – P. 83-87.
11. Glikin, M. Conversion of natural gas in the process of steam reforming via aerosol nanocatalysis technology [Text] / M. Glikin, S. Kudryavtsev, S. Mahmmod // Chemical Technology. – 2012. – Vol. 59, № 1. – P. 5-12. doi:10.5755/j01.ct.59.1.1523.
12. Шершнев, С. А. Аэрозольный нанокатализ – альтернативная технология получения углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в газовой фазе [Текст] / С. А. Шершнев, И. М. Гликina, М. А. Гликин // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №6. – С. 113-119.
13. Recovery of nitrogen oxides of flue gas by aerosol nanocatalysis [Text] : abstracts of XII Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application" (aug. 2010) / edited by Yu. Tarasevich, R. Leboda. – Kielce-Ameliowka, 2010. – P. 79.
14. Членов, В. А. Виброкипящий слой [Текст] / В. А. Членов, Н. В. Михайлов. – М.: Наука, 1972. – 325 с.
15. Mathematical description of processes in aerosol nanocatalysis technology [Text] : abstracts of XII Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application" (aug. 2010) / edited Yu. Tarasevich, R. Leboda. – Kielce-Ameliowka, 2010. – P. 36.