

УДК 577.3, 54.07 + 66.02

СИНТЕЗ ПОРИСТОГО Al/Al_2O_3 -НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА, СТИМУЛИРУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ СВЧ-ДИАПАЗОНА

© 2012 г. Ю.Н. Литвишков¹,
В.Ф. Третьяков²,
Р.М. Тальшинский²,
М.Р. Эфендиев¹, Э.М. Гусейнова¹,
Н.В. Шакунова¹, П.А. Мурадова¹

¹ Институт химических проблем Национальной академии наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

² Институт нефтехимического синтеза Российской академии наук, г. Москва

Введение

Поглощение энергии СВЧ-поля в твердых и жидких средах: диэлектриках, полупроводниках широко используется в технологических процессах при термической обработке этих материалов, а в последние годы и для осуществления их химических превращений [1–3].

Возможность осуществления гетерогенно-каталитических реакций в СВЧ-поле, наряду с каталитическими свойствами, проявляемыми твердотельными контактами, в значительной мере определяется достаточным для протекания процесса количеством тепла, выделяемого при трансформации СВЧ-энергии в обрабатываемой технологической среде. При этом максимально достигаемая диссипация СВЧ-энергии в объеме каталитической шихты является необходимым условием эффективного энергопотребления при проведении процессов [4]. Целесообразность термообработки в поле СВЧ определяется рядом известных преимуществ обработки твердофазных материалов, таких, как равномерность нагрева, безинерционность нагрева,

отсутствие градиентов в объеме образца, минимум энергозатрат по сравнению с традиционными методами передачи тепла. Кроме того, преимуществом разрабатываемого метода является универсальность источника энергии как при синтезе носителя для катализатора, так и при его эксплуатации в ходе каталитического процесса.

Ранее, в работах [5, 6], нами было установлено, что ряд катализаторов представляют собой композиции оксидов металлов переменной валентности на поверхности носителя $\gamma-Al_2O_3$, в частности, $Al/\gamma-Al_2O_3$, проявляющих высокую активность и избирательность в реакциях деалкилирования алкилароматических углеводородов, газофазного глубокого окисления *n*-бутана и монооксида углерода, жидкофазного окисления ксилолов, не способны эффективно поглощать и трансформировать энергию СВЧ-поля в теплоту, достаточную для оптимального температурного режима протекания процессов. Это обусловлено недостаточным уровнем поглощения СВЧ-энергии используемыми катализаторами в области разрешенных к эксплуатации частот (0,915 и 2,45 ГГц), а также значительным рассеиванием теплоты в матрице практически не поглощающего $\gamma-Al_2O_3$ -носителя активной массы контактов и в объеме конвертируемой реакционной среды.

Результаты данной работы подтверждают, что для проведения реакций в поле СВЧ-излучения в качестве инертной матрицы для катализаторов нанесенного типа весьма перспективными являются армированные различными металлами алюмооксидные носители (Me/Al_2O_3), получаемые на основе высокодисперсных порошков металлов, в частнос-

Литвишков Ю.Н. – д-р хим. наук, чл.-кор., зав. лаборатории Института химических проблем Национальной академии наук Азербайджана. E-mail: yuriylit@rambler.ru

Третьяков В.Ф. – д-р хим. наук, проф., гл. науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр-т, 29). Тел.: (495) 955-42-71. E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Тальшинский Р.М. – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: talyshinsky@list.ru

Эфендиев М.Р. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института химических проблем Национальной академии наук Азербайджана

Гусейнова Э.М. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института

Шакунова Н.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института

Мурадова П.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института

ти, алюминия [7], и обладающие высоким уровнем диэлектрических потерь.

Цель данной работы — исследовать возможность получения пористых Al/Al₂O₃-носителей, активно поглощающих микроволновое излучение (при гидротермальной обработке промышленных порошков алюминия в присутствии гидрогеля гидроксида алюминия с последующим реакционным спеканием в поле СВЧ), что может быть использовано в практических областях нефтехимии.

Экспериментальная часть

Эксперименты по армированию оксида алюминия проводились на установке, сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V («Panasonic») с объемом резонатора 23 л. Термообработка (спекание) образцов (навески по 25—30 г) осуществлялась при рабочей частоте 2450 МГц с максимальной входной мощностью генератора излучения 800 Вт. Технические возможности СВЧ-печи позволяли производить как обычную термообработку образцов электронагреваемой спиралью, так и программированно варьировать соотношение мощности СВЧ и электронагрева. Температура образцов измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения –50÷600 °С. Во избежание неожиданного перегрева образцов в резонаторе печи устанавливалась шунтирующая емкость с циркулирующей дистиллированной водой.

Стадия гидротермальной обработки композиций промышленных марок алюминиевых порошков ПА-1 и ПА-2 (гранулометрический состав, соответственно 450—630 и 250—450 мкм по ГОСТ 6058—73) в присутствии гидрогеля свежесажженного гидроксида алюминия осуществлялась в герметизированном, обогреваемом электроспиральной печью автоклава, выполненном из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, рассчитанном на избыточное давление 5 МПа. В автоклав, снабженный образцовым манометром, запорной системой ввода и вывода водяного пара, загружали водную суспензию расчетного количества свежесажженного гидрогеля гидроксида алюминия — Al(OH)₃·nH₂O, получаемого декомпозицией раствора алюмината натрия (NaAlO₂), который производится Гянджинским глиноземным комбинатом (АООТ «Азералюминум») [8], и соответствующую навеску алюминиевого порошка. Композицию выдерживали при температуре 473—523 К в течение 5—10 ч и подвергали дальнейшей

термической обработке в электромагнитном поле СВЧ. Более подробно методика эксперимента изложена в наших работах [5, 6].

В ходе гидротермального синтеза на поверхности алюминиевых кристаллитов образуются псевдобемит и бемит по реакции [9]:



При этом в замкнутом пространстве автоклава, за счет увеличения объема, происходит самоуплотнение реакционной шихты с образованием массивных образцов, содержащих армированную алюминием алюмогидроксидную фазу.

Отметим, что при отсутствии доступа кислорода в систему (а также в специальных опытах с предварительной откачкой для создания вакуума) реакция (1) протекает следующим образом:



Количество непрореагировавшего алюминия в образцах определяли волюмометрическим методом по объему водорода, выделяющегося при обработке навески образца 30 %-ным раствором NaOH [10].

Площадь поверхности сформированных после термообработки в поле СВЧ композиций Al/Al₂O₃ определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Распределение объема пор по размерам устанавливали методом тепловой десорбции азота.

Дифференциально-термический анализ образцов до стадии прокаливания проводился в дериватографе модели F.Paulik—J.Paulik-Q 1500 при скорости нагрева 7,5 град/мин.

Рентгенофазовый анализ порошков выполняли на установке ДРОН-3 по стандартной методике. Съемку дифрактограмм проводили на CuK α отфильтрованном излучении (никелевый фильтр) при напряжении на рентгеновской трубке 30 кВ и силе тока 20 мА. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM [3].

Результаты и обсуждение

Рис. 1 иллюстрирует зависимость степени превращения образцов порошков алюминия различного дисперсного состава от времени и температуры гидротермальной обработки. Некоторый максимум в области 10 % степени превращения (отклонение от линейной зависимости) объясняется нами нестационарными явлениями, связанными с динамическим поведением системы, что требует специального детального изучения.

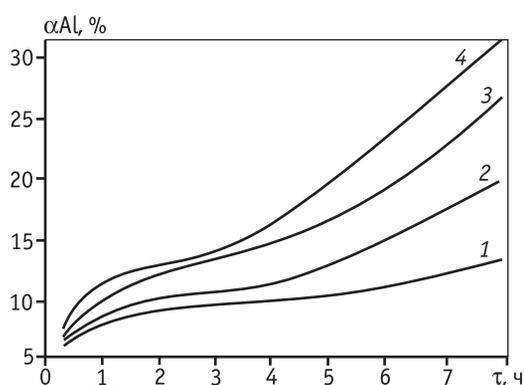


Рис. 1. Зависимость степени превращения алюминиевых порошков ПА-1 (1, 2) и ПА-2 (3, 4) от времени гидротермального синтеза
Температура реакции 200 °C (1, 2), 350 °C (3, 4)

Видно, что при сопоставимых условиях протекания реакции (1) образцы порошка с относительно мелким (10–100 мкм) гранулометрическим составом (ПА-2) реагируют более интенсивно, и требуемая достаточная степень превращения 25 % достигается в относительно мягких условиях при 200 °C.

Из результатов исследования влияния варьируемой мощности генератора СВЧ-излучения на динамику изменения температуры $Al/Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ композиций, армированных порошками Al разного дисперсного состава, а также образцов свежесажённого гидрогеля гидроксида алюминия, вытекает (рис. 2), что все исходные образцы, содержащие химически не связанную воду, из-за высоких диэлектрических потерь ($tg\delta H_2O$ при 20 °C = 0,11), поглощают СВЧ-излучение при относительно невысоком значении мощности. При этом температура образцов изменяется в соответствии с (2) [11]:

$$\Delta T = \frac{P_{уд}\tau}{cd}, \quad (2)$$

где $P_{уд}$ — мощность СВЧ-излучения, поглощаемая единицей объема $Al/Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ композиции (Вт/м³); τ — время воздействия поля (с); c — усредненная теплоемкость испытываемых образцов (ккал/град·моль); d — плотность образцов (г/см³), имеет экстремальный характер, и, за счет баланса поглощения и потери тепла, стабилизируется в области значений 100–110 °C (до полного испарения воды). Образцы, не содержащие включения металлического алюминия, а также образцы с относительно низким его остаточным содержанием после гидротермальной обработки ($\alpha \geq 30\%$), при невысоком значении тангенса угла диэлектрических потерь (для Al_2O_3

$tg\delta \cong 1 \cdot 10^{-4}$) практически не поглощают энергию СВЧ-поля даже при максимальном значении мощности излучения. Наличие же кристаллитов алюминия в исходной композиции способствует росту диэлектрических потерь СВЧ-излучения и трансформации его в теплоту, что сопровождается повышением среднемассовой температуры образцов.

Установлено, что с увеличением степени дисперсности кристаллитов алюминиевого порошка, при равных значениях мощности излучения, поглощение энергии СВЧ-поля и скорость нагрева образцов возрастают и проходят через максимум, соответствующий степени превращения алюминия $\cong 10\%$ (см. рис. 3). Это приводит к более быстрому нагреву $Al/Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ композиций до значений температуры 700–800 К, при которых возможны фазовые превращения в объеме шихты, сопровождающиеся элиминированием кристаллизационной воды и образованием фазы оксида алюминия. При этом структурные модификации формирующейся за счет поглощения энергии СВЧ-поля алюмооксидной фазы в значительной степени могут определяться природой смежных с поверхностью алюминиевых включений метастабильных кристаллитов $AlO(OH) \cdot nH_2O$. Это подтверждается сопоставлением результатов ДТГ-анализа специально синтезированных образцов бемита и псевдобемита и образцов $Al/Al(OH)_3 \cdot nH_2O$, полученных гидротермальным синтезом с последующей сушкой в поле СВЧ (см. рис. 4).

Эндоэффекты в области 413–423 К, обусловленные удалением несвязанной воды, а также эндоэффекты в области 713–783 К указывают на возможное последовательное образование низкотемпературных форм ($\gamma-Al_2O_3$), при дегидратации смеси упо-

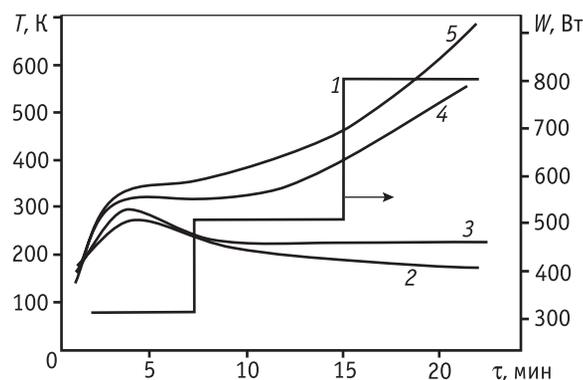


Рис. 2. Динамика варьирования мощности магнетрона (1) и изменения температуры свежесажённого гидрогеля $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ (2), композиций $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ с порошком ПА-1 ($\alpha = 30\%$) (3), с порошком ПА-1 ($\alpha = 10\%$) (4), с порошком ПА-2 ($\alpha = 10\%$) (5)



Рис. 3. Зависимость начальной скорости нагрева образцов композиций $Al/Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ после стадии сушки от степени превращения кристаллитов Al при гидротермальной обработке
1 – порошок ПА-1; 2 – ПА-2

мянутых метастабильных форм оксида алюминия переменного состава [12]. Видно также, что с увеличением степени дисперсности алюминиевого порошка в образцах происходит сдвиг эндотермических максимумов в высокотемпературную область фазового перехода бемит — $\gamma-Al_2O_3$, что может быть связано с преобладанием процесса объемной кристаллизации гидроксида алюминия на зародышевых центрах бемитной природы, образующихся при гидротермальной обработке порошков алюминия меньшей размерности [13, 14].

Следует также отметить, что с возрастанием степени дисперсности алюминиевых порошков $PA-1 < (PA-1 + PA-2) < PA-2$ на дифрактограммах об-

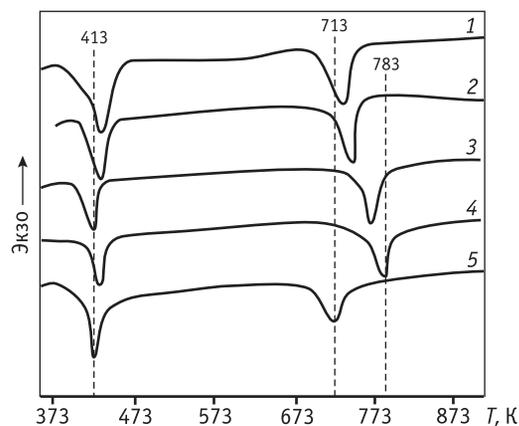


Рис. 4. Результаты ДТГ – при нагревании образцов $Al/Al(OH)_3 \cdot nH_2O$, содержащих массовую долю алюминиевого порошка ПА-1 (10 %) (1); смесь порошков ПА-1 (5 %) и ПА-2 (5 %) (2) и порошок ПА-2 (10 %) (3), подвергнутых сушке в поле СВЧ; образцы бемита (4); псевдобемита (5)

разцов Al/Al_2O_3 , полученных на их основе, наряду с рефлексам от фазы $\gamma-Al_2O_3$ проявляется с возрастающей интенсивностью линия ($d/n = 1,95 \text{ \AA}$), характерная для хорошо окристаллизованного бемита [13], отсутствующая в спектре грубодисперсного порошка ПА-1 (табл.1).

В табл. 2 приведены текстурные характеристики образцов Al/Al_2O_3 -носителей, армированных порошками марок ПА-1 и ПА-2, сформированных при термообработке в поле СВЧ. Для оценки эффективности микроволнового синтеза здесь же представлены характеристики образцов гамма-оксида алюминия, полученных традиционной термообработкой электронагревом.

Таблица 1

Данные РФА образцов оксида алюминия, армированных промышленными порошками алюминия ПА-1 и ПА-2, и полученных термообработкой в поле СВЧ

Композиция Al/Al_2O_3 (порошок ПА-1)		Композиция Al/Al_2O_3 Смесь порошков ПА-1 (массовое содержание 5 %) и ПА-2 (5 %)		Композиция Al/Al_2O_3 (порошок ПА-2)	
$d/n^*, \text{ \AA}$	<i>I</i>	$d/n, \text{ \AA}$	<i>I</i>	$d/n, \text{ \AA}$	<i>I</i>
4,54	3	4,49	7	4,46	7
2,76	54	2,77	52	2,81	52
2,42	56	2,40	53	2,36	53
2,30	28	2,28	27	2,27	27
1,98	74	1,99	55	1,99	55
–	–	1,95	19	1,95	31
1,52	25	1,52	35	1,53	35
1,40	100	1,40	100	1,41	100

Условия: входная мощность магнетрона 800 Вт, время экспозиции 15 мин.
* Отклонение параметра d/n составляет $\Delta = \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Таблица 2

Текстульные характеристики композиционных Al_2O_3 -носителей, армированных порошками алюминия различного дисперсного состава, прошедших термообработку в поле СВЧ

Образец носителя	Условия термообработки в поле СВЧ		Степень превращения, а Al, %	Площадь поверхности, $S_{уд}$, м ² /г	Объем пор, $V_{пор}$, см ³ /г	Распределение объема пор по размерам, см ³ /г		
	сушка	прокаливание				Диаметр пор, нм		
						5–10	10–100	100–1000
Al/Al ₂ O ₃ (ПА-1)	378/10	723/12	5	182	0,58	0,30	0,22	0,06
		753/14		175		0,26	0,23	0,08
Al/Al ₂ O ₃ ПА-1+ПА-2	378/10	723/12	7	167	0,56	0,28	0,18	0,10
		753/14		165		0,25	0,19	0,12
Al/Al ₂ O ₃ (ПА-2)	378/10	723/12	6	158	0,53	0,26	0,16	0,11
		753/14		155		0,23	0,13	0,14
Псевдобемит*	383/120	773/240	15	235	0,59	0,41	0,12	0,06
Бемит*	383/120	773/240	16	98	0,43	0,10	0,15	0,18

* Термическая обработка образцов проводилась традиционным нагревом (условия прокаливания приведены в таблице).

Видно, что при термообработке в поле СВЧ процессы формирования пористой структуры Al/Al₂O₃-носителей протекают со скоростью, значительно превышающей скорость формирования алюмооксидных матриц в условиях традиционного нагрева. Видно также, что с возрастанием степени дисперсности армирующих порошков алюминия, а также с увеличением температуры и времени экспозиции в СВЧ-поле, снижается удельная поверхность и суммарный объем пор образцов Al/Al₂O₃ композитов. При этом также происходит перераспределение эффективного радиуса пор с образованием пор среднего и большого размера.

Наблюдаемые закономерности согласуются с высказанным предположением о влиянии возможных фазовых переходов (псевдобемит—бемит) в начальных стадиях приготовления армированных алюмином алюмооксидных носителей на их пористую структуру, сформированную в процессе термообработки в поле СВЧ. Отмеченные фазовые превращения интенсифицируются с увеличением степени дисперсности исходных кристаллитов алюминия, а также степени превращения его в стадии гидротермального окисления.

Следует отметить, что для эффективного нагрева необходимо использовать Al₂O₃/Al [15], поскольку в них частицы металла равномерно распределены в оксидной матрице. На возможность использования

подобных образцов указано также в работах [7, 16], где сформулированы научные основы их синтеза. Сокращение времени синтеза носителя втрое обеспечивает эффективность предложенного метода в синтезе катализаторов методом гидротермального окисления промышленных мелкодисперсных порошков алюминия. Обнаруженный нами эффект достигается в результате химического связывания кристаллитов алюминия с оболочкой гидроксида алюминия под действием СВЧ.

Заключение

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности практически использовать предложенный способ гидротермального окисления промышленных мелкодисперсных порошков алюминия в присутствии объемной фазы Al(OH)₃·nH₂O с последующей термообработкой в поле СВЧ для получения армированных Al/Al₂O₃ композитов, эффективно поглощающих электромагнитное излучение СВЧ-диапазона. Учитывая текстульные характеристики, синтезированные композиты можно использовать в качестве потенциальных носителей для катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным полем сверхвысокой частоты (2,45 ГГц).

Синтез керметов, описанный в статье, отлича-

ется от метода синтеза, описанного в литературных ссылках [15–17]. Авторы указанных работ использовали в качестве исходного сырья алюминиевый порошок, с которым происходит гидротермальное окисление. Мы применили гидроксид алюминия, свежесажженный аммиаком из раствора сернокислого алюминия. В этом случае гидротермальное окисление алюминиевого порошка приводит к химическому связыванию кристаллитов алюминия с оболочкой гидроксида алюминия под действием СВЧ. Перед нами стояла задача получить носитель, поглощающий СВЧ-излучение. В работах других авторов такая задача не ставилась. Мы применили материалы, которые используются как катализаторы, работающие в поле СВЧ. Ранее, как видно из литературы, подобная задача не решалась ни за рубежом, ни в России.

Предложенный метод синтеза алюмооксидных носителей практически значим при совершенствовании технологии гетерогенных катализаторов, широко используемых в нефтехимических превращениях. При оптимизации температуры прокаливания подобного рода систем в большинстве случаев ее оптимум находится в диапазоне 550–700 °С. Использование СВЧ-излучения позволяет снизить температуру прокаливания до 200–350 °С, что существенно уменьшает энергозатраты за счет сокращения продолжительности прокаливания и проведения синтеза в более мягких условиях.

Литература

1. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Кузеев И.Р. // Применение электромагнитного сверхвысокочастотного излучения для каталитического дегидрирования углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. № 2. С. 19–24.
2. Бердоносков С.С., Бердонослова Д.Г., Знаменская И.В. // Микроволновое излучение в химической практике // Химическая технология. 2000. № 3. С. 2–8.
3. Литвишков Ю.Н., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. // Микроволновый синтез Ni-Co/Al₂O₃-катализаторов восстановительного аминирования. Российский фонд фундаментальных исследований // Сб. статей «Техническая химия. От теории к практике». Пермь. 2010. Т. 1. С. 141–146.
4. Zhao H., Turner I., Torgovnikov G. // An Experimental and Numerical Investigation of the Microwave Heating of Wood. // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. 1998. V. 33. № 2.
5. Литвишков Ю.Н. // СВЧ-технологии в гетерогенном катализе. Материалы Азербайджанско-Российского симпозиума с международным участием. // «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 28–30 сентября 2010 г.
6. Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Шакунова Н.В., Фараджев Г. М. Алескерова З.Ф. // Жидкофазное окисление *m*-ксилола в присутствии Co-Mn/Al₂O₃/Al-каркасного катализатора. // Азербайджанский химический журнал. 2004. № 4. С. 22–26.
7. Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А. и др. // Физико-химические основы синтеза пористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия. // Кинетика и катализ. 2005 г. Т. 46. № 5. С. 682–700.
8. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Шакунова Н.В., Мурадова П.А., Фараджев Г.М. // Влияние СВЧ-нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия // Химические проблемы. 2008. № 2. С. 241–243.
9. Тихов С.Ф., Зайковский В.И., Фенелонов В.Б., Потапова Ю.В., Коломийчук В.Н., Садыков В.А. // Пористая металлокерамика Al₂O₃/Al, полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях с последующей термической дегидратацией. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 916–924.
10. Андреева В.А. Основы физико-химии и технологии композитов. М.: ИРЖР, 2001. 1192 с.
11. Диденко А.Н. // О возможности использования мощных СВЧ-колебаний для технологических целей. // Доклады РАН. 1993. Т. 331. № 5. С. 571–572.
12. Зацепина Г.Н. // Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 172 с.
13. Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л. // Механизм терморазложения бемита и модель строения оксида алюминия. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. Вып. 1. С. 69–76.
14. Фенелонов В.Б. // Кинетика и катализ. 35, 795 (1994); React. Kinet. Catal. Lett., 52, 367 (1994).
15. Болотов В.А., Черноусов Ю.Д., Удалов Е.И. и др. Особенности проведения высокотемпературных химических реакций под действием сверхвысокочастотного поля // Вестник НГУ: Серия Физика. 2009. Т. 2.
16. Петюшик Е.Е., Романенков В.Е., Афанасьева Н.А., Клевченя Д.И., Тихов С.Ф., Беспалко Ю.Н., Пахомов Н.А., Немыкина Е.И., Садыков В.А. // Сб. «50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы». Гидротермальный синтез — перспективный метод получения пористых проницаемых материалов из дисперсного алюминия // 2008. С. 329–352.