

УДК 66.097.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ АЛЮМОХРОМОВОГО
КАТАЛИЗАТОРА В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ СВЧ ДИАПАЗОНА**

**RESEARCH OF DRYING CHROMIA-ALUMINA CATALYST
IN THE ELECTROMAGNETIC FIELD OF MICROWAVE RANGE**

Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р.
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

O.Kh. Karimov, R.R. Daminev, L.Z. Kasyanova, E.Kh. Karimov, R.R. Vahitova
FSBEI NPE “Ufa state oil technological university”,
branch, Sterlitamak, Russian Federation

email: karimov.oleg@gmail.com

Аннотация. Определены значения глубины проникновения СВЧ-поля для пропиточного алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов для образцов различной влажности, скорости нагрева и сушки катализатора, необходимые для технологических расчетов и проведения процесса сушки катализатора в СВЧ-поле. Для пропиточного катализатора на носителе, представляющем продукт термохимической активации тригидрата алюминия, минимальная глубина проникновения электромагнитной энергии (частотой 2450 МГц) в катализатор составила 3 см (для пропитанного растворами активных компонентов катализатора), максимальная до 21 см (для катализатора после термической активации). Для полного высушивания катализатора в многомодовой СВЧ-установке достаточно 2-3 минут облучения (температура образцов при этом составляет 108-144 °С). Для лабораторной сушки в СВЧ-поле рекомендуется учитывать глубины проникновения микроволн в катализатор при подборе габаритов емкости. Для применения в промышленных масштабах СВЧ-сушки катализатора необходимо конструирование специальных устройств.

Abstract. The values of the penetration depth of the microwave field for impregnating chromia-alumina lower paraffins dehydrogenation catalyst for the samples of different moisture, rate of heating and drying the catalyst necessary for technological calculations and process of drying the catalyst in a microwave field. The minimum depth of penetration of the electromagnetic energy (frequency of 2450 MHz) to the catalyst on the support which obtained thermochemical activation of aluminum trihydrate was 3 cm (for catalyst which impregnated solutions of active components), the maximum depth of 21 cm (for the catalyst after heat activation). In a multimode

microwave installation enough 2-3 minutes of irradiation (the sample temperature in this case is 108-144 ° C) for complete drying the catalyst. For laboratory drying of the catalyst in a microwave field should consider the penetration depth of microwaves when the selection of dimensions vessel. For use in industrial-scale microwave-drying the catalyst need to design specific devices.

Ключевые слова: алюмохромовый катализатор дегидрирования парафинов, микроволновое излучение, сушка катализатора, СВЧ-сушка.

Keywords: chromia-alumina catalyst for dehydrogenation of paraffins, microwave radiation, drying of the catalyst, microwave drying.

Введение

Высокая скорость и эффективность нагрева диэлектриков микроволновым излучением позволяют использовать энергию микроволн для нагревания и высушивания практически любых содержащих влагу материалов [1].

В относительно широком частотном диапазоне можно глубоко прогреть влажные материалы без нагревания окружающего воздуха. В диапазоне выше 300 МГц в большинстве материалов энергию электромагнитного СВЧ-поля, в первую очередь, поглощает вода. Использование микроволнового нагрева показало высокую эффективность для сушки таких химических продуктов, как соли, оксиды металлов и др. [2,3].

Использование СВЧ-воздействия на гетерогенные катализаторы в процессе их приготовления позволяет ускорить процесс их приготовления, осуществить равномерный прогрев объемной фазы катализатора, а в некоторых случаях под действием микроволнового излучения возможно и более равномерное распределение активных компонентов [4,5].

Среди нанесенных оксиднохромовых систем $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы дегидрирования низших C_3 - C_5 парафинов занимают особое место. Это связано с промышленной важностью получаемых при дегидрировании продуктов – олефинов и диолефинов, которые используются для получения синтетических каучуков, полимеров, компонентов топлив и других химически ценных веществ.

Ранее [6] нами было установлено влияние электромагнитного излучения на текстурные и физико-химические характеристики алюмооксидного носителя на основе термохимической активации тригидрата алюминия марки MITALOX-TA-240. Микроволновая обработка носителя положительно сказывается на его свойствах. Так, электромагнитная модификация алюмооксидного носителя приводит к появлению метастабильных форм оксида алюминия (γ -, η -, θ - Al_2O_3), имеющих высокоразвитую поверхность. Появление высокотемпературных фаз оксида алюминия в микроволновом поле отмечено при температуре образцов 160-170 °С, в то время как образование метастабильных фаз происходит при температурах более 600 °С. Внутренние локальные перегревы до высоких

температур вызваны, вероятно, неоднородностью состава носителя и различиями в микроволновой поглотательной способности аморфных и кристаллических фаз оксида алюминия.

Цель данной работы – исследовать процесс проведения сушки пропиточного алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов.

Экспериментальная часть

Для разработки процесса сушки важно знать комплексные характеристики сред, на которые оказывает воздействие электромагнитное поле. К числу таких комплексных характеристик относится степень поглощения веществом электромагнитного излучения, которая определяется глубиной проникновения [3]. Определение глубины проникновения электромагнитного излучения в вещество позволяет рассчитать высоту слоя вещества, которая будет наиболее полно поглощать СВЧ энергию [7]. Если геометрические размеры образца существенно больше глубины проникновения в него микроволнового излучения, то электромагнитная энергия не будет равномерно поглощена во всем объеме образца и его нагрев будет неоднородным.

Полный цикл приготовления катализатора дегидрирования низших парафинов пропиточным способом включает следующие стадии:

1) приготовление пропиточного раствора; 2) пропитка алюмооксидного носителя по влагоемкости; 3) сушка катализатора; 4) активация катализатора.

Поскольку на каждой стадии приготовления катализатор претерпевает физические либо химические изменения, то и микроволновая поглотательная способность катализатора на разных этапах его подготовки будет различной. Для оценки динамики изменения данного параметра в процессе приготовления катализатора определялась глубина проникновения микроволн в образцы с разных стадий:

- образец 1 – алюмооксидный носитель, пропитанный солями активных компонентов. Для пропитки готовили раствор активных компонентов H_2CrO_4 + КОН с концентрацией $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 13,0 \%$ мас. и $\text{K}_2\text{O} = 2,0\%$ мас. В качестве алюмооксидного носителя использовали продукт термохимической активации тригидрата алюминия (ТХА-ТГА) марки МІТАЛОХ-ТА-240 (производитель ООО «Химтек-Инжиниринг», г. Екатеринбург; состав представлен в таблице 1). После нанесения солей катализатор перемешивали 1,5 часа;

- образец 2 – прекурсор катализатора после удаления влаги. Сушку проводили при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ на песчаной бане 2 часа;

- образец 3 – готовый катализатор после термической активации. Активацию катализатора проводили в лабораторной муфельной печи с регулируемым подъемом температуры ($600 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 часов).

Определение глубины проникновения проводили на установке, представленной на рисунке 1. Установка состоит из генератора электромагнитных

волн (частота 2450 МГц, мощность излучения, измеренная калориметрическим методом, составляла 366,24 Вт), волновода с внутренним прямоугольным сечением 50×90 мм, заполняемого исследуемым материалом и согласующей нагрузки, роль которой выполняла емкость с водой.

Метод определения глубины проникновения основан на определении количества СВЧ энергии, поглощенной обрабатываемым веществом, вычисляемой по разности температур балластной нагрузки, помещенной в согласующую камеру без исследуемого материала и с ним.

Относительную поглощающую способность катализатора от высоты поглощающего слоя вещества определяли по формуле:

$$\eta = \frac{\Delta T_0 - \Delta T_i}{\Delta T_0}, \quad (1)$$

где ΔT_0 – изменение температуры балластной нагрузки без исследуемого образца;

ΔT_i – изменение температуры балластной нагрузки в i -ом эксперименте с исследуемым образцом.

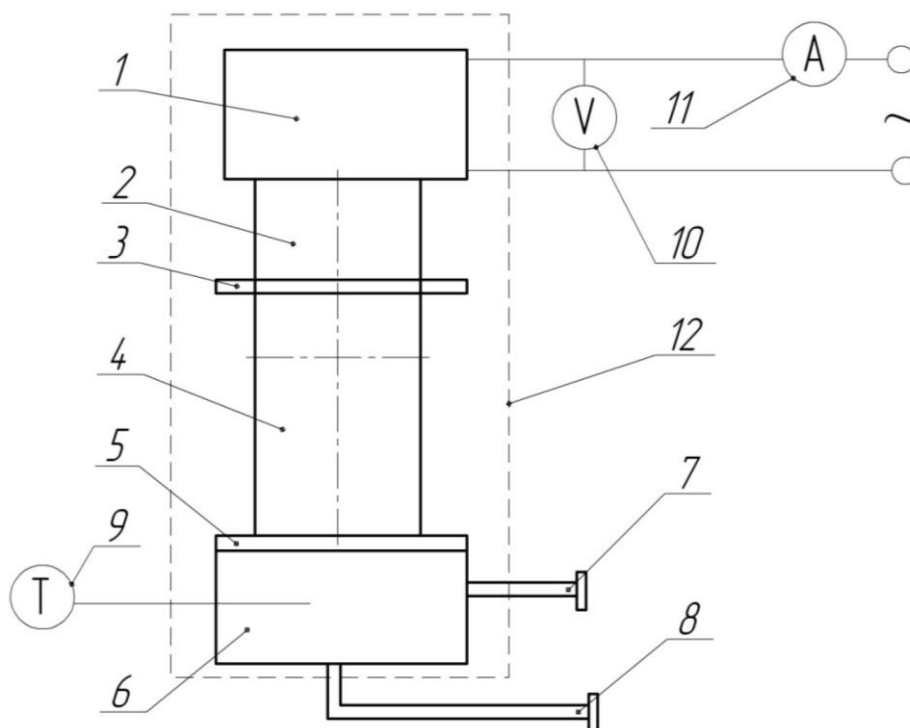


Рисунок 1. Схема установки по определению глубины проникновения:
 1 – СВЧ генератор; 2 – волновод соединительный; 3, 5 – фланцы со встроенными мембранами; 4 – рабочая камера (рабочий волновод); 6 – согласующая камера;
 7, 8 – штуцеры ввода и вывода воды из согласующей камеры соответственно;
 9 – терморезистор; 10 – вольтметр; 11 – амперметр; 12 – корпус установки

Процесс сушки под действием высокочастотного электромагнитного излучения исследовали на лабораторной СВЧ установке (рисунок 2). Исследуемый образец катализатора массой 1000 г засыпали в фарфоровый сосуд, устанавливаемый в резонаторе генератора электромагнитных волн СВЧ диапазона. Мощность генератора составляла 900 Вт, частота излучения 2450 МГц (длина волны 12,2 см). Распределение температур в поперечном слое катализатора измеряли при выключенном СВЧ-генераторе. Температуру образцов измеряли с помощью ртутного термометра. Градиент температур в образцах определяли тепловизором Testo 882. При завершении эксперимента фиксировалось изменение массы образца.

Обсуждение результатов и выводы

В таблице 1 приведены результаты эксперимента по определению глубины проникновения СВЧ-поля в носитель и катализатор с различными физико-химическими свойствами, присущими катализатору на разных стадиях его приготовления. Так, глубина проникновения электромагнитных волн в носитель составляет 19 см, а после пропитки раствором активных компонентов (образец 1 – «влажный» катализатор) проницаемость снижается до 3 см. (таблица 1).

Таблица 1. Максимальная глубина проникновения СВЧ- излучения в образцы катализатора и удельная мощность воздействующего излучения (при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Образец	Насыпная плотность, г/см ³	Глубина проникновения, см	Удельная мощность, кВт/кг
Алюмооксидный носитель (состав Al ₂ O ₃ – 99,55 % масс., SiO ₂ – 0,02 % масс., Fe ₂ O ₃ – 0,03 % масс., NaO, K ₂ O – 0,4 % масс. [10])	1,21	19	3,591
Образец 1. Носитель, пропитанный раствором активных компонентов (влажность 40 %)	1,33	3	4,138
Образец 2. Высушенный катализатор (не активированный)	1,39	16	2,723
ИМ-2201 [8] (состав Al ₂ O ₃ – 72,5-74 % масс., SiO ₂ – 9,5-10,5 % масс., Cr ₂ O ₃ – 12-13,3 % масс., CrO ₃ – 1,8 % масс., K ₂ O – 2,8-3,3 % масс., Fe ₂ O, CaO, MgO – 1,2 % масс.)	1,162	40	7,175

Примечание – Удельная мощность воздействующего СВЧ излучения на образцы определена при мощности СВЧ излучения 366,24 Вт.

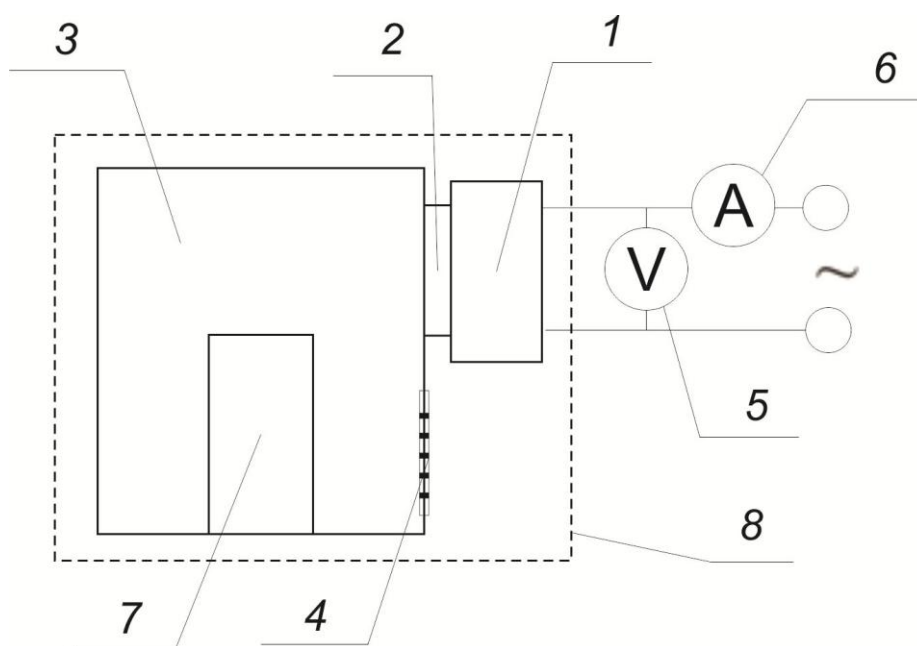


Рисунок 2. Схема лабораторной СВЧ установки:
 1 – СВЧ генератор; 2 – волновод; 3 - рабочая камера (резонатор);
 4 – вентиляционные отверстия; 5 - вольтметр; 6 – амперметр; 7 – образцы катализатора; 8 – корпус установки

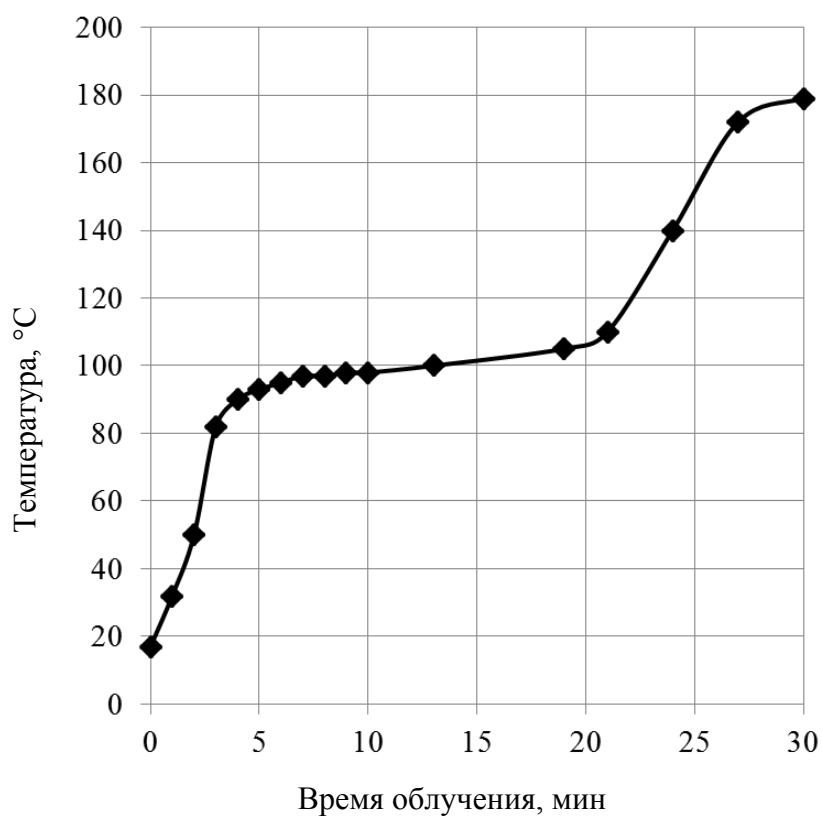


Рисунок 3. Скорость нагрева прекурсора катализатора (образец 1, 1000 г) в электромагнитном поле при $P = 900$ Вт, $\nu = 2450$ МГц.

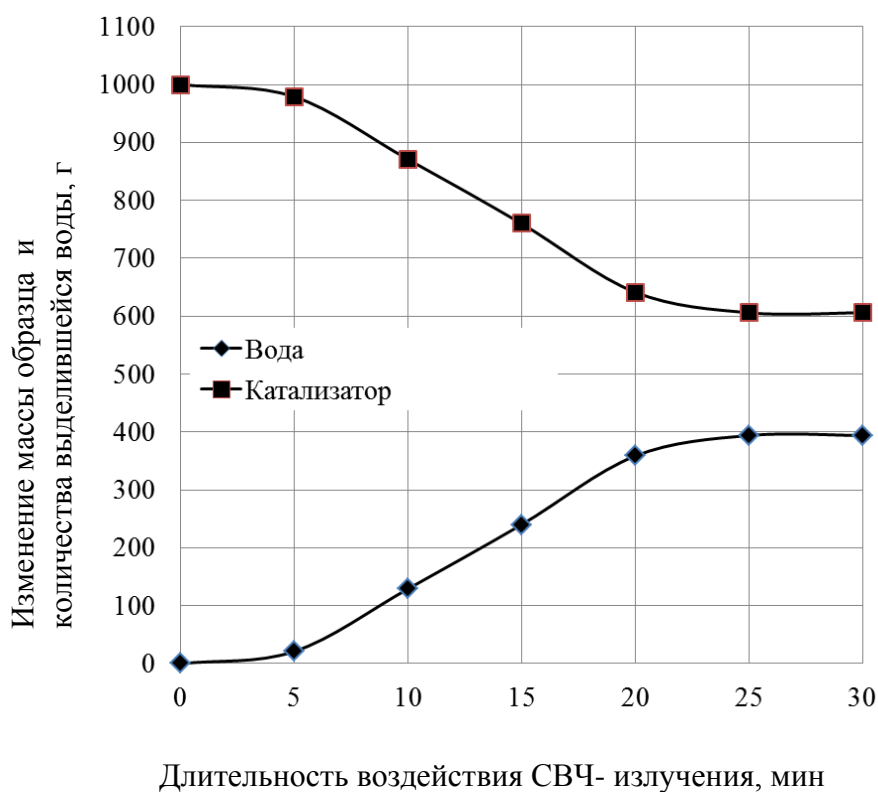


Рисунок 4. Зависимость количества выделившейся влаги из 1000 г прекурсора катализатора от длительности воздействия СВЧ-излучения

После полной сушки катализатора (образец 2) глубина проникновения СВЧ увеличивается до 16 см. Столь значительные изменения в поглощательных способностях носителя и катализатора объясняются содержанием во «влажном» катализаторе воды. Как известно, вода максимально поглощает электромагнитную энергию в данном диапазоне частот электромагнитного поля. По мере удаления влаги из катализатора глубина проникновения микроволн увеличивается до 16 см. Катализатор, прошедший активацию в результате высокотемпературного воздействия, имеет еще большую глубину поглощения – до 25 см. Это связано с изменениями химического состава (CrO_3 восстанавливается до Cr_2O_3) и удалением кристаллизационной воды после термической обработки катализатора.

Для сравнения в таблице приведены данные глубины проникновения СВЧ-поля для катализатора, получаемого методом распылительной сушки, ИМ-2201[8]. Существенные отличия поглощательной способности пропиточного катализатора на основе продукта ТХА-ТГА и промышленного катализатора ИМ-2201 также обусловлены различиями в физико-химических свойствах катализаторов. Так, например, катализатор ИМ-2201 имеет меньшую насыпную плотность, что обеспечивает лучшую проходимость электромагнитных волн через вещество.

На рисунке 3 представлена кривая скорости нагрева влажного предшественника катализатора (образец 1) в электромагнитном поле при частоте 2450 МГц и максимальной мощности магнетрона 900 Вт. На отрезке 1-2 происходит нагрев образца до 83 °С. Отрезок 2-3 с диапазоном температур 83-104 °С в интервале 17 минут характеризуется интенсивным испарением воды (энергия нагрева идет на фазовые превращения воды). Отрезок 2-3, представляющий резкий рост температуры образца с 104 °С до 180 °С, характеризуется удалением остаточной влаги и дальнейшим нагревом высушенного катализатора. Полное высыхание 1000 г прекурсора катализатора, как видно из рисунка 4, происходит за 20 минут воздействия СВЧ-излучения.

На основе результатов, полученных в ходе опытов, рассчитали коэффициент полезного действия (КПД) лабораторной установки сушки катализатора в электромагнитном поле СВЧ-излучения, который составил 65,82%. Для сравнения КПД песчаной бани, на которой традиционно сушат катализаторы в лабораторных условиях в течение 2 часов, составляет 17,82 %.

Стоит отметить, что КПД СВЧ-установки практически не изменится для различных масс, поскольку между временем сушки и массой образца твердого тела (от 1000 г) существует прямая зависимость [9]. Для образцов массой менее 1000 г зависимость нелинейная, поскольку размеры объекта во много раз меньше размеров резонатора и существуют большие потери электромагнитного излучения в окружающую среду. Зная КПД установки, можно установить время сушки для образцов катализатора различной массы.

Выводы

Таким образом, проведение сушки катализатора в СВЧ-поле является эффективным методом приготовления катализатора. Для проведения электромагнитной сушки катализатора в лабораторных условиях, при выборе емкости для проведения данного процесса в микроволновой установке необходимо подбирать ее внутренние габаритные размеры таким образом, чтобы они не превышали удвоенную глубину проникновения СВЧ в слой катализатора, ввиду высокой поглотительной способности последнего.

В промышленности стадию сушки пропиточного катализатора дегидрирования низших парафинов осуществляют в аппарате с мешалкой, снабженном рубашкой. Для практической реализации СВЧ-сушки с учетом высокой степени поглощения «влажным» катализатором электромагнитной энергии необходимо конструирование специальных аппаратов, например, ленточного типа [11].

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (соглашение от 07.09.2012 г. № 14.В37.21.0917).

Литература

1. Рогов И. А., Некрутман С. В. Сверхвысокочастотный нагрев пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1986. 351 с.
2. Использование электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона для сушки минеральных солей / Бикбулатов И. Х. [и др.] // Известия Вузов: Химия и хим. технология. 1999. Т. 42, вып.2. С. 135-138.
3. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Рахманкулов Д. Л. [и др.]. М.: Химия, 2003. 220 с.
4. Подготовка модифицированных катализаторов для использования в процессах синтеза мономеров под действием СВЧ-излучения / Даминев Р.Р. [и др.] // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16, № 3. С. 110-112.
5. Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов / Каримов О.Х. [и др.] // Фундаментальные исследования. 2013. № 4-4. С. 801-805.
6. Модифицирование алюмооксидного носителя катализатора дегидрирования легких углеводородов под действием СВЧ-поля / Каримов О.Х. [и др.] // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19, № 4. С. 195-196.
7. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ диапазона / Даминев Р.Р. [и др.]. М.: Химия, 2006. 134 с.
8. Экспериментальные исследования глубины проникновения микроволнового излучения в металлооксидные катализаторы / Даминев Р.Р. [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2005. №12. С. 17-22.
9. Соболева Э.Б. Разработка процесса сушки технологических сред с использованием электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона: дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2001. С. 76.
10. ТУ 17 1123 6-030-7451260420-2011 Продукт термохимического разложения гидроксида алюминия марки Mitalox®-ТА-240. М., 2011. 6с.
11. Сверхвысокочастотная электромагнитная сушилка пастообразных и сыпучих материалов / Бикбулатов И.Х. [и др.]: пат. 2207744, Рос. Федерация. № 2001126084/09; заявл. 24.09.2001; опубл. 27.06.2003. Бюл. № 32. С. 14.

References

1. Rogov I. A., Nekrutman S. V. Sverhvysohochastotnyj nagrev pishhevyh produktov. Moscow, Pishhevaja promyshlennost, 1986. 351 s. [in russian].
2. Ispol'zovanie jelektromagnitnogo izluchenija sverhvysohochastotnogo diapazona dlja sushki mineral'nyh solej / Bikbulatov I. K. [i dr.] // Izvestija Vuzov: Himija i himicheskaja tehnologija, 1999, Vol. 42, Is.2. - S. 135-138 [in russian].
3. Mikrovolnovoe izluchenie i intensifikacija himicheskikh processov / Rahmankulov D. L. [i dr.]. Moscow, Himija, 2003. 220 s. [in russian].

4. Podgotovka modificirovannyh katalizatorov dlja ispol'zovanija v processah sinteza monomerov pod dejstviem SVCh-izluchenija / Daminev R. R. [i dr.] // Bashkirskij himicheskiy zhurnal, 2009, Vol. 16, No 3. S. 110-112. [in russian].
5. Primenenie SVCh-izluchenija pri prigotovlenii metalloksidnyh katalizatorov / Karimov O. K. [i dr.] // Fundamental'nye issledovanija, 2013, No 4-4. S. 801-805. [in russian].
6. Modificirovanie aljumooksidnogo nositelja katalizatora degidrirovaniya legkih uglevodorodov pod dejstviem SVCh-polja / Karimov O. K. [i dr.] // Bashkirskij himicheskiy zhurnal, 2012, Vol. 19, No 4. S. 195-196. [in russian].
7. Geterogenno-kataliticheskie promyshlennye processy pod dejstviem jelektromagnitnogo izluchenija SVCh diapazona / Daminev R. R. [i dr.]. Moscow, Himija, 2006. 134 s. [in russian].
8. Jeksperimental'nye issledovanija glubiny proniknovenija mikrovolnovogo izluchenija v metalloksidnye katalizatory / Daminev R. R. [i dr.] // Himicheskaja promyshlennost' segodnja, 2005, № 12. S. 17-22 [in russian].
9. Soboleva E.B. Razrabotka processa sushki tehnologicheskikh sred s ispol'zovaniem jelektromagnitnogo izluchenija sverhvysochastotnogo diapazona: dis. ... kand. tehn. nauk. Ufa, 2001. S. 76 [in russian].
10. TU 17 1123 6-030-7451260420-2011 Produkt termohimicheskogo razlozhenija gidroksida aljuminiya marki Mitalox®-TA-240.6 s. [in russian].
11. Sverhvysochastotnaja jelektromagnitnaja sushilka pastoobraznyh i sypuchih materialov / Bikbulatov I. K. [i dr.]: pat. 2207744, Ros. Federacija. № 2001126084/09; zajavl. 24.09.2001; opubl. 27.06.2003. Bjul. № 32. S. 14 [in russian].

Сведения об авторах

Каримов О.Х., преподаватель кафедры «Общая химическая технология» ФГБОУ ВПО УГНТУ филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация
O.Kh. Karimov, instructor of chair "General chemical technology" FSBEI HPE USPTU branch, Sterlitamak, Russian Federation

Даминев Р.Р., д-р техн. наук, проф., зав. кафедры «Общая химическая технология» ФГБОУ ВПО УГНТУ филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

R.R. Daminev, dr. tech. sci., prof., head of chair "General chemical technology" FSBEI HPE USPTU branch, Sterlitamak, Russian Federation

Касьянова Л.З., канд. хим. наук, доцент кафедры «Общая химическая технология» ФГБОУ ВПО УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация
L.Z. Kasyanova, cand. chem. sci., associate professor of chair "General chemical technology" FSBEI HPE USPTU branch, Sterlitamak, Russian Federation

Каримов Э.Х., аспирант кафедры «Общая и аналитическая химия» ФГБОУ ВПО
УГНТУ филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация
E.Kh. Karimov, postgraduate student of chair “General and analytical chemistry”
FSBEI HPE USPTU branch, Sterlitamak, Russian Federation

Вахитова Р.Р., студент гр. ТС-10-32 ФГБОУ ВПО УГНТУ филиал,
г. Стерлитамак, Российская Федерация
R.R. Vahitova, student of group TS-10-32 FSBEI HPE USPTU branch, Sterlitamak,
Russian Federation

e-mail: karimov.oleg@gmail.com