

ПЛАЗМА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

М.М. Томишко

*Государственный научный центр Российской Федерации Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
103064, Москва, ул. Воронцово поле, 10 skab@cc.nifhi.ac.ru*

В цикле работ по изучению взаимодействия газовой и конденсированной фаз при каталитическом окислении различных веществ экспериментально было установлено, что большое количество каталитических реакций сопровождается разнообразными электрофизическими явлениями. При этом на 5-7 порядков увеличивается электропроводность газовой фазы вблизи поверхности работающего катализатора [1]. На поверхности работающего катализатора возникает заряд [2, 3]. При внесении катализатора во внутреннее пространство ячейки Фарадея в условиях реакции регистрируется объемный не скомпенсированный заряд [4, 5]. Наблюдается эмиссия заряженных частиц от поверхности катализатора в объем газа [6]. Образуется униполярная плазма в зоне катализа [7, 8]. Появляется разность потенциалов между входным и выходным сечениями каталитического слоя [3, 9]. В целом можно сказать, что взаимодействие газовой и конденсированной фаз в ряде каталитических окислительных процессов приводит к перераспределению зарядов между ними и возникновению двойного электрического слоя «катализатор - приповерхностная газовая фаза», внутри которого происходит каталитическое превращение.

Электрофизические явления наблюдались нами в реакциях окисления диоксида серы на ванадиевом, платиновом, палладиевом, оксид-хромовом и оксид-железном (Fe_2O_3) катализаторах; о-ксилола на ванадиевом катализаторе; этилена на серебре; этанола на ванадиевом, платиновом, палладиевом и хромовом катализаторах, аммиака на платиновом катализаторе, оксида углерода на платиновом катализаторе.

Аномальные электрофизические явления наблюдали в окислительном катализе и ранее. Так в работе [10] исследовали воздействие друг на друга двух каталитических слоев CuO , помещенных в один реактор, в реакции окисления CO . При этом установлено, что присутствие в реакторе одного слоя активует работу другого, снижая температуру начала его работы на 20°C . Наблюдавшийся эффект исчезал, если между работавшими каталитическими слоями помещали заземленную металлическую сетку. Этот эффект, названный в [10] автокатализом, авторы объясняли активацией реакционного газа посредством хемосорбции при его взаимодействии с поверхностью полупроводникового адсорбента-катализатора. Однако заряд поверхности или эмиссию зарядов с нее не измеряли. Авторы [11] наблюдали эмиссию положительно заряженных частиц с поверхности металлической платины при каталитическом окислении н-гексана, 2,3-диметилбутана, 2,2-диметилбутана, бензола. В работе [12] наблюдали эмиссию заряженных частиц от поверхности серебряного катализатора в объем газа в реакции окисления этилена.

Позже было установлено, что электрофизические явления можно наблюдать и при проведении неокислительной каталитической реакции. В работах [13, 14] нами было показано, что реакция разложения метана на никелевом катализаторе сопровождается возникновением отрицательного заряда на поверхности катализатора. Кроме того, оказалось, что реакция гидрирования бензола в циклогексан на никель-хромовом катализаторе осуществляется на отрицательно заряженной поверхности, причем этот отрицательный заряд возникает в процессе до реакционной подготовки катализатора.

Интересно отметить, что природа катализаторов, в работе которых проявлялись разнообразные электрофизические явления, различна. Платина, палладий, серебро – металлы, оксиды металлов – полупроводники, активный компонент ванадиевых катализаторов в условиях окисления диоксида серы – ионный расплав. Однако во всех

рассмотренных случаях мы наблюдали зарядение поверхности катализаторов и эмиссию зарядов в газовую фазу.

Было установлено, что при окислении диоксида серы на ванадиевых катализаторах заряд поверхности, возникший в реакционных условиях, сохраняется при охлаждении катализатора до комнатной температуры, что свидетельствует об истинном перераспределении зарядов между газовой и конденсированной фазами. Интересно отметить, что в случае окисления диоксида серы на платиновом катализаторе поверхность катализатора заряжается положительно (при этом в газовую фазу эмитируют отрицательно заряженные частицы). Однако, увеличивая температуру, можно перейти в такую область окисления SO_2 , где поверхность катализатора заряжается отрицательно, при этом в газовую фазу эмитируют положительные заряды. Последнее подтверждено различными экспериментальными методами.

В целом можно сделать вывод, что, как и при нормальном горении, каталитическое окисление сопровождается возникновением плазмы, хотя и низкоэнергетической, однако явно влияющей на каталитический процесс. Ее существование объясняет многие аномальные явления, которые наблюдаются при осуществлении каталитических реакций. К ним можно отнести:

1. Сведения о том, что [15] при окислении диоксида серы слой ванадиевого катализатора фильтрует аэрозольный поток значительно лучше, чем аналогичный по структуре каталитически инертный слой. При этом пыль фильтруется тонкой "лобовой" частью каталитического слоя. В то время как в инертном слое пыль равномерно распределяется по его длине. Механизм явления не известен.

2. Сведения [10] о воздействии друг на друга **двух** каталитических слоев оксида меди, помещенных в один реактор, в реакции окисления оксида углерода, как упоминалось выше.

3. Сведения [16] о явлении, наблюдаемом при производстве окиси этилена в трубчатых реакторах на серебряных катализаторах. При этом часто происходит нарушение стационарного режима процесса вплоть до микровзрывов («хлопков»), недоокисленного этилена в реакторе. Экспериментально установлено, что причиной нарушения стационарного режима процесса являются слои пыли серебряного катализатора на стенках трубок реакторов, которые представляют собой рыхлые, но прочные образования. Они ухудшают отвод тепла, выделяющегося в результате экзотермической реакции, с внешней части трубок. В результате коэффициент теплопередачи через стенку снижается до критического значения. Механизм осаждения каталитически активной пыли на стенках трубок реакторов не известен.

4. Сведения [17] об аномальном расширении организованного взвешенного каталитического слоя по сравнению с аналогичным по структуре каталитически инертным. Степень расширения зависит от свойств катализатора. Для некоторых катализаторов, содержащих значительное количество окислов железа и металлов пятой группы, степень расширения достигает 5-7». Авторы приходят к выводу, что «в условиях реакции изменяется состояние поверхности катализатора, и возникают дополнительные силы, препятствующие агрегации пылевидных частиц катализатора». Вопрос о природе возникающих на поверхности катализатора сил и о механизме их возникновения остается открытым. Однако эти силы, не установленные авторами, но приводящие к аномальному расширению слоя, стали препятствием на пути использования нового технологического способа проведения каталитической реакции.

5. Сведения об аномальном переносе активного компонента ванадиевого катализатора серноокислотного производства вдоль вертикального сечения слоя катализатора в направлении, противоположном газовому потоку [18]. Активные вещества катализатора: оксиды ванадия и калия после нескольких месяцев работы перемещались из нижней части каталитического слоя в верхнюю (отметим, что длина слоя гранул каталитического слоя в контактном серноокислотном аппарате составляет несколько

метров). Если первоначально катализатор содержит 8.9 мас. % V_2O_5 и 15.9 мас. % K_2O , то после 24 месяцев работы в верхней части слоя катализатора содержалось 9.7 мас. % V_2O_5 и 19.9 мас. % K_2O . Аналогичные изменения состава катализатора вдоль слоя наблюдали в работе [19]. Объяснения этому эффекту не имеется.

Существует целый ряд феноменов такого рода. На первый взгляд, они никоим образом не связаны между собой. Однако имеются основания утверждать, что природа этих явлений едина. Существованием заряда на поверхности катализатора объясняются 1, 3 и 4 аномальные эффекты, имеющие большое значение для организации работы промышленных контактных аппаратов. Так известно, что пыль, попадающая вместе с реакционными газами на первый слой контактных аппаратов после электрофильтров, заряжена. Характер аномального механизма осаждения заряженной пыли на заряженной каталитической поверхности определяется кулоновским взаимодействием между ними. То же самое происходит при взаимодействии положительно заряженной катализаторной пыли, выносимой из зоны катализа с заземленной стенкой реактора для окисления этилена. Аномальное воздействие двух каталитических слоев, расположенных последовательно, определяется воздействием эмитируемых первым слоем заряженных частиц на второй. Аномальное расширение «кипящего» каталитического слоя в условиях реакции определяется кулоновским взаимодействием («расталкиванием») униполярно заряженных пылевидных частиц катализатора в условиях реакции. Аномальный перенос активных веществ катализатора (ионов калия и ванадия) в условиях реакции определяется существованием разности потенциалов между входным и выходным сечением каталитического слоя. Положительные ионы калия и ванадия, входящих в состав активного компонента катализатора, движутся в направлении выравнивания поля.

Проведенные нами исследования дают основание утверждать, что заряженные частицы возникают непосредственно в акте катализа. Если это так, то, меняя величину и знак зарядов поверхности катализатора и газовой фазы, можно управлять каталитической реакцией. В работе [20] нами экспериментально и теоретически было показано, что неравновесная плазма газовых разрядов и электронных пучков обладает каталитической активностью по отношению к экзоэргическим реакциям. В ней был впервые предложен механизм, позволивший объяснить ускорение реакции окисления диоксида серы на платиновом катализаторе при воздействии на нее неравновесной плазмой. При этом был сделан вывод, что ионы, образующиеся в каталитическом процессе, могут определять каталитическую активность работающей поверхности. Полученные результаты позволяли рассчитывать на возможность управления каталитической активностью различных поверхностей за счет выноса на них ионов из плазмы газового разряда. Доказательством правильности такого предположения являются результаты работ [21,22]. В них показано, что в совмещенном плазменно-каталитическом процессе диоксид серы окисляется на ванадиевом катализаторе вместо 400-600⁰С при **80⁰С!**

О том же свидетельствуют результаты работ [23, 24]. Их авторы при изучении реакции окисления оксида углерода, аммиака и водорода на платиновом катализаторе установили существование влияния на константу скорости реакции предварительного (до нагревания катализатора) наложения положительного или отрицательного потенциала на поверхность катализатора. При этом было показано, что в зависимости от знака заряда, переданного катализатору, наличие заряда на его поверхности может быть не только условием увеличения скорости реакции, но и служить способом «противокатализа».

Таким образом, не будет преувеличением утверждение, что электрофизические явления, возникающие при осуществлении разнообразных каталитических процессов, играют большую роль в практике и теории каталитических процессов и могут изменить наши представления о природе катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томишко М.М., Носов В.Н., Бесков В.С. и др. // *Кинетика и катализ*. 1987. Т. 28. № 1. С. 255.
2. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С. и др. // *Докл АН СССР*. 1988. Т. 302. № 5. С. 1154.
3. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Путилов А.В. // *Хим. пром-сть*. 1996. № 12. С. 791.
4. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Путилов А.В. // *Хим. пром-сть*. 1997. № 1. С. 19.
5. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Путилов А.В. // *Хим. пром-сть*. 1997. № 2. С. 109.
6. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Путилов А.В. // *Теор. основы хим. технол.* 1997. Т. 31. № 5. С. 549.
7. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Путилов А.А. // *Докл. РАН*. 1995. Т. 341. № 1. С. 75.
8. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С., Путилов А.В. // *Докл. РАН* 1995. Т.341. № 4. С. 507.
9. Томишко М.М., Невский И.А., Бесков В.С. и др. // *Хим. пром-сть*. 1987. № 10. С. 605.
10. Тумарев А.С., Пушкарев В.С. // *Журн. прикл. химии*. 1965. Т. 38. № 2. С. 267.
11. Umsted M., Woods F.J., Johnson J. E. // *J. Catalysis* 1966. V. 5. P. 293.
12. Sato N., Seo N. // *J. Catalysis*. 1972. V. 24. P. 224.
13. Бесков В.С., Михайлова А.В., Алексеев А.М., Томишко М.М. // *Теор. основы хим. технол.* 1997. Т. 31. № 1. С. 70.
14. Томишко М.М., Пермяков Г.Н., Зезин М.Ю. и др. // *Теор. основы хим. технол.* 1999. Т. 33. № 4. С. 410.
15. Кабанов А.Н., Амелин А.Г. // *Коллоид. журн.* 1986. Т. 48. № 3. С. 446.
16. Махлин В.А., Эвенчик А.С., Грошев Г.Л. и др. // *Хим. пром-сть*. 1987. № 8. С. 479.
17. Махлин В.А., Саламов Р.Г., Серебряков Б.Р., Слинко М.Г. // *Кинетика и катализ*. 1982. Т. 23. № 1. С. 252.
18. Малкиман В.И., Кравченко Э.А., Грибанова Л.М. и др. // *Материалы. Междунар. Школы «Сернокислотный катализ»*. Новосибирск, 1982. Часть 1. С. 79.
19. Wolf F., Haase R. // *Chem. Techn.* 1974. V. 26. No. 7. P. 400.
20. Бабарицкий А.И., Пахомов В.П., Русанов В.Д., Томишко М.М. и др. // *ДАН СССР*, 1989 г., Т.309, N.6, С. 1351.
21. Гриневич В.И., Колобова Н.В., Костров В.В. // *Химия высоких энергий*. 1997. Т.31. № 6. С. 441.
22. Иванова Н.В. *Плазменно-каталитическая очистка газовых выбросов от оксида углерода (II) и оксида серы (IV)*. Автореф. дис. ...канд. химич. наук. Иваново. Ивановский государственный химико-технологический университет. 2002. С. 9.
23. Hoenig S.A., Tamjidi F. // *J. Catalysis*. 1973. V. 28. No. 2. P. 200.
24. Hoenig S. A. Ulter M. G. // *J. Catalysis*. 1977. V. 47. № 2 P. 210.