

УДК 577.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
НОСИТЕЛЕЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЧ ДИАПАЗОНА****Ю.Н.Литвишков, С.М.Зульфугарова, М.Р.Эфендиев, Э.М.Гусейнова, Н.В.Шакунова,
А.И.Аскерова, П.А.Мурадова, Л.А. Кулиева**

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itrcht@lan.ab.az*

Исследованы глубина проникновения микроволнового излучения и термотрансформационные свойства некоторых промышленных, а также лабораторных образцов носителей. В качестве исследуемых промышленных образцов носителей были выбраны силикагели марок КСМ, ШСМ, КСК, ШСК (ГОСТ 3956—76), оксид алюминия А-1, А-64 (ГОСТ 23201.1-78), природные цеолиты – клиноптилолит и морденит Айдагского и Чананабского месторождений Азербайджана, а также γ - Al_2O_3 , полученный методом щелочного осаждения из азотнокислых растворов и декомпозиции алюмината натрия. Результаты измерения потери мощности СВЧ излучения и глубины проникновения излучения в материал исследуемых образцов - потенциальных носителей активной массы катализаторов показали, что последние обладают недостаточной способностью поглощать энергию СВЧ поля и трансформировать ее в теплоту. Скорость нагрева образцов, за исключением природных цеолитов – клиноптилолита и морденита не превышает 0.4-0.5К/с. Потери мощности микроволнового излучения в случае образцов оксида алюминия армированных микрокристаллическим алюминием практически на порядок превышают потери в материале исследованных промышленных образцов носителей и в частности оксида алюминия различных марок.

Ключевые слова: СВЧ-излучение, силикагель, оксид алюминия, термотрансформационные свойства, диэлектрические потери, порошок алюминия.

В последнее время проявляется повышенное внимание к использованию электромагнитного СВЧ-излучения как способа интенсификации химических превращений, в первую очередь, с участием гетерогенных катализаторов [1-3]. При этом возможность осуществления гетерогенно-каталитических реакций в электромагнитном поле СВЧ, без привлечения традиционных способов термического воздействия, в значительной степени определяется достаточным для проведения процесса количеством тепла, выделяемого при трансформации энергии СВЧ-излучения используемыми катализаторами в обрабатываемой технологической среде. Немаловажным свойством гетерогенных систем для реализации процессов с использованием микроволнового излучения является также глубина

проникновения электромагнитной волны в объем каталитической шихты [4].

Так как основной составной частью гетерогенных катализаторов нанесенного типа является матрица инертных носителей, таких как оксид алюминия, силикагели и цеолиты различных модификаций, со свойствами диэлектриков, в первую очередь, представляет интерес определение названных характеристик при их взаимодействии с полем СВЧ.

В данной работе, с целью изыскания возможности осуществления ранее изученных нами реакций жидкофазного окисления м-ксилола в м-толуиловую кислоту, dealкилирования толуола с водяным паром, совместного глубокого окисления н-бутана и монооксида углерода [5-7] в поле микроволнового излучения и выбора эффективного носителя активной массы катализато-

ров, исследованы глубина проникновения микроволнового излучения и термотрансформационные свойства некоторых промышленных, а также лабораторных образцов носителей.

В качестве исследуемых промышленных образцов носителей были выбраны силикагели марок: КСМ, ШСМ, КСК, ШСК (ГОСТ 3956—76), оксид алюминия А-1, А-64 (ГОСТ 23201.1-78), природные цеолиты – клиноптилолит и морденит Айдагского и Чананабского месторождений Азербайджана [8], а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полученный методом щелочного осаждения из азотнокислых растворов и декомпозиции алюмината натрия.

Эксперименты проводились на установке, сконструированной на базе лабораторной микроволновой печи марки NE –

1064F (Panasonic) с объемом резонатора 14л. (рис.1).

Образцы носителей и катализаторов, объемом 50-60 см³ помещались во внешний стакан из кварцевого стекла (3), расположенный в резонаторе микроволновой печи (1). Во внутренний стакан (4) заливалась дистиллированная вода в количестве 30-50 см³, температура которой измерялась термомпарой (6), имеющей общее заземление с печью. Внешний и внутренний стаканы защищены от торцового попадания излучения с помощью металлического экрана конусообразной формы (5). Воздействие микроволнового излучения на образцы осуществлялось при максимальной входной мощности генератора излучения 1000 Вт с рабочей частотой 2450 МГц.

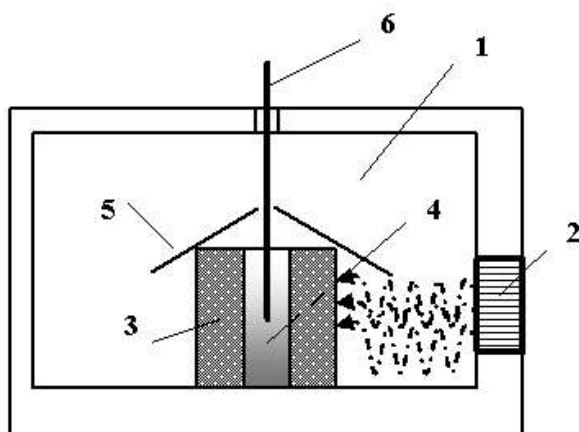


Рис.1. Экспериментальная установка для измерения глубины проникновения СВЧ-излучения в слой катализаторов и их термотрансформационных свойств.

1 – резонатор микроволновой печи, 2 – магнетрон, 3 – внешний стакан с образцом катализатора, 4 – внутренний стакан с дистиллированной водой, 5 – металлический экран, 6 – термопара.

Известно, что определение рабочей мощности СВЧ излучения и способности технологических средств к его поглощению основано на эквивалентном преобразовании энергии исходных электромагнитных колебаний в другой вид энергии, удобный для измерения. Наиболее приемлемым для решения названной задачи является калориметрический способ, используемый при точных измерениях относительно большой

мощности излучения (порядка $10 - 10^3$ ватт). Способ основан на эквивалентном преобразовании энергии СВЧ поля в теплоту (термотрансформации) и измерении приращения температуры калориметрического тела, в данном случае воды, поглотившего эту энергию. При этом независимо от параметров электромагнитного излучения, результатом измерения будет среднее значение потери мощности:

$$\Delta P_x = \frac{c \cdot m \cdot \Delta T}{0,24\tau} = \frac{4,17 \cdot c \cdot m \cdot \Delta T}{\tau} \text{ (Дж/с)}, \quad (1)$$

где: 0,24 – тепловой эквивалент работы, m – масса воды, (г); c – удельная теплоемкость воды = 4,187 кДж/кг·К; ΔT – приращение температуры воды (К); τ – время экспозиции в микроволновой печи (с).

Потеря рабочей мощности излучения (ΔP_x) при прохождении через слой катализатора, определяемая по разнице скорости нагрева воды $\Delta T / \Delta \tau$ (К/с), эквивалентна количеству генерируемой теплоты в объеме образца.

Эмпирическое определение глубины проникновения электромагнитной волны в сложную по составу каталитическую шихту заключается в выявлении

такой толщины слоя катализатора δ_E , при которой обеспечивается практически полное поглощение воздействующей СВЧ-энергии:

$$\delta_E \approx \frac{\lambda}{\pi \sqrt{2\varepsilon'(\sqrt{1+tg^2\delta} - 1)}} \quad (2)$$

где δ_E - расстояние, на котором амплитуда вектора напряженности электрического поля E_0 уменьшается в e раз ($e \approx 2.7$ – основание натурального логарифма), ε' - действительная часть относительной диэлектрической проницаемости материала катализатора, $tg\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь. Вычисление величины δ_E также сводится к оценке максимальной разницы температуры балластной загрузки воды без образца катализатора и с ним, при варьировании выходной мощности магнетрона.

Как видно из результатов измерения потери мощности СВЧ излучения и глубины проникновения излучения в материал исследуемых образцов - потенциальных носителей активной массы катализаторов (рис.2), последние обладают недостаточной способностью поглощать энергию СВЧ поля и трансформировать ее в теплоту. Скорость нагрева образцов, за исключением природных цеолитов – клиноптилолита и морденита не превышает 0.4-0.5K/с.

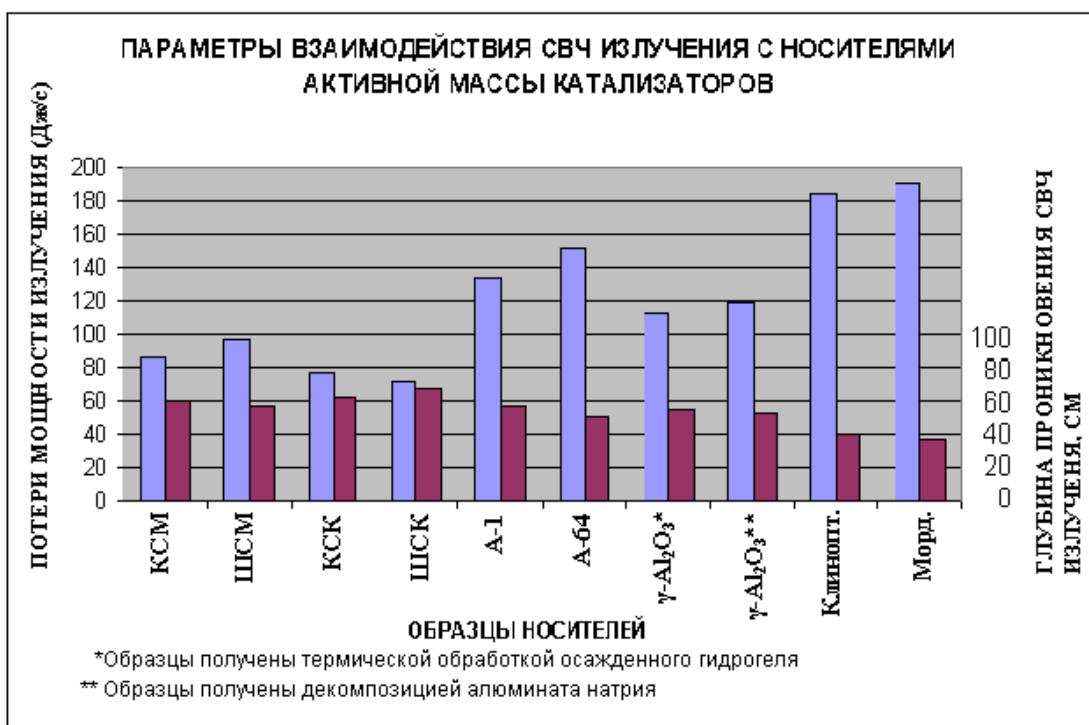


Рис. 2. Зависимость термотрансформационных свойств промышленных носителей и глубины проникновения СВЧ излучения в образцы $P_{ВХ}$ магнетрона = 800 Вт., время экспозиции 25с.

Следовательно, данные образцы носителей не могут быть использованы для получения катализаторов реакций стиму-

лируемых микроволновым излучением. В этой связи, для проведения реакций в поле СВЧ-излучения, в качестве инертной мат-

рицы для катализаторов нанесенного типа весьма перспективными представляются металло-керамические носители, обладающие высоким уровнем диэлектрических потерь, получаемые на основе микро- и наноразмерных порошков металлов, в частности, алюминия - Al/Al_2O_3 [9].

На рис.3 приведены результаты исследования термотрансформационных

свойств и глубины проникновения микроволнового излучения в материал оксида алюминия, армированного микродисперсным порошком алюминия ПА-2 (гранулометрический состав 250-450 мкм по ГОСТ 6058-73), полученного нами в условиях, приведенных в [10].

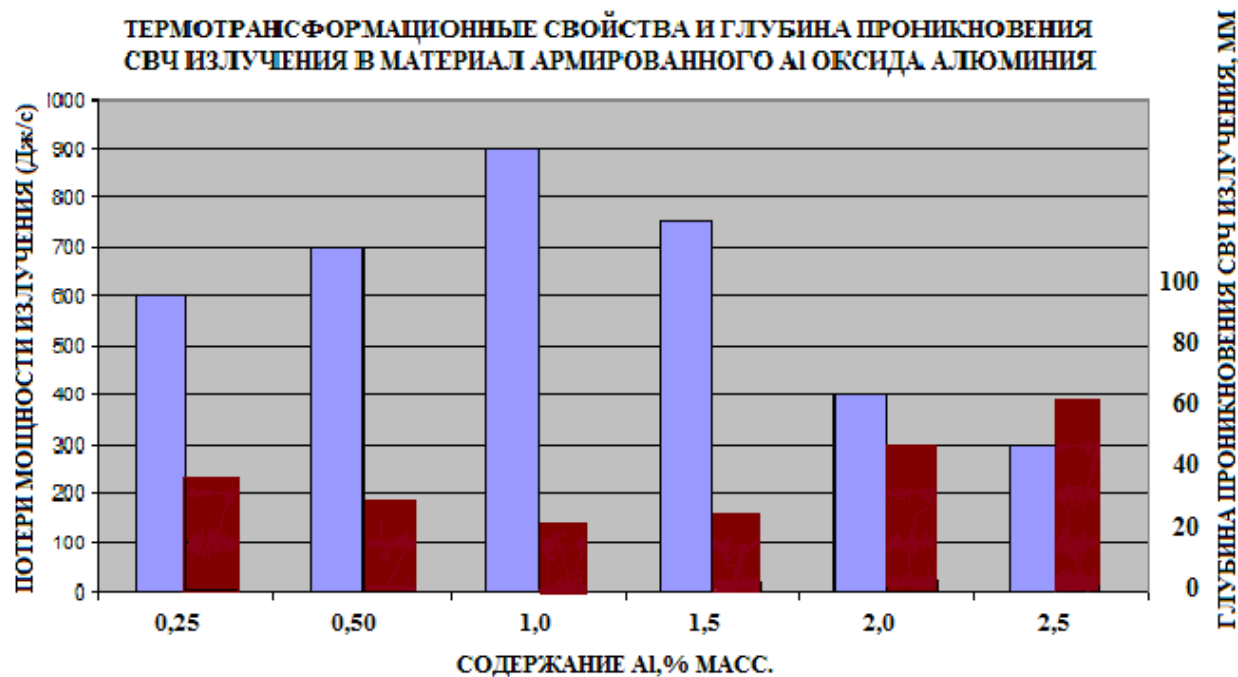


Рис. 3. Зависимость термотрансформационных свойств и глубины проникновения СВЧ излучения от содержания микрокристаллического порошка алюминия ПА-2 в матрице оксида алюминия. $P_{ВХ}$ магнетрона = 800 Вт., время экспозиции 25с.

Видно, что потери мощности микроволнового излучения в случае образцов оксида алюминия армированных микрокристаллическим алюминием, практически на порядок превышают потери в материале исследованных промышленных образцов носителей и в частности оксида алюминия различных марок. В то же время, глубина проникновения СВЧ излучения при соизмеримой мощности магнетрона существенно ниже.

Экстремальная зависимость глубины проникновения микроволнового излучения от содержания микрокристаллического алюминия в алюмооксидной матрице, обратно пропорциональная величине диэлек-

трических потерь, связана, как было установлено в [11], с характером распределения микрокристаллитов алюминия в алюмооксидной матрице. Так, в области малых концентраций армирующей добавки порошка Al, формируется объемная структура с достаточно протяженной пространственной изоляцией металлических частиц, и имеет место слабое поглощение энергии поля СВЧ, обусловленное относительно низкой величиной тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \approx 1 \cdot 10^{-4}$), сопоставимой с таковой для неармированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При избыточном же содержании армирующей добавки (свыше 1.0-1.5% масс.) наблюдаемое снижение диэлектрических потерь связано

с агломерацией микро- кристаллитов Al в более крупные агрегаты, частично отражающие электромагнитное излучение.

Скорость нагрева синтезированных образцов Al/Al₂O₃ носителя с оптимальным содержанием армирующей добавки 1.0-1.5% масс. составляет 2.5-3.0 К/с, что вполне приемлемо для достижения и поддержания требуемого значения температуры при протекании вышеперечисленных реакций как в стационарном, так и в проточном режимах.

При размещении реакционного аппарата в камере-резонаторе СВЧ-нагрева, обеспечивающей равномерный нагрев в горизонтальной и вертикальной плоскостях, объем катализатора (V_к), эффективно поглощающий СВЧ излучение, можно представить как [12]:

$$V_{\text{к}}=Z \cdot \delta_E, \quad (3)$$

Тогда значение напряженности электрического поля на выходе из каталитической шихты будет равно:

$$E = \frac{E_0}{e^Z}, \quad (4)$$

где E₀ – величина напряженности поля на входе в материал катализатора.

Допуская, что максимальная полнота поглощения энергии микроволнового излучения достигается при $\frac{E}{E_0} \leq 0.01$, получим

$Z \geq \ln 100 \approx 4.6$ и величина V_к должна удовлетворять значению $V_{\text{к}} \geq 4.6 \delta_E$.

Следовательно, при осуществлении превращений в поле СВЧ без учета потери мощности СВЧ излучения в наносимой на поверхность Al/Al₂O₃ носителя активной массы потенциальных катализаторов, максимальный линейный размер носителя в каталитической шихте в направлении фронта распространения волн, при $\delta_E = 30$ мм, частоте излучения 2450 МГц и входной мощности магнетрона 800 Вт, не должен превышать 140 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 2117650 Россия, МПК 6С07С5/333. Способ каталитического дегидрирования углеводородов под действием СВЧ-излучения / Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Н.С.Шулаев и др. (Россия). № 96105689/04; заявлено 22.03.96; опубл. 20.08.98, Бюл. № 23.
Пат. № 2117650 Россия, МПК 6С07С5/333. Способ каталитического дегидрирования углеводородов под действием СВЧ-излучения. / Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Н.С.Шулаев и др. (Россия). -№ 96105689/04; заявлено 22.03.96; опубл. 20.08.98, Бюл. № 23.
2. Бердонос С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. Микроволновое излучение в химической практике. // Хим. технология. 2000. № 3. С. 2-8.
Бердонос С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. Микроволновое излучение в химической практике. // Хим. технология. 2000. № 3. С. 2-8.
3. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М. и др. Микроволновое стимулирование реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al₂O₃/ Al-катализатора. // Нефтехимия. №3. т.52. 2012. С.211-214.
Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М. и др. Микроволновое стимулирование реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al₂O₃/ Al-катализатора. // Нефтехимия. №3. т.52. 2012. С.211-214.
4. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Кузеев И.Р. Реактор для проведения эндотермических процессов под действием СВЧ-излучения. // Башкирский химический журнал. 2002. Т.9. №1. С.57-62.
Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Кузеев И.Р. Реактор для проведения эндотермических процессов под действием СВЧ-излучения. // Башкирский химический журнал. 2002. Т.9. №1. С.57-62.
5. Litvişkov Y.N., Muradova P.A., Qocayeva N.S., Əfəndiyev M.R., Cəfərova S.A. Karbon monooksidin oksidləşməsi üçün katalizator. Azərbaycan Respub. Patenti № 20050110. 18.07.2005.

Литвишков Й.Н., Мурадова П.А., Гогайева Н.С., Ефендийев М.Р., Сафарова С.А. Карбон монооксидин оксидляшмяси учун катализатор. Азербайсан Респ. Патенти И 20050110. 18.07.2005.

6. Литвишков Ю.Н., Мамедов А.Б., Зейналова Ф.А. и др. Синтез Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃-катализаторов реакции dealкилирования толуола с водяным паром при воздействии излучения СВЧ диапазона. // Химические проблемы №1. 2011. С.14-17. Литвишков Ю.Н., Мамедов А.Б., Зейналова Ф.А. и др. Синтез Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃-катализаторов реакции dealкилирования толуола с водуным паром при воздействии излучениуа СВCh диапазона. // Кхимические проблемы. №1. 2011. С.14-17.

7. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. О возможных причинах интенсификации реакции гетерогенно-каталитического жидкофазного окисления *m*-ксилола микроволновым излучением. // Нефтехимия. 2013. том 53. № 2. С. 1–5.

Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. О возможнйх причинах интенсификации реакции гетерогенно-каталитического жидкофазного окислениуа *m*-ксилола микроволновйм излучением. // Нефтехимия. 2013. том 53. № 2. С. 1–5.

8. Обзор рынка природных цеолитов в СНГ. INFOMINE Research Group www.infomine.ru. Издание 2-ое, дополненное и переработанное, Москва ноябрь. 2010. 13с.

Обзор ринка природнйх цеолитов в СНГ. INFOMINE Research Group www.infomine.ru. Издание 2-ое, дополненное и переработанное, Москва ноуабр. 2010. 13с.

9. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. Синтез пористого Al/Al₂O₃-носителя для катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным

излучением СВЧ -диапазона. // Катализ в промышленности. №1. 2012. С 69-74.

Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. Синтез пористого Al/Al₂O₃-носителя длуа катализаторов реакций, стимулируемйх электромагнитнйм излучением СВCh -диапазона. // Катализ в промышленности. №1. 2012. С 69-74.

10. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю. и др. Влияние СВЧ нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия. //Химические проблемы. № 2. 2008. С. 241-243.

Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю. и др. Влиуание СВCh нагрева на формирование текстурнйх кхарактеристик оксида алюминиуа. //Кхимические проблемы. № 2. 2008. С. 241-243.

11. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. Синтез пористого Al/Al₂O₃-носителя для катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным излучением СВЧ-диапазона. //Нанотехнологии. Наука и производство. Москва. №1 (10) 2011. С. 5-11.

Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. и др. Синтез пористого Al/Al₂O₃-носителя длуа катализаторов реакций, стимулируемйх электромагнитнйм излучением СВCh-диапазона. //Нанотехнологии. Наука и производство. Москва. №1 (10) 2011. С. 5-11.

12. Бахонин А.В., Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р. Применение электромагнитного сверхвысокочастотного излучения для каталитического дегидрирования углеводородов. // Нефтепереработка и нефтехимия. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 2002. №2. С.19–23.

Бахонин А.В., Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р. Применение электромагнитного сверхвысокочастотного излучениуа длуа каталитического дегидрираниуа углеводородов. // Нефтепереработка и нефтехимиуа. М.: ЦНИИТЭнефтехим . 2002. №2. С.19–23.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EIF - 2012-2(6)-39/24/4.

**HETEROGEN KATALİZATOR DAŞIYICILARININ BƏZİ XARAKTERİSTİK
PARAMETRLƏRİNİN İFRAT YÜKSƏK TEZLİKLİ ELEKTROMAQNİT
ŞÜALANMASININ TƏSİRİ ALTINDA TƏDQIQI**

*Yu.N.Litvişkov, S.M.Zülfüqarova, M.R.Əfəndiyev,
E.M.Hüseynova, N.V.Şakunova, Ə.İ.Əsgərova, P.A.Muradova L.Ə.Quliyeva*

Bəzi sənaye və laborator daşıyıcı nümunələri üçün mikrodalğalı şüalanmanın nüfuz dərinliyi və termotrasformasiya xassələri tədqiq olunub. Sənaye daşıyıcılardan KCM, ШСМ, КСК, ШСК (ГОСТ 3956—76) markalı silikagellərdən, А-1, А-64 (ГОСТ 23201.1-78) markalı alüminium oksidindən və təbii seolitlər – Azərbaycanın Aydağ və Çananab yataqlı klinoptilolit və mordenitdən və eləcə də nitrat məhlullardan qələvi ilə çökdürülən və natrium alüminatın dekompozisiyası ilə alınan γ -Al₂O₃ istifadə olunub. Müəyyən edilib ki, bu nümunələr mikrodalğalı şüalanma enerjisini kifayət qədər udub onu istiliyə çevirə bilmirlər. Klinoptilolit və mordenit istisna olmaqla bu nümunələrin qızma sürəti 0.4-0.5K/c azdır. Lakin mikrodalğalı şüalanmanın güc itkisi mikrokristallik alüminiumla armaturlaşdırılmış alüminium oksid nümunələrində praktiki olaraq sənaye daşıyıcıları nümunələri ilə və müxtəlif markalı alüminium oksidlə müqayisədə bir tərtib yüksəkdir.

Açar sözlər: İYT-li şüalanma, silikagel, alüminium oksidi, termotrasformasiya xassələr, dielektrik itkilər, alüminium tozu.

**RESEARCH INTO SOME TYPICAL PARAMETERS OF HETEROGENE CATALYST
CARRIERS UNDER THE EFFECT OF ELECTROMAGNETIC RADIATION IN
MICROWAVE RANGE**

*Y.N.Litvishkov, S.M.Zulfugarova, M.R.Efendiyev, E.M.Huseynova, N.V.Shakunova,
A.I.Askerova, P.A.Muradova, L.A.Quliyeva*

Penetration depth of microwave radiation and thermo-transformational properties of some industrial and laboratory standards of carriers have been analyzed. As industrial standards of carriers there were selected silica gels of KCM, ШСМ, КСК, ШСК (State Standard 3956—76), aluminum oxide A-1, A-64 (State Standard 23201.1-78), natural zeolites – clinoptilolyte and mordenite of Aydag and Chananab deposits of Azerbaijan, as well as γ -Al₂O₃ obtained from nitric solutions with the help of alkaline deposition and decomposition of sodium aluminate. Results of the loss of microwave radiation capacity and penetration depths into test specimens-0 potential carriers of active mass of catalysts are indicative that the latter dispose of insufficient capability of absorbing microwave radiation field energy and transforming it into heat. Heating rate of patterns, except for natural zeolites – clinoptilolyte and mordenite does not exceed 0.4-0.5K/c. Capacity losses of microwave radiation in case of aluminum oxide patterns reinforced by microcrystal alumina oxide are way above of those of test patterns of carriers, in particular, aluminum oxide of various grades.

Keywords: microwave radiation, silica gel, aluminum oxide, thermo-transformational properties, dielectric losses, aluminum powder.

Поступила в редакцию 21.02.2014.

