

70. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Подклетнова Н.М., Коган С.Б. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 5. С. 1146.
71. Loc L.C., Gaidai N.A., Kiperman S.L. // Proc. 9th Intern. Congress on Catalysis, (Calgary, 1988)/ Eds. M.J. Phillips, M.Ternan. 1988. Vol. 3. P. 1261.
72. Kiperman S.L., Loc L.C., Gaidai N.A. // Stud. Surf. Sci. Catal.: Catalyst Deactivation 1994 / Eds. B.Delmon, G.F.Froment. Amsterdam: Elsevier Publ. House, 1994. Vol. 88. P. 543.
73. Bendarova L., Lyman C.E., Rytter E., Holmen A. // J. Catal. 2002. Vol. 211. P. 335.
74. Lin L., Zhang T., Zang J., Xu Z. // Appl.Catal. 1990. Vol. 67. P. 11.
75. Adkins S.R., Davis B.H. // J. Catal. 1984. Vol. 89. P. 371.
76. Liu J., Gao X., Zhang T., Lin L. // Thermochim.Acta. 1991. Vol. 9. P. 124.
77. Ohta M., Ikeda Y., Igarashi A. // Appl. Catal. A: General. 2004. Vol. 266. P. 229.
78. Коган С.Б., Подклетнова Н.М., Оранская О.М., Семеновская И.В., Бурсиян Н.П. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 663.
79. Коган С.Б., Подклетнова Н.М., Илясова А.С., Бурсиян Н.П. // Журн. прикл. Химии. 1983. С. 1832.

УДК 541.12:66.094.1

МНОГОФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ В ЖИДКОСТИ

© 2011 г. **А.В. Артемов¹,
В.М. Кулыгин¹, А.В. Переславцев¹,
В.А. Жильцов¹, А.В. Тимофеев¹,
Ю.А. Крутяков¹, С.А. Вошинин¹,
А.А. Кудринский¹, В.А. Бульба²,
И.И. Острый²**

¹ Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

² ООО «КОРТЕЗ»

Развитие нанотехнологий и применение их в промышленности делает актуальными задачи получения в органических средах наночастиц металлов — катализаторов ряда процессов, нанокомпозитов на полимерной основе и активных компонентов смазок [1]. Получение коллоидов в органических средах с помощью электрического разряда (электроконденсационный метод) впервые осуществлено Сведбергом [2]. С помощью этого метода определе-

ны размеры и форма частиц металлов [2, 3]. В этих работах описан процесс получения наночастиц металлов из исходного порошка с размером частиц 30—100 мкм при помощи электрического разряда в жидкости на контакте электродов, куда подается напряжение (синусоидальное или импульсное) с частицами исходного порошка. При таком подходе выход наночастиц (по массе) от исходного порошка не превышает 3—5 %. Вместе с тем, анализ физичес-

ких закономерностей процессов, происходящих при электрическом разряде в жидкости, содержащей частицы металла, способствует активному поиску более перспективных подходов к получению наноразмерных золь металлов. Рассмотрены основные типы трехфазных каталитических процессов и результаты получения наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкости для их использования в трехфазных каталитических процессах.

Основные процессы при электрическом разряде в жидкости

Электрический разряд в жидкости

Конструкции устройств для получения электрического разряда в жидкости многообразны. В [4] разряд зажигался между двумя цилиндрическими электродами. В [3, 5] электроды имели вид плоских дисков. На поверхности одного из них располагали по спирали множество иголок, обращенных остриями к другому электроду. Во всех этих устройствах жидкость приводилась в движение. В [4] один из цилиндрических электродов мог осциллировать вдоль оси и вращаться вокруг нее. В [5] диск, с прикрепленными иголками, вращался. Для успешной работы устройства, описанного в [3], также необходимо вращение заостренных электродов.

Существует ряд факторов, благодаря которым разряды в движущейся жидкости предпочтительны, особенно, для получения наночастиц. Движение жидкости выносит наночастицы из зоны разряда, где температура жидкости повышена, что замедляет их рост. Это подтверждают результаты

экспериментов [4]: было показано, что снижение температуры всего на 20 °С приводит к уменьшению среднего размера наночастиц втрое — от 220 до 70 нм. Такое сильное влияние изменения температуры объяснялось наличием потенциального барьера на поверхности наночастицы, который надо преодолеть атомам распыляемого вещества, чтобы осесть на ее поверхности. Лишь наиболее «энергичные» атомы из «хвоста» максвелловского распределения по энергиям могут преодолеть данный барьер. В итоге, их число экспоненциально падает с уменьшением температуры.

Повышение вероятности возникновения пузырьков существенно для зажигания разряда в жидкости. Действительно, в соответствии с уравнением Бернулли в таких течениях давление меняется во времени и пространстве. Понижение давления облегчает выделение растворенных газов и парообразование. Естественно, что давление меняется также при возбуждении в жидкости звуковых (ультразвуковых) колебаний. В [4] ультразвуковые колебания возбуждались посредством осцилляций одного из электродов.

Пузырьки легче возникают на твердых поверхностях, так как в этом случае сила поверхностного натяжения действует лишь на ту часть поверхности, которая граничит с жидкостью. Поэтому при возникновении такого пузырька газа (пара) приходится производить менее интенсивную работу против сил поверхностного натяжения, в результате вероятность его появления повышается.

В то время, как в [4, 5] наночастицы были получены из цельных металлических образцов, используемых в качестве электродов, в [3] диспергируемое вещество предварительно измельчалось до частиц микронного размера. К этим частицам, как и другим твердым телам, прикреплялись пузырьки.

В жидкости, до ее пробоя, обычно имеется некоторое количество ионов с разными знаками заряда. Поэтому при подаче напряжения на электроды, между ними будет протекать электрический ток. Выделение джоулева тепла способствует зарождению пузырьков. В [6] указывается на возможности развития из-за перегрева неустойчивости, приводящей к перераспределению электрического тока и неравномерности выделения тепла.

Наряду с тепловым воздействием разряда на диспергируемое вещество в жидкости действует еще один фактор, способный приводить к образованию наночастиц. Стадии пробоя и протекания

Артемов А.В. – докт. техн. наук, профессор Института химии и проблем устойчивого развития, МГУДТ Российский химико-технический университет им. Д.И. Менделеева. Тел.: (499) 978-75-79. E-mail: arsenyart@mail.ru.

Кульгин В.М. – канд. физ.-мат. наук, зам. директора НИЦ «Курчатовский институт»

Переславцев А.В. – канд. техн. наук, начальник лаборатории того же института.

Жильцов В.А. – начальник лаборатории того же института.

Тимофеев А.В. – докт. физ.-мат. наук, гл. науч. сотрудник того же института.

Крутяков Ю.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института.

Вощинин С.А. – начальник лаборатории того же института.

Кудринский А.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института.

Бульба В.А. – зам. генерального директора ООО «КОРТЕЗ».

Острый И.И. – генеральный директор ООО «КОРТЕЗ».

ния тока сопровождаются разогревом газа и расширением пузырька. После окончания разряда, в результате охлаждения газа, происходит его схлопывание. При этом из-за неизбежной асимметрии процессов возможно дробление пузырька на более мелкие. Процесс схлопывания пузырьков сопровождается образованием ударных волн [7]. Возможно, именно с ударными волнами связано разрушительное действие кавитации на объекты, приводящие жидкость в движение. Если пузырек примыкает к микрочастице, то ударная волна может вызвать разрушение микрочастицы или отщепление от нее более мелких частиц, в том числе и имеющих наноразмеры. Отметим, что ударные волны могут возникать и при пробое жидкости. Данный процесс предлагалось использовать для диспергирования металлов в [8].

Выяснению физических явлений, происходящих с пузырьками, способствовало изучение сонолюминесценции — излучения света, сопровождающего кавитацию. Это явление привлекло пристальное внимание исследователей и проанализировано, в частности, в [7]. Излучение света в видимом диапазоне свидетельствует о присутствии в пузырьках частиц с энергиями 0,1–1,0 эВ.

О влиянии электрического поля на пузырьки

Эксперименты показывают, что если текучая среда (газ или жидкость) находится в электрическом поле, то инородные включения с другим значением показателя преломления не остаются сферическими, а вытягиваются вдоль поля. Это относится как к каплям жидкости в газе, так и к пузырькам газа в жидкости. Процесс растяжения пузырька в электрическом поле может существенно влиять на динамику процессов формирования разряда в жидкости. Действительно, в соответствии с кривой Пашена в области малых межэлектродных расстояний ($d < d_{opt}$) пробивное напряжение может на несколько порядков превосходить минимальное значение ≈ 400 В. Однако оно резко падает, когда d возрастает, приближаясь к d_{opt} . Поэтому возможно, что момент пробоя пузырька определяется процессом его растяжения вдоль электрического поля.

Найти причину растяжения можно с помощью классической задачи об электрическом поле в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_e в присутствии сферического включения с другим значением диэлектрической проницаемости ϵ_i [9].

Будем считать, что вдали от сферы электрическое поле становится однородным. Как внутри сферы, так и вне ее, электрическое поле описывается уравнением Лапласа. Принимая во внимание симметрию задачи и условия на бесконечности, запишем решения уравнения Лапласа в виде

$$\varphi_e = -E_0 r \left(1 - \alpha \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right) \cos \theta,$$

$$\varphi_i = E_0 r \beta \cos \theta,$$

где $\varphi_{e(i)}$ — электрический потенциал вне (внутри) сферы; E_0 — электрическое поле вдали от сферы, вдоль которого направлена ось используемой сферической системы координат; R — радиус сферы.

На границе сферы должны быть непрерывны электрический потенциал и радиальная компонента электрической индукции

$$\varphi_e = \varphi_i,$$

$$\epsilon_e \frac{\partial \varphi_e}{\partial r} = \epsilon_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial r}.$$

Из этих условий находим $\alpha = (\epsilon_i - \epsilon_e) / (\epsilon_i + 2\epsilon_e)$, $\beta = 1 - \alpha$.

В соответствии с приведенными выражениями, электрическое поле внутри сферы однородно и совпадает с внешним на экваторе сферы, где оно оказывается касательным к сферической поверхности. На этой поверхности испытывает скачок только нормальная компонента электрического поля.

Для упрощения формул предположим, что диэлектрические проницаемости основной среды и включения намного отличаются друг от друга. Это условие заведомо выполняется, например, для капли воды в воздухе и пузырька в воде.

Допустим, что $\epsilon_e \gg \epsilon_i \approx 1$. В этом случае $\alpha = -\frac{1}{2} + \frac{3}{4} \frac{\epsilon_i}{\epsilon_e}$, и электрическое поле внутри пузырька усилено по сравнению с внешним $E_i \approx \frac{3}{2} E_0$. Вне пузырька, вблизи его поверхности, поле усиливается у экватора $E_e|_{\gamma=R; \theta=0, \pi} = E_i \approx 3 E_0$ и ослабляется у полюсов

$$E_e|_{\gamma=R; \theta=0, \pi} \approx 3 \frac{\epsilon_i}{\epsilon_e} E_0.$$

Поскольку диэлектрик затягивается в область поля с более высоким давлением, на жидкость должна действовать сила, направленная вдоль поверхности пузырька от полюсов к экватору.

В состоянии равновесия она должна быть скомпенсирована градиентом давления, поэтому давление жидкости у экватора сферы должно превы-

шать давление у полюсов. В силу непрерывности электрического поля на экваторе пондеромоторная сила здесь должна отсутствовать, и давление жидкости на газ будет равно ее гидростатическому давлению. В то же время давление жидкости у полюсов будет превышать гидростатическое. В самом деле, в этой области электрическое поле испытывает скачок, возрастая при переходе через границу пузырька из жидкости в газ. Чтобы выяснить, где у полюсов или экватора полное давление жидкости на газ окажется более высоким, используем результаты [9].

Для простоты примем, что вклад среды в диэлектрическую проницаемость пропорционален ее плотности $\rho(\partial\epsilon/\partial\rho)_T = \epsilon - 1$. Тогда дополнительное — пондеромоторное давление жидкости на газ у полю-

сов равно: $\Delta p_1 \approx \frac{(\epsilon_e - 1)^2}{8\pi} E_1^2$, где $E_1 = \frac{3}{2} \frac{1}{\epsilon_e} E_0$ — электричес-

кое поле в жидкости. В последнем выражении для упрощения использовано равенство $\epsilon_i = 1$. Дополнительное гидростатическое давление у экватора

дается выражением $E_1 = \frac{3}{2} \frac{1}{\epsilon_e} E_0$. Таким образом, при

$\epsilon_e \gg \epsilon_i \approx 1$ давление жидкости на газ у экватора пузырька превышает давление у полюсов. Поскольку давление газа внутри пузырька однородно, то увеличение давления газа из-за повышения давления жидкости у экватора компенсируется у полюсов ростом силы поверхностного натяжения за счет уменьшения радиуса кривизны. В результате пузырек, как и капля, вытягивается вдоль внешнего электрического поля.

В [10] изменение формы пузырька в электрическом поле связывалось со сжимаемостью жидкости. Согласно результатам этой работы изменение плотности жидкости обуславливается перепадом давления на поверхности пузырька. Однако сжимаемость газа намного превосходит сжимаемость жидкости, поэтому, по нашему мнению, учет неоднородности плотности жидкости возможен в рамках метода последовательных приближений и может привести лишь к малым поправкам. В то же время сжимаемость жидкости определяет эффекты, рассматриваемые в следующем разделе.

В заключение этого раздела отметим, что движение пузырька также влияет на его форму. Как известно, идеальная жидкость не оказывает сопротивления движению инородных тел. Поэтому, если пренебречь вязкостью, интеграл по поверхности пу-

зырька $F = \oint p ds$ равняется нулю, как в покоящейся, так и в движущейся жидкости. Однако при движении давление перераспределяется по поверхности пузырька. Распределение давления по поверхности сферы можно найти в [11]

$$p(\theta) = p_0 + \frac{\rho V_0^2}{8} (9 \cos^2 \theta - 5), \quad (2)$$

где p_0 , V_0 — давление и скорость вдали от сферы, соответственно.

Согласно (2), давление пузырька возрастает у его полюсов и ослабляется у экватора. Поэтому, если пузырек движется вдоль электрического поля, то при достаточно большой скорости он окажется не вытянутым вдоль поля, а сплюснутым. Данное явление наблюдалось в эксперименте [12].

Расслоение жидкости в сильном электрическом поле

Непосредственно перед пробоем жидкого диэлектрика в нем могут возникать волны плотности. Гипотеза об электрострикционном характере этих волн была высказана в [13] и развивалась в [14]. Появление областей пониженной плотности, а, следовательно, в соответствии с уравнением состояния и пониженного давления, может способствовать появлению пузырьков.

Условия расслоения были найдены в [14]. В этой работе рассматривалась жидкость между обкладками плоского конденсатора. Найдено, что волны плотности (звук), бегущие вдоль электрического поля превращаются в аperiodически нарастающие возмущения при выполнении условия (условие расслоения поперек электрического поля)

$$\frac{E^2}{8\pi} \rho \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \rho^2} - \frac{2}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \right) > c_s^2,$$

где $c_s^2 \left(\gamma \frac{p_0}{\rho_0} \right)^{1/2}$ — скорость звука.

Продольное расслоение происходит при выполнении более мягкого условия

$$\frac{E^2}{8\pi} \rho \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \rho^2} > c_s^2.$$

В обоих случаях для расслоения требуются достаточно большие электрические поля и специальные зависимости диэлектрической проницаемости от плотности.

Реактор для получения золей мелкодисперсных металлов с помощью электрического разряда в жидкости

Приведенный выше анализ позволяет сделать ряд выводов о факторах, способствующих протеканию электрического тока в жидкости, содержащей мелкодисперсные частицы. Можно предположить, что повышение интенсивности электрического разряда (увеличение тока разряда) будет способствовать процессам образования наночастиц из исходных частиц более крупного размера, помещенных в жидкость.

Выделим следующее:

1. Строго говоря, электрический разряд имеет место не в жидкости, а в паро-газовой фазе (в образующихся или уже существующих пузырьках) в жидкости.

2. Увеличение вероятности образования паро-газовой фазы (пузырьков) в жидкости будет способствовать улучшению условий существования тока разряда.

3. Движение жидкости (взвеси), содержащей исходные частицы в электрическом поле (в зоне разряда) также скажется на улучшении условий существования тока разряда.

4. Охлаждение жидкости, движущейся в зоне разряда, приведет к уменьшению размеров наночастиц.

На основе описанных выше подходов был разработан и изготовлен реактор для получения суспензий (золей) наночастиц (рис. 1 и 2). Корпус реактора выполнен из фторопласта и имеет следующие размеры области разряда, мм: длина — 400, высота — 50. Разряд производится между двумя одинаковыми плоскими электродами длиной 350 и высотой 40 мм. Расстояние между электродами — 5–10 мм. Рабочая жидкость (суспензия) прокачивается вдоль оси ре-

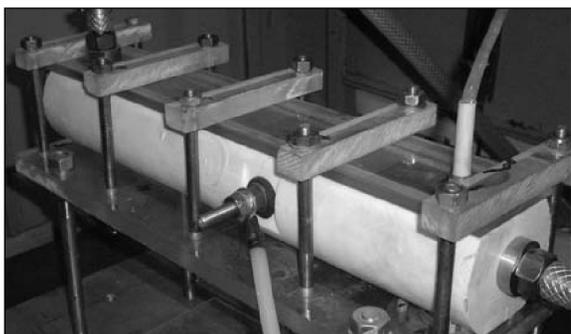


Рис. 1. Реактор с продольным протоком жидкости для получения золей мелкодисперсных металлов

актора между электродами. С выхода реактора суспензия поступает в ванну, из которой происходит ее отбор на анализ и для проведения технологических процессов. Из ванны суспензия с помощью насоса через теплообменник подается на вход реактора и, таким образом, организуется циркуляция жидкости по замкнутому контуру. Исходная приготовленная суспензия микрочастиц через насос-дозатор подается на вход реактора в стационарном или периодическом режимах. Сверху реактор закрыт прозрачной крышкой (плексиглас) для диагностики протекающих процессов.

На электроды подается напряжение от генератора. Напряжение может подаваться как синусоидальное, так и импульсное.

Исходная приготовленная суспензия микрочастиц через насос-дозатор подается на вход реактора в стационарном или периодическом режимах. Сверху реактор закрыт прозрачной крышкой (плексиглас) для диагностики протекающих процессов.

Испытание реактора для получения золей мелкодисперсных металлов

Первые испытания работоспособности реактора были выполнены с системой «вода—медь». Использованная в качестве рабочей жидкости вода имела сопротивление 50 кОм/см. Исходный порошок меди имел размер частиц 45–70 мкм, чистоту 99,8 %.

При напряжении на электродах с частотой 250 кГц и амплитудой 1,5 кВ были получены наночастицы меди размером 10–30 нм. Частицы размером более 1 мкм в системе отсутствовали. На рис. 3 показаны электронные микрофотографии образцов золя меди (наночастицы меди в воде), полученного в описанном выше реакторе.

Проведенные испытания показали возможность глубокой переработки исходного порошка.

Анализ метода получения коллоидов металлов электроконденсационным методом указывает на сложность протекающих процессов. Пробой происходит в микропузырьках пара, образующихся при течениях жидкости в электрических полях или при их искусственном получении, например, с помощью ультразвука. Форма и размеры металлических частиц коллоида определяются типом и длительностью разряда, температурой и движениями жидкости.



Рис. 2. Реактор с продольным протоком жидкости со снятой верхней крышкой

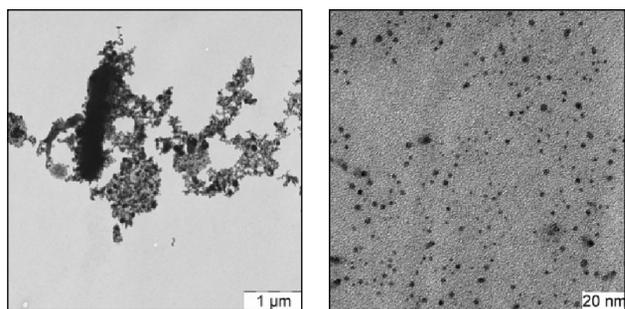


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов золя меди

Описанные выше подходы к получению наночастиц металлов с помощью электрического разряда в жидкости демонстрируют их перспективность для создания технологий получения золь металлов и их широкого использования в промышленности, в том числе, и в качестве катализаторов в трехфазных каталитических процессах.

Трехфазные каталитические процессы

Трехфазные каталитические процессы — это реакционные процессы, протекающие одновременно во всех трех фазах: газе, жидкости (реагенты) и твердой фазе (катализатор). Имеется несколько основных видов этих реакционных процессов:

1) катализатор находится в виде неподвижного слоя, в котором осуществляется проточный или противоточный контакт между жидкостью и газом в слое катализатора. Реактор может быть секционирован и иметь различную связь между секциями по жидкой и газовой фазам. В отдельных случаях функцию неподвижного катализаторного слоя могут выполнять так называемые каталитические мембраны [15, 16];

2) все три фазы: реагирующие газ и жидкость и катализатор находятся во взвешенном состоянии за счет интенсивного перемешивания реакционной зоны. Такой тип реактора в литературе получил название сларри-реактора (СР). Интенсивное перемешивание может достигаться двумя основными способами:

— в аппарате колонного типа, в котором находится суспендированный в жидкости катализатор, интенсивное перемешивание достигается барботажом через эту суспензию газообразного реагента и циркуляцией суспензии катализатора в жидкой фазе. Подобный тип реактора в литературе часто называют транспортным реактором (transport reactor). Реактор обычно имеет два циркуляционных контура: по газовой фазе и по суспензии.

— в реакторе смешения, когда интенсивное перемешивание достигается за счет использования высокооборотных механических мешалок.

Устройство трехфазных каталитических реакторов и описание происходящих в них процессов подробно рассмотрено в известных статьях и монографиях [17—21]. Эти реакторы находят широкое применение в химической и нефтехимической промышленности. Так, СР применяется для получения компонентов моторного топлива в процессе Фишера-Тропша, СР с кобальтовым катализатором используется для проведения процесса гидрокрекинга. При проведении процесса Фишера-Тропша в СР в изотермических условиях синтез-газ ($\text{CO} + n\text{H}_2$, $n \geq 2$) барботируют через суспензию измельченного катализатора (размеры частиц обычно меньше 50 мкм). В качестве среды используются нелетучие высококипящие продукты. Одно из преимуществ СР — то, что в нем можно более широко варьировать условия процесса и состав получаемого продукта. Его недостаток — пониженные скорости переноса реагентов из газовой фазы к катализатору. Тем не менее, СР считают наиболее эффективным для получения чистого дизельного топлива. В последнее время разработаны СР мощностью 425 тыс. т в год жидких углеводородов для процессов Фишера-Тропша.

В качестве катализаторов в этом процессе применяются более экономичные кобальтовые катализаторы.

Трехфазный СР используется для синтеза метанола. Процесс осуществляют в жидкой фазе инертного углеводорода с суспендированным в жидкости гетерогенным катализатором и барботированием синтез-газа через эту суспензию. Тепло реакции отводят за счет циркуляции жидкости через парогенератор или при помощи внутренних теплообменников с кипящим водным конденсатом. Метанол (и часть углеводорода) уносятся непревращенным синтез-газом. Преимущество этого способа состоит в более благоприятном для синтеза состоянии равновесия при жидкофазной реакции, что позволяет достигнуть концентрации метанола в реакционном газе 15 вместо 5 об.% и степени конверсии синтез-газа до 35 вместо 15%. Указанные факторы снижают рециркуляцию газа и энергетические затраты [22].

Трехфазный каталитический реактор смешения используется также и в процессе получения гидроксиламинсульфата (ГАС) [23—25] — ценного хи-

мического полупродукта синтеза капрона. Процесс получения ГАС — каталитическое восстановление оксида азота (NO) водородом в разбавленной серной кислоте при температуре 35–45 °С, давлении 45–60 кПа (0,45–0,60 кгс/см²) и соотношении водород : оксид азота (1,7÷1,8) : 1.

В качестве катализатора используют платину, нанесенную химическим путем на мелкодисперсный графит («платина на электрографите»). Процесс проводят в каскаде трехфазных каталитических реакторов смешения (обычно 4–5 реакторов в каскаде). Поскольку восстановление оксида азота водородом происходит на поверхности катализатора, скорость процесса лимитируется скоростью абсорбции газов кислотой и скоростью их диффузии в растворе к поверхности катализатора. Уменьшить влияние этих факторов можно путем увеличения поверхности раздела фаз, либо интенсивным перемешиванием реакционной массы.

Еще один пример трехфазного каталитического процесса — прямой синтез пероксида водорода из молекулярного кислорода и водорода в одну стадию. Процесс проводят в трубчатом реакторе при соотношении длины трубы к ее диаметру около 3000. Жидкой фазой является вода или водные растворы, а катализатором — мелкодисперсная платина [26].

Трехфазный катализ в электрическом разряде

Значительно интенсифицировать трехфазные каталитические процессы можно путем совмещения процесса получения наноразмерных металлов (являющихся катализаторами) электрическим разрядом в жидкости с каталитической стадией процесса. Это

совмещение можно осуществить как в одном, так и в разных реакционных объемах. В первом случае наличие электрического разряда в жидкой фазе позволяет не только непрерывно нарабатывать катализатор в ходе процесса, но и препятствовать образованию агрегатов частиц катализатора, имеющих более низкую активность. Во втором случае полученные в отдельном реакционном объеме золи металлов вводят в каталитическую стадию процесса.

Высокая активность трехфазного катализа при проведении процесса в электрическом разряде была подтверждена экспериментально. Так, использование высокодисперсного молибдена в процессе жидкофазного эпоксицирования пропилена и нонена-1 (табл. 1 и 2) пероксидными соединениями позволило увеличить селективность процесса и выход целевого продукта.

Применение высокодисперсных металлов (Ag, Fe, Co) с концентрацией 0,25–1,27 г/л в процессе жидкофазного окисления тетралина (ТГН) воздухом (140–150 °С) позволяет не только получать с высоким выходом (80–93 %) целевые кислородсодержащие продукты синтеза (спирт и кетон), но и регулировать соотношение между ними (табл. 3).

Особый интерес представляет использование золь высокодисперсных металлов для получения широкой гаммы нанесенных металлических катализаторов различных процессов нефтехимии и нефтепереработки. Для этого проводят гетерокоагуляцию (соосаждение) золя металла на инертном носителе с выполнением следующих основных стадий:

1) получение золь высокодисперсных металлов электрическим разрядом в жидкости, включая стабилизацию золя введением специальных добавок (в частности, стеарата натрия);

Таблица 1

Эпоксицирование пропилена гидропероксидом этилбензола на молибденовом катализаторе
 $t = 115 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{ГПЭБ}]_0 = 11 \text{ мас.}\%$, мольное отношение $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 : [\text{ГПЭБ}]_0 : [\text{Mo}]_0 = 10 : 1 : 0,001$,
 продолжительность процесса – 1 ч

Метод приготовления катализатора	$[\text{Mo}]_0 \cdot 10^2$, г-ат/л	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	Выход оксида, %
Обычный	2,70	78,6	76,0	59,0
ЭК-метод	2,80	98,2	99,4	97,6
ЭК-метод	2,56	96,3	99,0	95,9
ЭК-метод	2,54	97,8	95,9	93,8
ЭК-метод	2,54	94,5	99,7	94,2
ЭК-метод	2,60	98,2	98,2	96,5

Таблица 2

**Эпоксидирование нонена-1 при катализе молибденом $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$,
мольное отношение [нонен-1]₀ : [ЭА]₀ = 3 : 1, [Mo]₀ : [ЭА]₀ = 0,001 : 1, продолжительность процесса – 1 ч**

Состав жидкой фазы	Метод получения катализатора	Конверсия ЭА, %	Селективность, %	Выход оксида, %
ГПЭБ + МФК + ЭБ	Обычный	71,1	67,1	47,9
ГПЭБ + МФК + ЭБ	ЭК-метод	93,0	90,3	89,9
ГПЭБ + ТБС + ЭБ	ЭК-метод	72,1	83,5	60,2
ГПЭБ + этанол + ЭБ	ЭК-метод	98,0	92,5	90,6
ГПК + этанол + ЭБ	ЭК-метод	90,7	89,6	81,3
H ₂ O ₂ + этанол + ЭБ	Обычный	72,1	64,3	46,4
НУК + этанол + ЭБ	Обычный	86,2	55,5	47,8
H ₂ O ₂ + этанол + ЭБ	ЭК-метод	76,2	89,4	68,1
НУК + этанол + ЭБ	ЭК-метод	79,0	87,9	69,4

Примечание. ГПЭБ – гидропероксид этилбензола, ГПК – гидропероксид кумола, ЭБ – этилбензол, МФК – метилфенилкарбинол, ТБС – третбутиловый спирт, НУК – надуксусная кислота, ЭА – эпоксидирующий агент (ГПЭБ, ГПК, H₂O₂, НУК).

Таблица 3

Жидкофазное окисление тетралина (ТГН)

Металл	Конц., г/л	$d_{ср}$, м ² /г	$S_{уд}$, м ² /г	t , °C	Конверсия ТГН, %	Содержание кетона спирта, %		Выход на окисл. ТГН, %
Co	0,25	2,5	270	140	16,5	10,6	4,75	93,03
Co	0,65	2,5	270	140	23,5	16,45	5,11	91,7
Ag	0,19	7,0	65	140	19,8	8,74	7,22	80,61
Fe	1,27	3,0	250	140	16,5	9,15	4,82	84,67
Co	1,0	2,5	270	150	37,0	25,7	8,5	92,43

2) введение в золь порошка неорганического носителя (силикагель, оксиды алюминия, магния, циркония, вольфрама и др. элементов) и проведение процесса гетерокоагуляции;

3) отделение гетерокоагулянта от жидкой фазы;

4) сушка гетерокоагулянта до влажного пастообразного состояния;

5) формование гранул катализатора.

Гетерокоагуляцию обычно осуществляют при объемном соотношении носителя и золя металла 7 : 1. Осаждение золя на носителе контролируют по изменению окраски с помощью фотоколориметра. Осаждение считают завершенным, если раствор полностью обесцветивался. В ряде случаев в золь металла вводили добавки (например, натриевую

соль карбоксиметилцеллюлозы — Na-КМЦ), что позволяло одновременно стабилизировать золь металла до его взаимодействия с поверхностью неорганического носителя и использовать эти добавки в качестве связующего при последующем формировании гранул катализатора. В табл. 5 приведены результаты получения нанесенных металлических катализаторов данным методом.

Наряду с простотой приготовления катализаторов по данной технологии, исключаящей, в частности, такие стадии как пропитка и восстановление, эти катализаторы проявляли и высокую активность. Так, сопоставление свойств никелевых катализаторов в реакции гидрирования резорцина (100 °C, 100 атм, объемная скорость 2 ч⁻¹) показыва-

Таблица 4

Гидрирование резорцина в присутствии никелевых катализаторов (температура 100 °С, давление 100 атм, объемная скорость 2 ч⁻¹)

Катализатор	Состав продуктов реакции, %			Степень превращения, %	Селективность по ЦГДОЛу, %
	Резорцин	ЦГДОЛ	ЦГОЛ		
Никель-хромовый	48,3	20,3	31,4	51,7	39,3
Ni на кизельгуре	51,5	23,3	25,2	48,5	48,0
Ni - Реней	36,5	41,3	22,2	63,5	65,0
Ni/Al ₂ O ₃ *	30,8	53,6	15,6	69,2	77,6

* Получен гетерокоагуляцией высокодисперсных частиц никеля в органической фазе в присутствии оксида алюминия; ЦГДОЛ – циклогександиол; ЦГОЛ – циклогексанол.

ет довольно высокую каталитическую активность никелевого катализатора, полученного гетерокоагуляцией золя никеля в присутствии оксида алюминия (табл. 4).

Кроме получения нанесенных металлических катализаторов, данный метод может быть использован для модификации уже готовых катализаторов введением в них дополнительных компонентов (получение полиметаллических катализаторов). Этот же метод может быть применен и для регенерации отработанных гетерогенных катализаторов.

Плазменный многофазный каталитический реактор смешения

Для реализации трехфазного катализа в электрическом разряде в жидкости разработан плазменный многофазный каталитический реактор смешения, который представляет собой трубчатый реактор, содержащий, по крайней мере, три стандартных элемента (рис. 4):

А – секция, включающая устройства ввода/вывода теплоносителя и газа, жидкой фазы и/или твердой фазы — катализатора;

Б – секция, состоящая из линейных электродов и устройств ввода-вывода теплоносителя;

В – угловая секция, содержащая только устройство ввода-вывода теплоносителя.

Наличие стандартных элементов позволяет реализовать любую плоско-объемную конфигурацию секций реакторного блока, удобную с позиций конкретного производства (экономия пространства рабочей зоны, удобство обслуживания и т.п.). Циркуляционные контуры для перемешивания могут быть организованы в произвольном месте реакторного блока. Наличие «рубашки» во всех секциях и возможность подачи теплоносителя в каждую сек-

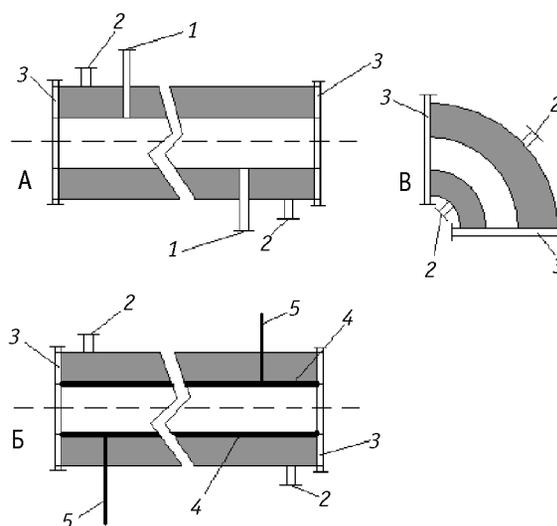


Рис. 4. Основные элементы (секции) плазменного многофазного каталитического реактора смешения

1 – штуцеры для ввода/вывода газа, жидкой фазы и/или катализатора; 2 – штуцеры для ввода/вывода теплоносителя; 3 – соединительные штуцеры; 4 – линейные электроды; 5 – подключение линейных электродов

цию с любой температурой позволяет достигать необходимый температурный профиль по длине реактора. Принципиальная схема обвязки основного оборудования в плазменном многофазном каталитическом реакторе смешения приведена на рис. 5.

Заключение

Предложенная технология получения наноразмерных металлов методом электрического разряда в жидкости перспективна для использования в трехфазных каталитических процессах нефтехимии и нефтепереработки. Особый интерес такие каталитические системы должны представлять для процессов синтеза по Фишеру—Тропшу в сларри-реакторах, применяющих

Таблица 5
**Основные характеристики
 нанесенных металлических катализаторов**

Металл	Носитель	Содержание металла в катализаторе, %
Fe	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	~ 1
Co	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	1–2
Ag	Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂	~ 1
Zn, Cu, Ni	Al ₂ O ₃	~ 1

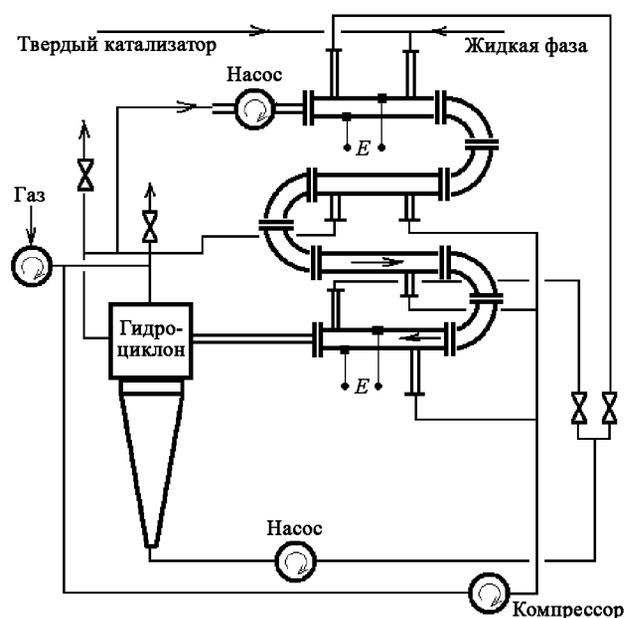


Рис. 5. Принципиальная схема обвязки основного оборудования в плазменном многофазном каталитическом реакторе смешения

в качестве сырья синтез-газ, полученный плазменной переработкой твердых отходов. Предложенная технология может быть задействована для получения, регенерации и модификации нанесенных металлических катализаторов.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» № 16.513.11.3090.

Литература

1. *Артемов А.В.* Новые высокоэффективные катализаторы жидкофазных окислительных процессов // Катализ в промышленности, 2001, № 2. С. 18.
2. *Svedberg T.* Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe Dresden — Leipzig, 1922.
3. *Лунина М.А., Новожилов Ю.А.* // Коллоидный журнал, 1969, том XXXI. № 3. С. 467.
4. *Chang H. et al.* Nanoparticle suspension preparation using the arc spray nanoparticle synthesis system combined with ultrasonic vibration and rotation electrode // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2005. Vol. 26. P. 552.
5. *Denes F.S. et al.* Method and apparatus for producing colloidal nanoparticles in a dense medium plasma. Patent US 7,128,816, B2. Oct.31, 2006.
6. *Гулый Г.А.* Научные основы разрядно импульсных технологий. Киев: Наукова Думка, 1990.
7. *Маргулис М.А.* Сонолюминесценция // УФН. 2000. Т. 170. С. 263.
8. *Юткин Л.А., Гольцова Л.И.* Способ получения коллоидов металлов и устройство для его осуществления. А.с. от 10.03. 1955. № 4421/576655/23.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: ГИФМЛ, 1959.
10. *Коробейников С.М.* Деформация пузырьков в электрическом поле // ИФЖ. 1979. Т. 36. С. 882.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика сплошных сред. М.: Наука, 1986.
12. *Коробейников С.М. и др.* Экспериментальные исследования поведения пузырьков в воде // ТВТ. 2001. Т. 39. С. 163.
13. *Яншин Э.В. и др.* Механизм импульсного электрического пробоя воды // ДАН СССР. 1974. Т. 214. С. 1303.
14. *Kupershtokh A.L. et al.* Anisotropic instability of a dielectric liquid in a strong uniform electric field: Decay into a two-phase system of vapor filaments in a liquid // Phys. Rev. E. 2006. Vol. 74. С. 021505 (1-5).
15. *Botinno Aldo, Capanelli Gustavo, Comite Antonio De Borgh Adriana, Di Felice Renzo* Catalytic ceramic membrane in a three-phase reactor for the competitive hydrogenation-isomerisation of methylenecyclohexane / Separ. and Purif. Technol. 2004. 34, № 1-3. P. 239.
16. *Veldsink Jan W.* Selective hydrogenation of sunflower seed oil in a three-phase catalytic membrane reactor // JAOCS : J. Amer. Oil Chem. Soc., 2001. 78. № 5. P. 443.
17. *Рамачадран П.А., Чаудхари Р.В.* Трехфазные каталитические реакторы: Пер. с англ./ Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1992, 497 с.
18. *Chaudhary R.V., Ramachandran P.A.* Tree Phase Slurry Reactors / AIChE Journal, 1980. Vol. 26. № 2. P. 177.
19. *Кириллов В.А.* Реакторы с участием газа, жидкости и твердого катализатора. — Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1997.
20. *Стефогло Е.Ф.* Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором.
21. Способ осуществления процесса синтеза Фишера-

- Тропша (варианты) и способ выбора стационарного состава растворителя в сларри-реакторе. Патент РФ № 2156650 от 27.09.2000; МПК7: B01J 8/20; C07C 1/06.
22. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1980, с.529-530
23. Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В., Лукьянов И.В., Артемов А.В. Технологические аспекты синтеза гидроксиламинсульфата. // Рос. хим. журн., 2006. Т. 50. № 3. С. 64.
24. Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В., Лукьянов И.В., Артемов А.В. Способ получения гидроксиламинсульфата. Патент России № 2287482, МКИ C01B 21/14, опубл. 20.11.2006, БИ № 32.
25. Герасименко В.И., Огарков А.А., Ардамаков С.В., Лукьянов И.В., Артемов А.В. Способ получения гидроксиламинсульфата. Патент России № 2287481, МКИ C01B 21/14, опубл. 20.11.2006, БИ № 32.
26. Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Трипольская Т.А., Похабова И.В. Каталитический синтез пероксида водорода из элементов.// Катализ в промышленности. 2001. № 3. С. 4.

УДК 66.097.3 +
+ 546.772 + 546.782

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА С ВОДЯНЫМ ПАРом

© 2011 г. Г.Л. Семин^{1,2},
А.Р. Дубровский³,
П.В. Снытников^{1,2,4},
С.А. Кузнецов³, В.А. Собянин^{1,2}

- ¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
² Новосибирский государственный университет, Новосибирск
³ Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН, Апатиты
⁴ ООО «УНИКАТ», Новосибирск

Введение

Использование низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) с протонообменной мембраной в качестве альтернативы двигателям внутреннего

сгорания является одним из перспективных направлений водородной энергетики. Нерешенные проблемы безопасного хранения водорода в транспортных средствах, а также полное отсутствие развитой инфраструктуры водородных заправок, вынуждают рассматривать подход, основанный на получении водорода непосредственно на автомобиле, как наиболее предпочтительный на ближайшую перспективу. Данный подход предполагает интегрирование топливного элемента с топливным процессором (ТП) — устройством, позволяющим получать необходимое количество водорода из доступного и подающегося простой транспортировке сырья — углеводородов (природного газа, пропан-бутановых смесей, бензина и дизеля), спиртов (метанол, этанол) и эфиров. Вначале исходное топливо путем парци-

Семин Г.Л. – канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-97-89. E-mail: semin@catalysis.ru.

Дубровский А.Р. – мл. науч. сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН. Тел.: (815) 557-92-10. E-mail: a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru.

Снытников П.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-97-48. E-mail: pvsnyt@catalysis.ru.

Кузнецов С.А. – докт. хим. наук, зав. лабораторией, гл. науч. сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН. Тел.: (815) 557-97-30. E-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru.

Собянин В.А. – докт. хим. наук, проф., ректор Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 330-93-06. E-mail: rector@nsu.ru.