

УДК 66.084.2: 661.7

## АЭРОЗОЛЬНЫЙ НАНОКАТАЛИЗ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ СЛОЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ КИНЕТИКИ НА ПРИМЕРЕ ТЕСТ-РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Медведев Е.Е., Шершнеv С.А., Гликин М.А.

## AEROSOL NANOCATALYSIS IN ROTATING BED. INVESTIGATIONS OF PROCESS KINETICS ON EXAMPLE OF ACETIC ACID OXIDATION

Medvedev E.E., Shershnev S.A., Glikin M.A.

*В статье предложен и описан новый способ реализации базовых принципов технологии аэрозольного нанокатализа — вращающийся реактор, создана новая лабораторная установка. Проведен первичный анализ эффективности предлагаемой технологии на примере тест-экспериментов, отмечены высокие значения производительности реакционного объема и предельной нагрузки на катализатор. Изучена политермия процесса глубокого окисления уксусной кислоты, влияние скорости вращения реактора на кинетику процесса.*

**Ключевые слова:** аэрозольный нанокатализ, механохимическая активация, глубокое каталитическое окисление, вращающийся слой.

**1. Введение.** Абсолютное большинство химических превращений, осуществляемых в крупнотоннажном химическом производстве, является газофазными гетерогенно-каталитическими процессами. При эксплуатации каталитических систем в промышленности сталкиваются с целым рядом трудностей и ограничений, связанных с использованием носителей. Поиск и производство новых катализаторов и носителей является наукоемкой и дорогостоящей задачей. Разработка принципиально новых методов осуществления технологических процессов является одной из приоритетных задач современной химической технологии [1]. Одним из таких направлений является проведение гетерогенно-каталитических превращений по технологии аэрозольного нанокатализа (AnC - Aerosol nanoCatalysis), основы которого были разработаны советскими учеными под руководством Гликина М. А. в Северодонецком отделении ГИАП [2]. В основе технологии AnC лежат механохимические эффекты, возникающие при постоянном механическом воздействии на каталитически активное вещество. Каталитическая система в технологии AnC представляет собой движущийся диспергирующий материал (ДМ), поверхность которого покрыта каталитически

активным веществом, подбираемым для заданного класса превращений. В процессе непрерывного движения диспергирующего материала, постоянных ударов и трения происходит механохимическая активация (МХА) катализатора, которая приводит к изменению термодинамических потенциалов активируемого вещества, возникают дефекты поверхности, измельчение до наноразмерного состояния [3].

Главной целью исследования является создание основ технологии нанокатализа во вращающемся слое каталитической системы на базе технологии AnC, которая может быть осуществлена при решении типичных задач, возникающих при изучении новой организации процессов с протеканием химических превращений:

- создание и усовершенствование лабораторной установки и реализация базовых принципов технологии аэрозольного нанокатализа при переходе к вращающемуся слою диспергирующего материала;

- доказательство протекания каталитических процессов в установке нового типа на примере тест-реакций с целью отработки методики эксперимента и изучения основных закономерностей протекания каталитического процесса в новых условиях;

- переход к отработке в лабораторных условиях промышленных процессов основного органического и нефтехимического синтеза.

В качестве первой тест-реакции было выбрано глубокое окисление уксусной кислоты с использованием катализатора - оксида железа III. Именно эта реакция является одной из первых и наиболее изученных реакций в условиях технологии AnC, по результатам исследования которой были сформулированы первые выводы о перспективности новой организации технологии [4].

**2. Анализ современного уровня исследований в области AnC.** Реализация

каталитических процессов в условиях технологии AnC приводит к снижению количества каталитически активного вещества (до  $10^6$  раз), а также снимает все ограничения, связанные с применением носителя [4]. Первоначально технология аэрозольного нанокатализа была реализована в аппарате кипящего слоя, в котором МХА катализатора осуществлялась за счет псевдооживления диспергирующего материала. Лабораторные установки были громоздкими, а эксперимент трудоемок. В этом варианте технология требовала значительных расходов реагентов и соблюдения узких газодинамических режимов. По этим причинам для моделирования процессов в кипящем слое было предложено проводить исследования на установках с виброударным или виброоживленным слоем, где МХА катализатора осуществляется за счет вертикальных возвратно-поступательных движений лабораторного реактора и каталитической системы, находящийся внутри него [5]. Производительность реактора с виброударным слоем оказалась выше, чем реактора с кипящим, кроме того, появились новые возможности управления кинетикой процессов [6]. Однако при масштабировании возникают определенные трудности, связанные с колебанием больших масс каталитической системы, что затрудняет переход к промышленной реализации разработанных процессов.

В то же время, для измельчения сырья (например угля на ТЭС) в промышленности уже давно применяются шаровые мельницы. Они являются одними из наиболее простых с инженерной точки зрения, а также энергоэффективных машин измельчения. Для обжига сырья (корунд), в производстве цемента и для сжигания отходов применяются вращающиеся печи. Это хорошо освоенные и широко распространенные простые агрегаты. Создание новых или реконструкция старых печей или мельниц позволит реализовать технологию нанокатализа во вращающемся слое, используя базовые принципы AnC, в промышленности, что, несомненно, повысит технико-экономические показатели реакционного узла.

### 3. Материалы и результаты исследования.

Вращающийся реактор (рис.1) — инженерное

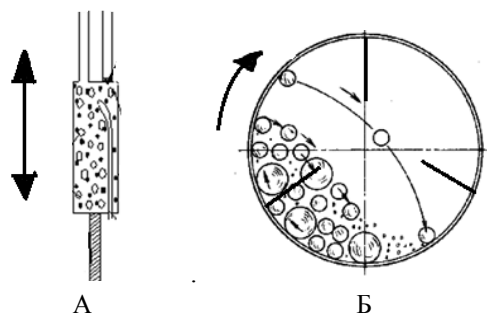


Рис. 1. «А» — реактор с виброударным (виброоживленным) слоем. «Б» — вращающийся реактор  
Стрелкой указано направление движения

решение, позволяющие реализовать принципы аэрозольного виброударного слоя в простом конструкторском решении: совместить машину измельчения — шаровую мельницу и химический реактор в одном аппарате. Данное решение было предложено в работе [7] в качестве альтернативы существующим реакторам, используемым в технологии AnC.

В процессе реализации этого решения в лабораторном масштабе первоочередной задачей являлось доказательство протекания каталитических процессов в реакторе подобного типа, а также устойчивости и воспроизводимости показателей во времени. Измеряемым параметром — функцией отклика для реакции глубокого окисления уксусной кислоты является объемная доля углекислого газа в газовой пробе. При прочих равных условиях (температура  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время пребывания  $0,3\text{ сек.}$ ), отбирались пробы при подаче сырья в:

- пустой реактор;
- реактор, заполненный только диспергирующим материалом;
- в реактор, заполненный каталитической системой, подготовленной по отработанной в AnC методике запыления (ДМ, предварительно запыленный катализатором с навеской свободного катализатора). На протяжении этой серии экспериментов скорость вращения реактора составляла 1 об/сек. Результат считался удовлетворительным при трехкратном повторении (рис. 2).



Рис. 2. Результаты тест-экспериментов по окислению уксусной кислоты. Зависимость объемной доли углекислого газа в газовой пробе от времени опыта

Стабильность и удовлетворительная воспроизводимость результатов свидетельствуют о герметичности узлов и соединений реактора. Резкое отличие процентного содержания углекислого газа в экспериментах на пустом реакторе и реакторе, заполненном каталитической системой, свидетельствует о протекании каталитических процессов.

Способ, интенсивность и количество механического воздействия являются одним из

специфических управляющих параметров технологии. Для целого ряда превращений удалось управлять кинетикой и селективностью процессов, изменяя режим МХА регулировкой скорости вращения реактора, выполненного в форме барабана, объемом 90 мл (рис. 3).

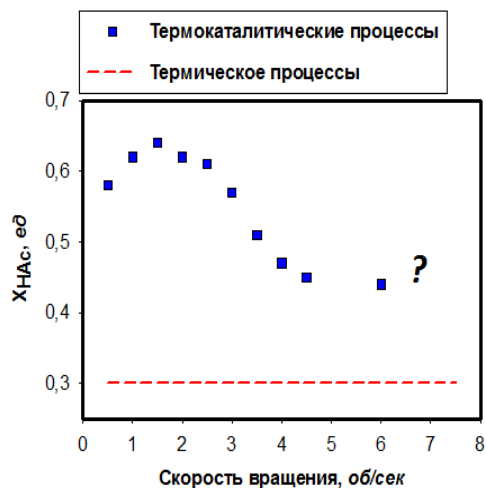


Рис. 3. Влияние скорости вращения реактора на степень конверсии уксусной кислоты

Влияние скорости вращения на степень превращения имеет кажущийся бессистемный характер. Объяснение подобных явлений не является первоочередной задачей исследования. Большее значение на данном этапе имеет решение задачи по нахождению оптимальной величины интенсивности воздействия, при которой достигается максимальная степень превращения сырья в заданных условиях.

При заданных условиях эксперимента наибольшей степени превращения и, как следствие, скорости реакции удалось достигнуть при скорости вращения 3 об/сек. Исходя из этого, дальнейшие эксперименты по исследованию влияния прочих управляющих параметров на скорость окисления будут осуществляться именно при такой скорости вращения. Линеаризация уравнения позволяет рассчитать методом наименьших квадратов коэффициенты уравнения и порядок реакции по скорости вращения:  $k_{кат} = k_i \cdot 10,2 \cdot N^{-0,94}$  (рис.4)

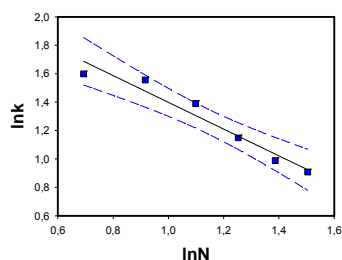


Рис. 4. Влияние скорости вращения реактора на константу скорости в координатах линейной анаморфозы

Исследование температурных зависимостей (рис. 5) позволяет рассчитать кажущиеся энергии

активации термического и каталитического процесса (рис. 6).

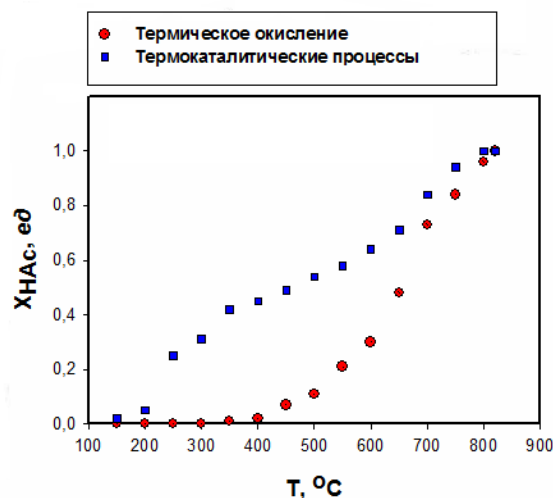


Рис. 5. Политермия процесса глубокого окисления уксусной кислоты: термические и термокаталитические превращения

Степень превращения, а следовательно, и скорость процессов закономерно возрастают с ростом температуры. Температура самовоспламенения уксусной кислоты составляет 450 °С, температура загорания каталитического процесса — 250 °С. Таким образом, катализатор снижает активационный барьер процесса. После достижения температуры самовоспламенения скорость каталитического процесса заметно превышает скорость горения за счет исключения периода индукции, необходимого для воспламенения, что, возможно, связано с изменением механизма реакции.

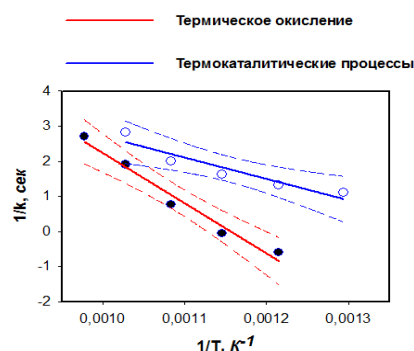


Рис. 6. Уравнение Аррениуса в координатах линейной анаморфозы

Рассчитанная кажущаяся энергия активации термического процесса соответствует 120 кДж/моль, каталитического — 50 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса во внешнекинетической или внешнедиффузионной областях и исключении внутридиффузионных стадий, характерных для традиционного катализа на носителе.

**4. Экспериментальная часть.** На рис. 7 представлена принципиальная схема для осуществления рассматриваемого процесса в лабораторных условиях.

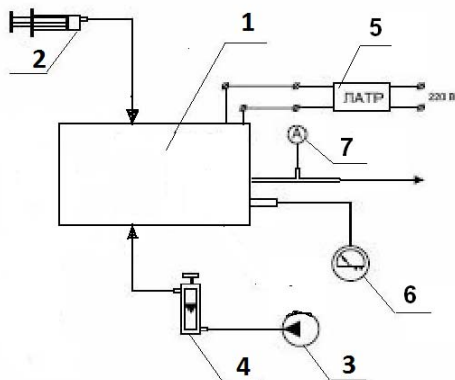


Рис. 7. Схема лабораторной установки

Для экспериментальной работы был изготовлен новый реакционный аппарат (1), в котором предусмотрена возможность непрерывной подачи сырья во вращающийся реактор, находящийся внутри камеры, и отвод продуктов реакции. Герметичность обеспечивалась многочисленными уплотнениями с использованием граффлекса и двумя сальниковыми узлами, вращение осуществлялось при помощи электродвигателя с регулировкой скорости вращения. Ледяная уксусная кислота шприцевым дозатором (2), смешиваясь с воздухом, который нагнетался компрессором (3), расход которого контролируется ротаметром (4), попадала в реактор. Корпус реакционного аппарата нагревался при помощи электроспираль, интенсивность нагрева регулировалась ЛАТР (5), температура в зоне реакции контролировалась термометром (6). Отбор газовых проб осуществляется через пробоотборник (7). Объем реакционной зоны барабана составляет 90 мл.

Каталитическая система, состоящая из стеклянных шариков (диаметром 0,8-1 мм) и свободного катализатора с концентрацией в реакционной зоне  $10 \text{ г/м}^3$ , готовилась по стандартной методике [8]. Каталитическая система занимает 50% объема реакционной зоны. Жидкий реагент — уксусная кислота — подавалась со скоростью 40 г/час, воздух — 210-220 л/час, время пребывания составляло порядка 0,29-0,35 сек., температурный интервал исследования — 150-800 °С. Газовая проба анализировалась на хроматографе «ЛХМ».

#### 5. Выводы.

1. На основании предложенного в работе [7] альтернативного варианта осуществления химических превращений, а также в результате его последующего анализа и конструкторской проработки были приняты инженерные решения, позволившие создать новый тип реактора — реактор

с вращающимся слоем каталитической системы, работающий по принципам технологии AnC.

2. Отработаны основы методики проведения экспериментов: достигнута герметичность установки, бесперебойная подача сырья и воспроизводимость результатов.

3. Производительность реакционного объема при температуре 600 °С и скорости вращения 3 об/сек. достигла  $240 \text{ кг/м}^3\text{·час}$ , что более чем в 2,5 раза превышает лучший результат, полученный на установке виброударного слоя [5], и в 2 раза превышает продуктивность установки аэрозольного нанокатализа с кипящим слоем [4].

4. Предельная нагрузка на свободный катализатор составила  $7 \cdot 10^5 \text{ кг/кг·час}$ , что в  $10^6$  раз превышает эксплуатационные показатели катализаторов на носителе и сопоставимо с результатами, полученными в аппарате кипящего слоя, однако на 10 порядков уступает результатам, полученным в виброреакторе [4,5,9].

Таким образом, нанокатализ во вращающемся слое обладает всеми базовыми преимуществами, которые присущи технологии AnC, по сравнению с традиционным катализом на носителе. Объединив в себе достоинства аэрозольного нанокатализа в кипящем и виброударном слое, вращающийся реактор решает трудности с инженерным оформлением процесса при масштабировании.

Следующим этапом исследований планируется изучение влияния специфических управляющих параметров (концентрации свободного катализатора, размеров и типа диспергирующего материала, его объемной доли в реакционном объеме и др.) на примере тест-реакции окисления метана, а также промышленного процесса пиролиза пропан-бутановой фракции.

#### Л и т е р а т у р а

1. Агабеков В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / Агабеков В. Е., Косяков В. К. — Ростов н/Д.: Феникс, 2014. — 300 с.
2. Пат. 2081695 Российская Федерация, МКИ В 01 J 8/08, 8/32. Способ осуществления газофазных химических процессов (аэрозольный катализ) / Гликин М. А., Пихтовников Б. И., Новицкий В. С., Мемедляев З. Н., Кутакова Д. А., Вискс И. Н., Принь Е. М.; заявитель и патентообладатель ООО «НИТРОХИМ». - № 94011388; заявл. 1.04.94.
3. Молчанов В. В. Механохимия катализаторов / Молчанов В. В., Буянов Р. А. // Успехи химии — 2000. — № 69. — Вып. 5. — С. 476-493.
4. Гликин М. А. Аэрозольный катализ/ Гликин М. А. // Теоретические основы химической технологии — 1996. — Т. 30. — № 4. — С. 430-435.
5. Глікіна І. М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброрідженому шарі: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» / І. М. Глікіна. — Львів, 2005. — 20 с.
6. Аэрозольный нанокатализ. Изучение процесса крекинга n-пентана до олефинов / Гликин М. А., Кудрявцев С. А., Гликина И. М., Мамедов Б. Б. //

Хімічна промисловість України. – 2005. — № 4. – С. 30-38.

7. Шершнів С. А. Получение углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа : дисс... канд. техн. наук: 05.17.04. / Шершнів Сергей Анатольевич – Луганск, 2012. – 129 с.
8. Кудрявцев С. А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом : дис. ...канд. техн. наук : спец 05.17.07 / С. А. Кудрявцев. — Л., 2006. — 160 с.

#### References

1. Agabekov V. E. Neft I Gaz: tekhnologii I produkty pererabotki / Agabekov V. E., Kosyakov V. K. – Rostov n/D, Fenix, 2014. – 300 s.
2. Pat. 2081695 Rossiyskaya Federatsiya, MKI B 01 J 8/08, 8/32. Sposob osushchestvleniya gazofaznykh khimicheskikh protsessov (aerozol'nyy kataliz) / Glikin M. A., Pikhovnikov B. I., Novitskiy V. S., Memedlyayev Z. N., Kutakova D. A., Viks I. N., Prin' E. M. ; zayavitel' i patentoobladatel' OOO «NITROKhim». — № 94011388 ; zayavl. 1.04.94.
3. Molchanov V. V. Mekhanokhimija katalizatorov / Molchanov V. V., Bujanov R. A. // Uspekhi khimii – 2000, —№ 69—Вып 5. – S. 476-493.
4. Glikin M. A. Aerosolnij kataliz / Glikin M. A. // Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii — 1996. - T 30.— № 4.— S. 430-435.
5. Glikina I. M. Osnovi tekhnologii aerozol'noї nanokatalitichnoї pererobki organichnikh spoluk u vibrozridzhenomu shari : avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tekhn. nauk : spets 05.17.04 «Tekhnologiya produktiv organichnogo sintezu» / I. M. Glikina. — L., 2005.— 20 s.
6. Aerozolnyj nanokataliz. Izuchenije processa krekinga n-pentana do olefinov / Glikin M. A., Kudryavtsev S. A., Glikina I. M., Mamedov B. B. // Khimichna promislivost Ukrainy. — 2005. — № 4. – S. 30-38.
7. Shershnev S. A. Polucheniye uglevodородов iz sintez-gaza po tekhnologii aerozalnogo nanokataliza. Diss... kand. tekhn. nauk: 05.17.04. / Shershnev Sergey Anatolyevich – Lugansk, 2012. – 129 s.
8. Kudryavtsev S. A. Osnovy tekhnologii polucheniya benzinovoy fraktsii i etilena aerozol'nym nanokatalizom : diss. ...kand. tekhn. nauk : spets 05.17.07 / S. A. Kudryavtsev. — L., 2006. — 160 s.

**Медведєв Є. Є., Шершнів С. А., Глікін М. А. Нанокатализ у шарі, що обертається. Дослідження елементів кінетики на прикладі тест-реакції окиснення оцтової кислоти.**

*У статті запропонований та описаний новий спосіб реалізації базових принципів технології аерозольного нанокаталізу — реактор, що обертається, сконструйована нова лабораторна установка. Проведено первинний аналіз запропонованої технології на прикладі тест-експериментів, отримано високі значення продуктивності реакційного об'єму та навантаження на катализатор. Досліджено політермію процесу глибокого окиснення оцтової кислоти та вплив швидкості обертання на кінетику процесу.*

**Ключові слова:** аерозольний нанокатализ, механохімічна активація, глибоке каталітичне окиснення, шар, що обертається.

**Medvedev E. E., Shershnev S. A., Glikin M. A. Aerosol nanocatalysis in rotating bed. Investigations of process kinetics on example of acetic acid oxidation**

*Principles of aerosol nanocatalysis technology using rotary reactor are investigated, was construction a new laboratory facility. The primary screening test experiment was conducted. A high yield of the reaction volume and high ultimate load on the catalyst was obtained. The effect of temperature on the process of deep oxidation of acetic acid and the influence of the rotational speed of the reactor on the kinetics of the process was studied. Preliminary results of investigations are brought.*

**Keywords:** aerosol nanocatalysis, mechanochemical activation, deep catalytic oxidation.

**Медведєв Євген Євгенович** – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [forzamedvedev@i.ua](mailto:forzamedvedev@i.ua)

**Шершнів Сергій Анатолійович** – к.т.н., старший викладач кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), [asp-sti@yandex.ru](mailto:asp-sti@yandex.ru)

**Глікін Марат Аронович** – д.т.н., професор, завідувач кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

*Рецензент: Суворін О.В.* – д.т.н., доцент.

Стаття подана 27.11.2014