

В. А. Болотов<sup>1</sup>, Ю. Д. Черноусов<sup>2</sup>, Е. И. Удалов<sup>1</sup>, Ю. Ю. Танашев<sup>3</sup>, В. Н. Пармон<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup> Институт химической кинетики и горения СО РАН  
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>3</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: bolotov@catalysis.ru

## ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПОЛЯ\*

Рассмотрены основные особенности проведения химических реакций, протекающих при нагреве реагентов в сверхвысокочастотном (СВЧ) поле. Приведены соотношения для расчета КПД преобразования СВЧ-энергии в теплоту нагрева реагентов, получены экспериментальные данные о степени поглощения СВЧ-энергии различными химическими объектами в высокодобротном резонаторе. Создана лабораторная установка (прототип химического реактора с высокочастотным нагревом) для проведения эндотермических химических реакций. Проведено каталитическое терморазложение *n*-гексадекана с высокой селективностью по  $\alpha$ -олефинам.

*Ключевые слова:* СВЧ-энергия, эффективность преобразования в теплоту, СВЧ-резонатор, микроволновый катализ, эндотермические реакции.

В последнее время, как при проведении научных исследований, так и при разработке малотоннажных химико-технологических процессов для эффективного нагрева компонентов реакционной смеси все чаще применяют энергию поля электромагнитных колебаний сверхвысоких частот (СВЧ) *L*- и *S*-диапазонов [1–14]. Интенсивно изучается возможность использования СВЧ-энергии для нагрева реагентов при проведении химических реакций, что по сравнению с традиционными методами нагрева имеет ряд особенностей и преимуществ. Первые работы середины 1980-х гг. [2; 3] по использованию СВЧ-энергии для термоактивации химических процессов привели к неожиданным и многообещающим результатам. В частности, был обнаружен так называемый микроволновый эффект, заключающийся в наблюдаемом увеличении скорости химической реакции или инициации реакций, не протекающих в обычных условиях. Поиском систем, в которых проявляется этот эффект, и его объяснением до настоящего время заняты ученые во многих лабораториях мира. Появилось новое научное

направление – микроволновая химия. Опубликованы работы, в которых на основании обзора многочисленных исследований утверждается, что микроволновый эффект имеет место [1; 9; 11]. Однако есть публикации, в которых путем сопоставления результатов проведения одних и тех же реакций при обычном и сверхвысокочастотном нагреве показывается идентичность этих результатов [14], т. е. утверждается, что микроволнового эффекта нет.

Основные механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с веществом, приводящие к поглощению энергии, – это дипольная поляризация, а также электронная и ионная проводимость [11; 15]. Первый механизм обусловлен наличием в веществе диполей (например, полярных молекул или иных обособленных групп атомов с выделенным вектором поляризации), которые при наложении внешнего электрического поля приобретают определенную ориентацию, направленную на компенсацию внешнего поля. При увеличении напряженности внешнего поля степень ориентации увеличивается, при уменьшении возникшая ори-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (междисциплинарный интеграционный проект № 2, 2006–2008 гг.).

ентация исчезает и восстанавливается хаотичность колебательного и вращательного движения молекул, при этом выделяется тепловая энергия. Скорость нагрева растет с увеличением частоты изменения внешнего поля и достигает заметных значений в СВЧ-диапазоне. Поглощение по данному механизму происходит только в том случае, если связь молекул (атомов) внутри вещества допускает определенную свободу движения. Если диполь жестко связан с матрицей, то заметного поглощения СВЧ-энергии по данному механизму происходить не будет.

Механизм поглощения, обусловленный проводимостью, в основном характерен для водных растворов солей из-за наличия большого количества ионов. Под действием внешнего поля происходит миграция ионов, через раствор протекает переменный электрический ток, в результате чего выделяется тепловая энергия.

Эффективный (т. е. с высоким КПД преобразования энергии в теплоту) СВЧ-нагрев образцов проводят в специальном реакторе, помещенном в объемный резонатор, который, как правило, представляет собой отрезок регулярного волновода, ограниченного с одного конца закороткой, а с другого диафрагмой связи. Варьирование размеров резонатора позволяет добиться набега фаз для бегущих по волноводу электромагнитных волн, кратного  $2\pi$ . При таком условии возникает явление резонанса, которое характеризуется высоким уровнем СВЧ-энергии, накопленной в резонаторе. Электромагнитные волны отражаются от стенок резонатора и многократно проходят через образец. При каждом проходе энергия частично поглощается в образце, который помещают в область максимума электрической или магнитной компоненты поля стоячей волны в резонаторе.

Согласно имеющимся представлениям, можно утверждать, что при использовании СВЧ-энергии могут быть достигнуты: высокий (более 50 %) коэффициент преобразования потребляемой СВЧ-генератором электрической энергии в энергию (теплоту) нагрева реагентов; высокая степень плотности мощности нагрева (до  $100 \text{ Вт/см}^3$  и более); высокая конечная температура реагентов (до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и более); селективность нагрева; экологическая «чистота» процесса; высокая степень управляемости процессом

нагрева; возможность эффективного нагрева материалов с низкой теплопроводностью.

Эффективность использования энергии при получении целевых продуктов является важной характеристикой любого технологического процесса, в том числе в химической промышленности. Повышение КПД – путь для оптимизации таких важных экономических показателей, как материало- и энергоемкость.

Существенный интерес для химической промышленности представляют высокотемпературные эндотермические реакции, такие как конверсия, термический и каталитический крекинг тяжелых углеводородов, дегидрирование, спекание керамики из различных многокомпонентных оксидов. Данные процессы обычно протекают при температурах свыше  $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  (а в случае оксидов и  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и требуют выделения большого количества энергии в малом объеме, т. е. являются энергонапряженными. При большой добротности используемых реакторов-резонаторов достигается высокая степень концентрации электромагнитного поля в месте расположения нагреваемого образца, за счет чего обеспечивается требуемая плотность мощности нагрева, т. е. высокая энергонапряженность.

Селективность СВЧ-нагрева связана с тем, что разные вещества способны по-разному поглощать СВЧ-энергию. В ряде случаев это позволяет нагревать систему реагентов неравномерно, например только катализатор или даже только его активный компонент. При этом средняя температура реакционной смеси может иметь относительно невысокое значение (меньше, чем необходимо для образования целевых продуктов), а само протекание химической реакции локализуется в местах с более высокой температурой. Существенно, что при этом за счет градиента температуры возникают особые неравновесные условия, когда образующиеся продукты поступают в более холодную часть реактора и подвергаются быстрой «закалке».

Для диэлектрических сред с низкой теплопроводностью обычные методы нагрева путем переноса теплоты через стенку реактора неэффективны. Микроволновый нагрев за счет объемного поглощения дает возможность снять эти ограничения.

Указанные особенности процесса СВЧ-нагрева позволяют создавать условия для

эффективного проведения высокотемпературных химических реакций. В настоящей работе описана установка, реализующая такие возможности на лабораторном уровне.

### КПД преобразования СВЧ-энергии

Как было сказано выше, СВЧ-нагрев образцов производят в реакторах-резонаторах, которые характеризуются добротностью  $Q$  и коэффициентом связи  $\beta$  с внешней линией [12]. Важной характеристикой такого устройства является КПД  $\eta$  преобразования СВЧ-энергии в теплоту нагрева реагентов. В процессе нагрева изменяются свойства реагентов, это может приводить к изменению коэффициента поглощения ими СВЧ-энергии, что будет приводить к изменению параметра  $\eta$  и, как результат, температуры и скорости реакций. Последствия таких изменений в ряде случаев можно ошибочно интерпретировать как «микроволновый (надтепловой) эффект» в протекании химических реакций.

Основные энергетические соотношения применительно к СВЧ-резонатору [12] позволяют установить связь параметров  $\eta$ ,  $\beta$  и  $Q$  [13]. В общем виде эффективность нагрева веществ в СВЧ-резонаторе определяется соотношением:

$$\eta = \left\{ 1 - (1 + \beta) \frac{Q_L}{Q_0} \right\} \times \frac{4\beta}{(1 + \beta)^2}. \quad (1)$$

Здесь  $Q_0$  – собственная добротность резонатора;  $Q_L$  – нагруженная добротность резона

тора с установленным в нем образцом;  $\beta$  – коэффициент связи резонатора с установленным в нем образцом с подводящей линией, т. е. отношение внешних потерь за период высокочастотных колебаний к полным внутренним потерям при выключенном генераторе. Выражение (1) существенно упрощается в случае «критической» связи ( $\beta = 1$ ):

$$\eta = 1 - 2 \frac{Q_L}{Q_0}. \quad (2)$$

Отсюда видно, что для достижения высокого КПД целесообразно использование резонатора с возможно более высокой собственной добротностью  $Q_0$ .

Полученные соотношения пригодны для технических расчетов параметров реакторов с СВЧ-нагревом реагентов. В настоящей работе формулы (1) и (2) использованы для экспериментального определения величины  $\eta$  на низком уровне мощности применительно к веществам с различной степенью поглощения СВЧ-энергии. Измерения проводили в специально сконструированном резонаторе, который представляет собой отрезок прямоугольного волновода сечением  $90 \times 45 \text{ мм}^2$  с рабочей модой  $H_{102}$ , возможностью перестройки частоты и управления коэффициентом связи, а также возможностью размещения исследуемого образца в максимуме либо магнитного, либо электрического поля. Схема устройства приведена на рис. 1.

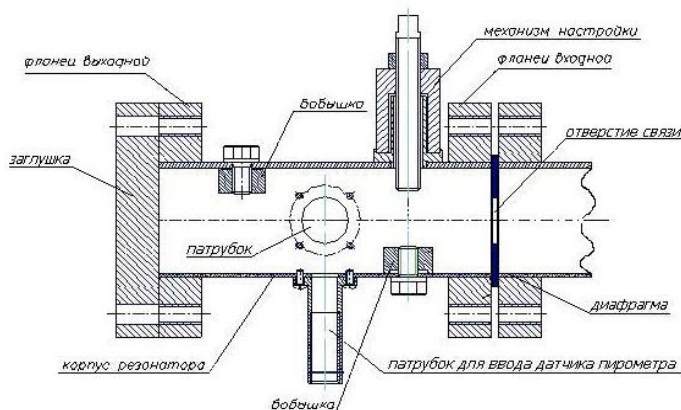


Рис. 1. Схема устройства СВЧ-резонатора, использованного для измерения величины  $\eta$  на низком уровне мощности и нагрева образцов на уровне мощности 300 Вт

Некоторые экспериментальные данные по исследованию значений КПД преобразования СВЧ-энергии в теплоту нагрева реагентов представлены ниже (см. табл.). Эти результаты получены путем измерения параметров  $\beta$  и  $Q_L$  при комнатной температуре и величине СВЧ-мощности 1 мВт. Собственная добротность резонатора составляла около 8 300, резонансная частота для всех приведенных образцов –  $2\,470,0 \pm 0,1$  МГц. При измерениях кварцевую пробирку с образцом (внешний диаметр пробирки 19–20 мм, навеска образца 0,5–3,0 г) помещали в максимум магнитной компоненты поля. Параметры  $\beta$ ,  $Q_0$  и  $Q_L$  измерены с помощью анализатора амплитудно-частотных характеристик Agilent CSA серии N1996A. Полученные данные о степени поглощения СВЧ-энергии различными веществами позволяют прогнозировать характер процесса нагрева на высоком уровне мощности.

#### «СВЧ-пиролиз» *n*-гексадекана с образованием $\alpha$ -олефинов

Селективные эндотермические процессы, например каталитические пиролиз и крекинг высокомолекулярных углеводородов с образованием более легких  $\alpha$ -олефинов, представляют особый интерес для нефтехимической промышленности. Значительные трудности в осуществлении подобных процессов обусловлены низкой селективностью образования целевых продуктов даже в присутствии катализатора. Реакции крекинга эндотермичны, поскольку включают разрыв сильной связи С—С в качестве первичных реакций, и их протекание термодинамически благоприятно при высоких температурах. По этой причине в реакторах, использующих традиционные методы нагрева реагентов за счет теплопередачи через стенку, необходимо поддерживать высокое среднее значение температуры во всем объеме реактора. Вследствие этого протекают вторичные реакции [16], которые в лучшем случае приводят к перегруппировкам с образованием вторичных ( $\beta$ -) и третичных ( $\gamma$ -) олефинов. Использование специально подобранных катализаторов повышает выход  $\alpha$ -олефинов, однако обычно и при этом селективность по  $\alpha$ -олефинам не превышает 50%. Для решения проблемы повышения селективности в отношении образования

Значения КПД поглощения СВЧ-энергии различными материалами в резонаторе с добротностью  $Q_0 = 8\,300$  и резонансной частотой 2 470 МГц

Образец	$\eta$ , %
Кварцевое стекло, (пустая пробирка)	1
<i>n</i> -гексадекан $C_{16}H_{34}$ (жидкость)	2,3
Мазут (смесь углеводородов $C_{16}$ — $C_{30}$ , вязкая жидкость)	35,5
Сибунит – пористый углеродный материал в виде гранул размером 1,6–2; 1–1,6; 0,2–0,5 мм	82,3
Магнитные микросферы, содержащие не менее 90 % оксидов Fe, фракция 0,1–0,18 мм	80,9
Цеолит ZSM-5, порошок, частицы размером около 0,1 мм	12,5
Керметы Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , порошок, частицы размером около 0,1 мм	79,7

$\alpha$ -олефинов необходимо оперативно регулировать температуру в реакторе от 200 до 800 °С, а продукты первичных реакций быстро удалять из зоны реакции в холодную область для закалки. При обычном способе нагрева теплота от внешнего источника передается в зону реакции, как правило, через стенку реактора, поэтому температура катализатора не превышает температуру реакционной смеси, и закалка продуктов (обрыв вторичных процессов) невозможна. При проведении реакции крекинга под действием СВЧ-поля можно (см. табл.) добиться селективного нагрева непосредственно катализатора с поддержанием высокой температуры только в зоне контакта катализатора с реагентом, если последний, как, например, гексадекан, «прозрачен» для микроволн. Продукты, образующиеся в результате первичных процессов, с большой скоростью (за счет высокой температуры) диффундируют в объем исходного реагента, имеющего более низкую температуру, что обеспечивает обрыв последующих нежелательных реакций. Таким образом, прямой СВЧ-нагрев системы «катализатор + реагент» может способствовать решению проблемы переработки тяжелых углеводородов в  $\alpha$ -олефины и другие ценные химические продукты.

Нами разработана лабораторная установка для проведения в поле СВЧ-излучения высокотемпературных химических реакций с уровнем падающей СВЧ-мощности 300 Вт на основе высокочастотного прямоугольного резонатора, возбуждаемого на типе колебаний  $H_{102}$  (см. рис. 1). Схема установки приведена на рис. 2. Основные характеристики установки: рабочая частота –  $2450 \pm 100$  МГц, мощность энерговыделения в образце – до  $100 \text{ Вт/см}^3$ , скорость нагрева хорошо поглощающих образцов – до  $100 \text{ }^\circ\text{C/с}$  и более.

На данной установке выполнены исследования по терморазложению *n*-гексадекана  $C_{16}H_{34}$  в присутствии различных катализаторов, обладающих высоким коэффициентом поглощения СВЧ-энергии (магнитосферы из золы угольных ТЭЦ, керметы  $Al/Al_2O_3$ , пористый углеродный материал сибунит и др.). Катализаторы в количестве 1–3 г загружали в кварцевую трубку (для проведения реакции в проточных условиях с непрерывной подачей реагента) или в кварцевую пробирку с гексадеканом (для проведения реакции в стационарных условиях) и размещали в максимуме электрического или магнитного поля резонатора через патрубки для ввода химического реактора. Резонатор с установленным реактором настраивали на рабочую частоту и подавали СВЧ-мощность от магнетрона (до 350 Вт). Слабый СВЧ-сигнал из резонатора детектировался и подавался на осциллограф для контроля уровня мощности. Реактор с помощью перистальтического насоса заполняли гексадеканом. Температуру в реакторе в ряде случаев оценивали с помощью пирометра. В отсутствие гексадекана катализатор, как правило, разогревался до температуры более  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; при подаче гексадекана последний нагревался горячим катализатором и в рассматриваемом процессе находился в состоянии кипения (температура около  $287 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Продукты реакции в виде пара поступали в холодильник, охлаждаемый жидким азотом или холодной водой, где происходила конденсация жидких веществ, подвергаемых впоследствии хроматографическому анализу; так же осуществляли отбор газовых проб на выходе из холодильника.

Существенной особенностью процесса является неравномерное поглощение СВЧ-энергии по объему в кварцевом реакторе: гексадекан поглощает намного слабее, чем использованные твердые катализаторы (см.

табл.). Как следствие, наблюдаемые реакции протекают в термически неравновесных условиях, когда исходный реагент контактирует с существенно более горячим катализатором, чем десорбируемый с катализатора первичный продукт каталитического превращения. При этом, как обсуждалось выше, можно ожидать, что гексадекан будет подвергаться крекингу на горячей поверхности катализатора с образованием более легких углеводородов с двойной связью; продукты крекинга за счет контакта с жидким окружением далее подвергаются «закалке», что препятствует протеканию вторичных превращений этих продуктов. Хроматографический анализ жидких проб действительно с хорошей воспроизводимостью свидетельствует о том, что при такой схеме организации процесса каталитического пиролиза *n*-гексадекана (при использовании магнитосфер или керметов) происходит преимущественное образование  $\alpha$ -олефинов состава  $C_nH_{2n}$  ( $6 < n < 15$ ) с заметным выходом и весьма высокой (до 90 %) селективностью. Основными газообразными продуктами также являются олефины: этилен (содержание которого в газовой пробе, как правило, превышает 50 % по объему) и пропилен; кроме того, в значительных количествах (до 30 % по объему) присутствует метан. Удалось подобрать такие условия «СВЧ-пиролиза», при которых до 20 % поступающей в резонатор СВЧ-мощности запасается в виде энтальпии продуктов крекинга *n*-гексадекана, а степень превращения *n*- $C_{16}H_{34}$  составляет до 10 %.

Для детального изучения наблюдаемых в СВЧ резонаторе неизотермических процессов в настоящее время разрабатывается

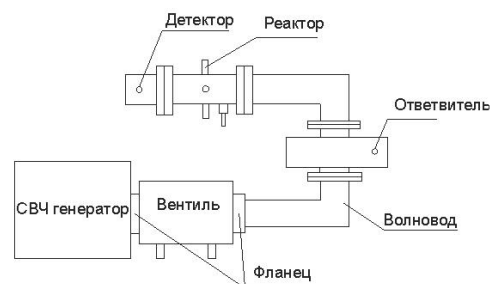


Рис. 2. Блок-схема установки для исследования высокотемпературных реакций в СВЧ-поле

система измерения температурных полей в реакционном объеме с высоким пространственным и временным разрешением.

### Список литературы

1. Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х., Шулаев Н. С., Шавишукова С. Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия, 2003.
2. Gedye R., Smith F., Westaway K. et al. The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis // *Tetrahedron Letters*. 1986. Vol. 27. P. 279–282.
3. Giguere R. J., Bray Scott T. L., Duncan M., Majetich G. Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis // *Tetrahedron Letters*. 1986. Vol. 27. P. 4945–4948.
4. Plazl I., Pipus G., Koloini T. Microwave Heating of the Continuous Flow Catalytic Reactor in a Nonuniform Electric Field // *AIChE Journal*. 1997. Vol. 43. P. 754–760.
5. Loupy A., Chatti S., Delamare S. et al. Solvent-Free Chelation-Assisted Hydroacylation of Olefin by Rhodium(I) Catalyst under Microwave Irradiation // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*. 2002. Vol. 1. P. 1280–1285.
6. Roy R., Agrawal D., Cheng J., Gedevanishvili S. Full Sintering of Powdered-Metal Bodies in a Microwave Field // *Nature*. 1999. Vol. 399. P. 668–670.
7. Binner J. G. P., Fernie J. A., Whitaker P. A., Cross T. E. The Effect of Composition on the Microwave Bonding of Alumina Ceramics // *J. Mater. Sci*. 1998. Vol. 33. P. 3017–3029.
8. Cheng J., Roy R., Agrawal D. Experimental Proof of Major Role of Magnetic Field Losses in Microwave Heating of Metal and Metallic Composites // *J. Mat. Sci. (Lett.)*. 2001. Vol. 20. P. 1561–1563.
9. Binner J. G. P., Price D. M., Reading M., Vaidhyanathan B. Hybrid Microwave / Conventionally Heated Calorimeter // *Rev. Sci. Instr.* 2005. Vol. 76. P. 064902–064902-4.
10. Tompsett G. A., Conner W. C., Yngveson K. S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials // *Chem. Phys. Chem*. 2006. Vol. 7. P. 296–319.
11. Ванецев А. С., Третьяков Ю. Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // *Успехи химии*. 2007. Т. 76, № 5. С. 435–453.
12. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ. М.: Высш. шк., 1970. Т. 1; 1972. Т. 2.
13. Черноусов Ю. Д., Иванников В. И., Шеболаев И. В., Болотов В. А., Танашев Ю. Ю., Пармон В. Н. Характеристики химического реактора – нагруженного сверхвысокочастотного резонатора // *Радиотехника и электроника*. 2009. Т. 54, № 2. С. 243–245.
14. McDougall G., Whittaker G. Comparison of Conventional Versus Microwave Heating of the Platinum Catalysed Oxidation of Carbon Monoxide Over EUROPT-1 in a Novel Infrared Microreactor Cell // *J. Mol. Cat. A: Chem*. 2007. Vol. 269. P. 1–4.
15. Выков Ю. В., Рыбаков К. И., Семенов В. Е. High-Temperature Microwave Processing of Materials // *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 34. 2001. P. R55–R75.
16. Литвинцев И. Ю. Пиролиз, ключевой процесс нефтехимии // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. № 12. С. 21–28.

Материал поступил в редколлегию 05.03.2009

V. A. Bolotov, Yu. D. Chernousov, E. I. Udalov,  
Yu. Yu. Tanashev, V. N. Parmon

### FEATURES OF PERFORMING HIGH-TEMPERATURE CHEMICAL REACTIONS UNDER MICROWAVE IRRADIATION

The main features of performing the chemical reactions, which take place with heating of reagents under microwave irradiation, are examined. Relationships for calculation of the efficiency of transformation of microwave energy to heat for different chemical objects in the high-Q cavity are presented. Lab-scale set-up (prototype of chemical reactor with the high-frequency heating) for studying the endothermic chemical reactions has been designed and manufactured. The catalytic thermal decomposition of *n*-hexadecane has been carried out with the high selectivity of  $\alpha$ -olefins formation.

*Keywords:* Microwave irradiation; efficiency of transformation to heat, microwave cavity, microwave catalysis, endothermic reaction.