

## ЭФФЕКТ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.Н.Литвишков, Ю.Р.Нагдалиева, Ф.А.Зейналова, А.Б.Мамедов,  
Н.М.Марданова, Н.М.Гасанкулиева

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана*

*В работе приведены результаты исследования воздействия электромагнитного поля СВЧ-диапазона на процесс формирования активной поверхности Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> бифункциональных катализаторов восстановительного аминирования кислородсодержащих соединений в первичные алифатические амины. Установлено, что поглощение энергии СВЧ-излучения и трансформация ее в теплоту на стадии формирования оксидов активных металлов в случае образцов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пропитанных смесью нитратов никеля и кобальта, происходит более интенсивно, чем образцов, обработанных их индивидуальными солями. При этом имеет место спонтанное повышение температуры образцов от ~ 400 до 723К. Данное обстоятельство, вероятно, связано с процессом формирования в ходе термической обработки фазы кобальтита никеля (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), характеризующейся более высокими диэлектрическими потерями. Полученные результаты дают основание полагать, что процесс формирования Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов восстановительного аминирования подобранного компонентного состава с использованием термической обработки в СВЧ-поле вполне приемлем для практической реализации, а с точки зрения экономии времени их синтеза выгодно отличается от традиционных процессов термической обработки.*

Бифункциональные катализаторы, относящиеся к типу восстановленных металлов на носителях кислотной природы, проявляют высокую активность в реакции восстановительного аминирования кислородсодержащих соединений, являющейся перспективным способом получения первичных алифатических аминов и их производных [1,2]. В частности, в работах [3,4] нами исследованы каталитические характеристики бифункциональных Ni-Co – катализаторов нанесенных на поверхность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также гамма-оксида алюминия, модифицированного борофосфатом в реакции восстановительного аминирования алифатических жирных кислот и моноэтаноламина в первичные моно, ди- и полиамины линейного и циклического строения. Было установлено, что высокая активность и избирательность названных катализаторов по целевым аминам обусловлена оптимальным соотношением их гидрирующей и дегидратирующей функций, связанных с образованием на поверхности алюмоборофосфатного носителя средней кислотной силы высокодисперсных монокристаллитов никель-кобальтового сплава [5]. Наличие же в активной массе контактов трудно восстанавливаемых в условиях катализа алюминатов никеля и кобальта, об-

разующихся в результате твердофазного взаимодействия оксидных форм металлов в предвосстановленном состоянии с матрицей  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – носителя при термической обработке, способствует снижению их суммарной активности.

Учитывая установленный факт влияния природы и условий термообработки Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – образцов на скорость побочных твердофазных реакций образования поверхностных алюминатов активных металлов [6,7], в данной работе предпринята попытка исследования процесса формирования их активной поверхности в условиях так называемого «избирательного нагрева» в сверхвысокочастотном (СВЧ) электромагнитном поле.

Термообработка образцов осуществлялась в СВЧ-печи марки EM-G5593V с объемом резонатора 23л, при рабочей частоте 2450 МГц с максимальной входной мощностью генератора излучения 1800 Вт. Технические возможности СВЧ-печи позволяли производить как обычную термообработку образцов электронагреваемой спирали, так и программировано варьировать соотношение мощности СВЧ- и электронагрева. Весовое количество испытываемых образцов находилось в пределах 30-

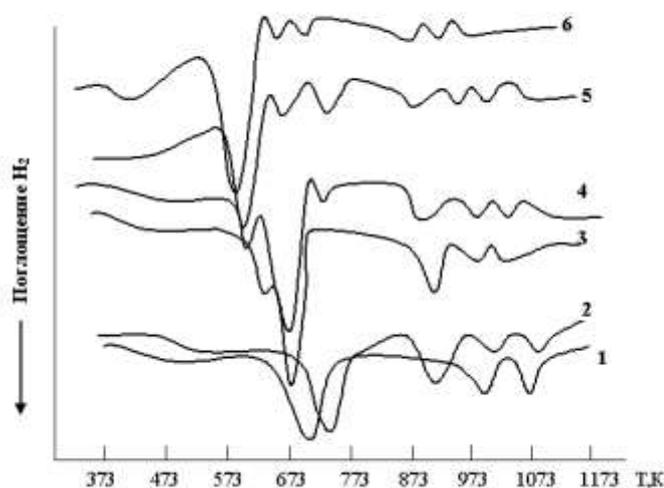
50 г. Условия проведения экспериментов приведены в работе [8].

С целью выявления природы оксидных соединений активных металлов, образующихся в качестве предшественников их восстановленных форм на поверхности носителя, образцы потенциальных катализаторов подвергались термопрограммированному восстановлению (ТПВ). Описание установки и методики съемки спектров ТПВ приведены в работе [7].

Установлено, что в условиях проводимых экспериментов реактивный оксид двухвалентного никеля восстанавливается в

одну стадию с максимумом поглощения водорода при 683К, соответствующим переходу  $Ni^{+2} \rightarrow Ni^0$ . Закись-окись кобальта восстанавливается в две стадии с максимумом поглощения водорода при 708К, соответствующем превращению  $Co_3O_4$  в  $CoO$ , и менее четко проявляющимся максимумом в области 893-903К при восстановлении  $Co^{+2}$  в  $Co^0$ .

На кривых ТПВ образцов оксида никеля на подложке  $\gamma-Al_2O_3$ , полученных методом традиционной термообработки наблюдаются три максимума поглощения водорода (рис.1).



**Рис.1.** Спектры ТПВ оксида никеля (1), оксида кобальта (2) и оксидных форм биметаллических катализаторов состава  $Ni_xCo_{1-x}$  на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  при варьировании  $X$ :  $X = 0,75$  (3),  $X = 0,50$  (4);  $X = 0,33$  (5),  $X = 0,25$  (6).

Первый максимум, как было упомянуто выше, соответствует процессу восстановления объемных кристаллитов  $NiO$  на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$ . Два других высокотемпературных максимума, по-видимому, связаны с процессом восстановления катионов никеля, входящих в состав продуктов взаимодействия с оксидной матрицей носителя. При этом, с увеличением температуры прокалки образцов от 823К до 873К возрастает доля никеля, взаимодействующего с каркасом носителя.

Сопоставление профилей ТПВ, сформированных аналогичным путем оксидных форм кобальта на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$ , со

спектром ТПВ закиси-окси кобальта позволяет сделать вывод о соответствии первого максимума поглощения водорода при температуре 708-713К восстановлению объемных кристаллитов  $Co_3O_4$  в  $CoO$ , а второго при 893-903К – процессу восстановления  $CoO$  в  $Co^0$  [7]. Два высокотемпературных пика на спектрах ТПВ оксидных форм кобальта на подложке  $\gamma-Al_2O_3$  в области 998-1003К и 1003-1083К как и в случае с образцом  $NiO$  на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$ , вероятно соответствуют процессам восстановления поверхностных и глубинных атомов кобальта, входящих в структуру смешанных оксидов, образующихся при взаи-

модействии оксидов кобальта с матрицей носителя. Установлено, что увеличение температуры прокалики образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  от 673К до 873К приводит к разложению поверхностных кристаллитов закиси-оксида кобальта, о чем свидетельствует уменьшение площади пика с максимумом 708К, соответствующим восстановлению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{CoO}$ , и приращение величины пика с максимумом 903К при восстановлении  $\text{CoO}$  в  $\text{Co}^0$ .

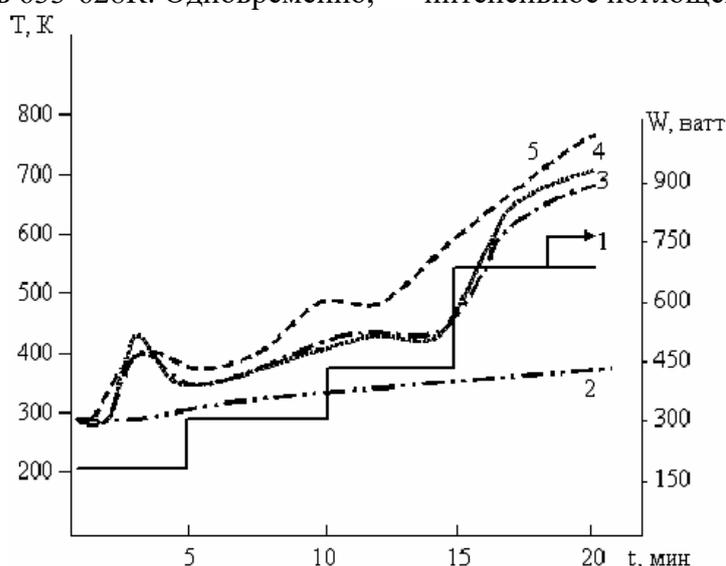
Одновременно с термическим распадом  $\text{Co}_3\text{O}_4$  интенсифицируются процессы взаимодействия оксидов кобальта с матрицей носителя, и на профилях ТПВ наблюдается рост высокотемпературных пиков с максимумами 1003 и 1083К.

В спектрах ТПВ биметаллических катализаторов состава  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с низким содержанием оксидов кобальта наблюдаются максимумы поглощения водорода в температурной области восстановления объемных кристаллитов оксида никеля 663-643К.

С увеличением содержания в составе активной массы образцов оксидов кобальта наблюдается низкотемпературный сдвиг максимума пика восстановления оксида никеля в область 633-628К. Одновременно,

с увеличением содержания оксидов кобальта появляется и возрастает максимум поглощения водорода при 603-613К, также смещающийся в низкотемпературную область спектра. Наблюдаемое при этом снижение интенсивности пика, соответствующего восстановлению фазы оксида никеля, свидетельствует, как было установлено в [7], об образовании в предвосстановленном состоянии продукта межфазного взаимодействия оксидов никеля и кобальта – кобальтита никеля.

На рис.2 представлены результаты влияния варьируемой мощности магнетрона на динамику изменения температуры исходного образца носителя, а также образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пропитанных (по влагеомкости) растворами нитратов никеля и кобальта, подвергнутых термической обработке в поле СВЧ. Видно, что повышение мощности СВЧ-излучения в изученном диапазоне, в виду отсутствия заметного поглощения энергии исходным образцом носителя не приводит к заметному росту температуры. В случае же образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пропитанных растворами нитратов активных металлов, даже при невысоких значениях мощности магнетрона, наблюдается интенсивное поглощение излучения.



**Рис.2.** Динамика варьирования мощности магнетрона (1) и изменения температуры: образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2); образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пропитанного раствором нитрата никеля (3); образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пропитанного раствором нитрата кобальта (4); образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пропитанного растворами нитратов никеля и кобальта (5).

При этом изменение температуры образцов имеет экстремальный характер и за счет установившегося баланса поглощения и потери тепла стабилизируется в области значений 373 -383К (до полного испарения воды).

Обезвоживание образцов влечет за собой снижение количества поглощаемой энергии, и возобновление поглощения наступает при дальнейшем увеличении мощности магнетрона. Результирующая скорость нагрева определяется величиной диэлектрических потерь и зависит от природы используемой соли активного металла.

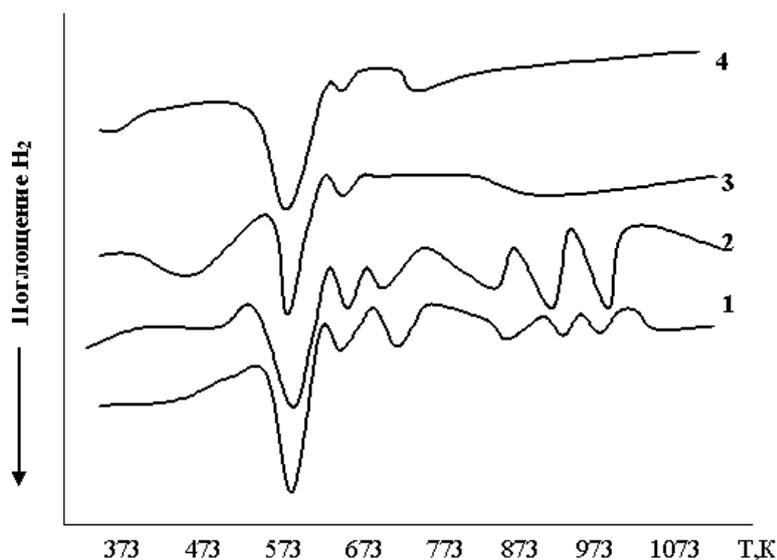
Наблюдаемое экстремальное повышение температуры образцов в диапазоне 400 – 500К связано с термоллизом нитратов никеля и кобальта в воздушной атмосфере (на выходе из реактора наблюдается образование окрашенных в бурый цвет оксидов азота), завершающимся образованием оксидных форм металлов.

Установлено, что поглощение энергии СВЧ-излучения и трансформация ее в теплоту на стадии формирования оксидов активных металлов, в случае образцов  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , пропитанных смесью нитратов никеля и кобальта, происходит более интен-

сивно, нежели образцов, обработанных их индивидуальными солями. При этом имеет место спонтанное повышение температуры образцов от  $\sim 400$  до 723К.

Данное обстоятельство, вероятно, связано с процессом формирования в ходе термической обработки фазы кобальтита никеля ( $NiCo_2O_4$ ), характеризующейся более высокими диэлектрическими потерями [9], максимальное наличие которой соответствует образцам с атомным отношением  $Ni : Co = 1:2$ . Как было установлено в [5], катализаторы с идентичным составом активной массы в предвосстановленном состоянии проявляют наибольшую активность в реакции восстановительного аминирования насыщенных карбоновых кислот в первичные амины.

Структурирование в виде кобальтита никеля бинарных оксидов  $Ni$  и  $Co$  в процессе термической обработки катализаторов в поле СВЧ подтверждается совпадением положений низкотемпературных максимумов поглощения водорода в области 573К в спектрах их термопрограммированного восстановления и спектрах ТПВ образцов полученных в условиях обычной термообработки (данные рис.3 и рис.1).



**Рис.3.** Спектры ТПВ оксидных форм биметаллических катализаторов состава  $Ni_xCo_{1-x}$  при  $X = 0,33$  на поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (1,2,4) и поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , модифицированной  $ВРO_4$  (3). Условия термообработки образцов: конвекционная (1,2,3) и в поле СВЧ (4).

Видно также, что в спектрах ТПВ образцов биметаллических катализаторов состава  $Ni_xCo_{1-x}/\gamma-Al_2O_3$ , при  $X = 33$ , прошедших термообработку в поле СВЧ, практически отсутствуют высокотемпературные максимумы поглощения водорода в области 873 – 1083К, соответствующие, как было отмечено ранее, восстановлению продуктов твердофазного взаимодействия оксидов активных металлов с матрицей носителя, т.е. достигается эффект, аналогичный блокировке образования продуктов сильного взаимодействия оксидов никеля и кобальта с матрицей  $\gamma-Al_2O_3$  при модифицировании носителя борофосфатом.

Обнаруженный эффект вероятно обусловлен преимущественным взаимодействием оксидов никеля и кобальта, конкурирующим с взаимодействием с матрицей носителя за счет избирательного поглощения энергии СВЧ-излучения.

Таким образом, полученные результаты дают основание полагать, что процесс формирования  $Ni-Co/Al_2O_3$ -катализаторов восстановительного аминирования подобранного компонентного состава с использованием термической обработки в СВЧ-поле вполне приемлем для практической реализации, а с точки зрения экономии времени их синтеза выгодно отличается от традиционных процессов термической обработки

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wendt G., Juzek M., May M. // Z. Anorganische und Angewandte Chemie. 1987. 550. №7. S. 177.
2. А.С. 1746659 (СССР) от 08.03.1992 г.
3. Литвишков Ю.Н., Гусейнова Э.М., Дадашева Ш.А. и др. // Аз.Хим.Журн. №1. 2000г. С. 18.
4. Литвишков Ю.Н., Гусейнова Э.М., Аскерова А.И., Нагдалиева Ю.Р. /Тез. докл. на III Бакинской Межд. Мамадалиевской конференции по нефтехимии. Баку. 1998 . С.141.
5. Литвишков Ю.Н. Нагдалиева Ю.Р. Джафарова С.А. и др. // Аз.Хим.Журн. №1-4. 1997. С. 30.
6. Литвишков Ю.Н. /Тез. докл. III конференции РФ и стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Ярославль. 1996. С. 63.
7. Даминев Р.Р. // Химическая промышленность сегодня. 2003. №4. С.18.
8. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Маггеррамова З.Ю. и др. // Кимья проблемляри. № 2. 2008. S. 241.
9. Mingos D.M.P., Baghurst D. R. “Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry” in: Microwave Enhanced Chemistry (Eds.:H. M. Kingston, St. J. Has-well) ACS. Washington (DC). 1997. 3-53.

**ОКСИЭНТЯРКИБЛИ БИРЛЯШМЯЛЯРИН РЕДУКСИЙАЕДИСИ  
АМИНЛЯШМЯСИННИН  
Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫН АКТИВ СЯТЦИНИН  
ФОРМАЛАШМАСЫ ПРОСЕСИНЯ İYТ- ШЦАЛАНМАСЫНЫН ТЯСИР ЕФФЕКТИ**

**Йу.Н.Литвишков, Йу.Р.Набдялийева., Ф.А.Зейналова, Я.Б.Мяммядов,  
Н.М.Мярданова, Н.М.Щясянгулийева**

*Ишдя, оксиэнтяркибли бирляшмялярин илкин алифатик аминляря редуксийаедиси аминляшмясинин Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – бифункционал катализаторларын актив сятцинин формалашмасы просесиня, İYТ-диапазонунда електромагнит саясинын тясиринин тядигинин нятисляри верилмишидир. Мцяййян едилмишидир Ки, İYТ-шцаланта енерјисинин удулмасы вя актив металлрын оксидляринин формалашмасы мярцялясиндя истилийя чеврилмяси, никел вя кобалт нитратлары гарышыыы щопдурулмуш  $\gamma-Al_2O_3$  нцмуняляриндя, айрыайры дузларла ишлянмиш нцмуняляря нисбятян даща интензив эедир. Бу заман нцмуняля-*

рин температура 400-дян 723K-я гядяр юз-юзця галхыр. Бу щал термики ишлямя заманы, даща йцксяк диелектрик иткисиня малик никел-кобалтит ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) фазасынын формалашмасы просеси иля ялагядардыр. Алынган нятисяляря ясасян демяк олар ки, редуксийаедиси аминляшмянин сечилмиш компонент тяркибли  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3$  катализаторларынын формалашмасы просесини практики олараг ИҮТ-сащясиндя термики ишлямякля щайата кечирмяк олар, вахта гянаят бахымындан, онларын синтези термики ишлямянин яняняви просесиндян даща ялверишилди.

**MICROWAVE EMISSION EFFECT UPON THE FORMATION OF ACTIVE SURFACE OF Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS FOR REDUCING AMINATION OF OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS**

**Y.N.Litvishkov, Y.R.Nagdaliyeva, F.A.Zeynalova, A.B.Mamedov, N.M.Mardanov, N.M.Gasanguliyeva**

*The work refers to the results of microwave emission effect upon the formation of active surface Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalysts for reducing amination of oxygen-containing compounds into primary aliphatic amines. It has been established that more intensive absorption of microwave radiation is observed and its transformation into heat at the stage of oxides formation of active metals which takes place in case  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  samples that are impregnated with a mix of nitrates of cobalt and nickel than their individual salts. And spontaneous temperature rise of samples from 400 to 727 K is obtained at the formation of the nickel cobaltite phase  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , which is characterized by highly dielectric losses. The received results give grounds to believe that generation of active Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reducing amination in SHF thermal treatment is reasonable for practical realization and it different from traditional thermal methods through synthesis time saving.*