УДК 665.7.665.647.2

М.А. ГЛИКИН, докт. техн. наук, ***И.М. ГЛИКИНА***, канд. техн. наук,
С.А. КУДРЯВЦЕВ, аспирант, СТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА С ВИБРООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ (AnCVB)

Розглянуто різні варіанти можливої зміни стану каталітичної системи в специфічних для аерозольного нанокаталізу умовах. Розраховано константи коагуляції аерозолю каталізатора та час його осідання в залежності від температури та составу каталітичної системи (кількість інертного матеріалу, концентрація каталізатору в реакційному просторі). В підсумку, були визначені величини мінімально необхідної частоти механічної дії на систему за різних умов ведення процесу.

Different changing ways of catalytic system state by aerosol nanocatalysis in special conditions are viewed. The coagulation constant of aerosol nanocatalysis and the time of its subsidence depending on temperature and structure of catalytic system are calculated. The structure of catalytic system consists of these main parameters: quantity of inert material, catalyst concentration in reaction volume. As result, the minimum frequency of mechanical influences on system has been certain in various conditions of process.

Аэрозольный нанокатализ в виброожиженном слое каталитической системы (AnCVB) является новым, развивающимся направлением в гетерогенном катализе [1]. Отличительными особенностями AnC, делающими его конкурентоспособным по сравнению с существующими технологиями является: отказ от носителя, равнодоступность каталитической поверхности, высокая постоянная активность катализатора, малые его количества и низкая стоимость.

В настоящее время по технологии AnCVB осуществлено более 100 химических реакций разного типа, в том числе: паровой конверсии метана и угля, оксидегидроиодирование промышленных отходов, крекинг нефтепродуктов и др. [2, 3]. Накоплена большая база экспериментального материала, требующая дальнейшего развития теоретических основ. Наибольшую важность представляет каталитическая система (движущиеся инертные частицы размером 1 – 1,2 мм и аэрозоль каталитически активных наночастиц размером 8 – 100 нм), принцип действия и состав которой характерны только для AnCVB. Математический анализ и предсказание поведения данной системы в реальных условиях являются целью представленных исследований.

В технологии AnCVB каталитическая система состоит из стеклянных шариков (d = 1,1 мм) и порошка катализатора (для разных типов реакций это Fe_2O_3, NiO, Al_2O_3) начальным размером $5 \cdot 10^{-5}$ м. В процессе вибрации происходит перемешивание каталитической системы, истирание катализатора до размеров 10^{-7} – 10^{-9} м и его механохимактивация [1]. Изменение состояния каталитической системы можно представить следующим образом (см. рис. 1). Изначально в системе находится инертный материал и микрочастицы катализатора (рис. 1, а). При механическом воздействии на систему происходит раздробление катализатора инертным материалом до наноразмеров (рис. 1, б). Отсутствие механического воздействия в течение определенного времени ведет к коагуляции частиц катализатора (рис. 1, в).

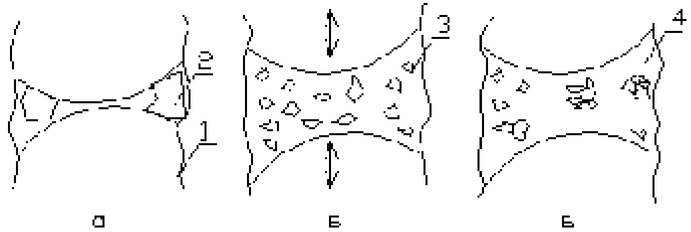

Рис. 1. Изменение каталитической системы AnCVB во времени
1 – инертный материал; 2 – микрочастицы катализатора;
3 – наночастицы катализатора; 4 – коагуляция частиц катализатора

Одним из важных показателей, определяющих эффективность технологии AnCVB, является наличие устойчивой концентрации каталитически активных наночастиц в реакционном объеме. Известно, что образующиеся наночастицы имеют склонность к коагуляции [2]. При этом активная поверхность катализатора уменьшается и соответственно снижается эффективность каталитического процесса. Поэтому необходимо периодическое механическое воздействие на каталитическую систему. В настоящее время оптимальная частота и амплитуда колебаний каталитической системы подбираются экспериментально. Но частота механических воздействий, видимо, должна быть связана со временем коагуляции аэрозоля катализатора.

На коагуляцию могут влиять: беспорядочное (броуновское) движение частиц, турбулентность среды, электрический заряд частиц.

Исходя из специфики технологии AnCVB, можно выделить следующие виды коагуляции:

1. осаждение микрочастиц катализатора на инертном материале (K_1);
2. сорбция наночастиц катализатора на инертном материале (K_2);
3. коагуляция наночастиц до микроразмеров (K_3);
4. осаждение нано- и микрочастиц катализатора под действием силы тяжести (V).

Все эти явления нежелательны и могут иметь место в паузе между вибрациями.

В данной статье рассматривается тепловая (броуновская) коагуляция [4, 5] аэрозольной системы. Основное уравнение коагуляции в интегральном виде, приведенное в литературе [4]:

$$\frac{1}{n}-\frac{1}{n_0}=K*t\ , \qquad (1)$$

где K – константа коагуляции, объем·с$^{-1}$;

t – время коагуляции, с;

n_0, n – начальная и конечная концентрации частиц, объем$^{-3}$.

Константа коагуляции для частиц разных размеров (r_1, r_2) в случае грубодисперсных систем ($r>10^{-7}$ м) рассчитывается по формуле:

$$K_{(r_1,r_2)}=\frac{kT}{3\eta}\left(r_1+r_2\right)\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right), \qquad (2)$$

где k – константа Больцмана;

T – температура, К;

η – коэффициент вязкости, пз (Н·с/м^2);

Для наноаэрозолей уравнение можно записать в виде:

$$K=\frac{2kT}{3\eta}\left[1+r\left(\frac{1}{r}\right)+AL\left(\frac{1}{r}\right)+ALr\left(\frac{1}{r^2}\right)\right], \qquad (3)$$

где L – средняя длина пути частичек, м;

A – числовой коэффициент, зависящий от характера отражения частичек от поверхности.

Полученная механической обработкой поверхность настолько шероховата, что отражение от нее частичек носит диффузорный характер и коэффициент A, определяемый как

$$A=0{,}7004\left(\frac{2}{f}-1\right), \qquad (4)$$

(где 1 – f – доля частичек, отразившихся от поверхности «зеркально»), принимает минимально возможное значение A = 0,70,

$$L=\frac{1}{n\sigma\sqrt{2}}\ , \qquad (5)$$

где σ – эффективное сечение наночастицы, м^2.

Коагуляция микрочастиц на инерте рассчитывалась по формулам (1, 2), а осаждение наночастиц в газовой фазе – по формулам (1, 3, 4) [4, 5, 6].

Некоторые значения рассчитанных констант коагуляции представлены в табл. 1. Катализатор Fe_2O_3, количество инертного материала 50% от реакционного объема, температура 600 ^oC, реакционная среда – пары легких нефтепродуктов (на примере бензола). При расчете были сделаны следующие допущения: размер микрочастиц 50 мкм; коагуляция K_3 наночастиц происходит от 5 до 10 нм, от 10 до 50 нм и от 10 до 100 нм. Время коагуляции микрочастиц обратно пропорционально их концентрации, а для наночастиц не зависит от их концентрации. Это связано с тем, что масса и объем наночастицы чрезвычайно малы.

Время осаждение катализатора на инертном материале определяется из

уравнения Стокса для скорости осаждения:

$$V=\frac{2}{9}*\frac{r^2 g\rho}{\eta}\ , \qquad (6)$$

где ρ – плотность частицы, кг/м^3;

g – ускорение силы тяжести, м/с^2.

Таблица 1

Изменение констант и времени коагуляции нано- и микрочастиц от концентрации катализатора

$C_{кат}$, г/м$^3_{р. об.}$	Константа коагуляции, м^3·с$^{-1}$					Время коагуляции, с				
	K_1	K_2	K_3			t_1	t_2	t_3		
			5 - 10	10 - 50	10 - 100			5 - 10	10 - 50	10 - 100
1	4,39*10^{-16}	4,02*10^{-13}	6,7*10^{-11}	1,1*10^{-10}	1,7*10^{-10}	2,8*10^{-5}	1,4*10^{-4}	3,4*10^{-8}	2,98*10^{-6}	1,54*10^{-5}
2			3,3*10^{-11}	5,3*10^{-11}	8,4*10^{-11}	1,4*10^{-5}	1,4*10^{-4}			
5			1,3*10^{-11}	2,1*10^{-11}	3,4*10^{-11}	5,8*10^{-6}	1,4*10^{-4}			
10			6,7*10^{-12}	1,1*10^{-11}	1,7*10^{-11}	3,0*10^{-6}	1,4*10^{-4}			
100			6,7*10^{-13}	1,1*10^{-12}	1,7*10^{-12}	4,7*10^{-7}	1,4*10^{-4}			
500			1,3*10^{-13}	2,1*10^{-13}	3,4*10^{-13}	2,4*10^{-7}	1,4*10^{-4}			
1000			6,7*10^{-14}	1,1*10^{-13}	1,7*10^{-13}	2,2*10^{-7}	1,4*10^{-4}			

Время осаждение катализатора на инертном материале определяется из уравнения Стокса для скорости осаждения:

$$V=\frac{2}{9}*\frac{r^2 g\rho}{\eta}\ , \qquad (7)$$

где ρ – плотность частицы, кг/м^3;

g – ускорение силы тяжести, м/с^2.

В табл. 2 представлены рассчитанные значения скорости и времени осаждения частиц различных размеров для некоторых катализаторов в среде паров бензола при 20 ^oC и максимальном пути, проходимом частицами до полного осаждения, 40 мм.

Анализ полученных величин позволяет сделать вывод, что при прочих равных условиях частицы наименьших размеров будут иметь наибольшее время существования в реакционном объеме. Частицы NiO, имеющие наибольшую плотность, будут осаждаться быстрее Fe_2O_3, Al_2O_3. Следовательно, процессы с использованием катализатора NiO (паровая конверсия) надо проводить при большей частоте механических воздействий, чем процессы окисления или крекинга, где используется Fe_2O_3, Al_2O_3. Рассчитанное время оседания τ настолько велико для всех размеров частиц, что при лабораторных условиях ведения процесса (частота вибрации 5 – 6 Гц) осаждение частиц практически не будет влиять на состав аэрозоля катализатора, и соответственно, на сам каталитический процесс. Предположительно, отсутствие влияния будет наблюдаться и для промышленных реакторов.

Таблица 2.

Расчет скорости и времени осаждения для наночастиц катализатора разных размеров

Размер частицы, м	Fe_2O_3		NiO		Al_2O_3	
	V, м/с	τ, с	V, м/с	τ, с	V, м/с	τ, с
$1*10^{-9}$	$3,81*10^{-11}$	$1,05*10^{9}$	$5,41*10^{-11}$	$7,39*10^{8}$	$2,88*10^{-11}$	$1,38*10^{9}$
$5*10^{-9}$	$9,52*10^{-10}$	$4,20*10^{7}$	$1,35*10^{-9}$	$2,96*10^{7}$	$7,19*10^{-10}$	$5,56*10^{7}$
$1*10^{-8}$	$3,81*10^{-9}$	$1,05*10^{7}$	$5,41*10^{-9}$	$7,39*10^{6}$	$2,88*10^{-9}$	$1,38*10^{7}$
$5*10^{-8}$	$9,52*10^{-8}$	$4,20*10^{5}$	$1,35*10^{-7}$	$2,96*10^{5}$	$7,19*10^{-8}$	$5,56*10^{5}$
$1*10^{-7}$	$3,81*10^{-7}$	$1,05*10^{5}$	$5,41*10^{-7}$	$7,39*10^{4}$	$2,88*10^{-7}$	$1,38*10^{5}$
$5*10^{-6}$	$9,52*10^{-4}$	42,1	$1,35*10^{-3}$	29,6	$7,19*10^{-4}$	55,6
$5*10^{-5}$	$9,52*10^{-2}$	0,42	$1,35*10^{-1}$	0,30	$7,19*10^{-2}$	0,56

Влияние температуры на скорость осаждения частиц в закрытом объеме представлено на рис. 2. Скорость оседания частиц катализатора при повышении температуры уменьшается (увеличивается вязкость среды). Различие при увеличении температуры до 600 ^oC составляет до 2 раз, а для других катализаторов до 5 раз. В зависимости от реакционной среды скорость оседания также может изменяться в 2 – 5 раз. Следовательно, при расчете и поиске оптимальных условий механохимактивации каталитической системы должна учитываться реакционная среда и рабочая температура процесса.

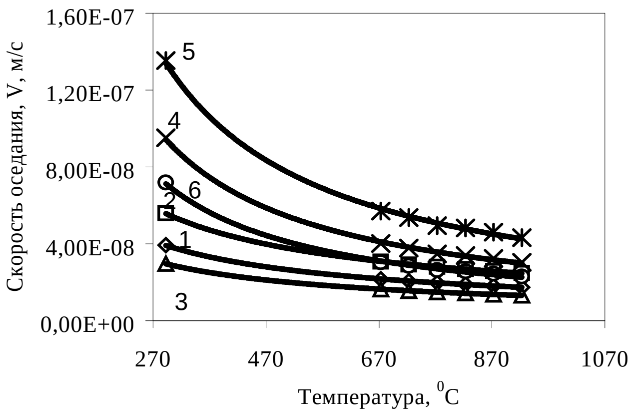

Рис. 2. Зависимость расчетной скорости осаждения катализаторов различных типов от температуры (размер частичек 50 нм). 1 – Fe_2O_3 в воздушной среде; 2 – NiO в воздушной среде; 3 – Al_2O_3 в воздушной среде; 4 – Fe_2O_3 в среде паров бензола; 5 – NiO в среде паров бензола; 6 – Al_2O_3 в среде паров бензола

Данные теоретических расчетов вполне применимы на практике. Анализ скоростей осаждения частиц позволяет делать выводы о составе каталитичес-

кой системы в лабораторных исследованиях и на опытно-промышленных установках, если известны реакционная среда, рабочая температура процесса, тип катализатора.

Проведенный анализ показывает, что величиной, определяющей время жизни каталитически активных наночастиц в реакционном объеме, является их коагуляция. Требуемая (согласно табл. 1) частота механических воздействий должна составлять 10^4 – 10^7 Гц. Исследования [2, 3] показали, что коагуляция на инертном носителе протекает только в начальный момент работы реактора. При вибрации каталитической системы AnCVB часть катализатора необратимо сорбируется на поверхности инертного материала. Затем определенная масса катализатора находится в равновесном состоянии «сорбция-десорбция». Следовательно, при стабильной работе реактора AnCVB будет иметь место только последний вид коагуляции K_3.

В табл. 3 представлены значения убывания концентрации наночастиц разных размеров во времени в реакционной среде паров бензола при температуре 600 ^oC и концентрации катализатора 5 г/м$^3_{р.о.}$

Таблица 3.

Изменение концентрации наночастиц катализатора во времени

Убывание концентрации, n_0/n	Время убывания концентрации (с) для частиц разных размеров		
	20 нм	50 нм	100 нм
2	$2,4*10^{-7}$	$3,8*10^{-6}$	$4,5*10^{-5}$
5	$9,7*10^{-7}$	1,5*10-5	$1,4*10^{-4}$
10	$2,2*10^{-6}$	$3,4*10^{-5}$	$2,9*10^{-4}$
100	$2,4*10^{-5}$	$3,8*10^{-4}$	$3,0*10^{-3}$

Рассчитанные значения времени коагуляции требуют большой частоты механических воздействий на катализатор (порядка 10^3 – 10^7 Гц), которая реализуется в технология AnCVB. Частота импульса, передаваемого от инертного материала к катализатору складывается из величины колебаний, передаваемых от механического устройства к системе и числа шариков (инертного материала) с учетом их соударения друг с другом. Для реальных условий работы AnCVB в 1 м^3 реактора стеклянные шарики диаметром 1,1 мм составляют $5,4·10^7$ штук. Количество воздействий на наночастицы катализатора равно:

$$\nu^* = \nu * N , \quad (8)$$

где ν* – количество столкновений инертного материала в 1 м^3 реактора;

ν – частота колебаний, передаваемых от механического устройства к каталитической системе, Гц (с$^{-1}$);

N – число шариков.

При этом время коагуляции частичек между двумя интервалами составит:

$$t^* = \neg^* * t, \qquad (9)$$

где t – время коагуляции при отсутствии вибрации, с.

В табл. 4 представлены результаты расчета времени убывания концентрации частичек разных размеров в 2 раза (что фактически означает исчезновение частиц данного размера за счет их коагуляции друг с другом) от частоты колебаний реактора. Размер инертного материала 1,1 мм, количество его 50% от реакционного объема.

Таблица 4

Расчетные значения времени убывания концентрации частичек разных размеров в 2 раза

ν, c^{-1}	Число столкновений инертных частиц, c^{-1}	Период между ударами, с	Время убывания концентрации частиц катализатора разных размеров, с		
			5 нм	10 нм	20 нм
1	$5{,}38*10^7$	1,0	0,204	2,42	12,92
2	$1{,}08*10^8$	0,5	0,410	4,84	25,84
3	$1{,}74*10^8$	0,34	0,614	7,26	38,76
4	$2{,}16*10^8$	0,25	0,818	9,71	51,68
5	$2{,}71*10^8$	0,20	1,022	12,12	64,60
6	$3{,}24*10^8$	0,16	1,228	14,54	77,52
7	$3{,}76*10^8$	0,13	1,432	16,96	90,44

Из данной таблицы следует, что, увеличивая частоту вибраций реактора, можно повысить концентрацию частиц меньших размеров. Данные расчеты хорошо согласуются с практически наблюдаемым увеличением скорости реакции, изменением состава продуктов при увеличении частоты.

Таблица 5

Изменение активной поверхности наночастиц катализатора при разных значениях частоты вибрации реактора (Катализатор Fe_2O_3 с концентрацией 5 г/$м^3_{р.о.}$)

ν, Гц	Поверхность, $м^2$, наночастиц катализатора с размерами								
	5 нм			10 нм			20 нм		
	Начальная	Конечная	изменение%	Начальная	Конечная	изменение%	Начальная	Конечная	изменение%
1		*	-		359	41,88		281	7,74
2		*	-		547	10,32		299	1,93
3		558	54,31		582	4,59		303	0,86
4	1220	848	30,55	611	594	2,58	305	304	0,48
5		982	19,55		600	1,65		304	0,31
6		1055	13,58		603	1,15		304	0,21
7		1100	9,98		605	0,84		305	0,16

*- частицы данного размера полностью коагулируют в интервале между механическими воздействиями.

Установлено [7], что от размера наночастиц и времени их жизни зависит активность поверхности катализатора. Коагуляция частиц приводит к уменьшению поверхности и, следовательно, к замедлению каталитического процесса. Значит, поддержание постоянной концентрации наночастиц как можно меньших размеров приведет к ускорению каталитических реакций. В табл. 5 представлены величины активной поверхности катализатора в зависимости от частоты колебаний реактора для различных наночастиц.

Вибрация каталитической системы выполняет несколько функций: 1) измельчение катализатора до наноразмеров; 2) перемешивание сырья и продуктов реакции; 3) механохимактивация катализатора; 4) стабилизация уровня коагуляции; 5) предотвращение осаждения катализатора; 6) снижение пневматического сопротивления системы. При увеличении частоты вибрации интенсивность механообработки возрастает, и режим работы реактора приближается к идеальному смешению, что облегчает изучение кинетики процессов в лабораторных условиях, а также позволяет поддерживать высокую скорость химических реакций.

На рис. 3 представлено изменение перепада давления в лабораторном реакторе AnCVB от частоты колебаний.

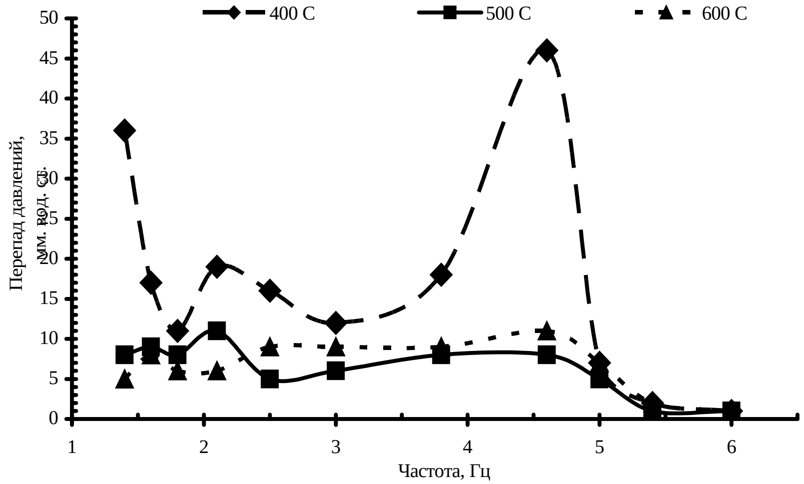

Рис. 3. Зависимость перепада давлений в реакторе (процесс крекинга н-пентана) от частоты колебаний (объем реактора 40 мл, объем инерта 20 мл)

При увеличении частоты вибрации перепад давления в реакторе хаотически меняется (видимо, изменяются режимы движения потока газа) и при достижении некоторого значения (для данных условий 5,5 – 6 Гц) становится постоянным (прямые участки кривых на рис. 3) и близким к нулю. Это свидетельствует о равномерном перемешивании, характерном для режима идеального смешения. Дальнейшее увеличение частоты может снова привести к изменению скорости реакции и пневматического сопротивления. Можно подобрать такой режим вибрации, при котором перепад давлений станет отрицательным, т. е. реактор будет «всасывать» поступающее сырье. Данные факты необходимо учитывать при проектировании промышленных установок AnCVB с целью минимизации пневматического сопротивления.

Влияние частоты механических воздействий (частоты вибрации) на селективность каталитической системы приведено на рис. 4, где представлена концентрация некоторых продуктов крекинга н-пентана по технологии AnCVB.

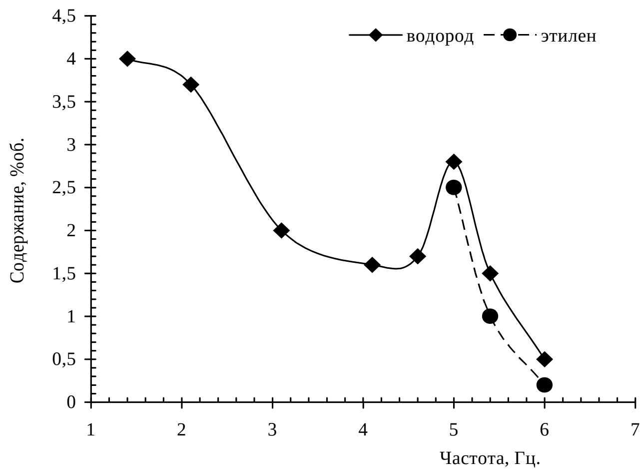

Рис. 4. Зависимость состава реакционных газов процесса крекинга н-пентана на катализаторе Fe_2O_3 от частоты колебаний при 450 ^oC

Можно отметить, что при частоте 5 Гц наблюдается аномальное увеличение содержания водорода в реакционных газах. Это характерно и для других реакций, причем для каждого процесса значение этой частоты различно. Увеличение частоты вибрации приводит к усилению механоактивации и переходу от режима вытеснения к режиму смешения, при этом становится возможным протекание процесса крекинга по новым маршрутам. Если при малых частотах вибрации протекают реакции, одним из продуктов которых является водород, подобные

$$C_5H_{12} \rightarrow C_5H_{10} + H_2,$$

то с возрастанием интенсивности механообработки появляются такие реакции, как

$$C_5H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6,$$
$$C_5H_{12} \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6.$$

В этих условиях в продуктах реакции появляется новое вещество – этилен (рис. 4). Полученные данные свидетельствуют об изменении селективности каталитической системы, что связано с появлением наночастиц меньших размеров.

В данной статье были исследованы только некоторые аспекты каталитической системы в технологии AnCVB. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение влияния турбулентности среды на изменение скорости осаждения частиц катализатора. Электростатические силы, возникающие при трении инертного материала и катализатора и влияющие на коагуляцию частиц, нуждаются в отдельном рассмотрении. Изменение амплитуды колебаний реактора приводит к изменению характера перемешивания в системе. При этом также изменяется импульс, передаваемый катализатору от инертного материала и соответственно характеристика режима механохимактивации, что также требует математического описания.

Выводы

1. Активность каталитической системы AnCVB в значительной степени зависит от ее состава и условий проведения механохимактивации in situ.

2. Показано, что периодическое механическое воздействие на каталитическую систему выполняет пять функций: перемешивание катализатора, сырья и продуктов реакции, измельчение катализатора до наноразмеров, механохимактивация каталитической поверхности in situ, замедление коагуляции, предотвращение осаждения, снижение сопротивления.

3. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что изменение частоты колебаний реактора влияет на активность и селективность каталитической системы.

4. Анализ коагуляции и осаждения частиц катализатора позволяет рассчитать оптимальные условия существования наночастиц в технологии AnCVB.

5. Варьирование частоты вибрации, объема и размеров инертного материала определяет количество происходящих соударений в единице объема реактора.

6. Амплитуда колебаний устанавливает количество энергии, передаваемой частицей инерта катализатору.

Список литературы: **1**. *Гликин М.А.* Аэрозольный катализ // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т.30. № 4. С. 430-434. **2.** *Глікіна І.М.* Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі / Автореф. дис. ... канд. техн. наук., Львів. 2005. 20 с. **3.**. *Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликина И.М., Мамедов Б.Б.* Аэрозольный нанокатализ. Изучение процесса крекинга н-пентана до олефинов // Хім. пром. України. 2005. № 4. - С. 30-38. **4**. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М. 1955. 354 с. **5**. *Яламов Ю.И., Лебедева А.Л.* К вопросу о колебательном движении аэрозольных частиц // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 10. С. 24-29. **6.** Справочник химика. Т. 2. 2-е изд., пер. и доп. – М., Химия, 1964. 1168 с. **7.** *M. Seipenbusch, J.* Binnig et al Aerosol Catalysis: the Influence of Particle Structure on the Catalytic Activity of Platinum-Nanoparticle Agglomerates // Helv. Chim. Acta. 2001. V. 84. P. 3686 – 3701.

Поступила в редколлегию 20.04.06