

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ $\text{Cu-Cr-Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -КАРКАСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОВМЕСТНОГО ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С n -БУТАНОМ В ПОЛЕ СВЧ

Ю.Н.Литвишков, М.Р.Эфендиев, П.А.Мурадова, Ш.А.Дадашева,
С.А.Джафарова Л.А.Кулиева

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

В работе приведены результаты исследования возможности формирования активной поверхности $\text{Cu-Cr-Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -каркасных катализаторов совместного глубокого окисления монооксида углерода с n -бутаном в условиях термообработки образцов в электромагнитном поле СВЧ-диапазона. Установлено, что поглощение энергии СВЧ-излучения и трансформация ее в теплоту на стадии формирования оксидов активных металлов, в случае образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, пропитанных смесью нитратов меди, хрома и кобальта, происходит достаточно интенсивно для формирования каталитически активных фаз хромата меди и хромита кобальта. Полученные результаты дают основание полагать, что процесс формирования активной поверхности $\text{Cu-Cr-Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -каркасных катализаторов совместного глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов подобранного компонентного состава с использованием термической обработки в СВЧ-поле вполне приемлем для практической реализации, а с точки зрения экономии времени синтеза выгодно отличается от традиционных процессов теплового воздействия.

Перспективы использования электромагнитной энергии сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона в процессах приготовления и высокотемпературной обработки материалов связаны с отличительными особенностями микроволнового нагрева в сравнении с традиционными способами теплопередачи [1,2]. СВЧ нагрев кардинально отличается от обычных способов нагрева вещества путем конвекции, теплопроводности и лучистой теплопроводности. Во всех этих случаях энергия поглощается поверхностью материала, и возникающий в нем градиент температуры обеспечивает перенос тепла во внутренние области [3]. По этой причине скорость твердофазных процессов, протекающих на поверхности твердого тела, всегда превышает их скорость в объеме. Объемное же поглощение энергии электромагнитного поля в сочетании со специфическими свойствами микроволнового нагрева - селективностью, безинерционностью, относительно невысокими удельными энергозатратами, является основой для развития нового подхода к синтезу материалов, основанного на управлении их микроструктурой за счет варьирования параметров СВЧ-излучения [4].

Хотя наибольшее практическое распространение термическая обработка в

сверхвысокочастотном электромагнитном поле получила, преимущественно, в процессах диэлектрической сушки древесины и сельскохозяйственной продукции, представляет несомненный интерес освоение СВЧ-технологий и в процессах получения материалов, свойства которых всецело определяются их микроструктурными особенностями. К таким материалам, сочетающим свойства диэлектриков и полупроводников можно отнести гетерогенные катализаторы нанесенного типа.

Обработка и синтез инертных носителей и каталитических систем в поле СВЧ способствует снижению внутренних напряжений в материале, помогает избежать появления микротрещин, неоднородности фазового состава, что, в целом, способствует повышению стабильности их функционирования.

Ранее, в работе [5], нами была установлена возможность формирования вторичного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - носителя активной массы потенциальных Al-каркасных гетерогенных катализаторов совместного глубокого окисления углеводородов и СО по методике сочетающей термическую обработку гидрогеля гидроксида алюминия в электромагнитном поле СВЧ-диапазона с последующей прокалкой традиционными ис-

точниками нагрева. При этом было достигнуто хорошее соответствие текстурных характеристик и фазового состава вторичного носителя показателям носителя полученного термообработкой в печи с электронагревом.

В данной работе предпринята попытка термической обработки Cu-Cr-Co/ Al_2O_3 /Al – катализаторов воздействием электромагнитного поля СВЧ – диапазона в стадиях сушки пропитанных водными растворами нитратов соответствующих металлов образцов носителя, дегидратации кристаллически-связанной воды, термолиза солей металлов, а также образования оксидных фаз, составляющих суммарный процесс формирования активной массы.

Термообработка образцов осуществлялась в СВЧ-печи марки ЕМ-G5593V (объем 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 спиралью, так и запрограммировано варьировать соотношение мощности СВЧ- и электронагрева. Весовое количество испыты-

ваемых образцов находилось в пределах 30 – 50 г.

Во избежание теплопотерь исследуемые образцы помещались в термостатируемую емкость из термостойкого стекла, инертного к поглощению СВЧ-излучения при использованной рабочей частоте магнетрона, снабженную карманом для хромель-алюмелевой термопары, которая подключалась к потенциометру одновременно с отключением от сети генератора микроволновой печи.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что влажный образец вторичного носителя (гидрогель гидроксида алюминия) подвергнутый воздействию СВЧ-поля при мощности магнетрона 300 Вт в силу относительно высокого значения тангенса угла диэлектрических потерь интенсивно поглощает излучение вплоть до полного испарения воды. Дегидратация образцов влечет за собой снижение совокупных диэлектрических потерь и, как следствие этого – количества поглощаемой энергии. По этой причине подъем температуры образцов не наблюдается даже при двукратном увеличении мощности магнетрона.

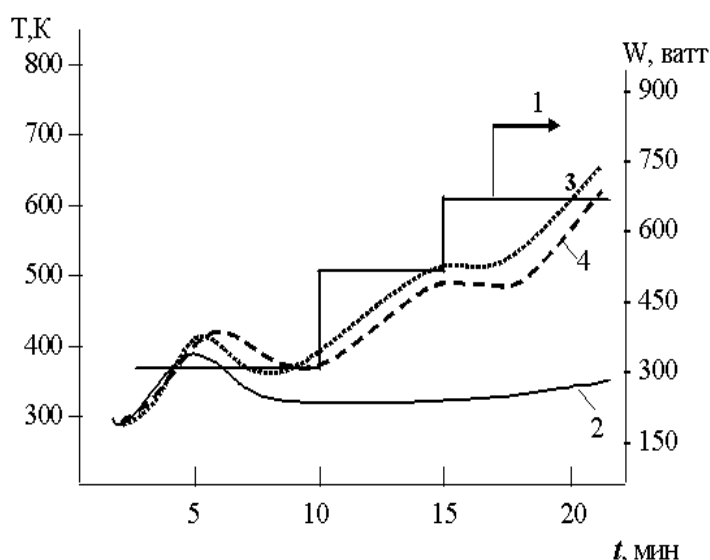


Рис.1. Динамика варьирования мощности магнетрона - (1); изменения температуры образцов носителя в процессе сушки - (2); образцов носителя пропитанных раствором нитратов Cu и Cr - (3); Cr и Co - (4) из расчета содержания оксидов в матрице носителя 20% (масс.).

В соответствии с разработанной рецептурой приготовления Cu-Cr-Co/ Al_2O_3 /Al-катализаторов совместного глубокого окисления углеводородов и CO, характеризующихся максимальной активностью [6],

образцы вторичного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – носителя были подвергнуты пропитке растворами нитратов Cu и Cr, а также Cr и Co, чередующейся с промежуточной сушкой.

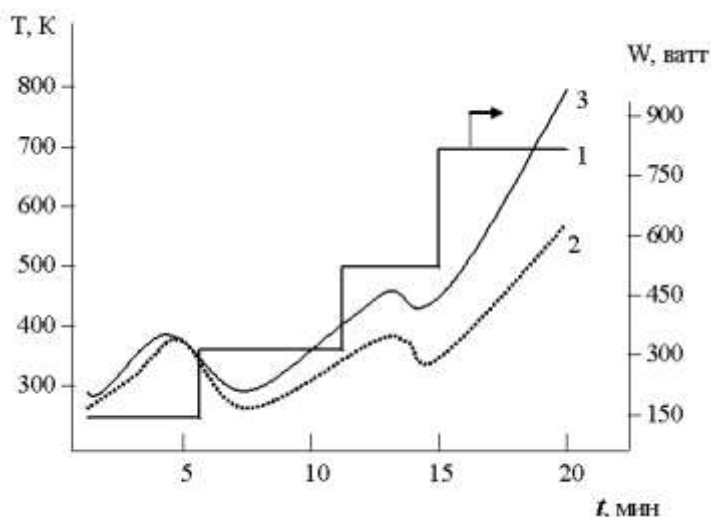


Рис.2. Динамика варьирования мощности магнетрона (1); изменения температуры образцов носителя, пропитанных раствором нитратов Cu, Cr и Co из расчета содержания оксидов в матрице носителя 10% (масс.) – (2) и 20% (масс.) – (3).

Установлено, что после завершения процесса сушки образцов, пропитанных соответствующими солями металлов, повышение мощности магнетрона от 300 до 500 Вт. приводит к экстремальному повышению температуры с максимумами при 400-450K.

Наблюдаемая динамика изменения температуры образцов в диапазоне 400 – 500K связана с экзотермической реакцией термолитиза нитратов меди, хрома и кобальта в воздушной атмосфере (на выходе из реактора имеет место истечение окрашенных в бурый цвет оксидов азота). Дальнейшее увеличение мощности излучения приводит к росту температуры с вхождением в температурную область начала формирования оксидных фаз активных металлов (623 – 653K) [6].

Воздействие СВЧ-поля на образцы вторичного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя, подвергшиеся одноступенчатой пропитке смесью нитратов Cu, Cr и Co из расчета оптимального (с точки зрения достигаемой активности) содержания оксидов, % масс.: CuO – 50; Cr_2O_3 – 30; Co_3O_4 – 20, проявляется уже при мощности источника излучения 150Вт (рис.2). При этом по завершении стадии испарения воды из объема образцов наблюдается более высокая скорость подъема температуры, при сопоставимых значениях мощности магнетрона.

Данное обстоятельство, вероятно, связано с происходящим при термической обработке образцов изменением качествен-

ного состава оксидных форм активных металлов, характеризующихся относительно большей величиной диэлектрических потерь.

Близость качественного состава оксидных форм металлов, входящих в состав активной поверхности Cu-Cr-Co/ Al_2O_3 /Al – катализаторов вытекает из сопоставления спектров температурно-программированного восстановления образцов, приготовленных методом термической обработки электронагревом [7] и при воздействии поля СВЧ (рис. 3).

Видно, что наблюдаемые температурные максимумы поглощения водорода в области восстановления оксидов $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ (403K) и $\text{Cu}^{(\text{III})}$ (523K) в фазе хромата меди (CuCrO_4); $\text{Cr}^{(\text{III})}$ (593K) в фазе хромита меди (CuCr_2O_4); $\text{Co}^{(\text{III})}$ (478K) в фазе хромита кобальта (CoCr_2O_4); $\text{Co}^{(\text{III})}$ (663K) в закислени кобальта (Co_3O_4); $\text{Cr}^{(\text{III})}$ (778) в оксиде хрома Cr_2O_3 для обеих типов образцов находятся в близком соответствии.

Следует отметить, что завершение процесса фазообразования хромата меди и хромита кобальта, ответственных за превращения монооксида углерода и н-бутана при традиционной термообработке Cu-Cr-Co/ Al_2O_3 /Al – катализаторов электронагревом происходит при температуре 773-773K в течение 6-7 час. [6], в то время как формирование каталитически активных фаз CuCrO_4 и CoCr_2O_4 в условиях термообработки образцов в поле СВЧ происходит в течение 25– 30 мин.

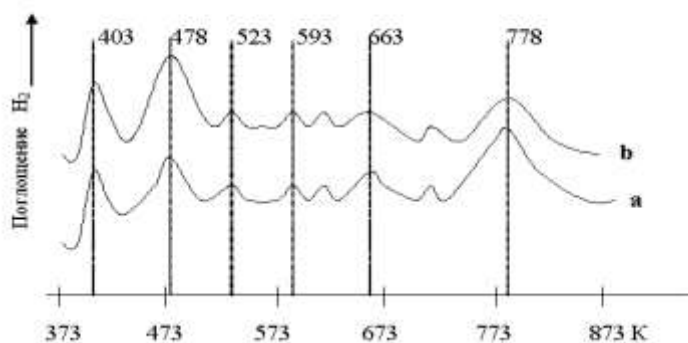


Рис.3. Кривые температурно-программированного восстановления образцов Cu-Cr-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – катализаторов, полученных методом термической обработки электронагревом (а) и в поле СВЧ (б).

Установлено также, что образцы Cu-Cr-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – катализаторов, сформированные в условиях, способствующих максимальному образованию в матрице вторичного носителя фаз CuCrO_4 и CoCr_2O_4 характеризуются достаточно высокой интенсивностью нагрева за счет поглощения энергии СВЧ-поля, растущей с увеличением содержания в образцах оксидов активных металлов. При этом температура в реакционном устройстве за счет трансформации поглощенной электромагнитной энергии достигает (в зависимости от количества нанесенных оксидов) величин, порядка 600-800K, и стабилизируется при установ-

лении теплового баланса с окружающей средой.

Таким образом, полученные результаты дают основание полагать, что процесс формирования Cu-Cr-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – катализаторов совместного глубокого окисления углеводородов и СО подобранного компонентного состава с использованием термической обработки в СВЧ-поле вполне приемлем для практической реализации, а с точки зрения экономии времени и энергетических затрат выгодно отличается от традиционных процессов теплового воздействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.Roy, R.Peelamedu, C.Grimes, J. Cheng. // J. Mater. Res., 17(12).2002. P.3008.
2. Патент № 2200606 РФ. Опубл. 20.03.2003, Бюл. № 8 // Изобретения. Полезные модели. 2003. № 8.
3. Даминев Р.Р. // Химическая промышленность сегодня. 2003. №4. С.18.
4. Мамонтов А.В., Назаров И.В., Нефедов В.Н., Черкасов А.С. // Труды VII Межвузовской научной школы молодых специалистов “Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине”. МГУ. 2006 г. С. 124.
5. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магепрамова З.Ю. и др. // Kimya Problemləri Jurnalı. 2008. № 2. С. 241.
6. Литвишков Ю.Н., Талышинский Р.М., Марданова Н.М. и др. Влияние генезиса Cu-Cr-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – каркасного катализатора на кинетические параметры окисления оксида углерода. Научная конференция, посвященная 95-летию юбилею академика М.Ф. Нагиева. Баку. 2003г. С.6.
7. Литвишков Ю.Н., Мурадова П.А., Эфендиев М.Р. и др. // Аз. хим. журн. 2004. №4. С. 88.

**KARBON MONOOKSIDİN *n*-BUTANLA BİRLİKDƏ DƏRİN OKSIDLƏŞMƏSİNİN
Cu-Cr-Co/Al₂O₃/Al KARKAS KATALİZATORLARININ İYT-SAHƏSİNDƏ AKTİV
SƏTHLƏRİNİN FORMALAŞMASININ BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

**Yu.N.Litvişkov, M.R.Əfəndiyev, P.A.Muradova, Ş.A.Dadaşova,
S.A.Cəfərova, L.Ə.Quliyeva**

İşdə İYT – diapazonunun elektromaqnit sahəsində nümunələrin termiki işlənməsi şəraitində, karbon monooksidin n-butanla birlikdə dərin oksidləşməsinin Cu-Cr-Co/Al₂O₃/ karkas katalizatorlarının aktiv səthlərinin formalaşma imkanlarının tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mis,xrom və kobalt nitratlarının qarışığı ilə hopdurulmuş γ- Al₂O₃/Al nümunəsi götürüldükdə, mis xromat və kobalt xromitin katalitik aktiv fazalarının formalaşması üçün, aktiv metalların oksidlərinin formalaşma mərhələsində İYT - şualanmasının enerjisinin udulması və onun istiliyə çevrilməsi kifayət qədər intensiv qedir. Alınan nəticələrə əsasən belə gənəətə gəlmək olar ki, karbon monooksid və karbohidrogenlərin birlikdə dərin oksidləşməsinin secilmiş komponent tərkibli Cu-Cr-Co/Al₂O₃/ karkas katalizatorlarının İYT-sahəsində termiki işlənməsindən istifadə edilməsi aktiv səthin formalaşmasını praktikada həyata keçirmək üçün tamamilə yararlıdır və sintez vaxtına gənəətə görə, ənənəvi istilik təsiri prosesindən əlverişlidir.

**SOME CHARACTERISTICS OF THE FORMATION OF ACTIVE SURFACE OF
Cu-Cr-Co/Al₂O₃/Al-FRAME CATALYSTS OF JOINT DEEP OXIDATION OF CARBON
MONOOXIDE WITH *n*-BUTANE IN THE MICROWAVE-FIELD**

**Y.N.Litvishkov, M.P.Efendiyev, P.A.Muradova, Sh.A.Dadasheva,
S.A.Jafarova, L.A.Guliyeva**

The work provides results of the research into possibility of formation of active surface of Cu-Cr-Co/ Al₂O₃/Al-frame catalysts of joint deep oxidation of carbon monooxide with n-butane in terms of heat treatment of samples in the electromagnetic field of the microwave-range. It has been established that the energy absorption of the microwave-emanation and its transformation into the heat at the stage of formation of active metals oxides in cases of sample γ-Al₂O₃/Al impregnated by the mix of nitrates of copper, chrome and cobalt, occurs rather intensively to form catalytically reactive phases of chromate of copper and chromites of cobalt. The received results give grounds to believe that the process of the formation of active surface of Cu-Cr-Co/ Al₂O₃/Al-frame catalysts of joint deep oxidation of carbon monooxide and hydrocarbons of the selected composition with the use of heat treatment of samples in the electromagnetic field of the microwave-field is entirely acceptable for practical implementation, and from the point of view of time saving of synthesis, it favorably differs from traditional processes of thermal influence.