

## ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЧ-ДИАПАЗОНА

Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С.

*Филиал Уфимского государственного нефтяного  
технического университета в г.Стерлитамаке*

*Исследование воздействия электромагнитного излучения сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона на технологические среды для создания новых эффективных реакционных устройств на всех ступенях переработки нефтяного сырья является актуальной проблемой.*

*В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований подтверждающих возможность использование в качестве энергоносителя электромагнитного излучения СВЧ-диапазона в системах «твёрдый катализатор – углеводородный газ» на примере проведения гетерогенно-каталитических процессов дегидрирования бутенов в бутадиев-1,3, гидрирования пиперилена и псевдокумола, олигомеризации углеводородной фракции С<sub>4</sub>, а так же регенерации металлооксидных катализаторов под действием электромагнитного СВЧ-излучения.*

Поглощение энергии СВЧ-поля в твёрдых и жидких средах: диэлектриках, полупроводниках - используется в основном для нагрева этих сред, а в последние годы и для химических превращений.

В отличие от традиционных способов нагрева при проникновении излучения в глубь объекта происходит преобразование СВЧ-энергии не на поверхности, а в объёме, поэтому можно добиться более интенсивного нарастания температуры при большей равномерности нагрева. Отсутствие теплоносителя обеспечивает беспримесность процесса и безынерционность регулирования, а изменяя частоту, можно добиться преимущественно нагрева тех или иных компонентов среды.

Возможность осуществления химических превращений в СВЧ-поле в основном определяется достаточным для проведения процесса количеством тепла, выделяемым при трансформации СВЧ-энергии в обрабатываемой технологической среде. Максимально полное диссипирование СВЧ-энергии в технологических средах является необходимым условием эффективного энергопотребления при проведении процессов в СВЧ-поле.

Известно, что удельная диссипируемая мощность в технологической среде, являющейся диэлектриком определяется соотношением [1]

$$P_{уд} = 0,278 \cdot 10^{-6} \cdot \nu \cdot \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \Theta_E \cdot |E|^2 \quad (1)$$

где  $\nu$  – частота излучения;  $\epsilon'$  – действительная часть относительной диэлектрической проницаемости среды;  $\operatorname{tg} \Theta_E = \epsilon''/\epsilon'$  – тангенс угла потерь;  $\epsilon''$  – мнимая часть относительной диэлектрической проницаемости;  $E$  – амплитуда вектора напряженности электрического поля электромагнитной волны, В/см;  $P_{уд}$  – диссипируемая мощность, В/м<sup>3</sup>.

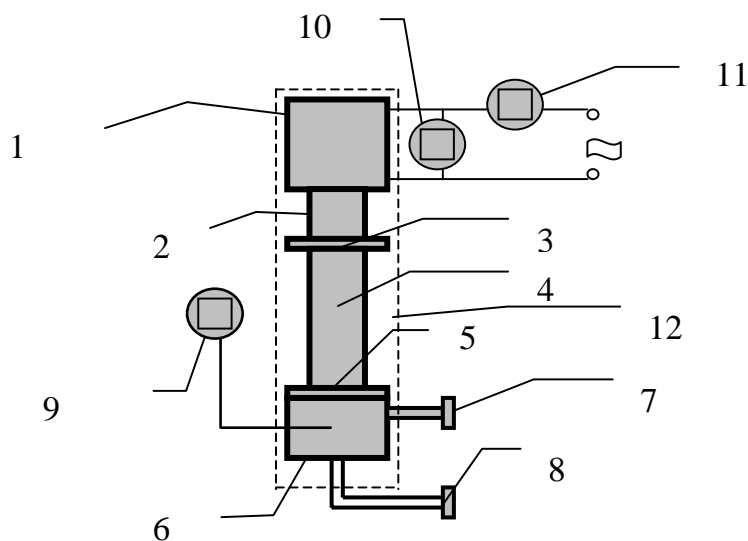
Чтобы энергия электромагнитного поля полностью трансформировалась в технологической среде во внутреннюю энергию вещества, необходимо чтобы высота слоя была больше глубины проникновения электромагнитных волн в данное вещество ( $\delta_E$ )

$$\delta_E = 2 / (\omega \sqrt{\epsilon'_a \mu'_a} (\operatorname{tg} \Theta_E + \sigma / (\omega \epsilon'_a)) + \operatorname{tg} \Theta_\mu), \quad (2)$$

где  $\epsilon'_a = \epsilon_0 \epsilon'$ ,  $\mu'_a = \mu_0 \mu'$  – действительные части абсолютных диэлектрической и магнитной проницаемости среды;  $\sigma$  – удельная проводимость среды,  $\omega = 2\pi \nu$ ,  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ ,  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с,  $\operatorname{tg} \Theta_\mu = \mu''/\mu'$ ,  $\mu''$  – мнимая часть относительной магнитной проницаемости среды.

Промышленные технологические среды представляют собой сложный конгломерат различных веществ, структур, и в литературе отсутствуют данные, характеризующие электрофизические свойства таких сред. Для разработки промышленных процессов с использованием СВЧ-излучения, расчета аппаратов важно знать комплексные характеристики сред, связанные с воздействующим электромагнитным полем [2]. К числу таких комплексных характеристик относятся глубина проникновения СВЧ-излучения в среду, степень трансформации СВЧ-излучения в среде во внутреннюю энергию. В частности, эмпирическое определение глубины проникновения электромагнитной волны в сложные по составу среды заключается в определении такой высоты слоя вещества, при которой обеспечивается практически полное поглощение воздействующей СВЧ-энергии.

Схема разработанной лабораторной установки определения глубины проникновения СВЧ-излучения представлена на рисунке 1.



- 1- СВЧ-генератор; 2- волновод соединительный;  
 3, 5- фланцы со встроенными мембранами; 4- рабочая камера (рабочий волновод);  
 6- согласующая камера;  
 7, 8- штуцера ввода и вывода воды из согласующей камеры соответственно;  
 9- термопара; 10- вольтметр; 11- амперметр; 12- корпус установки

Рисунок 1. Схема лабораторной установки определения глубины проникновения СВЧ-излучения

В таблице 1 приводятся результаты экспериментальных исследований по определению глубины проникновения СВЧ-излучения частотой 2450 МГц в некоторые промышленные катализаторы. В работе показано, что механизм нагрева катализаторов в электромагнитном поле СВЧ-диапазона адекватно описывается на основе теории диэлектрической поляризации.

С увеличением температуры у обрабатываемых в СВЧ-поле веществ, относящихся по своим физическим свойствам к диэлектрикам или полупроводникам, увеличивается электрическая проводимость, что приводит к уменьшению глубины проникновения СВЧ-поля в обрабатываемый материал. Полученные результаты необходимо учитывать при проектировании СВЧ-реакционных устройств.

Таблица 1

Экспериментально определенные глубины проникновения СВЧ-излучения в некоторые катализаторы

| Катализатор   | Глубина проникновения, м |
|---|--------------------------|
| 1 Аллюмохромовый ИМ-2201 ( $\rho_{\text{нас}}=1,357 \text{ г/см}^3$ )           | 0,400                    |
| 2 Кальций-никель-фосфатный ИМ-2204 ( $\rho_{\text{нас}}=1,104 \text{ г/см}^3$ ) | 0,370                    |
| 3 Хром-железо-цинковый К-16У ( $\rho_{\text{нас}}=1,302 \text{ г/см}^3$ )       | 0,200                    |
| 4 Железооксидный К-24И ( $\rho_{\text{нас}}=1,249 \text{ г/см}^3$ )             | 0,250                    |
| 5 Никелевый НК (носитель кизельгур, $\rho_{\text{нас}}=1,150 \text{ г/см}^3$ )  | 0,330                    |

При проведении гетерогенно-каталитических процессов в СВЧ-поле сырье имеет гораздо меньшие температуры, чем при традиционных способах производства, поскольку нет необходимости использовать сырье и разбавитель в качестве теплоносителя, так как основным элементом реакционной системы, преобразующей энергию СВЧ-поля в тепловую, необходимую для проведения процесса, является катализатор. Эта особенность позволяет снизить энергозатраты при проведении процессов в СВЧ-поле [3].

Например, при проведении каталитического процесса дегидрирования бутенов и изоамиленов в СВЧ-поле возможно использование сырьевого потока более низкой температуры. При этом сырье незначительно подогревают до температуры 50-60<sup>0</sup>С (вместо 500-600<sup>0</sup>С) для исключения конденсации углеводородов.

Уменьшение температуры газового потока приводит к снижению скорости внешней диффузии реагентов из потока на поверхность катализатора. В результате снижается в целом диффузионный поток. Незначительное снижение скорости процесса компенсируют увеличением линейной скорости потока сырья или площади поверхности гранул катализатора. Результаты экспериментов по ослаблению влияния внешнедиффузионного торможения на процесс каталитического дегидрирования углеводородов в СВЧ-поле представлены в таблице 2, из которых можно сделать вывод что действительно наблюдается увеличение внутридиффузионного торможения [4].

Таблица 2

Результаты исследования влияния внешнедиффузионного торможения на процесс дегидрирования бутенов под воздействием СВЧ-излучения на катализаторе К-16у

| Объем катализатора, мл | Объемная скорость, ч <sup>-1</sup> | Разбавление бутенов азотом, моль:моль | Линейная скорость газового потока, м/мин | Выход бутадиена, %, масс. |
|------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------|
| 10                     | 800                                | 1:10                                  | 4,55                                     | 22,35                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 8,87                                     | 23,17                     |
|                        | 600                                | 1:10                                  | 3,49                                     | 21,03                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 6,68                                     | 21,42                     |
|                        | 200                                | 1:10                                  | 1,15                                     | 15,51                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 2,20                                     | 15,93                     |
| 20                     | 800                                | 1:10                                  | 9,35                                     | 23,44                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 17,86                                    | 24,03                     |
|                        | 600                                | 1:10                                  | 7,01                                     | 21,58                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 13,38                                    | 21,73                     |
|                        | 200                                | 1:10                                  | 2,35                                     | 16,53                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 4,48                                     | 16,15                     |
| 26                     | 800                                | 1:10                                  | 12,16                                    | 23,05                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 23,20                                    | 23,97                     |
|                        | 600                                | 1:10                                  | 9,11                                     | 22,13                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 17,39                                    | 22,08                     |
|                        | 200                                | 1:10                                  | 3,05                                     | 17,21                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 5,82                                     | 16,82                     |
| 30                     | 800                                | 1:10                                  | 13,93                                    | 23,38                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 26,6                                     | 24,65                     |
|                        | 600                                | 1:10                                  | 10,45                                    | 21,97                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 19,95                                    | 22,24                     |
|                        | 200                                | 1:10                                  | 3,48                                     | 17,32                     |
|                        |                                    | 1:20                                  | 6,65                                     | 17,02                     |

Действительно, изменение концентрации изоамиленов по глубине поры катализатора описывается соотношением  $C(Z)=C_0 \cdot 1/2\{(1-\text{th } Z_L) \cdot e^Z + (1+\text{th } Z_L) \cdot e^{-Z}\}$ , где  $C_0$  –концентрация изоамиленов на входе в пору катализатора;  $\text{Th } Z_L$  – гиперболический тангенс аргумента  $Z_L$ ,  $Z_L=L \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa}{r \cdot D}}$ ; где  $L$ - глубина поры;  $r$  - радиус поры;  $D$ -коэффициент диффузии;  $\kappa$ - константа скорости реакции дегидрирования, определяемая соотношением  $\lg \kappa = 5,03 - \frac{24800}{4,575T}$ . Согласно

полученным расчетам с увеличением коэффициента диффузии увеличивается и

конверсия сырья – изоамиленов. Однако уменьшение конверсии за счет снижения температуры сырья существенно не влияет на производительность, хотя при использовании СВЧ-поля значительно уменьшаются энергетические затраты на проведение процесса.

Гетерогенно-каталитический процесс дегидрирования бутенов осуществляют на различных катализаторах. В промышленности для этих целей используют оксидный хром-железо-цинковый катализатор К-16у, ИМ-2204 (кальций-фосфатный) и К-24и (на основе окислов железа). Катализаторы представляют собой смесь оксидов металлов: катализатор К-16у содержит в основном  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ , а также в незначительном количестве оксиды кремния и кобальта. В катализаторе К-24и содержится в преобладающем количестве  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , имеются  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также в незначительном количестве оксиды алюминия, цинка и другие компоненты. Катализатор ИМ-2204 состоит в основном из  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а также содержит оксиды никеля и хрома. Для сравнительного изучения были взяты и образцы металлических катализаторов: палладиевого - ПУ (носитель активированный уголь) и никелевого - НК (носитель кизельгур).

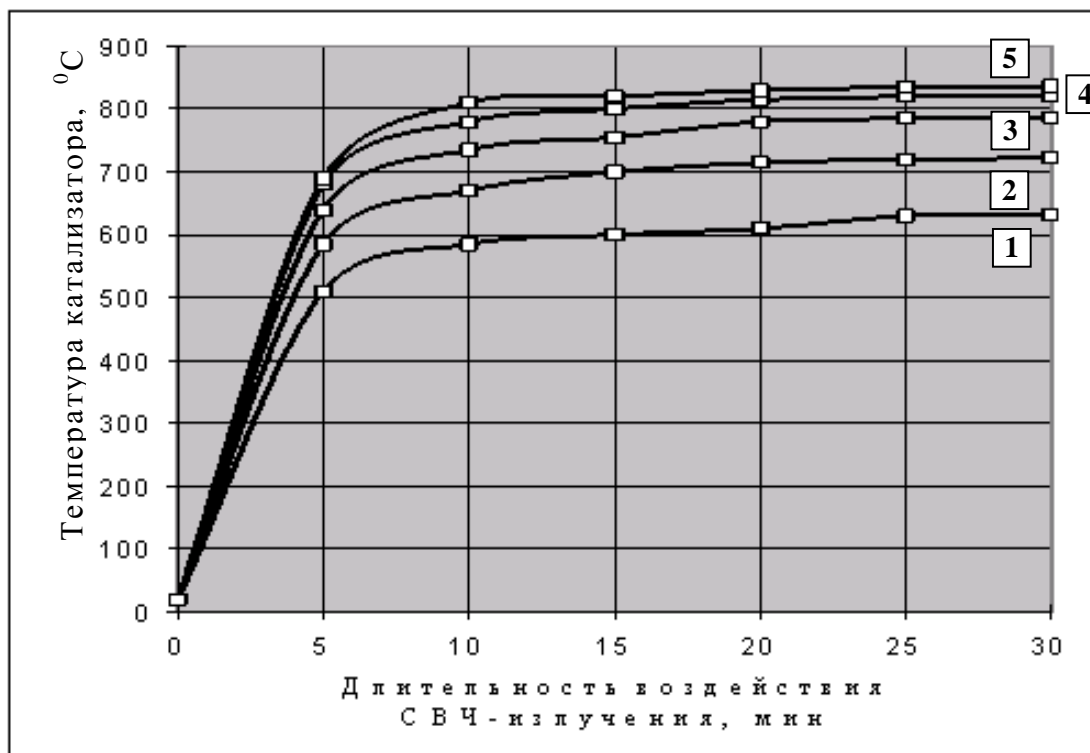
Изучение кинетики нагрева данных катализаторов в электромагнитном поле с частотой  $\nu=2450$  МГц, проводили на лабораторной СВЧ-установке (рисунок б) с подачей и без подачи реакционного газа, в токе азота и без него [5].

При циклическом нагреве катализатора (с длительностью одного цикла ~ 30 минут) и последующим его остыванием до комнатной температуры наблюдалось явление роста значения температуры установившегося состояния ( $T_0$ ) с каждым новым циклом нагрева в электромагнитном поле и дальнейшей стабилизацией на  $n$ -цикле ( $n$  – величина, зависящая от вида катализатора для исследуемых нами катализаторов  $n=5$ ). Явление роста и дальнейшей стабилизации  $T_0$  при циклическом нагреве предложено называть электромагнитной разработкой катализатора.

Рост температуры  $T_0$  при периодическом воздействии СВЧ-излучения объясняется наличием остаточной поляризации и намагниченности катализатора.

Типичная картина нагрева всех исследуемых катализаторов в СВЧ-поле, характерная для всех исследованных нами катализаторов, представлена на рисунке 2 на примере катализатора К-16у.

Согласно экспериментальным данным каждому катализатору, нагреваемому СВЧ-излучением с фиксированными частотой и мощностью, соответствуют различные скорости нагрева.



1 – первый цикл нагрева в СВЧ-поле; 2 – второй цикл нагрева;  
3 – третий цикл нагрева; 4 – четвертый цикл нагрева; 5 – пятый цикл нагрева  
Рисунок 2. Нагрев катализатора К-16у в электромагнитном поле

Зависимость скорости нагрева катализатора от числа циклов показана на рисунке 3. В таблице 3 представлены результаты нагрева испытуемых образцов катализаторов, показывающие, что после пятого цикла наблюдается стабилизация скорости нагрева. В таблице 3 представлены сравнительные характеристики, которыми можно руководствоваться при выборе катализатора. Как видно из таблицы 4, лишь три катализатора имеют приемлемый для промышленности выход бутадиена. Из них предпочтение следует отдать лишь двум (ИМ-2204 и К-16у) с примерно одинаково высокими выходами бутадиена, но скорость нагрева катализатора К-16у выше, и этот фактор может быть определяющим для промышленной реализации процесса.

Возможность нагрева катализатора до температуры дегидрирования (600 °С и более) в электромагнитном поле СВЧ-диапазона без изменения его характеристик позволяет использовать катализатор как элемент, трансформирующий электромагнитную энергию в тепловую, необходимую для проведения химической реакции.

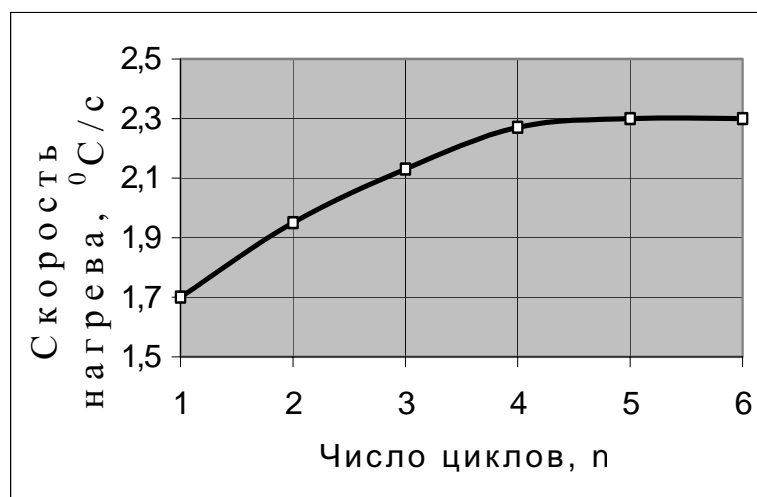


Рисунок 3. Зависимость скорости нагрева катализатора К-16у от числа циклов

Таблица 3

Скорости нагрева промышленных катализаторов в электромагнитном поле

| Скорости нагрева в СВЧ-поле | Катализаторы |       |         |      |      |
|-----------------------------|--------------|-------|---------|------|------|
|                             | К-16у        | К-24и | ИМ-2204 | НК   | ПУ   |
| 1-й цикл*, °С/с             | 1,7          | 1,33  | 1,23    | 0,9  | 1,15 |
| 2-й цикл*, °С/с             | 1,95         | 1,57  | 1,37    | 1,33 | 1,27 |
| 3-й цикл*, °С/с             | 2,13         | 1,73  | 1,45    | 1,60 | 1,43 |
| 4-й цикл*, °С/с             | 2,27         | 1,83  | 1,48    | 1,80 | 1,52 |
| 5-й цикл*, °С/с             | 2,3          | 1,87  | 1,5     | 1,83 | 1,55 |

\* Длительность цикла 30 минут.

Таблица 4

Сравнительная характеристика катализаторов

| Катализаторы                      | К-16у | К-24и | ИМ-2204 |
|-----------------------------------|-------|-------|---------|
| Скорость нагрева в СВЧ-поле, °С/с | 2,3   | 1,87  | 1,5     |
| Выход бутадиена, % масс.          | 35    | 21    | 36      |



Также проводились исследования величины удельной поверхности, химического состава и активности катализатора в СВЧ-поле. Величина удельной поверхности определялась методом адсорбции воздуха катализатором при температуре жидкого азота. Удельная поверхность катализатора К-16у, нагреваемого в электромагнитном поле до 600 °С, изменяется незначительно, при 650 °С снижается с 30,6 м<sup>2</sup>/г до 30,4 м<sup>2</sup>/г в течение 6 часов.

Исследование химического состава катализатора К-16у, подвергнутого воздействию СВЧ-излучения в течение 60 минут, проведенное согласно ТУ 38.103155-85, показало, что содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 45,90 % снизилось до 45,68 % масс, а содержание CrO<sub>3</sub> с 0,57 % возросло до 0,79 %. Каталитическая активность промышленного катализатора К-16у (марки Б), подвергнутого воздействию СВЧ-излучения в течение 6 часов при 650 °С, не снизилась и соответствует паспортному значению.

Таким образом, катализатор, трансформируя электромагнитную энергию в тепловую, становится источником тепловой энергии, необходимой для проведения гетерогенно-каталитической реакции, сохраняя при этом свои основные характеристики (величину удельной поверхности и активность).

Ниже приводятся экспериментальные данные по каталитической изомеризации олефинов, в частности бутенов, в электромагнитном поле СВЧ-диапазона. Изучение реакции изомеризации представляет большой практический интерес, поскольку процессы изомеризации на твердом катализаторе в газовой фазе используются в промышленном масштабе при получении мономеров для синтетических каучуков - бутадиена и изопрена [6].

В присутствии гетерогенных катализаторов протекают все возможные реакции изомеризации бутенов: миграция двойной связи, цис-транс-изомеризация.

Например, н-бутен, введенный в реакцию в виде любого изомера, образует смесь изомеров: 1-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> ↔ 2-цис-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> ↔ 2-транс-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>.

Равновесие изомеризации бутенов с перемещением двойной связи в интервале температур от 200 до 380 °С описывается уравнением  $\lg K_p = 619T^{-1} - 0,335$ .

Частично н-бутен изомеризуется в изобутен: н-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> ↔ изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>.

Равновесие реакции изомеризации  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  для температур от 265 до 426 °С описывается эмпирическим уравнением:  $\lg K_p = 304T^{-1} - 0,528 \pm 0,020$ .

Для реакции  $\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \leftarrow 2\text{-цис-C}_4\text{H}_8$ ,  $\lg K_p = 387T^{-1} - 0,393$

и для реакции  $1\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \leftarrow 2\text{-транс-C}_4\text{H}_8$ ,  $\lg K_p = 606T^{-1} - 0,524$ .

Расчетные значения равновесных составов достаточно точно описывают реальные составы. В общем случае возможно равновесие между четырьмя изомерными бутенами: бутеном-1, цис-бутеном-2, транс-бутеном-2 и изобутеном.

При изомеризации бутена -1 в бутены-2 активен комплекс  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В интервале 250-260°С из бутена-1 получается 78-84% бутенов-2, причем отношение цис-/транс- меньше единицы. Эти данные подтверждаются результатами экспериментов при изомеризации бутиленов на катализаторе К-16у в условиях влияния СВЧ-поля. При подаче  $\alpha$ -бутенов за 25-минутный цикл воздействия СВЧ-излучения в присутствии катализатора К-16у происходит их изомеризация (рисунки 4 и 5) в цис- и транс-  $\beta$  - бутены. В качестве сырья использовалась смесь бутенов, состав которого представлен в таблице 5.

Таким образом, начальный этап нефтехимического синтеза мономеров для производства синтетического каучука, а именно придание исходной молекуле сырья изо-формы, возможно проводить при воздействии СВЧ-излучения с использованием традиционного промышленного катализатора.

Таблица 5

## Состав сырья

| Состав сырья                        | (Рисунок 4.2) | (Рисунок 4.3) |
|-------------------------------------|---------------|---------------|
| $n\text{-C}_4\text{H}_8$ + изобутен | 79,29%        | 73%           |
| 2 - транс- $\text{C}_4\text{H}_8$   | 9,98%         | 13%           |
| 2 - цис- $\text{C}_4\text{H}_8$     | 10,73%        | 14%           |

Кроме того исследовались процессы основного нефтехимического синтеза, дегидрирования, гидрирования, олигомеризации, которые используются в производстве синтетических каучуков и ряда других процессов.

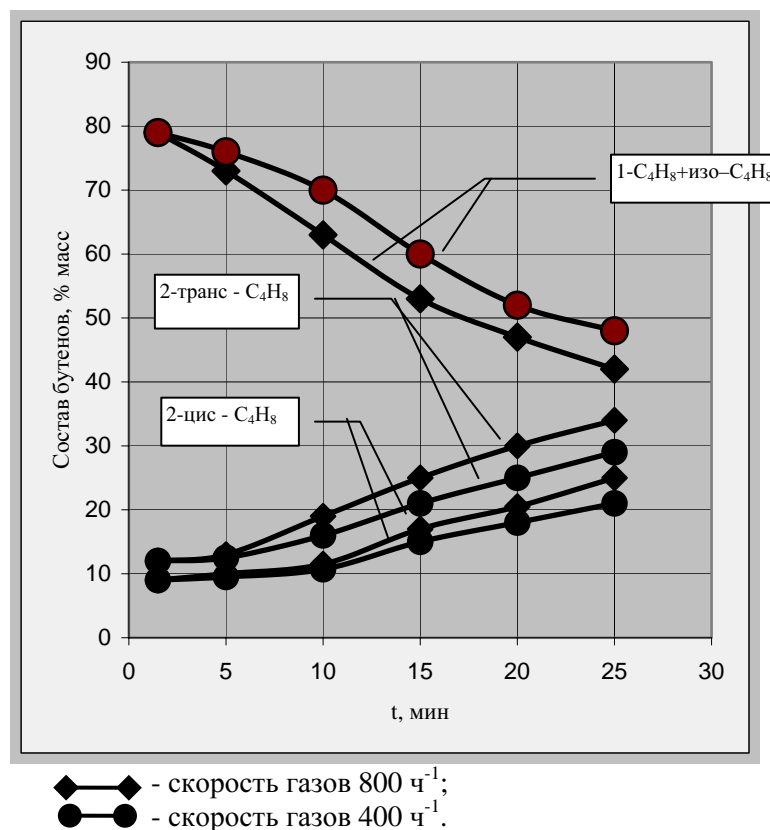


Рисунок 4. Зависимость состава бутенов от длительности пребывания в поле СВЧ-излучения на катализаторе К-16У

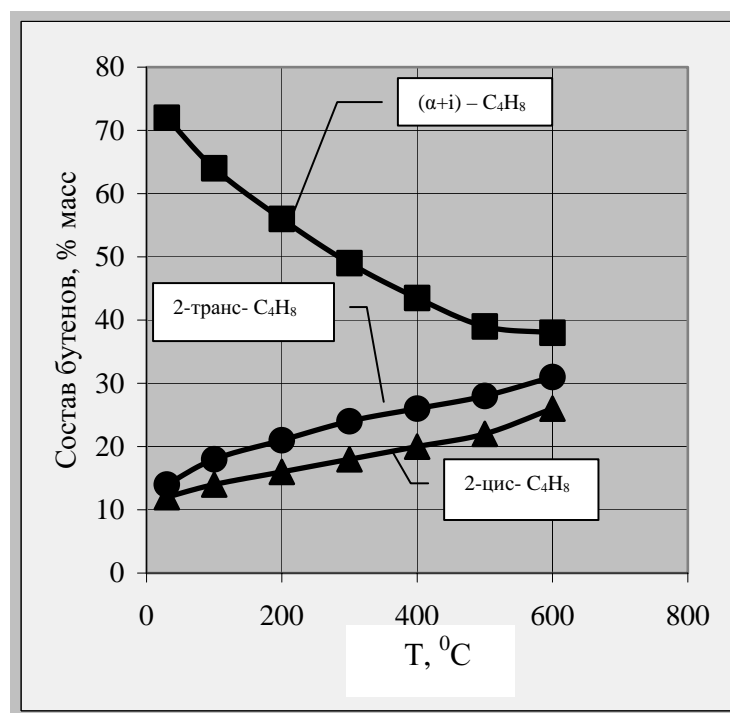
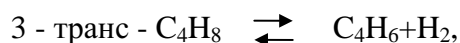
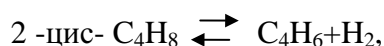
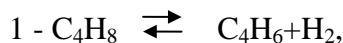
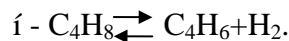


Рисунок 5. Зависимость состава бутенов от температуры при воздействии СВЧ-излучения, катализатор К-16У

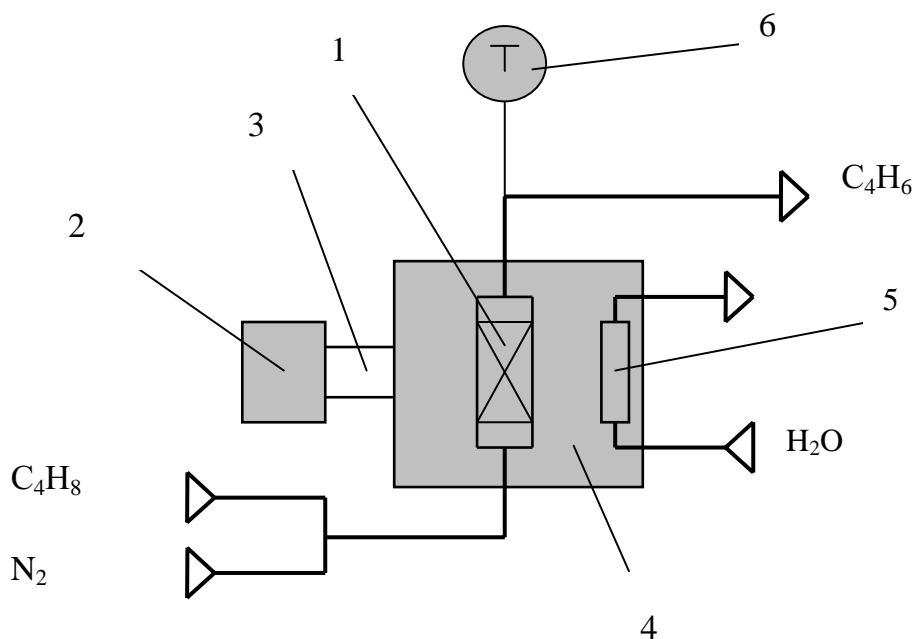
При каталитическом дегидрировании бутенов протекают реакции:



или суммарно:



Рабочими условиями для каталитического дегидрирования н-бутена должны быть температура свыше  $550^\circ\text{C}$ , парциальное давление порядка  $0,01$  МПа или меньше (что соответствует разбавлению бутена водяным паром или азотом в объемном соотношении 1:10). Дегидрирование бутенов на промышленном катализаторе К-16у под действием высокочастотного электромагнитного излучения исследовалось на лабораторной установке (рисунок 6).



1 – реактор; 2 – СВЧ-генератор; 3-волновод;  
4 – резонатор; 5-согласующая нагрузка; 6 – термометр

Рисунок 6. Схема лабораторной СВЧ-установки дегидрирования (изомеризации)

Эксперименты проводили в интервале температур контактирования от 480 до 600 °С, различной степени разбавления сырья азотом (1:5, 1:10, 1:20) и при разных объемных скоростях подачи сырья, W, (200, 600, 800 ч<sup>-1</sup>) [7]. Использовался промышленный катализатор дегидрирования К-16у по ТУ 38.103155-85, в объеме 30 см<sup>3</sup>, размер зерен катализатора 2-3 мм. Экспериментальные данные, полученные в результате изучения кинетики дегидрирования бутенов на катализаторе К-16у при 600 °С, представлены в таблице 6. Характерной особенностью процесса проведения дегидрирования в СВЧ-поле является использование для снижения парциального давления углеводородов в качестве разбавителя инертного газа (азота) вместо водяного пара. Молекулы азота обладают большей способностью проникать в поры катализатора, поскольку их размеры меньше размеров молекул воды. При использовании азота затрачивается меньше энергии на нагрев разбавителя и, соответственно, меньше энергии удаляется из реакционной зоны, так как молярная теплоемкость азота в 1,7 раза меньше теплоемкости водяного пара. Это дополнительный фактор снижения энергозатрат на осуществление синтеза.

Таблица 6

## Дегидрирование бутенов на катализаторе К-16у

| Температура, °С | Разбавление, моль | Объемная скорость, ч <sup>-1</sup> | Состав контактного газа, % масс. |                        |                       |                                      |  |   |   |   |                                       |
|-----------------|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--|---|---|---|---------------------------------------|
|                 |                   |                                    | СО <sub>2</sub>                  | Н <sub>2</sub> водород | СН <sub>4</sub> метан | С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> этилен | С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub> пропилен | С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> бутен α+1 | С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> транс-бутен | С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> цис-бутен | С <sub>4</sub> Н <sub>6</sub> бутадие |
| 600             | 1:5,9             | 200                                | 7,08                             | 0,78                   | 0,5                   | 2,72                                 | 1,04                                   | 23,11                                   | 31,00                                     | 17,53                                   | 16,24                                 |
|                 | 1:5,3             | 600                                | 6,73                             | 1,01                   | 0,3                   | 1,88                                 | 0,93                                   | 22,67                                   | 29,44                                     | 18,86                                   | 18,18                                 |
|                 | 1:5,5             | 800                                | 6,52                             | 1,12                   | 0,27                  | 1,34                                 | 0,67                                   | 20,21                                   | 29,34                                     | 19,82                                   | 20,71                                 |
|                 | 1:10,7            | 200                                | 6,81                             | 0,97                   | 0,4                   | 1,51                                 | 0,75                                   | 23,19                                   | 31,63                                     | 17,42                                   | 17,32                                 |
|                 | 1:9,8             | 600                                | 6,34                             | 1,18                   | 0,3                   | 1,23                                 | 2,01                                   | 21,36                                   | 27,14                                     | 18,47                                   | 21,97                                 |
|                 | 1:10,2            | 800                                | 6,28                             | 1,20                   | 0,25                  | 2,06                                 | 1,15                                   | 20,79                                   | 26,96                                     | 17,93                                   | 23,38                                 |
|                 | 1:19,9            | 200                                | 6,74                             | 0,90                   | 0,31                  | 1,99                                 | 0,59                                   | 23,65                                   | 30,33                                     | 18,47                                   | 17,02                                 |
|                 | 1:20,4            | 600                                | 6,12                             | 1,19                   | 0,29                  | 1,72                                 | 1,13                                   | 23,49                                   | 37,23                                     | 16,59                                   | 22,24                                 |
|                 | 1:20,2            | 800                                | 6,15                             | 1,29                   | 0,30                  | 1,81                                 | 0,40                                   | 21,16                                   | 27,70                                     | 16,54                                   | 24,65                                 |

Из анализа приведенных данных следует, что оптимальная температура процесса составляет 600 °С и разбавление бутена азотом в объемном соотношении 1:10.

При этом выход бутадиена составляет 24,65 % масс., что соизмеримо с промышленным процессом (теплоноситель - водяной пар), где выход бутадиена ~ 20-25 % масс.

Использование инертного газа в качестве разбавителя приводит к упрощению технологической схемы, поскольку из технологической линии производства бутадиена исключаются пароперегревательные печи.

Научный и практический интерес представляет исследование влияния СВЧ-излучения не только на деструктивные каталитические процессы, связанные с разрывом химической связи, например дегидрирование углеводородов, но и на процессы с протеканием реакций присоединения, к числу которых относится процесс гидрирования углеводородов. В частности, были исследованы гетерогенно-каталитические процессы гидрирования, имеющие практическую значимость. Изучалось каталитическое гидрирование пиперилена, псевдокумола и триглицеридов в СВЧ-поле с использованием катализатора никеля на кизельгуре.

Из экспериментов по гидрированию пиперилена под действием микроволн следует, что активность никелевого катализатора не превышала активности катализатора при проведении процесса традиционным способом при одинаковых температурных условиях (таблица 7) [8].

Превращение пиперилена изучали при различных температурных режимах с разбавлением водорода в проточной установке, при атмосферном давлении. Опыты проводили с 25-30 см<sup>3</sup> никелевого катализатора при различной скорости подачи пиперилена. Жидкие продукты реакции охлаждали в холодильнике (типа «труба в трубе») проточной водой, легкокипящие компоненты конденсировали в ловушку, помещенную в углекислоту, а легкую газообразную фракцию собирали в газометр.

Исходное сырье и полученные продукты анализировали хроматографически. В качестве исходного сырья использовали технический водород и пипериленовую фракцию с концентрацией 98-99 %. Гидрирование

пиперилена проводили в интервале температур 75-250 °С, в мольном соотношении  $nC_3H_8:H_2=1:1$ .

На катализаторе «никель на кизельгуре» с содержанием не менее 50 % масс Ni гидрирование пиперилена протекает с образованием n-пентана, n-амиленов, и остается определенное количество непрореагировавшего пиперилена (таблица 7). При исследовании процесса гидрирования триглицеридов на никелевом катализаторе под действием микроволн отмечается повышение активности катализатора.

Эксперименты по гидрированию триглицеридов (рафинированного подсолнечного масла) проводили при температуре  $200\pm 3$  °С. Согласно полученным данным (таблица 8) активность никелевого катализатора (носитель оксид кремния) (с содержанием не менее 50 % масс восстановленного никеля) составляет в СВЧ поле 65%, что на 15% выше, чем активность того же катализатора при проведении процесса традиционным способом.

Таблица 7

Результаты по гидрированию пиперилена на катализаторе «никель на кизельгуре»

| W,<br>час <sup>-1</sup> | Мольное<br>отношение<br>nC <sub>5</sub> H <sub>8</sub> :H <sub>2</sub> | T, °C | Состав продуктов гидрирования пиперилена, % масс. |                 |                             |                             |                             |                                  |                                  |                                      |                                      |                                 |      |                                 | Селек-<br>тивность,<br>% мас. |
|-------------------------|--|-------|---|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------|---------------------------------|-------------------------------|
|                         |  |       | H <sub>2</sub>                                    | CH <sub>4</sub> | Фрак-<br>ция C <sub>2</sub> | Фрак-<br>ция C <sub>3</sub> | Фрак-<br>ция C <sub>4</sub> | 1-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 1-<br>C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> | n-<br>C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> | 1-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> | мцб  | n-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> |                               |
| В СВЧ-поле (2450 МГц)   |  |       |   |                 |                             |                             |                             |                                  |                                  |                                      |                                      |                                 |      |                                 |                               |
| 1                       | 1:1  | 100   |   |                 | 0,004                       | 0,018                       | 0,07                        | 0,16                             | 19,81                            | 0,91                                 | 42,83                                | 0,09                            | 1,21 | 34,86                           | 63,71                         |
|                         |  | 150   |   |                 |                             | 0,035                       | 0,32                        | 0,13                             | 17,37                            | 0,42                                 | 54,66                                | 0,073                           | 0,84 | 26,03                           | 72,58                         |
|                         |  | 200   |   |                 |                             | 0,19                        | 0,6                         | 0,15                             | 15,84                            | 0,78                                 | 61,47                                | 0,05                            | 0,84 | 20,04                           | 78,24                         |
|                         |  | 250   |   |                 | 0,038                       | 0,13                        | 1,02                        | 0,085                            | 10,85                            | 0,57                                 | 63,34                                | 0,05                            | 0,77 | 23,21                           | 74,84                         |
| Традиционным способом   |  |       |   |                 |                             |                             |                             |                                  |                                  |                                      |                                      |                                 |      |                                 |                               |
| 1                       | 1:1  | 100   |   |                 |                             | 0,1                         | 0,68                        | 1,03                             | 66,37                            | 0,53                                 | 23,83                                | 0,06                            | 2,37 | 3,5                             | 91,76                         |
|                         |  | 150   |   |                 |                             | 0,05                        | 0,52                        | 0,14                             | 14,51                            | 1,81                                 | 76,18                                | 0,03                            | 1,04 | 5,74                            | 92,64                         |
|                         |  | 200   |   |                 | 0,37                        | 1,44                        | 3,61                        | 0,48                             | 47,36                            | 0,63                                 | 39,97                                | 0,02                            | 3,88 | 3,61                            | 88,44                         |
|                         |  | 250   |   |                 |                             | 0,23                        | 1,35                        | 0,15                             | 56,76                            | 0,58                                 | 29,60                                | 0,04                            | 0,49 | 30,19                           | 87,09                         |



Таблица 8

Активности катализатора (Ni) при гидрировании триглицеридов традиционным способом и в электромагнитном поле

| Способ проведения процесса             | Отношение массы катализатора к массе триглицеридов, % | Массовое содержание восстановленного никеля, % | Температура гидрирования, °С | Активность катализатора, % масс. |
|--|---|--|------------------------------|----------------------------------|
| Традиционный (в токе водорода)         | 0,3   | не менее 50                                    | 200                          | 50                               |
| В СВЧ-поле, 2450 МГц (в токе водорода) | 0,3   | не менее 50                                    | 200                          | 65                               |

Для более достоверной оценки гидрирующей способности никелевого катализатора при использовании СВЧ-излучения была использована стандартная методика определения активности катализатора – гидрированием псевдокумола традиционным способом. Гидрирование псевдокумола (1,3,4-триметилбензол) протекает с образованием 1,3,4-триметилциклогексана. При исследовании активности образца катализатора «никеля на кизельгуре» гидрирование псевдокумола проводили с использованием 30 см<sup>3</sup> катализатора при температуре процесса 200±10 °С, скоростях подачи водорода 30 дм<sup>3</sup>/час, псевдокумола – 30см<sup>3</sup>/час. Результаты представлены в таблице 9. Пробы анализировали на рефрактометре, по показателям преломления определяли степень гидрирования псевдокумола (активность). Как видно из таблицы 9, выход 1,3,4-триметилциклогексана при гидрировании псевдокумола в СВЧ-поле (ν=2450МГц) выше, чем при традиционном способе, в среднем на 8%.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований процессов гидрирования на никелевом катализаторе в электромагнитном поле показали, что воздействие СВЧ-излучения способствует повышению активности катализатора.

Таблица 9

Результаты испытания катализатора «никель на кизельгуре»  
в процессе гидрирования псевдокумола

| Условия активации  | Промышленный катализатор Ni/кизельгуре |                                     |                  |                                       |   |
|--|--|-------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---|
|  | Содержание никеля, % масс.             | Механическая прочность, кг/таблетку |                  | Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> | Выход 1,3,4-триметилциклогексана, % масс. |
|  |  | P <sub>ср.</sub>                    | P <sub>min</sub> |                                       |   |
| Исходный неактивированный катализатор  | 40,85                                  | 23                                  | 16               | 1300                                  | –   |
| Традиционный способ гидрирования при t=360 <sup>0</sup> C в токе H <sub>2</sub> за τ=6 часов | 47,90                                  | 8,0                                 | 4,7              | 1150                                  | 41,30                                     |
| Гидрирование в СВЧ-поле t=360 <sup>0</sup> C в токе H <sub>2</sub> за τ = 6 часов            | 47,67                                  | 6,3                                 | 3,58             | 1190                                  | 44,00                                     |
| Традиционный способ гидрирования при t=400 <sup>0</sup> C за τ = 6 часов                     | 52,00                                  | 8,0                                 | 4,8              | 1150                                  | 57,30                                     |
| Гидрирование в СВЧ-поле t =400 <sup>0</sup> C в токе H <sub>2</sub> за τ = 6 часов.          | 51,80                                  | 8,0                                 | 4,6              | 1170                                  | 65,00                                     |

Представляет практический интерес исследование каталитических процессов полимеризации в СВЧ-поле, в частности, олигомеризации углеводородных фракций C<sub>4</sub> в присутствии катализатора на основе цеолитов семейства пентасилов марки БАК-70, модифицированного цинком (ЗАО "Каучук"). Катализатор состоит в основном из оксидов кремния, имеются в составе оксиды алюминия, цинка и другие компоненты.

В таблице 10 представлены компонентные составы продуктов, полученных при различных условиях: в промышленном реакторе, в лабораторном реакторе при атмосферном давлении с электрообогревом и в СВЧ-поле.

Характеристики исходного, отработанного в промышленных условиях 10100 часов и после лабораторных исследований катализатора БАК -70 в обычных условиях разогрева и в СВЧ-поле представлены в таблице 11.

Согласно полученным данным у катализатора, испытавшего воздействие СВЧ-излучения, более чем в 1,5 раза повысилась механическая прочность по

сравнению со свежим образцом, но в 1,2 раза снизилась удельная поверхность по сравнению с образцом, нагреваемым традиционным способом при той же средней температуре и длительности экспозиции. Уменьшение удельной поверхности катализатора вызвано тем, что температура внутри гранул катализатора была выше при нагреве в СВЧ-поле, чем при традиционном способе, при равных средних температурах проведения процессов.

Поэтому важным элементом исследований является определение температурных условий протекания процесса. При проведении процессов в СВЧ-поле температурная нагрузка на катализатор должна быть меньше.

Снижение удельной поверхности катализатора приводит к снижению выхода продукта при проведении процесса в СВЧ-поле, но при этом возрастает селективность процесса.

Таблица 10

Результаты олигомеризации фракций С4 на катализаторе БАК-70  
при различных условиях

| Компонентный состав                  | В промышленных условиях Т=280-400 °С, Р=1,2-1,3 МПа; W=3,0±0,5 г <sup>-1</sup> | В лабораторных условиях при атм. давл.: Т=360 °С; W=500 г <sup>-1</sup> | В СВЧ-поле при атм. давлении Т=360 °С; W=500 г <sup>-1</sup> |
|--------------------------------------|--|---|--|
| ΣС <sub>Н</sub>                      | 1,27   | 9,29  | 12,8   |
| ΣС <sub>5</sub>                      | 29,7   | 7,72  | 20,23  |
| ΣС <sub>6</sub>                      | 17,93  | 11,27   | 10,6   |
| ΣС <sub>7</sub>                      | 17,5   | 9,64  | 10,9   |
| Аром.                                | 4,0  | 33,52   | 10,7   |
| ΣС <sub>8</sub>                      | 29,6   | 28,56   | 35,4   |
| Σлегких                              |  | 11,97   | 3,3  |
| ΣС <sub>4</sub>                      | –  | 42,27   | 78,62  |
| БФ                                   |  | 45,74   | 18,07  |
| ВП на ΣС <sub>4</sub>                | 79,06  | 45,74   | 18,73  |
| ВП на ΣС <sub>4</sub> Н <sub>8</sub> | 77,5   | 58,65   | 23,14  |
| ВР на С <sub>4</sub>                 | 70,9   | 79,27   | 83,86  |

Таблица 11

Изменения физико-химических свойств катализатора БАК-70 после традиционного способа проведения процесса и с использованием СВЧ-излучения

| Наименование показателя                                    | Норма по ТУ38.402-62-228-98 на свежий БАК-70 | Свежий БАК-70 | Отработанный БАК-70 | БАК-70 после 50 часов испытания на лабораторной установке | БАК-70 после 50 часов работы в СВЧ-поле |
|--|--|---------------|---------------------|---|---|
| 1. Форма катализатора                                      | цилиндр                                      | цилиндр       | цилиндр             | цилиндр   | цилиндр                                 |
| 2. Масс. доля ППП при 550 °С, %, н/б                       | 3,0  | 4,53          | 1,61                | 8,03  |   |
| 3. Масс. доля пыли и крошки, % н/б                         | 2,0  | 0,1           | 0,5                 | 1,4   | 1,0                                     |
| 4. Масс. доля фракции с длиной экструдатов 3-15мм, н/менее | 80,0   | 89,4          | 74,6                | 60,91   | 94,7                                    |
| 5. Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>                   | 0,55-0,8                                     | 0,74          | 0,67                | 0,73  | 0,84                                    |
| 6. Мех. прочность при раздавливании, кг/гранулу            |  |               |                     |   |   |
| Р (по оси)   | не норм.                                     | 7,07          | 8,89                | 4,88  | 11,43                                   |
| Р <sub>о</sub> (по образующей)                             | не норм.                                     | 5,04          | 6,8                 | 3,71  | 8,9                                     |
| 7. Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г                 | не норм.                                     | 262,79        | 265,4               | 77,25   | 61,89                                   |
| 8. Кокс  | не норм.                                     | 0,08          | 0,085               | 3,25  | 2,85                                    |

Таким образом, при разработке промышленной технологии олигомеризации углеводородов фракции С4 на катализаторе БАК-70 в СВЧ-поле необходимо вводить стадию рецикла – возврата образующихся в значительном количестве фракций С4 обратно в процесс.

Разработка нефтехимических процессов, проводимых под действием СВЧ-излучения, требует исследований, связанных с проведением вспомогательных технологических операций, в частности регенерации катализаторов в электромагнитном поле.

Результаты экспериментальных исследований по регенерации промышленных металлооксидных катализаторов под действием СВЧ-излучения (выжиг отлагающегося кокса) позволяют дать сравнительную характеристику

предлагаемого способа [9]. Например, после традиционной регенерации термообработкой промышленного катализатора К-24И (с содержанием кокса 1,9% масс) остаток кокса составляет 1,3%, т.е. выжигается 32% кокса. При использовании СВЧ-излучения при той же длительности регенерации, остаток кокса после регенерации составляет 0,9%, т.е. выжигается 53% кокса. Более полная регенерация катализатора К-24И приводит к увеличению его межрегенерационного периода работы на 40 часов (таблица 12).

Таблица 12

## Сравнительная характеристика методов регенерации катализатора К-24И

| Способ регенерации | Исходное содержание кокса, % масс. | Содержание кокса после регенерации, % масс. | Количество удаленного кокса, % | Межрегенерационный пробег после регенерации, ч | После регенерации, % масс. |               |
|--------------------|------------------------------------|---|--------------------------------|--|----------------------------|---------------|
|                    |                                    |   |                                |  | Активность                 | Селективность |
| Традиционный       | 1,9                                | 1,3   | 32                             | 110  | 29                         | 79            |
| В СВЧ –поле        | 1,9                                | 0,9   | 53                             | 150  | 33                         | 81            |

В СВЧ-поле интенсифицируется десорбция содержащихся в порах катализатора компонентов, что также приводит к повышению активности катализаторов.

Влияние электромагнитного излучения на десорбционные процессы изучали на примере регенерации в СВЧ-поле адсорбентов, в частности регенерации графитовых насадок (гратон, графилит), используемых в электрохимических процессах разложения амальгамы натрия. Для реактивации такого катализатора-адсорбента, как гратон, необходима десорбция продуктов реакции из пор. Для этого в настоящее время используются в основном термические способы.

Используемый в экспериментах гратон содержал до 80% масс углерода и около 20 % масс. TiC. Графитовую насадку (гратон) прокаливали без предварительной промывки в СВЧ-поле при температуре 400-450°C в течение 1-1,5 часа в слое графитовых частиц. При прокаливании отработанной насадки в СВЧ-поле (кривая 3, рисунок 7) на ней увеличивается скорость выделения водорода в отличие от насадки, реактивированной традиционным способом

(кривая 2), и даже по сравнению с новой (неиспользованной) насадкой (кривая 1). Использование предложенного способа реактивации позволит повысить активность графитовой насадки – гратона на 14,3 %. Это, в свою очередь, приведет к повышению межрегенерационного срока работы адсорбента, поглощающей способности и эффективности процесса.

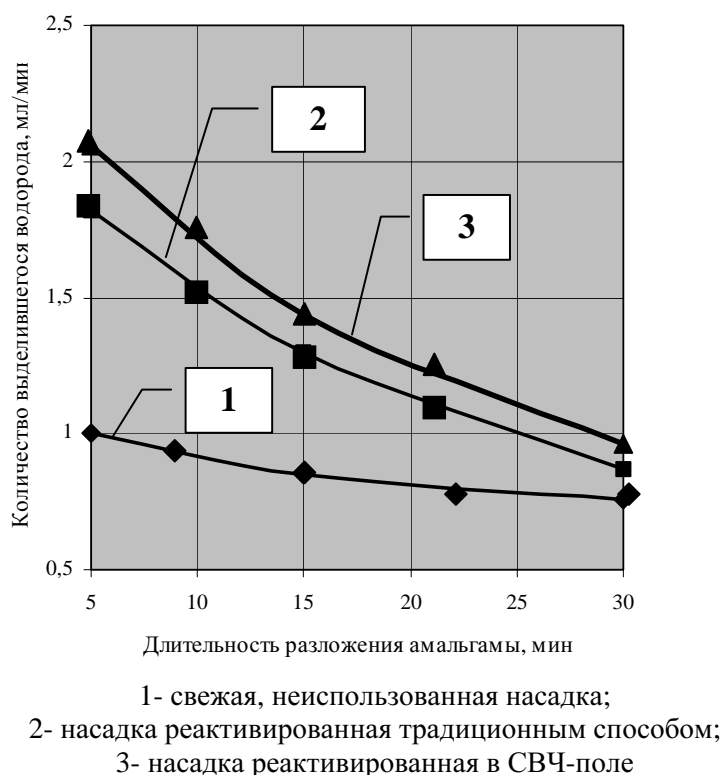


Рисунок 7. Зависимость количества выделившегося водорода от длительности разложения амальгамы натрия

Представленные в работе результаты свидетельствуют о возможности осуществления гетерогенно-каталитических процессов в СВЧ-поле, с использованием специального реакционного оборудования [10] и наличии научно-обоснованного подхода к разработке химико-технологических процессов проводимых под действием электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона [11, 12].

## Литература

1. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. – Саратов: Изд. Саратов. гос. унив, 1983. - 140с.
2. Реактор для проведения эндотермических процессов под действием СВЧ-излучения / И.Х. Бикбулатов, Р.Р.Даминев, И.Р.Кузеев и др. // Башкирский химический журнал. -2002. -Т.9, №1. -С.57-62.
3. Применение электромагнитного сверхвысокочастотного излучения для каталитического дегидрирования углеводородов / И.Х.Бикбулатов, Р.Р.Даминев, И.Р.Кузеев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. -№ 2. -С.19-24.
4. Исследование внешнедиффузионного торможения при каталитическом дегидрировании бутенов в электромагнитном поле / Р.Р. Даминев, И.Х. Бикбулатов, Д.Л. Рахманкулов и др. // Башкирский химический журнал. -2005. – Т.12, №3. –С.19-22.
5. Кинетика нагрева, активность и избирательность твердых катализаторов в процессах под действием сверхвысокочастотного электромагнитного излучения / Р.Р. Даминев // Химическая промышленность сегодня. -2003. -№4. -С.18-22.
6. Изамеризация бутенов под действием микроволнового излучения / Р.Р. Даминев, И.Х. Бикбулатов, Е.И. Бахонина и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. -2005. -№7. -С.29-31.
7. Пат. № 2117650 Россия, МПК 6С07С5/333. Способ каталитического дегидрирования углеводородов под действием СВЧ-излучения / И.Х.Бикбулатов, Р.Р.Даминев, Н.С.Шулаев и др. (Россия). -№ 96105689/04; заявлено 22.03.96; опубл. 20.08.98, Бюл. № 23.
8. Каталитическое гидрирование углеводородов под действием микроволнового излучения / Р.Р. Даминев // Нефтехимия. -2006. –Т.46, №3. –С 233-235.
9. Регенерация металлооксидных катализаторов под действием микроволн / Р.Р. Даминев, И.Х. Бикбулатов, Д.Л. Рахманкулов и др. // Башкирский химический журнал. -2005. –Т.12, №3. –С.23-25.
10. Пат. №2116826 Россия, МПК 6В01J8/06. Сверхвысокочастотный каталитический реактор для эндотермических гетерофазных реакций / Р.Р.

Даминев, И.Х. Бикбулатов, Н.С.Шулаев (Россия). - №97101213/25; заявлено 27.01.97; опубл. 10.08.98, Бюл. №22.

11. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов: Монография. –М.: Химия, 2003. – 220с.

12. Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Рахманкулов Д.Л. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона: Монография. – М.: Химия, 2006. – 144 с.