

УДК 66.097.3 + 54-732

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х.

*ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Стерлитамак, e-mail: karimov.oleg@gmail.com*

Применение микроволновой энергии для нагрева веществ широко распространено во многих областях промышленности. К особенностям электромагнитного воздействия на вещества можно отнести равномерный нагрев во всем объеме, высокую скорость и низкую инерционность нагрева, а также возможность проведения избирательного нагрева. СВЧ-излучение находит применение и в катализе, в частности, для синтеза металлоксидных катализаторов с заданными свойствами. При этом использование микроволновой энергии имеет различные технические решения: активация катализатора, гидротермально-микроволновый синтез, микроволновая сушка, спекание компонентов катализатора. В обзоре представлены как известные из литературных данных примеры использования СВЧ-энергии при синтезе катализаторов, так и оригинальные исследования по применению микроволновой энергии на примере приготовления алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов.

Ключевые слова: микроволновая энергия, СВЧ-излучение, металлоксидные катализаторы

APPLICATION OF MICROWAVE RADIATION FOR PREPARATION METAL OXIDE CATALYSTS

Karimov O.K., Daminev R.R., Kasyanova L.Z., Karimov E.K.

Ufa State Petroleum Technological University, Sterlitamak, e-mail: karimov.oleg@gmail.com

The use of microwave energy for heating substances is widespread in many areas of industry. The special features of the electromagnetic influence on the substance can be attributed even heating in the entire volume, high speed and low inertia of the heat, and the possibility of selective heating. Microwave radiation is used in catalysis, particularly for the synthesis of metal oxide catalysts with desired properties. The use of microwave energy has different technical solutions: the activation of the catalyst, microwave hydrothermal synthesis, microwave drying, sintering of the catalyst components. In this review are presented as examples of the use of microwave energy for the synthesis of catalysts known from the literature, as well as original research on the application of microwave energy to the example preparation aluminum-chromium catalyst dehydrogenation of lower paraffins.

Keywords: microwave energy, microwave radiation, metal oxide catalysts

Микроволновая обработка неорганических смесей относится к числу перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов. В силу особенностей микроволнового нагрева использование электромагнитной энергии открывает широкие возможности для синтеза порошков неорганических соединений с контролируемыми свойствами.

Среди особенностей микроволнового нагрева можно назвать нагревание образцов во всем объеме вещества и соответственно равномерное его нагревание, высокую скорость и низкую инерционность нагрева, возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ [1]. Кроме того, использование микроволновой обработки позволяет получать хорошо закристаллизованные порошки оксидных материалов с низкой дефектностью [20].

Среди веществ, активно поглощающих микроволны, быстро и эффективно нагреваемых в СВЧ-поле, можно отметить углерод и металлы, хотя изоляторы или широконзонные полупроводники (некоторые ионные хлориды, CaO , La_2O_3 , CeO_2) характеризуются лишь слабым нагревом. Применимо к материалам и оксидам, используемым

в составе носителей и катализаторов: если уголь и оксиды переходных металлов нагреваются до высоких температур, а оксиды титана и циркония – лишь до умеренных, то оксиды алюминия, магния и кремния практически не удается разогреть до температур выше 100–150 °С [3].

За последние 10–15 лет опубликовано значительное число работ по синтезу индивидуальных и многокомпонентных оксидных соединений с использованием микроволнового излучения. Применительно к катализу использование микроволн возможно при подготовке и предварительной активации образцов катализатора с использованием СВЧ.

Прикладное значение имеют процессы микроволнового синтеза металлоксидных катализаторов, широко применяемых в нефтехимической промышленности. Использование СВЧ-воздействия на гетерогенные катализаторы в процессе их приготовления позволяет ускорить процесс приготовления катализаторов, осуществить равномерный прогрев объемной фазы катализатора. Варьирование частот излучения в ряде случаев позволяет получить катализаторы с заданной дисперсностью. В случае катализато-

ров, состоящих из нескольких фаз, замена традиционного прогрева СВЧ-прогревом может способствовать предпочтительному образованию отдельных фаз [3].

Известные традиционные методы получения смешанных металлоксидных катализаторов включают в себя этапы формирования предшественников суспензий, включая гидротермальный синтез, соосаждение и золь-гель технологии, удаление растворителя (часто, но не обязательно воды) из суспензии, чтобы получить высушенный предшественник, и, наконец, прокаливание высушенного предшественника для получения металлоксидного катализатора.

Начальный этап формирования суспензии предшественника катализатора обычно включает в себя стадию получения раствора компонентов, содержащего один или несколько прекурсоров металлоксидного катализатора и растворитель. После чего в некоторых случаях раствор нагревают в течение некоторого периода времени.

Стадию нагревания при гидротермальном синтезе можно производить в СВЧ-поле. Изменяя параметры микроволнового излучения (частота, мощность) в течение нагрева, можно изменять физические свойства катализатора, его кристалличность, состав и т.д. Разложение гидроксильных прекурсоров под действием СВЧ-поля позволяет значительно уменьшить время обработки и в некоторых случаях уменьшить размер частиц. Так, при микроволновом воздействии можно получить фотокатализатор на основе диспергированного диоксида титана с размером частиц до 10–60 нм без потери кристалличности [9]. Обработка СВЧ-полем ведется при температуре в диапазоне 100–250 °С в течение 0,5–24 часов. Кроме того, вероятно, в силу низкой микроволновой поглощательной способности оксидов титана, микроволновое воздействие не оказывает влияния на фазовый состав образующегося в гидротермальных условиях диоксида титана. После микроволновой обработки суспензия пористого диоксида титана подвергается сушке. Метод получения нанодисперсных материалов с использованием микроволнового электромагнитного поля, которое в отличие от традиционного термического нагрева сохраняет размер частиц в первоначальной форме, способствует отсутствию агломерации и спеканию наружной части образца [4]. В качестве преимуществ микроволнового гидротермального синтеза указываются высокие скорости фазообразования и процессов в микроволновом поле, обусловленные как особенностями подвода тепла, так и возможным ускорением процессов зародышеобразования под влиянием «нетермических» эффектов [1]. Известен способ активации металлоксидных катализаторов синтеза углеродных наноматериалов [13], в основе которого также лежит термическое разложение водного раствора оксидов металлов (VIII группы) под действием СВЧ-полей с круговой поляризацией при частоте 2,45 ГГц в течение 5–40 с, после чего раствор прокаливают. Как отмечают авторы данного способа, использование СВЧ-полей для активирования катализатора на стадии приготовления металлоксидного катализатора позволяет увеличить его активность и удельный выход углеродных нанотрубок. Аналогично предложено готовить катализатор для частичного окисления алканов и алкенов, в состав которого входят оксиды молибдена, металлы VI группы, редкоземельные и щелочноземельные элементы [11]. Раствор активных компонентов подвергается облучению микроволнами.

Синтез порошков катализатора на основе диоксида циркония с диспергированным по поверхности оксидом меди с использованием золь-гель-метода описан в работе [16]. При использовании микроволнового нагрева распределение оксида меди по поверхности ZrO_2 более равномерное, что, в свою очередь, приводит к повышению кислотности катализатора [1].

После приготовления суспензии смешанных солей металлов ее подвергают процессу сушки традиционными методами, в частности, удаляют влагу в печи распылением, сублимационным методом либо в роторных сушилках.

Процесс обезвоживания в электромагнитном поле СВЧ-диапазона был исследован в 1965 г. М.Л. Левинсоном, который использовал углеродный материал как преобразователь излучения в тепловую энергию, необходимую для нагрева материалов до требуемой температуры [3]. Процесс сушки в электромагнитном поле позволяет исключить продукты сгорания. В относительно широком частотном диапазоне можно глубоко прогревать влажные материалы без нагревания окружающего воздуха. В диапазоне выше 300 МГц в большинстве материалов, в первую очередь, электромагнитную энергию поглощает вода.

Сушка с использованием СВЧ-излучения применяется в приготовлении нанесенных металлоксидных катализаторов. Так, облучением микроволнами готовится катализатор для производства винилацетата в газовой фазе из этилена, уксусной кислоты и кислорода [10]. Катализатор представляет собой нанесенные на пористый носитель палладий, золото и соединения

щелочных металлов. Катализатор облучают микроволновым полем на разных стадиях его приготовления. Аналогичным способом наносят драгоценные металлы на алюмооксидный носитель под действием микроволнового поля при приготовлении катализатора очистки выхлопных газов [13].

Использование электромагнитного излучения СВЧ-диапазона для удаления из катализатора растворителя применимо и при приготовлении высокодисперсного катализатора методом распылительной сушки, заключающемся в быстром обезвоживании суспензии катализатора. Так, применяя электромагнитное воздействие на суспензию, возможно приготовить катализатор для частичного окисления пропилена и изобутилена [12]. Суспензия солей металлов (молибдена, висмута, железа, щелочных металлов), растворенных в водном растворе азотной кислоты, сушится в микроволновой печи в диапазоне частот от 600 до 2,5 ГГц. При излучении частотой более 2,5 ГГц увеличивается размер частиц. После микроволновой сушки данный катализатор измельчается и подвергается прокалке.

Известен способ получения оксидного катализатора шпинельной структуры [6], в основе которого лежит разложение расплава солей металлов (нитратов и их гидратов металлов 4–6 периодов I–VIII групп побочных подгрупп) до оксидов под воздействием микроволнового поля частотой 2,45 ГГц и мощности 600–1900 Вт в течение 0,5–5 мин. В случае получения катализатора, который должен обладать высокой термостабильностью, после стадии разложения солей на оксиды катализатор прокалывают при температуре 400–700 °С в течение 1–4 ч.

В настоящее время разработано большое количество устройств, позволяющих производить сушку катализаторов в электромагнитном поле СВЧ-диапазона. Например, китайская компания «Henan Golden Yangtze River Industry» [17] предлагает серию СВЧ-устройств разнообразных конструкций для сушки преимущественно микросферических катализаторов. Установки работают при частоте 2,5 ГГц и выходной мощности до 180 кВт. Они позволяют осуществлять сушку как отдельных химических компонентов, так и сформированного предшественника катализатора.

При использовании микроволнового нагрева можно не только сократить продолжительность синтеза многокомпонентных оксидных продуктов с различной кристаллической структурой, но и в большинстве случаев существенно снизить температуру их синтеза. Оксидные фазы, синтезированные с использованием электромагнитного

поля СВЧ-диапазона, не уступают по функциональным свойствам контрольным образцам, полученным традиционной термической обработкой [1].

К другому способу применения микроволн в приготовлении металлоксидных катализаторов можно отнести процесс спекания реагентов под действием СВЧ-поля. Преимуществом спекания в электромагнитном поле является высокая скорость спекания, однородность нагрева. Кроме того, при повышении частоты излучения возможно добиться снижения температуры спекания вещества. Большая часть работ посвящена спеканию оксидов алюминия, титана и циркония в электромагнитной установке сверхвысокочастотного диапазона [15, 19]. Так, в работе [18] приводятся данные о снижении температуры спекания порошка Al_2O_3 на 400 °С при воздействии излучения частотой 28 ГГц.

Спеканием оксидных компонентов в микроволновой плазме предложены способы получения алюмохромового катализатора для дегидрирования углеводородов [7, 8]. Основным принципом предложенных способов является сплавление порошков компонентов катализатора (чистого алюминия или его оксида и карбонила или оксида хрома) в потоке воздушной низкотемпературной плазмы. Катализатор выводится из реактора в пылегазовом потоке с газом-носителем аргоном. Известен способ активации катализатора получения низших олефинов пиролизом углеводородов [5], согласно которому материал катализатора перед поступлением в реакционную зону с температурой 660–860 °С подвергается обработке СВЧ-полями с круговой поляризацией. В результате спекания оксидов металлов образуется катализатор с развитой поверхностью, который состоит из ферромагнитного сплава, содержащего хром, алюминий, молибден и никель.

Микроволновое излучение применимо в приготовлении пропиточного алюмохромового катализатора дегидрирования углеводородов. Нами установлено положительное влияние СВЧ-поля на фазовый состав алюмооксидного носителя марки MITALOX (производитель ОАО «Химтек-Инжиниринг», г. Екатеринбург). Модификация алюмооксидного носителя под действием электромагнитного поля позволяет получать носитель с улучшенными свойствами из-за фазовых превращений, происходящих в результате микроволнового нагрева. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при электромагнитной обработке носителя наблюдается образование различных количеств метастабильных фаз

оксида алюминия (γ -, η -, θ - Al_2O_3), что положительно влияет на свойства будущего катализатора, поскольку метастабильные фазы имеют высокоразвитую поверхность и широкий температурный диапазон существования фаз. Кроме того, микроволновая обработка носителя придает частицам большую сферичность, видимо, вызванную происходящими на поверхности гидротермальными процессами.

Помимо модификации носителя возможно использование микроволн и на стадии сушки предшественника алюмохромового катализатора [2], что позволяет интенсифицировать процесс приготовления катализатора дегидрирования низших парафинов. В алюмохромовых катализаторах дегидрирования, приготовленных с использованием электромагнитной энергии на стадии сушки, остаточное содержание Cr^{+6} после прокалики составляло 3,5–4% масс., что является приемлемым содержанием шестивалентного хрома в катализаторе для промышленного применения. В настоящее время проводятся каталитические испытания данных катализаторов.

Применение СВЧ-воздействия на гетерогенные катализаторы в процессе их приготовления позволяет в ряде случаев получить катализаторы с более равномерным распределением частиц. Так, стадия микроволновой обработки пропиточного катализатора для получения алкиленоксида позволяет получать тонкодисперсный слой металлического серебра на оксиде алюминия размером частиц от 2 до 100 нм [14]. Суть способа приготовления катализатора заключается в пропитке носителя раствором, содержащим соединения серебра или его ионов, сушкой и последующим облучением носителя в микроволновой печи с образованием мелких частиц серебра на носителе.

Таким образом, применение микроволновой энергии в катализе, в частности, в приготовлении металлоксидных катализаторов, имеет различные технические решения. При воздействии СВЧ-излучения возможно проведение важных физико-химических процессов, таких как дегидратация, разложение солевых и гидроксильных прекурсоров, синтез и спекание многокомпонентных соединений [21]. Результат воздействия электромагнитного поля и способ применения микроволн зависят от диэлектрических свойств веществ, входящих в состав катализатора. Изменяя состав предшественника катализатора (при наличии слабо и сильно поглощающих веществ), возможно регулирование максимальной температуры смеси. Для использования СВЧ нагрева в качестве исходных реагентов выбирают вещества с полупрово-

дниковым или ионным типом проводимости либо соли, содержащие сольватные группы (как правило – воду). Кроме того, стоит отметить, что для некоторых нанесенных металлоксидных катализаторов при воздействии СВЧ-поля могут реализовываться «нетермические» эффекты [3], представляющие несомненный интерес.

Представленные в обзоре способы приготовления металлоксидных катализаторов свидетельствуют о развивающемся направлении прикладного применения микроволн в катализе. Наличие на рынке производителей СВЧ-установок, предназначенных для воздействия на компоненты катализаторов, в частности, микроволновых сушилок, позволяет говорить о промышленной применимости разработанных способов приготовления катализаторов под действием СВЧ-поля.

Список литературы

1. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76 (5). – С. 435–452.
2. Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р. СВЧ-сушка катализатора дегидрирования // Достижения науки за последние годы. Новые разработки: сборник научных докладов (Варшава, 28–30 дек. 2012 г.). – Варшава, 2013. – С. 65–66.
3. Кустов Л.М., Синев И.М. СВЧ-активация катализаторов и каталитических процессов // Журнал физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 10. – С. 1835–1856.
4. Николаенко И.В., Швейкин Г.П. Получение ультра и нанодисперсного оксида титана микроволновым нагревом его гидроксида // Нано 2007: материалы Второй Всеросс. конф. по наноматериалам. – Новосибирск, 2007. – С. 69.
5. Патент РФ № 2169167/11.02.2011.
6. Патент РФ № 2301705/27.06.2007.
7. Патент РФ № 2318597/10.03.2008.
8. Патент РФ № 2347613/06.09.2007.
9. Патент РФ № 2408428/ 10.01.2011.
10. Патент РФ № 98122448/27.09.2000.
11. Патент EP № 1693106,A1/ 23.08.2006.
12. Патент US № 7329628/12.02.2008.
13. Патент US № 7601671/13.10.2009.
14. Патент US № 8017546/13.09.2011.
15. Brosnan K.H., Messing G.L., Agrawal D.K. Microwave sintering of alumina at 2,45 GHz // J. Am. Ceram Soc. – 2003. Vol. 86, № 8. – P. 1307.
16. Fetter G., Bosch P., Lopez T. ZrO₂ and Cu/ZO₂ Sol-Gel synthesis in presence of microwave irradiation // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2002. – Vol. 23. – P. 199–203.
17. Henan Goldan Yangtze River Microwave Equipment Co. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.hn-gyr.com/index.html> (дата обращения: 13.02.13).
18. Janney M.A., Kimrey H.D. Microwave Sintering of Alumina at 28 GHz in Ceramic Powder Science II (ed. by G.L. Messing). – Westerville, Ohio: Am. Ceram. Soc. – 1988. – P. 919–924.
19. Microwave Processing of Materials (ed. by D.E. Steiner) – Washington: National Academy Press. – 1994. – P. 150.
20. Shankar K.S. Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances / K.S. Shankar,

A.K. Raychaudhuri // Materials Science and Engineering: C. – 2005. – Vol. 25. – P. 738–751.

21. Thostenson E.T. Chou T.W. Microwave processing: fundamentals and applications // Composites: Part A 30. – 1999. – P. 1055–1071.

References

1. Vanecev A.S., Tretyakov Ju.D. Mikrovolnovyj sintez individual'nyh i mnogokomponentnyh oksidov – Uspehi himii, 2007, Vol. 76, no 5, pp. 435–452.

2. Karimov O.Kh., Daminev R.R., Kasyanova L.Z., Karimov E.Kh., Vahitova R.R. SVCh-sushka katalizatora degidrirovaniya // Dostizheniya nauki za poslednie gody. Novye narabotki: sbornik nauchnyh dokladov (Advances in science in recent years. New developments: a collection of research papers). Warsaw, 2013, pp. 65–66.

3. Kustov L.M., Sinev I.M. SVCh-aktivacija katalizatorov i kataliticheskikh processov. – Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010, Vol. 84, no 10, pp. 1835–1856.

4. Nikolaenko I.V., Shvejkin G.P. Poluchenie ultra i nano-dispersnogo oksida titana mikrovolnovym nagrevom ego gidrok-sida // Nano 2007: materialy Vtoroj Vserossijskoj konferencii po nanomaterialam (Materials of the Second Russian Conference on Nanomaterials, «Nano 2007»). Novosibirsk, 2007, p. 69.

5. Patent RU 2169167/11.02.2011.

6. Patent RU № 2301705/27.06.2007.

7. Patent RU № 2318597/10.03.2008.

8. Patent RU № 2347613/06.09.2007.

9. Patent RU № 2408428/ 10.01.2011.

10. Patent RU № 98122448/27.09.2000.

11. Patent EP № 1693106,A1/ 23.08.2006.

12. Patent US № 7329628/12.02.2008.

13. Patent US № 7601671/13.10.2009.

14. Patent US № 8017546/13.09.2011.

15. Brosnan K.H., Messing G.L., Agrawal D.K. Microwave sintering of alumina at 2,45 GHz // J. Am. Ceram Soc. 2003. Vol. 86 no 8. pp. 1307.

16. Fetter G., Bosch P., Lopez T. ZrO₂ and Cu/ZO₂ Sol-Gel synthesis in presence of microwave irradiation // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2002. Vol. 23. pp. 199–203.

17. Henan Goldan Yangtze River Microwave Equipment Co., Available at: <http://www.hngyr.com/index.html> (accessed 13 February 2013).

18. Janney M.A., Kimrey H.D. Microwave Sintering of Alumina at 28 GHz in Ceramic Powder Science II (ed. by G.L. Messing). – Westerville, Ohio: Am. Ceram. Soc. 1988. pp. 919–924.

19. Microwave Processing of Materials (ed. by D.E. Stein). Washington, National Academy Press, 1994, 150 p.

20. Shankar K.S. Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances / K.S. Shankar, A.K. Raychaudhuri – Materials Science and Engineering: C, 2005, Vol. 25, pp. 738–751

21. Thostenson E.T. Chou T.W. Microwave processing: fundamentals and applications – Composites: Part A 30, 1999, pp. 1055–1071.

Рецензенты:

Шулаев Н.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой информатики, математики и физики, филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак;

Дмитриев Ю.К., д.т.н., профессор кафедры общей химической технологии, филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак.

Работа поступила в редакцию 07.03.2013.