

ЛИТВИШКОВ Ю.Н.

МИКРОВОЛНОВАЯ ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕНННОГО КАТАЛИЗА



ЛИТВИШКОВ Ю.Н.

**МИКРОВОЛНОВАЯ ХИМИЯ
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

КЁЛЬН – 2019



АННОТАЦИЯ

В последние годы произошли глубокие изменения в структуре топливно-энергетического баланса и энергетике химических производств в сторону увеличения доли использования электрической энергии, по следующим основным причинам: возможности традиционных методов тепловой обработки для ускорения процессов производства практически исчерпаны; обозначился дефицит не возобновляемых природных источников энергии; увеличилось загрязнение окружающей среды не утилизируемыми продуктами.

В связи с этим сверхвысокочастотная энергетика нашла широкое применение в различных отраслях производства, что обусловлено ее высокой эффективностью и развитием промышленного выпуска генераторов различной мощности.

В настоящее время микроволновые печи прочно вошли в наш быт, однако возможности применения микроволн для стимулирования химических превращений исчерпаны далеко не полностью.

Согласно имеющимся публикациям, исследования по интенсификации химических реакций СВЧ излучением охватывают, в основном, некаталитический органический синтез. Что же касается стимулирования протекания каталитических, в особенности, гетерогенно-каталитических реакций, то этой проблеме посвящено весьма ограниченное число работ, которые, в основном, носят разобщенный характер.

В связи с этим, в данной монографии предпринята попытка обобщения и анализа существующих представлений о механизме воздействия электромагнитного излучения СВЧ диапазона на твердофазные технологические среды различной природы, в частности, на гетерогенные катализаторы, при формировании их фазового состава и текстурных характеристик. Рассмотрены положения радиационной теории катализа, которая, по мнению автора, существенно дополняет общепринятые химические теории каталитического действия.

Также обсуждаются публикации, касающиеся практического использования микроволновой энергии для приготовления катализаторов и их эксплуатации в ряде промышленно-важных процессов нефтехимии и экологии.

Приводятся результаты по микроволновому синтезу распространенного в реакциях парциального окисления и дегидрирования углеводородов класса катализаторов – ферритов металлов переменной валентности, а также универсального, интенсивно поглощающего СВЧ излучение носителя активной массы катализаторов для реакций, стимулированных микроволновым излучением. Обсуждаются результаты исследования микроволнового стимулирования некоторых окислительно-восстановительных и кислотно-основных гетерогенно-каталитических реакций.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников химической и смежных отраслей промышленности. Содержащиеся в ней материалы могут быть использованы преподавателями, аспирантами, студентами вузов и слушателями факультетов повышения квалификации.

ВВЕДЕНИЕ

Без участия того или иного вида привлекаемой энергии было бы невозможно осуществление успешной техногенной деятельности человека в современном мире индустрии.

Среди основных осваиваемых энергоемких производственных сфер, энергетика химической промышленности занимает одно из главных мест в мировом потреблении энергии.

В энергетике химической промышленности горючие ископаемые и их производные пока еще представляют собой основной и малоэффективный источник, на котором базируется большинство термических процессов.

В связи с тем, что нагрев является одним из наиболее распространенных способов интенсифицирующего воздействия на реакционные среды в химической технологии, повышение его эффективности, а также экологической безопасности представляет собой одну из актуальных задач, стоящих перед современным химическим производством.

Бурное развитие естественных наук, которое наблюдалось в последние десятилетия, способствовало существенному расширению технических возможностей и тесному переплетению достижений химии, физики, и других областей естествознания. Это способствовало появлению во второй половине XX в. новых областей химии и химической технологии (лазерная химия, химия ультразвука, плазмо- и фотохимия, химия высоких давлений и т.п.).

В последние 20 – 25 лет к их числу присоединилось новое и перспективное направление – микроволновая химия, которая возникла на стыке физических явлений и химических превращений веществ. Она включает химические превращения с участием твердых диэлектриков и жидкостей, связанные с поглощением энергии микроволнового (или сверхвысокочастотного, СВЧ) поля.

Установлено, что микроволновое излучение способно в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов, эффективно (быстро и полностью) удалять влагу из твердых, в том числе и высокопористых, материалов, модифицировать свойства различных сорбентов.

Применение энергии микроволн вместо используемой в настоящее время энергии теплоносителей в промышленных установках позволяет значительно упростить технологические схемы, исключить все процессы и аппараты, связанные с подготовкой теплоносителя, а также снизить вредные выбросы в атмосферу.

На гистограмме сопоставлены характеристики традиционных методов нагрева и нагрева технологических сред СВЧ излучением.

Из представленных данных видно, что при электрическом нагреве соотношение между затраченной (исходной) энергией и энергией, конвертированной в теплоту (КПД) составляет ~ 90%.

Аналогичное соотношение при нагреве технологических сред жидким топливом и природным газом составляет ~ 80% - 85%.

В связи с тем, что в качестве исходной энергии при генерации СВЧ излучения используется электричество, то в случае микроволнового нагрева трансформация первичной энергии в теплоту характеризуется меньшим значением КПД: ~ 60-65%, однако за-

траты первичной энергии на нагрев единицы веса условного вещества, при традиционных способах термического воздействия более чем в два раза выше, чем при воздействии микроволнового излучения. При этом эмиссия диоксида углерода в окружающую атмосферу в 4 – 5 раз меньше таковой в случае нагрева сжиганием углеводородного топлива.

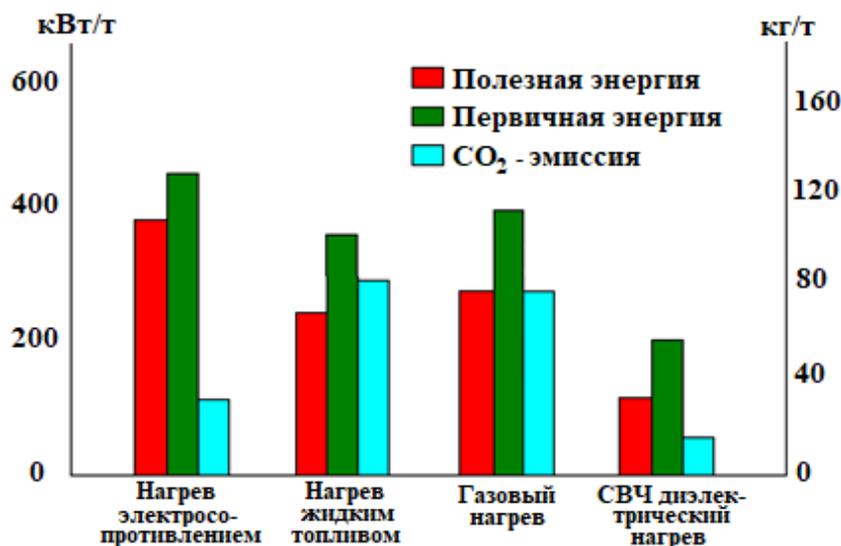


Иллюстрация соотношений между первичной и полезной энергией затрачиваемой на нагрев условного количества вещества (т) и эмиссии CO₂ (кг), при традиционном и СВЧ нагреве.

Помимо высокой скорости нагрева поглощающих микроволновое излучение веществ, что находит своё применение в промышленности и быту, воздействие СВЧ поля обладает исключительным свойством не только при приготовлении пищи на основе мясных продуктов, но и в медицине. Оно приводит к волновому и тепловому удару по патогенным микроорганизмам, таким, как стафилококки, кишечные палочки и прочим вредоносным микроорганизмам, выполняя, таким образом, еще и дезинфицирующие функции.

История применения сверхвысокочастотного электромагнитного излучения и создания микроволновой техники началась с исследований радиоволнового диапазона и открытия явления радиолокации, которые, в свою очередь, берут начало с создания в 1895 г. российским физиком и изобретателем А. С. Поповым первой системы беспроводной радиосвязи. Далее последовало бурное развитие беспроводной связи, значительная роль в котором принадлежит итальянскому ученому и предпринимателю Г. Маркони.

Открытия А. С. Попова и Г. Маркони еще не вели непосредственно к радиолокации, но подготовили базу для дальнейших исследований в области электромагнитного излучения радиоволнового диапазона.

При разработке радиолокационных устройств в области дециметровых, сантиметровых и миллиметровых волн был создан особый вид электровакуумного прибора - **магнетрона**.

К 1936—1937 годам мощность генераторов на базе магнетрона была повышена в несколько раз (до сотен Вт на волне с длиной 9 см) путём создания многорезонаторного магнетрона с использованием массивного медного анода с несколькими резонаторами и охлаждением (М. А. Бонч-Бруевич, Н.Ф. Алексеев Д. Е. Маляров).

Французский учёный Морис Понт с сотрудниками из парижской фирмы «КСФ» в 1935 году создали электронную лампу с вольфрамовым катодом, окружённым резонаторными анодными сегментами. Она была предшественницей магнетронов с резонаторными камерами.

Конструкция многорезонаторного магнетрона Алексева — Малярова, обеспечивающего 300-ваттное излучение на волне 10 сантиметров, созданного в 1936—1939 годах, стала известна мировому сообществу благодаря публикации 1940 года.

Своим появлением на свет многорезонаторный магнетрон Алексева — Малярова обязан радиолокации. Работы по радиолокации были развернуты в СССР почти одновременно с началом радиолокационных работ в Англии и США. По признанию зарубежных авторов, к началу 1934 года СССР продвинулся в этих работах более, чем США и Англия.

В 1940 году британские физики Джон Рендалл и Гарри Бут изобрели резонансный магнетрон. Новый магнетрон давал импульсы высокой мощности, что позволило разработать радар сантиметрового диапазона. Радар с короткой длиной волны позволял обнаруживать более мелкие объекты. Кроме того, компактный размер магнетрона привёл к резкому уменьшению размеров радарной аппаратуры, что позволило устанавливать её непосредственно на самолетах.

К истории создания магнетрона и радиолокации, как таковой, имеет прямое отношение группа харьковских радиофизиков, возглавляемая профессором А. А. Слуцким. Тем не менее термин «магнетрон» был введен в науку американским физиком-радиотехником, изобретателем и технологом Альбертом Уоллесом Халлом (Albert Wallace Hull), который в 1921 г. впервые опубликовал результаты теоретических и экспериментальных исследований работы магнетрона в статическом режиме и предложил ряд его конструктивных модификаций. Однако первый патент на способ генерирования электромагнитных колебаний в дециметровом диапазоне волн с помощью магнетрона получил в 1924 г. чехословацкий физик А. Жачек.

В конце 1940-х гг. было сделано открытие, которое изменило представление о том, что микроволны призваны служить только военно-стратегическим целям. Суть этого открытия состояла в том, что был обнаружен тепловой эффект микроволнового излучения, и найдено практическое применение этому эффекту.

Первенство в открытии этого явления принадлежит американскому инженеру Перси ЛеБарон Спенсеру (Parsi LeBaron Spenser). Спенсер работал в американской компании «Raytheon Corporation», которая занималась мелкомасштабным производством генераторов микроволнового излучения. В 1946 г. при проведении экспериментов на лабораторной радарной установке он обнаружил тепловое воздействие микроволн на пищевые продукты, а в 1950 г. получил первый патент на изобретение микроволновой печи для приготовления пищи.

Открытие, сделанное Спенсером, побудило заняться производством микроволновых печей и другие фирмы США. А в середине 60-х годов эту инициативу подхватила Япония (фирма «Sharp»), вскоре ставшая одним из мировых лидеров по производству новой бытовой микроволновой техники.

После окончания второй мировой войны во многих странах, в том числе СССР, США, Японии, Великобритании, продолжались исследования в области создания и со-

вершенствования устройств для генерации микроволн, в результате которых было разработано более тысячи типов многорезонаторных магнетронов, главным образом для установок радиолокации и радионавигации.

В 1970-х гг. в промышленно развитых странах производство магнетронов значительно возросло. Появились магнетроны для работы в непрерывном режиме генерирования колебаний мощностью от нескольких десятков кВт до 5 МВт в импульсном режиме.

Магнетроны как генераторы сверхвысоких частот продолжают широко использоваться в современной радиолокационной технике (хотя их начинают вытеснять активные фазированные антенные решетки) и в микроволновых печах. Фактически, магнетрон, по состоянию на 2015–2020 годы, – последний тип массово производимого электровакуумного прибора.

К настоящему времени накоплен большой опыт по использованию микроволнового (СВЧ) излучения в различных отраслях науки и техники, в сельском хозяйстве, медицине, быту. Однако научная литература посвященная вопросам взаимодействия микроволнового излучения с веществом не получила пока широкого распространения.

Несмотря на то, что как в «ближнем» так и «дальнем» зарубежье издаются книги, обзоры и статьи, посвященные отдельным вопросам теории и практическому использованию сверхвысокочастотного излучения, в основном, в качестве метода теплового воздействия, к сожалению, эти источники информации малодоступны для широкого круга заинтересованных читателей.

Большинство научных публикаций, особенно в области стимулированной микроволновым излучением каталитической химии, носит фрагментарный характер.

В имеющихся публикациях практически отсутствует информация о применении СВЧ технологий в гетерогенном катализе и промышленном производстве химической продукции.

Недостаточно освещены, также, новейшие разработки микроволновых установок как лабораторного, так и промышленного масштаба. Нашедшие отражение в достаточно большом числе публикаций факты ускорения химических реакций при микроволновом воздействии носят преимущественно описательный характер, в связи с чем, причина этого явления остается до конца не выясненной.

Предлагаемая читателю монография носит обзорно-аналитический характер. В нее также включены результаты проведенных автором исследований стимулирующего влияния микроволнового излучения на протекание ряда промышленно важных реакций.

При написании книги автор руководствовался стремлением обобщить и дать анализ разрозненным сведениям по результатам исследований стимулируемых СВЧ излучением химических превращений, полученным как отечественными, так и зарубежными учеными. Вместе с тем автор не претендует на абсолютно полное представление информации по рассматриваемым в последующих главах вопросам взаимодействия микроволнового электромагнитного излучения с веществом в конденсированном состоянии, а также реализованным в лабораторном и укрупненном масштабах каталитическим реакциям, протекающим при энергетическом воздействии СВЧ поля.

Теоретические основы СВЧ технологий в гетерогенном катализе, являющиеся основной темой настоящей работы, рассмотрены лишь в той степени, насколько это необходимо для понимания сущности описываемых технологических процессов и путей их практической реализации.

ГЛАВА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ СРЕДАМИ

Электромагнитное излучение существует ровно столько, сколько существует наша Вселенная. Оно сыграло, и продолжает играть ключевую роль в процессе формирования и развития жизни на Земле.

С началом техногенной эры человечество все больше и больше начало сталкиваться с различными видами излучений. Достаточно сказать, что в наше время люди, да и весь животный и растительный мир подвергается воздействию различных видов электромагнитного излучения природного и искусственного происхождения так или иначе влияющего на жизнедеятельность.

Электромагнитное излучение - это электромагнитные волны, возбуждаемые различными излучающими объектами, заряженными частицами, атомами, молекулами, антеннами и пр.

В рамках квантовой электродинамики электромагнитное излучение можно рассматривать как поток фотонов. По определению, частицей-переносчиком электромагнитного взаимодействия является фотон (частица, которую можно представить, как элементарное квантовое возбуждение электромагнитного поля) — безмассовый векторный бозон. Фотон также называют квантом электромагнитного поля (подразумевая, что соседние по энергии стационарные состояния свободного электромагнитного поля с определённой частотой и волновым вектором различаются на один фотон).

В зависимости от длины волны различают гамма-излучение, рентгеновское, ультрафиолетовое излучение, видимый свет, инфракрасное излучение, радиоволны и низкочастотные электромагнитные колебания (рис. I.1).

Длины электромагнитных волн *радиодиапазона* заключены в пределах от 10 км до 0,001 м (1 мм). Диапазон от 1 мм до видимого излучения (т. е. 760 нм) называется *инфракрасным диапазоном*. Электромагнитные волны с длиной волны короче 390 нм называются *ультрафиолетовыми волнами*. Наконец, в самой коротковолновой части спектра лежит излучение *рентгеновского* и *гамма-диапазона*.

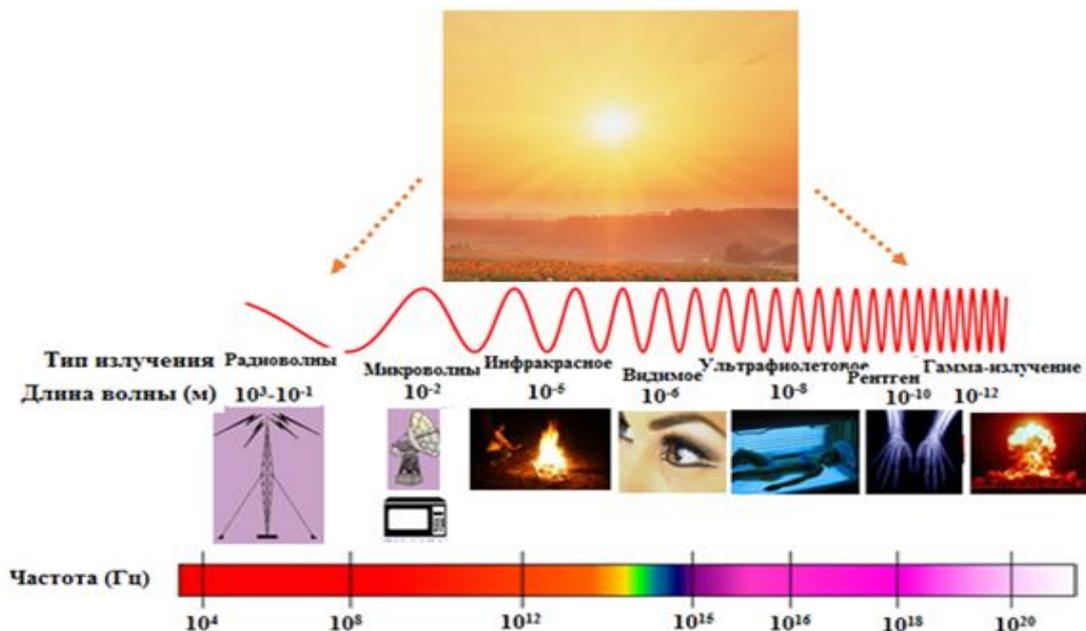


Рис. I.1 Виды и частотные характеристики электромагнитного излучения.

Электромагнитные волны различных диапазонов длин волн характеризуются различными способами возбуждения и регистрации, и по-разному взаимодействуют с веществом.

Процессы излучения и поглощения электромагнитных волн, от самых длинных до ИК излучения, достаточно полно описываются соотношениями классической электродинамики.

В диапазонах более коротких длин волн, в особенности в диапазонах рентгеновских и γ -лучей, доминируют процессы, имеющие квантовую природу, и могут быть описаны только в рамках квантовой электродинамики на основе представления о дискретности этих процессов.

Электромагнитные волны широко используются в радиосвязи, радиолокации, телевидении, медицине, биологии, физике, астрономии и др. областях науки и техники. Радиочастоты и сверхвысокие частоты являются составной частью спектра электромагнитных излучений в частотном диапазоне от единиц Гц до 300 ГГц.

Источниками электромагнитных излучений радиочастот (ЭМИ РЧ) и сверхвысоких частот (СВЧ) являются технические средства и изделия, которые предназначены для применения в различных сферах человеческой деятельности.

В основе этих изделий используются физические свойства ЭМ излучений: распространение в пространстве, отражение, нагрев материалов, взаимодействие с веществами и т. п., а также устройства, предназначенные не для излучения электромагнитной энергии в пространство, а для выполнения какой-то иной задачи, но при работе которых протекает электрический ток, создающий паразитное электромагнитное излучение.

Свойства ЭМИ РЧ и СВЧ распространяться в пространстве и отражаться от границы двух сред используются в связи (радио- и телестанции, ретрансляторы, радио- и сотовые телефоны), радиолокации (радиолокационные комплексы различного функционального назначения, навигационное оборудование).

Способность ЭМИ РЧ и СВЧ нагревать различные материалы используется в различных технологиях по обработке материалов, полупроводников, сварки синтетических материалов, в приготовлении пищевых продуктов (микроволновые печи), в медицине (физиотерапевтическая аппаратура).

Микроволновая печь (или СВЧ-печь) в своей работе использует для разогрева пищи электромагнитное излучение, называемое также микроволновым излучением или СВЧ-излучением. Рабочая частота СВЧ-излучения микроволновых печей составляет 2,45 ГГц. Именно этого излучения и боятся многие люди. Однако, современные микроволновые печи оборудованы достаточно совершенной защитой, которая не дает электромагнитному излучению вырываться за пределы рабочего объема.

Непосредственными источниками электромагнитного излучения могут быть те части технических изделий, которые способны создавать в пространстве электромагнитные волны.

Источником ЭМИ радиочастот являются:

- в диапазоне 60 кГц — 3 МГц — неэкранированные элементы оборудования для индукционной обработки металла (закачка, отжиг, плавка, пайка, сварка и т.д.) и других материалов, а также оборудования и приборов, применяемых в радиосвязи и радиовещании;

- в диапазоне 3 МГц — 300 МГц — неэкранированные элементы оборудования и приборов, применяемых в радиосвязи, радиовещании, телевидении, медицине, а также оборудования для нагрева диэлектриков;
- в диапазоне 300 МГц — 300 ГГц — неэкранированные элементы оборудования и приборов, применяемых в радиолокации, радиоастрономии, радиоспектроскопии, физиотерапии и т.п. Длительное воздействие радиоволн на различные системы организма человека вызывают разные последствия.

Эффект радиоволн во многом зависит от особенностей их распространения. На него влияют характер рельефа и покрова поверхности Земли, крупные предметы и строения, расположенные на пути, и т.п. Лесные массивы и неровности рельефа поглощают и рассеивают радиоволны. Радиоволны могут распространяться от электро-генераторных шкафов, экранов электронных визуальных средств отображения информации; установок по термообработке материалов - рабочих индукторов и конденсаторов, согласующих трансформаторов, батарей, конденсаторов, мест разэкранирования фидерных линий, и т.п.

Источниками электромагнитных излучений в широком диапазоне частот (сверх- и инфра-низкочастотном, радиочастотном, инфракрасном, видимом, ультрафиолетовом, рентгеновском — табл. I.1) являются мощные радиостанции, антенны, генераторы сверхвысоких частот, установки индукционного и диэлектрического нагрева, радары, лазеры, измерительные и контролирующие устройства, исследовательские установки, медицинские высокочастотные приборы и устройства, персональные электронно-вычислительные машины (ПЭВМ), видео-дисплейные терминалы на электронно-лучевых трубках, используемые как в промышленности, научных исследованиях, так и в быту.

Источниками повышенной опасности с точки зрения электромагнитных излучений являются также микроволновые печи, телевизоры, мобильные и радиотелефоны.

Таблица I.1. Спектр электромагнитных излучений

Название ЭМИ		Диапазон частот, Гц	Длина волн, м
Низкочастотные	Крайне и сверхнизкие	$3(10^0-10^2)$	10^8-10^6
	Инфра- и очень низкие, низкие	$3(10^2-10^4)$	10^6-10^4
Радиочастотные	Длинные волны (ДВ)	$3(10^4-10^5)$	10^4-10^3
	Средние волны (СВ)	$3(10^5-10^6)$	10^3-10^2
	Короткие волны (КВ)	$3(10^6-10^7)$	10^2-10^1
	Ультракороткие волны (УКВ)	$3(10^7-10^8)$	10^1-10^0
	Микроволны (СВЧ)	$3(10^8-10^{10})$	10^0-10^{-3}
Оптические	Инфракрасные	$3(10^{12}-10^{14})$	$10^{-4}-10^{-6}$
	Видимые	$3 \cdot 10^{14}$	$(0,39-0,76) \cdot 10^{-6}$
	Ультрафиолетовые	$3(10^{14}-10^{16})$	$10^{-6}-10^{-8}$
Ионизирующие	Рентгеновское излучение	$3(10^{17}-10^{19})$	$10^{-9}-10^{-11}$
	Гамма-излучение	$3(10^{20}-10^{22})$	$10^{-12}-10^{-14}$

В зависимости от энергетических параметров электромагнитного излучения и характера взаимодействия с веществом, оно подразделяется на **ионизирующее** и **неионизирующее**.

1.1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Ионизирующее излучение – это совокупность различных видов микрочастиц и физических полей, обладающих способностью ионизировать вещество, то есть образовывать в нем электрически заряженные частицы – ионы.

Различают несколько видов ионизирующих излучений: альфа-, бета-, гамма-излучение, а также нейтронное излучение.

Ионизирующее излучение, то есть излучение, взаимодействие которого со средой приводит к образованию ионов разных знаков, подразделяют на два вида: **ионизирующее непосредственно и ионизирующее косвенно**.

Непосредственно ионизирующим излучением называют излучение, состоящее из заряженных частиц, например, протонов, электронов, альфа-частиц, имеющих кинетическую энергию, достаточную для ионизации при воздействии на атомно-молекулярную структуру вещества.

Косвенно ионизирующим излучением называют излучение, состоящее из незаряженных частиц, например, фотонов, нейтронов, которые могут создавать непосредственно ионизирующее излучение и (или) вызывать ядерные превращения атакуемых атомов.

Энергия частиц ионизирующего излучения лежит в диапазоне от нескольких сотен электрон-вольт (рентгеновское излучение, бета-излучение некоторых радионуклидов) до 10^{15} – 10^{20} и выше электрон-вольт (протоны космического излучения, для которых не обнаружено верхнего предела по энергии).

В зависимости от энергии частиц, являющих собой ионизирующее излучение, зависит его проникающая способность в материалы. (рис. 1.2)

Так, Альфа-частицы, рождающиеся при радиоактивном распаде, могут быть легко остановлены листом бумаги.

Бета-излучение, представляющее собой поток электронов, возникающих при бета-распаде, с энергией до 1 МэВ практически полностью поглощаются алюминиевой пластиной толщиной в несколько миллиметров.

Гамма-излучение обладает гораздо большей проникающей способностью, поскольку состоит из высокоэнергичных фотонов, не обладающих зарядом, и достаточно свободно проникает через алюминиевые пластины. Для защиты от гамма-излучения эффективны тяжёлые элементы (свинец и т. д.), а для защиты от нейтронного излучения применяют комбинированные поглотители, например, бетонные конструкции, наполненные водой.

О существовании ионизирующего излучения стало известно в результате открытия в 1860-х годах катодных лучей (потоков электронов, ускоряемых в вакуумной трубке высоким напряжением) [1].

Следующим видом открытого ионизирующего излучения стали рентгеновские лучи (В. Рентген, 1895) [2]. Длина волны рентгеновских лучей сравнима с размерами атомов, поэтому не существует материала, из которого можно было бы изготовить линзу для рентгеновских лучей. Кроме того, при перпендикулярном падении на поверхность рентгеновские лучи почти не отражаются. Несмотря на это, в рентгеновской оптике были найдены способы построения оптических элементов для рентгеновских лучей. В частности, выяснилось, что их хорошо отражает алмаз.

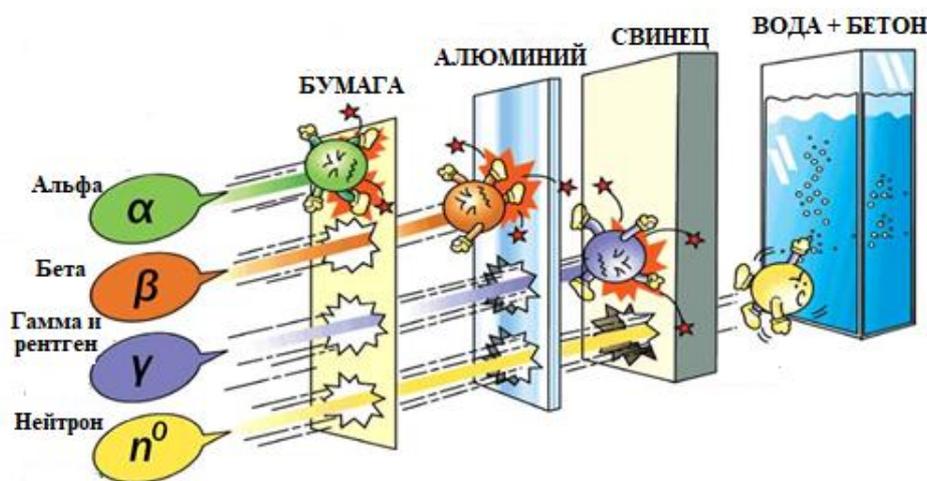


Рис. 1.2. Проникающая способность ионизирующего излучения различной природы

В 1896 году Анри Беккерель обнаружил ещё один вид ионизирующего излучения – невидимые лучи, испускаемые ураном, проходящие сквозь плотное непрозрачное вещество и засвечивающие фотоэмульсию (в современной терминологии – гамма-излучение). Это вид электромагнитного излучения, характеризующийся чрезвычайно малой длиной волны менее $2 \cdot 10^{-10}$ м – и, вследствие этого, ярко выраженными корпускулярными и слабо выраженными волновыми свойствами [3].

В результате дальнейшего исследования явления радиоактивности было обнаружено (Э. Резерфорд 1899), что в результате радиоактивного распада испускаются альфа-, бета- и гамма-лучи, отличающиеся по ряду свойств, в частности, по электрическому заряду [4].

В последствии были обнаружены и другие виды ионизирующей радиации, возникающие при радиоактивном распаде ядер: позитроны, конверсионные и оже-электроны, нейтроны, протоны, осколки деления так называемых кластеров (лёгкие ядра, испускаемые при кластерном распаде).

Решающим фактором, который привел к открытию кластерной радиоактивности, был выбор распадающегося изотопа. Максимальный выигрыш в энергии при распаде получается в том случае, если в результате кластерного распада образуется изотоп близкий к дважды магическому изотопу ^{208}Pb . При этом повышается вероятность прохождения кластера через потенциальный барьер, что увеличивает вероятность распада с образованием определенного кластера. Спонтанный вылет ядер ^{14}C был вскоре обнаружен в изотопах ^{221}Fr , ^{221}Ra , ^{222}Ra .

В настоящее время известно свыше 10 изотопов, для которых обнаружена кластерная радиоактивность. При этом, наряду с испусканием ядер ^{14}C , наблюдалось, также испускание ядер ^{24}Ne , ^{26}Ne , ^{28}Mg , ^{32}Si .

Отношение вероятности испускания тяжелого кластера к вероятности испускания α -частицы варьируется в интервале $\sim 10^{-10}$ – 10^{-13} . Однако в отдельных случаях, например, в случае испускания изотопов $^{28,30}\text{Mg}$ оно может достигать до 10^{-17} .

Для понимания природы кластерной радиоактивности естественно сравнить это явление с α -распадом и сильно асимметричным делением ядер.

При делении атомных ядер происходит сильная перестройка ядра в процессе его развала на пару осколков. При этом деление возможно в тех случаях, когда перед разрывом оно оказывается сильно деформированным – вытянутым. Параметр деформации

в момент разрыва почти вдвое превышает равновесное значение. В результате разрыва образуется сильно возбужденные деформированные осколки. Процесс их разлета оказывается над или около барьерным.

В 1911–1912 годах был открыт ранее не известный вид ионизирующего излучения - космические лучи [5].

Космические лучи являются составляющей естественной радиации (фоновой радиации) на поверхности Земли и в атмосфере.

До развития ускорительной техники космические лучи служили единственным источником элементарных частиц высокой энергии. Так, позитрон и мюон были впервые найдены в космических лучах.

Энергетический спектр космических лучей на 43 % состоит из энергии протонов, ещё на 23 % — из энергии ядер гелия (альфа-частиц) и на 34 % из энергии, переносимой остальными частицами.

При изучении источников космических лучей вне Солнечной системы, протонно-ядерная компонента в основном обнаруживается по создаваемому ею потоку гамма-лучей орбитальными гамма-телескопами, а электронная компонента — по порождаемому ею синхротронному излучению, которое приходится на радиодиапазон (в частности, на метровые волны – при излучении в магнитном поле межзвездной среды), а при сильных магнитных полях в районе источника космических лучей – и на более высокочастотные диапазоны.

Поэтому электронная компонента может обнаруживаться и наземными астрономическими инструментами.

Приведем некоторые дополнительные характеристики упомянутых выше видов ионизирующего излучения.

Альфа-излучение

В формировании положительно заряженных альфа-частиц принимают участие 2 протона и 2 нейтрона, входящих в состав ядер гелия. Альфа-частицы образуются при распаде ядер атомов и могут иметь начальную кинетическую энергию от 1,8 до 15 МэВ.

Например, в результате взаимодействия ядра лития-6 с дейтроном могут образоваться две альфа-частицы:



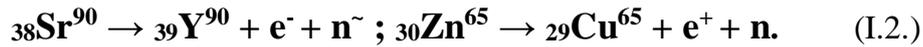
Альфа-частицы составляют существенную часть первичных космических лучей; большинство из них являются ускоренными ядрами гелия из звёздных атмосфер и межзвездного газа, некоторые возникли в результате ядерных реакций «скалывания» из более тяжёлых ядер космических лучей. Альфа-частицы высоких энергий могут быть получены искусственным путем, с помощью ускорителей заряженных частиц.

Характерными особенностями альфа-излучения являются высокая ионизирующая и малая проникающая способности.

При движении альфа-частицы очень быстро теряют свою энергию, и это обуславливает тот факт, что ее не хватает даже для преодоления тонких пластмассовых поверхностей.

В целом, внешнее облучение альфа-частицами, если не брать в расчет высокоэнергичные альфа-частицы, полученные с помощью ускорителя, не несет в себе никакого вреда для человека, а вот проникновение частиц внутрь организма может быть опасно для здоровья, поскольку альфа-радионуклиды отличаются большим периодом полураспада и обладают сильной ионизацией. В случае попадания внутрь организма альфа-частицы часто могут быть даже опаснее, чем бета- и гамма-излучение.

Бета-излучение – это корпускулярное излучение, возникающее при бета-распаде ядер или нестабильных частиц (таких, как мюоны), а также при взаимодействии фотонов с веществом. В результате бета-распада образуются бета-частицы *электроны* (e^-) и *позитроны* (e^+). Электрон и позитрон имеют одинаковую массу и одинаковый заряд, но различаются знаком заряда. Масса электрона равна 0,000549 а.е.м. В отличие от α -частиц, β -частицы имеют сплошной, непрерывный, энергетический спектр. В зависимости от энергии β -частиц различают **мягкое и жесткое β -излучение**. Бета-частицы, имеющие энергию до нескольких десятков кэВ, называют мягким β -излучением, а имеющие большую энергию – жестким β -излучением. Примеры бета-распада:

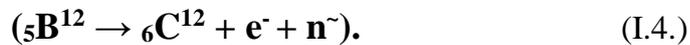


(Здесь $\bar{\nu}$ и ν - антинейтрино и нейтрино соответственно).

Выделяющаяся при единичном акте бета-распада энергия варьируется от 0,02 МэВ для распада трития:



до 13,4 МэВ для распада тяжелого изотопа бор-12:



Энергия большинства бета-частиц, испускаемых радионуклидами, лежит в пределах от 0 до 10 МэВ.

Поглощение энергии бета-излучения тем или иным веществом обычно оценивают **тормозной способностью вещества S^*** . Она представляет собой долю энергии DE , теряемой заряженной частицей на единицу длины пробега $D \cdot l$:

$$S^* = DE / D \cdot l \quad (\text{I.5.})$$

Средний потенциал ионизации среды (J) может быть рассчитан для веществ с $Z > 13$ по эмпирической формуле:

$$J = 9,76 \cdot Z + 58,8 \cdot Z^{-0,19}, \text{ эВ.} \quad (\text{I.6.})$$

Часто тормозную способность вещества соотносят с тормозной способностью воздуха. При этом отношение S_v^*/S_z^* носит название относительной тормозной способности данного вещества. Практически во всем диапазоне S_v^*/S_z^* не зависит от энергии.

В отличие от альфа-частиц, которые при пробеге через вещество, взаимодействуют с электронами оболочек атомов, β -частицы участвуют в двух процессах:

- упругое рассеивание на атомных ядрах и электронах;
- неупругое столкновение с ядрами и электронами.

При упругом рассеивании β -частицы не теряют своей кинетической энергии, а только меняют траекторию своего движения. Сечение рассеивания ядром атома пропорционально Z^2 ядра. Сечение рассеивания на орбитальных электронах пропорционально Z . В средних и тяжелых атомах рассеивание происходит преимущественно на ядрах.

При неупругом рассеивании β -частицы теряют свою кинетическую энергию в виде испускания гамма квантов тормозного излучения. Величина энергии тормозного излучения пропорциональна кинетической энергии β -частицы и Z^2 ядра.

Например, при энергии β -частицы Y^{90} 2,2 МэВ выход тормозного излучения для меди составляет 3%, а для свинца – 24%. Энергия, теряемая электроном при тормозном излучении, может составлять любую часть кинетической энергии электрона, поэтому гамма-спектр тормозного излучения непрерывен.

Как уже упоминалось, при движении бета-частиц сквозь вещество происходит ионизация атомов и бета-частицы могут отклоняться на значительные углы от прямолинейного движения. Поэтому длина пробега β -частиц определяется их первоначальной энергией, энергией ионизации атома (13,6 эВ) и большой вероятностью отклонения от первоначального направления движения.

Таким образом, потери энергии при прохождении бета-частиц через вещество складываются **из ионизационных и радиационных потерь**, а также потерь от **рассеяния β -частиц**.

Так, для бета-частиц с энергиями до 1 МэВ вероятность ионизации атомов среды составляет 0,35, вероятность возбуждения – 0,65, вероятность упругих столкновений – 0,05.

При больших энергиях преобладают радиационные потери (энергия бета-частиц тратится на тормозное излучение). Рождаемое электронами тормозное рентгеновское излучение обладает относительно мягким спектром (около половины тормозных квантов имеет энергию менее 100 кэВ и около четверти квантов – от 100 до 200 кэВ).

В качестве защиты от потока заряженных бета-частиц (энергией не более 1 МэВ) достаточно будет использовать обычную алюминиевую пластину толщиной 3-5 мм.

Фотонное излучение: гамма-излучение и рентгеновское излучение

Фотонное излучение включает в себя два вида излучений: рентгеновское (может быть тормозным и характеристическим) и гамма-излучение. Наиболее распространенным видом фотонного излучения являются обладающие очень высокой энергией при ультракороткой длине волны гамма-частицы.

Гамма-излучение было открыто французским физиком Полем Вилларом в 1900 году при исследовании излучения радия [6].

Гамма-излучение представляет собой поток фотонов, имеющих высокую энергию (гамма-квантов). Условно считается, что энергия квантов гамма-излучения превышает 10^5 эВ, хотя четкая граница между гамма- и рентгеновским излучением не определена. На шкале электромагнитных волн гамма-излучение граничит с рентгеновским излучением, занимая диапазон более высоких частот и энергий. В области 1–100 кэВ гамма-излучение и рентгеновское излучение различаются только по источнику: если квант излучается в ядерном переходе, то его принято относить к гамма-излучению; если при взаимодействиях электронов или при переходах в атомной электронной оболочке – к рентгеновскому излучению. С точки зрения физики, кванты электромагнитного излучения с одинаковой энергией не отличаются, поэтому такое разделение условно.

Гамма-излучение испускается при переходах между возбужденными состояниями атомных ядер. (энергии таких гамма-квантов лежат в диапазоне от ~1 кэВ до десятков МэВ), при ядерных реакциях, при взаимодействиях и распадах элементарных частиц (например, при аннигиляции электрона и позитрона, распаде нейтрального пиона и т. д.), а также при отклонении энергичных заряженных частиц в магнитных и электрических полях. Энергия гамма-квантов, возникающих при переходах между возбужденными состояниями ядер, не превышает нескольких десятков МэВ. Энергии гамма-квантов, наблюдающихся в космических лучах, могут превосходить сотни ГэВ.

Три компоненты ионизирующего излучения радия-226 (в смеси с его дочерними радионуклидами) были разделены по направлению отклонения частиц в магнитном поле: излучение с положительным электрическим зарядом было названо α -лучами, с отрицательным – β -лучами, а электрически нейтральное, не отклоняющееся в магнитном поле излучение получило название γ -лучей (рис 1.3).

Впервые такая терминология была использована Э. Резерфордом в начале 1903 года, а в 1912 году Резерфорд и Эдвард Андраде доказали электромагнитную природу гамма-излучения [4].



Рис.1.3 Иллюстрация
Опытов Резерфорда

В отличие от альфа- и бета-лучей гамма-частицы не отклоняются магнитными и электрическими полями и обладают значительно большей проникающей способностью. В определенных количествах и при определенной продолжительности воздействия гамма-излучение может вызвать лучевую болезнь, привести к возникновению различных онкологических заболеваний.

Препятствовать распространению потока гамма-частиц могут только такие тяжелые химические элементы, как, например, свинец, обедненный уран и вольфрам.

Рентгеновское излучение также имеет электромагнитную волновую природу, энергия фотонов которого составляет, согласно положению на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, от ~ 10 эВ до ~ 1 МэВ, что соответствует длинам волн от $\sim 10^3$ до $\sim 10^{-2}$ Å (от $\sim 10^{-7}$ до $\sim 10^{-12}$ м).

Рентгеновские лучи возникают при сильном ускорении заряженных частиц (тормозное излучение), либо при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов. Оба эффекта используются в рентгеновских трубках.

Основными конструктивными элементами таких трубок являются металлические катод и анод (ранее называвшийся также *антикатодом*).

В рентгеновских трубках электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности электрических потенциалов между анодом и катодом (при этом рентгеновские лучи не выпускаются, так как ускорение слишком мало) и ударяются об анод, где происходит их резкое торможение. При этом за счёт тормозного излучения происходит генерация излучения рентгеновского диапазона, и одновременно выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода.

Пустые места в оболочках занимают другими электронами атома. В результате испускается рентгеновское излучение с характерным для материала анода спектром энергий.

Энергетические диапазоны рентгеновского излучения и гамма-излучения перекрываются в широкой области энергий. Оба типа излучения при одинаковой энергии фотонов – эквивалентны. Терминологическое различие лежит в способе возникновения: рентгеновские лучи испускаются при участии электронов (либо связанных в атомах, либо свободных) в то время как гамма-излучение испускается в процессах де-возбуждения атомных ядер.

Фотоны характеристического (то есть испускаемого при переходах в электронных оболочках атомов) рентгеновского излучения имеют энергию от 10 эВ до 250 кэВ, что соответствует излучению с частотой от $2 \cdot 10^{15}$ до $6 \cdot 10^{19}$ Гц и длиной волны 0,005–100 нм (общепризнанного определения нижней границы диапазона рентгеновских лучей в шкале длин волн не существует).

Мягкое рентгеновское излучение характеризуется наименьшей энергией фотона и частотой излучения (и наибольшей длиной волны), а жёсткое рентгеновское излучение обладает наибольшей энергией фотона и частотой излучения (и наименьшей длиной волны).

Жёсткое рентгеновское излучение используется преимущественно в промышленных целях. Условная граница между мягким и жёстким рентгеновским излучением на шкале длин волн находится около 2 \AA (≈ 6 кэВ).

Рентгеновские лучи могут проникать сквозь вещество, причём различные вещества по-разному их поглощают. Поглощение рентгеновских лучей является важнейшим их свойством в рентгеновской съёмке. Интенсивность рентгеновских лучей экспоненциально убывает в зависимости от пройденного пути в поглощающем слое:

$$I = I_0 \cdot e^{-kd} \quad (1.7.)$$

где d – толщина слоя, коэффициент k пропорционален $Z^3\lambda^3$, Z – атомный номер элемента, λ – длина волны).

Поглощение происходит в результате фотопоглощения (фотоэффекта) и комптоновского рассеяния.

Рентгеновские фотоны, проходя сквозь вещество, могут рассеиваться либо поглощаться, что приводит к ослаблению начального потока. Коэффициент ослабления быстро возрастает с ростом зарядового числа ядер атомов вещества Z . Поэтому, например, человеческие кости, содержащие в своем составе кальций, ослабляют рентгеновское излучение значительно сильнее, чем мягкие ткани, состоящие из воды более чем на 70%. Этот факт лежит в основе медицинской рентгенографии.

Нейтронное излучение

Нейтроны не имеют электрического заряда и практически не взаимодействуют с атомными электронами. Замедление нейтронов в веществе происходит при последовательных столкновениях с атомными ядрами. Передача энергии в таких столкновениях происходит тем эффективнее, чем ближе масса покоившейся частицы к массе налетающей. Поэтому лучшими замедлителями нейтронов являются водородосодержащие вещества, например вода. Поэтому экранироваться от нейтронов свинцом бессмысленно.

Источником возникновения нейтронного излучения могут быть ядерные взрывы, ядерные реакторы, лабораторные и промышленные установки. Сами нейтроны представляют собой электрически нейтральные, нестабильные (период полураспада свободного нейтрона составляет около 10 минут) частицы, которые благодаря тому, что у них отсутствует заряд, отличаются большой проникающей способностью при слабой степени взаимодействия с веществом (см. рис. 1.2). Однако, при длительном воздействии нейтроны могут существенно изменить свойства различных материалов, изменить химический состав веществ, ионизировать диэлектрики и оказывать разрушительный эффект на биологические ткани. Эти свойства нейтрона позволяют использовать его, с одной стороны, как, собственно, объект изучения и, с другой стороны, как инструмент, при помощи которого ведутся исследования в области ядерной физики.

В первом случае исследуются уникальные свойства нейтрона, что является актуальным и дает возможность наиболее надежно и точно определить фундаментальные параметры электрослабого взаимодействия и, тем самым либо подтвердить, либо опровергнуть созданную относительно недавно Стандартную модель – теоретическую конструкцию в физике элементарных частиц, описывающая электромагнитное, слабое и сильное взаимодействие всех элементарных частиц [7].

Наличие магнитного момента у нейтрона уже свидетельствует о его сложной структуре, т.е. его "не элементарности".

Во втором случае взаимодействие неполяризованных и поляризованных нейтронов разных энергий с ядрами позволяет их использовать в физике ядра и элементарных частиц.

Изучение эффектов нарушения пространственной четности и инвариантности относительно обращения времени в различных процессах - от нейтронной оптики до деления ядер нейтронами - это далеко не полный перечень наиболее актуальных сейчас направлений исследований.

Тот факт, что реакторные нейтроны тепловых энергий имеют длины волн, сравнимые с межатомными расстояниями в веществе, делает их незаменимым инструментом для исследования конденсированных сред.

Взаимодействие нейтронов с атомами является сравнительно слабым, что позволяет нейтронам достаточно глубоко проникать в вещество - в этом их существенное преимущество по сравнению с рентгеновскими и γ -лучами, а также пучками заряженных частиц. из-за наличия массы нейтроны при том же импульсе (следовательно, при той же длине волны) обладают значительно меньшей энергией, чем рентгеновские и γ -лучи, и эта энергия оказывается сравнимой с энергией тепловых колебаний атомов и молекул в веществе, что дает возможность изучать не только усредненную статическую атомную структуру вещества, но и динамические процессы, в нем происходящие.

Наличие магнитного момента у нейтронов позволяет использовать их для изучения магнитной структуры и магнитных возбуждений вещества, что очень важно для понимания свойств и природы магнетизма материалов.

Рассеяние нейтронов атомами обусловлено, в основном, ядерными силами, следовательно, сечения их когерентного рассеяния никак не связаны с атомным номером (в отличие от рентгеновских и γ -лучей).

Как элементарная частица, имеющая определенную массу, нейтрон обладает одновременно и волновыми свойствами, т.е. может дифрагировать на атомах, из которых состоит изучаемое вещество (аналогично дифракции света на оптических решетках).

Поэтому "освещение" материалов нейтронами позволяет различать положения атомов легких (водород, кислород и др.) элементов, идентификация которых почти невозможна с использованием рентгеновских и γ -лучей.

По этой причине нейтроны успешно применяются при изучении биологических объектов, в материаловедении, в медицине и др. областях. Кроме того, различие в когерентных сечениях рассеяния нейтронов у разных изотопов позволяет не только отличать в материале элементы с близкими атомными номерами, но и исследовать их изотопный состав.

Наличие изотопов с отрицательной амплитудой когерентного рассеяния дает уникальную возможность контрастирования исследуемых сред, что также очень часто используют в биологии и медицине.

1.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ.

К неионизирующему излучению хотя и относят видимый свет и ультрафиолетовое излучение, которые, однако, в отдельных случаях могут ионизировать вещество.

Инфракрасное и микроволновое излучение, а также излучение радиодиапазонов также не являются ионизирующими, поскольку их энергии недостаточно для ионизации атомов и молекул в основном состоянии.

Всякое излучение можно рассматривать, с одной стороны, как поток квантов – фотонов, распространяющихся со **скоростью света в вакууме c** , равной **299 792 458 м/с**. (скорость света связана с длиной и частотой волны соотношением: $c = \lambda \cdot \nu$).

С другой стороны, неионизирующее электромагнитное излучение может быть определено как распространение волн от излучателя к приемнику в соответствующих средах – посредниках, сопровождающееся переносом **энергии**, но не **массы**.

Земля постоянно находится в потоке распространяющихся от Солнца электромагнитных волн относящихся ко всему представленному на рис. 1.1 частотному диапазону.

Попадая, однако, в верхние слои атмосферы, электромагнитное излучение, взаимодействуя с ней, становится менее интенсивным и проникает в более плотные слои атмосферы со смещенными в длинноволновую область параметрами электромагнитного спектра.

Несмотря на явные различия в своих свойствах, все названные виды излучений, в сущности, представляют собой разные стороны одного и того же явления. Довольно сложная математическая теория и огромное число разнообразных экспериментальных данных показывают, что электромагнитное взаимодействие между источником и приемником, разделенными вакуумом или разреженным газом, может быть представлено в виде волн, распространяющихся от источника к приемнику со скоростью света в вакууме.

Встречающиеся в литературе представления электромагнитного излучения в виде волн или квантов не противоречат друг другу, так как считается, что квантово-волновой дуализм является неотъемлемым свойством материи в целом [8].

Фундаментом квантовой и оптической электроники является теория взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Под веществом здесь могут пониматься как сильно разреженные среды, т. е. газы, так и среды конденсированные – твердые тела и жидкости.

В первом случае, когда межатомное взаимодействие настолько слабо, что им можно пренебречь, мы имеем фактически задачу о взаимодействии излучения с отдельными атомами или молекулами. В случае же конденсированных сред речь идет о взаимодействии электромагнитного излучения с много частичными системами, оптические свойства которых зависят как от вида образующих их атомов, так и, в не меньшей степени, от характера межатомных сил.

Исследование взаимодействия электромагнитного излучения с конденсированными средами представляло и будет представлять научный и практический интерес, поскольку излучение может не только эффективно воздействовать на физико-химические и механические свойства жидких и твердых материалов, но и позволяет бесконтактным способом исследовать многие важнейшие их характеристики, и контролировать происходящие в них качественные и количественные изменения.

В первом случае речь идет, как правило, о взаимодействии мощного излучения различного частотного диапазона с веществом, а во втором – об электромагнитном зондировании излучением малой интенсивности различных объектов с целью определения их физико-химических характеристик. В частности, если исследуемая среда

является металлом или полупроводником, то ее зондирование позволяет определить степень чистоты материала, выяснить динамическое поведение носителей заряда, а также характер их взаимодействия как друг с другом, так и с другими структурными объектами в теле.

Природа взаимодействия электромагнитных волн и электромагнитных импульсов со сплошными средами описывается в классическом случае с помощью одних и тех же фундаментальных соотношений – уравнений Максвелла:

$$\operatorname{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}; \quad \operatorname{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}; \quad \operatorname{div}\vec{B} = 0; \quad \operatorname{rot}\vec{B} = \mu_0\vec{J} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I.8.})$$

Здесь \vec{E} – напряженность электрического поля (в единицах СИ – В/м); \vec{B} – магнитная индукция (в единицах СИ – тесла); ρ – объемная плотность стороннего электрического заряда (в единицах СИ – Кл/м³); c – скорость света в вакууме - 299 792 458 м/с; ϵ_0 и μ_0 – соответственно, электрическая и магнитная постоянные.

Однако подходы к решению получаемых систем уравнений различаются [9].

Поэтому возникает необходимость отдельного рассмотрения механизма взаимодействия электромагнитного излучения с известными характеристиками со средами определенной природы.

Электромагнитное (ЭМ) излучение в волновой (классической) модели – это само- распространяющаяся волна, в которой происходят синфазные колебания векторов электрического и магнитного полей, перпендикулярных друг другу и направлению распространения волны (рис I.4).

Электромагнитное излучение, очень малой частью которого является видимый свет, можно представить себе, как простую гармоническую волну, распространяющуюся в однородной среде по прямым линиям. Если при колебаниях натянутой струны происходят периодические боковые смещения ее элементов, а в звуковой волне чередуются сжатия и разрежения воздушной среды, то в электромагнитной волне периодические взаимосвязанные изменения испытывают величины электрического и магнитного полей.

Именно эти периодически меняющиеся поля приводят к взаимодействию электромагнитного излучения с веществом.

ЭМ волна характеризуется циклической частотой (ν) и длиной волны (λ), связанных соотношением:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (\text{I.9.})$$

где c - скорость распространения волны. Как уже упоминалось, в вакууме скорость электромагнитной волны достигает максимальной величины, равной **299 792 458 м/с**. В конденсированных средах ЭМ волны замедляются благодаря взаимодействию излучения с веществом. Единицей измерения частоты является герц, Гц (1 Гц означает одно колебание в секунду).

Кроме этого, ЭМ волна характеризуется поляризацией, т.е. направлением, вдоль которого происходят колебания вектора электрического поля.

В соответствии с существующими представлениями, электрическая компонента ЭМ волны взаимодействует в полупроводниках и диэлектриках с индуцированными ею электрическими диполями (поляризацией среды), а в металлах - с индуцированными ею электрическими токами электронов (коллективными плазменными колебаниями).

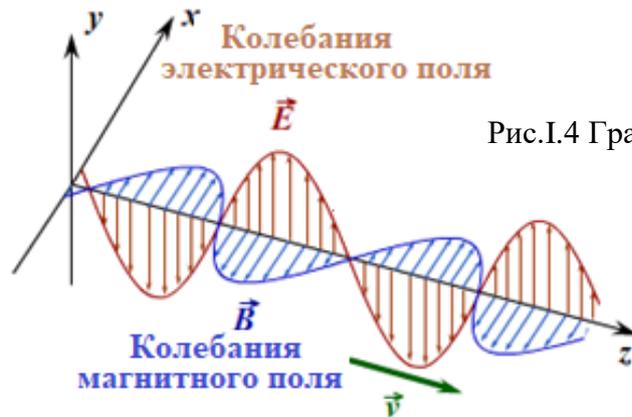


Рис.1.4 График электромагнитной волны.

Мерой интенсивности такого взаимодействия является напряженность электрического поля в ЭМ волне, или интенсивность волны – векторная физическая величина:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q} \quad (I.10.)$$

характеризующая электрическое поле в данной точке и численно равная отношению силы

(\vec{F}), действующей на неподвижный точечный заряд (q) помещённый в данную точку поля, к величине этого заряда.

Полная сила, с которой электромагнитное поле (включающее вообще говоря электрическую и магнитную составляющие) действует на заряженную частицу, выражается формулой силы Лоренца:

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} \quad (I.11.)$$

где: q – электрический заряд частицы, \vec{v} – ее скорость, \vec{B} – вектор магнитной индукции.

Взаимодействие с магнитной компонентой ЭМ волны в обычных конденсированных средах столь мало, поэтому им можно полностью пренебречь.

Однако в искусственно созданных оптических конденсированных средах, так называемых **мета-материалах** (композиционных материалах, свойства которых обусловлены не столько свойствами составляющих его элементов, сколько искусственно созданной периодической структурой), обе компоненты, электрическая и магнитная, играют одинаково важную роль [10,11].

В корпускулярной (квантовой) модели, энергия ЭМ излучения квантована и состоит из дискретных порций (квантов), называемых фотонами, обнаруживающих свои корпускулярные свойства при взаимодействии с веществом.

Квантовый характер излучения и поглощения энергии электромагнитного поля был постулирован Максом Планком в 1900 году для объяснения свойств теплового излучения [12]. Термин «фотон» введён химиком Гилбертом Льюисом в 1926 году [13].

В 1905—1917 годах Альбертом Эйнштейном опубликован ряд работ [14-16], посвящённых противоречиям между результатами экспериментов и классической волновой теорией света, в частности фотоэффекту и способности вещества находиться в тепловом равновесии с электромагнитным излучением.

Корпускулярные характеристики фотона: энергия (E) и импульс (p) связаны с длиной волны и частотой ЭМ волны через квантовую постоянную Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

$$E = \frac{hc}{\lambda}; \quad E = h\nu; \quad E = \hbar\omega \quad (I.12.)$$

$$p = \frac{E}{c} \quad (I.13.)$$

Здесь: E – энергия кванта (Дж), $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – постоянная Планка = $1,05 \cdot 10^{-34}$ (Дж·с.), ν – частота излучения (Гц), ω – циклическая частота излучения (рад/с).

Взаимодействие фотонов с веществом описывается квантовой электродинамикой – квантово-полевой теорией электромагнитных взаимодействий.

Квантовая электродинамика количественно объясняет эффекты взаимодействия излучения с веществом (испускание, поглощение и рассеяние), а также последовательно описывает электромагнитные взаимодействия между заряженными частицами.

Основными процессами взаимодействия фотонов с веществом являются: фотоэлектрическое поглощение, рассеяние (когерентное и комптоновское), образование электронно-позитронных пар. В первых двух случаях фотоны взаимодействуют с атомными электронами, в третьем — с ядрами. Сечение всех этих процессов растет с ростом зарядового числа Z ядер атомов вещества. Поэтому наилучшим поглотителем фотонов являются тяжелые элементы (например, свинец).

Суть фотоэлектрического поглощения фотона (фотоэффекта) заключается в передаче энергии фотона одному из атомных электронов с вылетом последнего из атома с кинетической энергией равной $E_e = E_\gamma - E_K$, либо $E_e = E_\gamma - E_L$, где E_K, E_L – энергия связи электронов, находящихся на K, L и т.д. оболочках атома. При этом предполагается, что энергия отдачи атома пренебрежимо мала.

Энергия связи электронов, находящихся на K -оболочке, для разных элементов находится в диапазоне от 10 до 140 кэВ, на L -оболочке не превышает 30 кэВ, поэтому фотоэффект характерен для фотонов с низкой энергией. Образующиеся свободные электроны с энергией ниже энергии покоя ($0,511$ МэВ) вылетают из атома преимущественно в направлении перпендикулярном направлению движения первичного фотона, с ростом энергии их угловое распределение вытягивается в направлении первичного фотона, однако никогда с ним не совпадает.

Необходимо отметить, что фотоэффект не возможен на свободном электроне; из законов сохранения энергии и импульса требуется наличие третьего тела, каким выступает атом, хотя на балансе энергии это практически не сказывается.

К числу важнейших проблем, которые не нашли объяснения в классической электродинамике, но успешно разрешаются квантовой электродинамикой, относятся тепловое излучение тел, рассеяние рентгеновских лучей на свободных (точнее, слабо связанных) электронах (эффект Комптона), излучение и поглощение фотонов атомами, молекулами и более сложными системами, испускание фотонов при рассеянии быстрых электронов во внешних полях (тормозное излучение) и другие процессы взаимодействия электронов, позитронов и фотонов [17-20].

Вероятность комптоновского рассеяния пропорциональна Z вещества поглотителя и убывает с ростом энергии фотонов, но медленнее, чем вероятность фотоэффекта.

Меньший успех теории при рассмотрении процессов с участием других частиц обусловлен тем, что в этих процессах, кроме электромагнитных взаимодействий, играют важную роль и другие фундаментальные взаимодействия (сильное и слабое) [21,22].

Подобно заряженным частицам, поток фотонов поглощается веществом в основном за счет электромагнитного взаимодействия. Однако механизм этого поглощения существенно иной.

На это есть две причины:

а) фотоны не имеют электрического заряда и, следовательно, не подвержены влиянию дальнедействующих кулоновских сил. Поэтому при прохождении через вещество фотоны сравнительно редко сталкиваются с электронами и ядрами, но зато при столкновении, как правило, резко отклоняются от своего пути, т.е. практически выбывают из пучка;

б) фотоны обладают нулевой массой покоя и, следовательно, не могут иметь скорости, отличной от скорости света. А это значит, что в среде они не могут замедляться. Они либо поглощаются, либо рассеиваются, причем в основном на большие углы.

При прохождении пучка фотонов через вещество в результате взаимодействий со средой постепенно ослабляется интенсивность этого пучка.

В соответствии с представлениями квантовой теории, поглощение фотона в конденсированной среде сопровождается переходом электрона с нижнего энергетического уровня на верхний уровень, при испускании фотона переход происходит в обратном направлении. В обоих процессах выполняется закон сохранения энергии.

ЭМ излучение испускается электрическими зарядами при движении с ускорением в конденсированных средах, плазме и газах. Оно генерируется как естественными источниками (например, Солнцем), так и искусственно созданными излучателями (лампы, лазеры, параметрические генераторы света и др.).

Взаимодействие ЭМ излучения с конденсированным веществом в общем случае изменяет как характеристики самого излучения, так и вещества. Изучением и использованием этих эффектов занимаются такие разделы физики, как оптика [23], квантовая электроника [24] и лазерная физика [25].

Линейная и нелинейная оптика занимается процессами преобразования характеристик ЭМ излучения при взаимодействии его с оптическими материалами (отражение, прохождение и преломление света, дифракция, преобразование частот от излучения: генерация и сложение гармоник, многофотонные и другие нелинейные процессы).

Квантовая электроника основной акцент делает на процессы генерации лазерного излучения и, наконец, более общий раздел - лазерная физика включает в себя также все процессы направленной модификации свойств материалов под действием лазерного излучения.

Типы, механизмы и результаты взаимодействия ЭМ излучения с конденсированным веществом различны в различных областях частотного ЭМ спектра и зависят от интенсивности и длительности процесса взаимодействия [26].

В качестве изучаемых конденсированных сред могут выступать: различные жидкости (как искусственного, так и природного происхождения), геологические среды (верхний слой земной коры, горные породы, полезные ископаемые, грунты и пр.), материалы, изготавливаемые с помощью современных технологий (композиты, полупроводники) и многие другие. Встречаются вещества с постоянными по объему параметрами взаимодействия с электромагнитным излучением.

Однако реальные объекты часто обладают неоднородным составом, или однородным с включениями, у которых электрические свойства отличаются от свойств вмещающей среды, кусочно-однородной, слоисто-неоднородной со слоями одинаковой или переменной толщины и непрерывно неоднородной.

Именно такие объекты представляют повышенный интерес при исследовании их поведения в электромагнитном поле, направленном на создание новых функциональных материалов и расширение технических областей их применения.

1.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ.

Из всего многообразия электромагнитных излучений, видимых или не видимых человеческим глазом, можно выделить одно, которое присуще всем телам. Это излучение нагретых тел, или тепловое излучение. Оно возникает при любых температурах выше нуля градусов по Кельвину, поэтому испускается всеми телами.

Очевидно, что физические процессы и химические превращения веществ, сопровождаются непрерывной генерацией в окружающем пространстве **теплового излучения**, которое проявляется благодаря наличию **кинетической энергии** возвратно-поступательного, колебательного и вращательного движения атомов и молекул. В состоянии теплового равновесия эта энергия прямо пропорциональна измеряемой температуре вещества.

Впервые понятие о тепловом излучении было введено выдающимся шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле, посвятившим свойствам «лучистой теплоты» отдельную главу в «Химическом трактате о воздухе и огне» (1777г.) [27].

В своих наблюдениях теплового излучения К. Шееле не применял специальных термометрических измерений, и поэтому его опыты носили чисто качественный характер.

Немецкий математик и физик Иоганн Ламберт, результаты исследований которого согласовывались с опытами К. Шееле, впервые экспериментально доказал, что тепловые лучи распространяются прямолинейно и что их интенсивность убывает обратно пропорционально квадрату расстояния от источника излучения [28].

Хотя и Шееле и Ламберт видели и подчеркивали определенное сходство между тепловыми и световыми лучами (прямолинейное распространение, поглощение, отражение), но о тождестве их природы вначале не могло быть и речи. Лишь дальнейшее развитие теории теплового излучения и ее подтверждение экспериментальными данными привело к более глубокому пониманию единства природы теплового и светового излучений.

Согласно современным представлениям, тепловое излучение, это электромагнитное излучение, испускаемое телами за счёт их внутренней энергии. Оно излучается телами, имеющими температуру больше 0 К, то есть всякими нагретыми телами, поэтому и называется тепловым.

Экспериментально установлено, что тепловое излучение имеет сплошной, непрерывный спектр. Это означает, что излучение, распространяемое нагретыми телами проявляется в любом диапазоне частот или длин волн. Распределение энергии излучения тела по спектру зависит от температуры тела. При этом для всех тел с увеличением температуры максимум энергии излучения смещается в коротковолновый участок спектра, а общая энергия излучения возрастает. Так, если излучение батареи центрального отопления ($T \approx 350\text{K}$) имеет пик энергии в диапазоне невидимого инфракрасного излучения, то раскаленная поверхность Солнца ($T \approx 6 \cdot 10^3\text{K}$) излучает значительную часть энергии в диапазоне видимого света, а при ядерном взрыве ($T \approx 10^6\text{K}$) большая доля энергии взрыва уносится коротковолновыми рентгеновским и гамма- излучением.

Если несколько нагретых излучающих тел окружить идеально отражающей, непроницаемой для излучения оболочкой (рис. 1.5), то по истечении некоторого промежутка времени в системе "излучающие тела + излучение в полости" установится термодинамическое равновесие.

Это означает, что температуры всех тел выровняются, а распределение энергии между телами и излучением не будет изменяться со временем. Такое равновесное состояние системы устойчиво, то есть после всякого нарушения его, состояние равновесия вновь восстанавливается. Термодинамическое равновесие установится и в полости, стенки которой выполнены из любого реального материала и поддерживаются при некоторой неизменной температуре.

Способность теплового излучения находиться в равновесии с излучающим телом отличает тепловое излучение от других видов излучения тел. В связи с чем, такое излучение будет называться равновесным.

Равновесному излучению можно приписать температуру тела, с которым оно находится в равновесии, распространив при этом законы равновесной термодинамики на тепловое излучение. Это означает, что для равновесного теплового излучения можно определить и рассчитать внутреннюю энергию, давление, энтропию и другие термодинамические характеристики, которые не будут изменяться со временем.

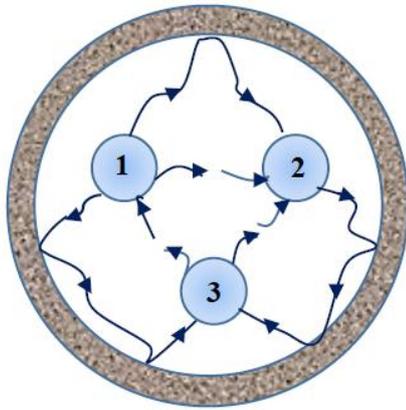


Рис. I.5. Совокупность нагретых тел, окруженных непроницаемой для излучения оболочкой

Равновесное тепловое излучение однородно, то есть его плотность энергии одинакова во всех точках внутри полости, где оно заключено. Такое излучение изотропно и не поляризовано - оно содержит все возможные направления распространения и направления колебаний векторов \vec{E} и \vec{H} .

В условиях установившегося **теплового равновесия** определенного количества вещества (пробного тела) с окружающей материальной средой, которое в существующей практике описывается равенством температуры тела и среды ($T_{\text{ТЕЛА}}=T_{\text{СРЕДЫ}}$), все виды движения на атомно-молекулярном уровне в теле и среде **синхронизированы**.

Рассматривая пробное тело и окружающую среду, как единую механическую **систему**, с установлением теплового равновесия, согласно закону сохранения движения, можно констатировать равенство удельного количества движения в этой системе, так называемого **результатирующего импульса** (Q_i), равного сумме количеств движения (импульсов) всех материальных структурных объектов, входящих в систему:

$$Q_i = \sum m_i \cdot \bar{v}_i \quad (I.14.)$$

В (I.14), m_i – масса совершающих перемещение в пространстве объектов; \bar{v}_i – среднее значение скорости перемещения.

В официальной научной литературе принято считать, что перенос теплоты (теплообмен) может осуществляться по трем разграниченным по своей природе механизмам: **теплопроводностью; конвекцией и излучением** т.е. радиацией.

Процесс теплообмена **конвекцией** трактуется как перенос теплоты происходящий в неравномерно нагретых газах и жидкостях при пространственном перемещении и перемешивании всей их массы или частей. При этом, перенос теплоты прямо пропорционально зависит от скорости движения жидкости или газа. Этот вид передачи теплоты всегда сопровождается **теплопроводностью**. Одновременный перенос теплоты конвекцией и теплопроводностью называется **конвективным теплообменом**. В инженерных расчетах часто определяют конвективный теплообмен между потоками жидкости или газа и поверхностью твердого тела. Этот процесс конвективного теплообмена называют конвективной теплоотдачей или просто **теплоотдачей**.

Если процесс теплообмена происходит между средами через разделяющую их поверхность то он носит название **теплопередача**.

Еще более расплывчато трактуется процесс передачи теплоты, как внутренней энергии тела, в виде электромагнитных волн названный **излучением** (радиацией). Полагают, что этот процесс происходит поэтапно, в три стадии: превращение части внутренней энергии одного из тел в энергию электромагнитных волн, распространение электромагнитных волн в пространстве, поглощение энергии излучения другим телом и превращения ее в теплоту, т.е. – нагрев. Совместный теплообмен излучением и теплопроводностью называют **радиационно-кондуктивным** теплообменом. Совокупность всех трех видов теплообмена называется **радиационно-конвективным** или сложным теплообменом. Процессы теплообмена могут происходить в различных средах при изменении и без изменения их агрегатного состояния.

Процесс переноса теплоты может сопровождаться переносом вещества (массообмен), фазовыми переходами, химическими реакциями на поверхности тела и в самом теплоносителе.

Способ теплообмена **излучением** всегда считался и до сих пор считается менее интенсивным по сравнению с **конвекцией и кондукцией** [29].

Однако совместные исследования проведенные недавно учеными из Колумбийского, Корнельского и Стэндфордского университетов (2016г.) показали, что сложившееся в официальной науке мнение подлежит пересмотру [30].

Экспериментальным путем ими было установлено, что электромагнитное излучение при соответствующих условиях может стать доминирующей формой обмена тепловой энергией между объектами.

В процессе исследования, которое подробно описывается в журнале “Nature Nanotechnology”, было замечено, что когда два объекта находятся на предельно близком расстоянии друг от друга, наблюдается теплообмен за счет теплового излучения, мощность которого на два порядка превышает все спрогнозированные ранее величины.

«При расстоянии между объектами равном ≈ 40 нанометрам передача тепловой энергии путем излучения происходит с мощностью в 100 раз больше той, о которой до настоящего момента заявляла официальная наука», – утверждают Мишаль Липсон (Michal Lipson), профессор Колумбийского университета и один из авторов научной публикации Рафаель Сен-Желе. «Это чрезвычайно интересный факт, ведь он означает, что именно электромагнитное излучение, а не **кондукция** или **конвекция** может стать одним из главных каналов передачи тепловой энергии между объектами. И если ранее группы ученых уже демонстрировали передачу тепла в наномасштабах, то мы первые,

кто достиг таких впечатляющих результатов. Мы заявляем, что излучение может служить для передачи большого объема тепловой энергии. Более того, она может напрямую преобразовываться в электричество, если использовать в процессе передачи фотоэлектрические элементы соответствующих масштабов».

Когда Липсон и ее коллеги сблизили два объекта с разными температурами на расстоянии около 40 нанометров, они стали свидетелями излучательного теплопереноса, происходящего в ближней зоне объектов. С помощью сверхточной микроэлектромеханической системы (MEMS) бруски из карбида кремния установили так, чтобы зазор между ними составлял всего 43 нанометра. Произошедшая в ходе эксперимента передача тепловой энергии вышла за рамки всех общепринятых законов теплового излучения тел. Была поставлена под сомнение научная догма, касающаяся такого известного явления, как излучение абсолютно черного тела.

«Самым важным результатом нашей работы стало признание факта, что теперь тепловое излучение может использоваться в качестве основного механизма передачи тепловой энергии между объектами, имеющими разную температуру», – поясняет Рафаэль Сен-Желе (Raphael St-Gelais), научный сотрудник факультета инженерного дела и прикладных наук Колумбийского университета. Как указывается в пресс-релизе, он был ведущим автором исследования. «Это означает, что мы можем контролировать поток тепловой энергии, используя практически те же самые методы, с помощью которых мы манипулируем светом». Это имеет огромное значение, так как у нас есть большой опыт экспериментальной работы со светом. Мы умеем превращать его в электричество при использовании фотоэлектрических элементов».

По мнению Мишаль Липсон, это очень мощный бесконтактный канал передачи тепла. С его помощью можно контролировать температуру хрупких нано-устройств, непосредственно физический контакт с которыми для материальных объектов практически не доступен. Также оказалось, что можно очень эффективно конвертировать тепло в электричество, если горячий объект будет излучать большие объемы тепловой энергии, направленной на фотоэлектрические элементы, расположенные от него в нескольких нанометрах.

Проблема радиационной передачи тепла между двумя гладкими поверхностями рассматривалась еще много лет назад Полдером и Ван Ховом [31], Левиным и Рытовым [32], позднее Лумисом и Марисом [33] и в последнее время Пендри [34], Волокитиным и Перссоном [35-37]. Полдер и Ван Хов были первыми, кто получил правильную формулу для радиационной передачи тепла волновым путем (между двумя гладкими поверхностями). В своем исследовании они использовали теорию флуктуирующего электромагнитного поля, развитую Рытовым [38-40]. Позднее эта формула была переоткрыта в [41]. Однако Полдер и Ван Хов получили результаты в приближении локальной оптики, когда не учитывается пространственная дисперсия диэлектрической функции.

В последующем исследовании они произвели вычисления не самого потока тепла, а его производной по температуре, т.е. их формулы справедливы только при малой разности температур. Левин и Рытов [39] получили выражение для передачи тепла между поверхностями двух хороших проводников, используя обобщенный закон Кирхгофа [42], и исследовали в деталях случай хороших проводников в областях нормального и аномального скин-эффекта.

Интересно отметить, что бесконтактное взаимодействие имеет место не только при тепловом обмене между вещественными объектами микромира, расположенными

относительно друг друга на расстояниях сопоставимых или превышающих их собственные размеры, но и возникновении так называемого **Ван-дер-Ваальсового трения**.

Так, несколько лет назад было обнаружено, что существует новая разновидность силы трения, которая действует, даже если тела не касаются друг друга, а разделены небольшим зазором. При этом в самом зазоре отсутствует как воздух, так и какие-либо иные молекулы, которые могли бы мешать взаимному движению двух тел. Сила эта оказалась слабой, и на работу крупномасштабных механизмов она не влияет, но на результаты высокочувствительных экспериментов в микромире (например, на работу атомного силового микроскопа) она влияет существенно.

За прошедшие несколько лет предпринимались неоднократные попытки теоретически описать это явление (в России этим эффектом занимается Волокитин А.И. [43] но теории, дающей ответы на все вопросы, так и не появилось.

Стало ясно, что для дальнейшего прогресса надо четко выяснить, чем именно «цепляются» тела, если они не касаются друг друга механически.

Ответ на этот вопрос дала недавняя статья американских физиков [44].

Их эксперименты показали, что ключевую роль играют **диэлектрические флуктуации**: беспорядочные колебания, «шумы» электрического поля, которые есть даже в незаряженном теле. Эти шумы порождают колебания электрического поля не только в самом теле, но и на некотором удалении от него, и именно за них может «уцепиться» второе тело.

Анализируя результаты упомянутой работы, правомочно задать вопрос: почему до сих пор игнорировалась доминирующая роль излучения при бесконтактном обмене энергией между объектами **микромира**?

Ответ очевиден – в силу устоявшегося представления об безальтернативном, контактном обмене энергией между частицами путем их **соударений** и игнорирования среды-посредника при энергообмене излучением.

Так как согласно предложенной нами в работе [45] концепции химического взаимодействия, энергетический (тепловой) обмен между реагирующими атомами (молекулами) путем механического соударения **невозможен**, то межатомный (межмолекулярный) обмен энергией может происходить только посредством волнового (бесконтактного) процесса, т.е. – **излучения**.

Поэтому, при теплообмене между телами и разделяющей тела окружающей средой разграничение процесса на теплопроводность, конвекцию и тепловое излучение нами представляется условным.

В действительности же естественная либо принудительная конвекция интенсифицирует теплообмен лишь благодаря обеспечению сближения различающихся энергетическим потенциалом структурных элементов вещества, на расстояния, при которых энергетический обмен излучением происходит более эффективно. Теплообмен тел путем теплопроводности также связан с обменом их микроструктурными элементами излучением, и происходит тем эффективнее, чем более упорядоченными являются эти элементы, и чем эффективнее происходит частотная синхронизация их движения.

Таким образом суммарный эффект внешнего воздействия электромагнитного излучения на вещество можно представить в виде сочетания непосредственного влияния излучения на энергетический потенциал части молекул облучаемой среды, ограниченного глубиной проникновения в материал (см. глава II, уравнение II.1), и выравнивания

этого потенциала путем обменного (**межмолекулярного**) взаимодействия между молекулами тепловым излучением.

Данное определение требует отдельного рассмотрения в рамках данной работы идентифицированных к настоящему времени видов межмолекулярного взаимодействия и характеристик одного из таких взаимодействий – теплового излучения.

К межмолекулярным взаимодействиям современная наука относит такие взаимодействия молекул между собой, которые не приводят к разрыву или образованию новых химических связей. Межмолекулярное взаимодействие определяет отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От межмолекулярного взаимодействия зависят множественные структурные, спектральные, термодинамические теплофизические и другие свойства веществ.

Появление понятия межмолекулярного взаимодействия связано с именем голландского физика Йоханнеса Дидерика Ван-дер-Ваальса (1837-1923), который для объяснения свойств реальных газов и жидкостей предложил в 1873 уравнение состояния, учитывающее межмолекулярное взаимодействие. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия часто называют ван-дер-ваальсовыми [46].

Виды межмолекулярного взаимодействия. Основу межмолекулярного взаимодействия составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. В экспериментально определяемых свойствах вещества проявляется усредненное взаимодействие, которое зависит от расстояния **R** между молекулами, их взаимной ориентации, строения и физических характеристик (дипольного момента, поляризуемости и др.) [47].

При больших **R**, значительно превосходящих линейные размеры (**L**) самих молекул, вследствие чего электронные оболочки молекул не перекрываются, силы межмолекулярных взаимодействий можно достаточно обоснованно подразделить на три вида – электростатические, поляризационные (индукционные) и дисперсионные. Электростатические силы иногда называют ориентационными, однако это неточно, поскольку взаимная ориентация молекул может обуславливаться также и поляризационными силами, если молекулы анизотропны.

При малых расстояниях между молекулами (**R ~ L**) различать отдельные виды межмолекулярных взаимодействий можно лишь приближенно, при этом, помимо названных трех видов, выделяют еще два, связанные с перекрыванием электронных оболочек, - обменное взаимодействие и взаимодействия, обязанные переносу электронного заряда. Несмотря на некоторую условность, такое деление в каждом конкретном случае позволяет объяснять природу межмолекулярного взаимодействия и рассчитать его энергию.

Энергия электростатического взаимодействия (**E_{эл-ст}**) представляет собой энергию кулоновского взаимодействия, вычисленную в предположении, что распределение зарядовой плотности отвечает изолированным молекулам (**R >> L**). В общем случае электрический потенциал вокруг молекулы изменяется не только по абсолютной величине, но и по знаку. Если взаимная ориентация двух молекул такова, что область положительного потенциала одной из них приблизительно совпадает с областью, в которой локализован отрицательный заряд другой, то **E_{эл-ст} < 0**, т. е. электростатическое взаимодействие молекул ведет к их притяжению. При **R >> L** энергия **E_{эл-ст}** становится равной сумме энергий взаимодействия мультиполей (диполей, квадруполь и т. д.).

Для полярных молекул главный вклад дает диполь-дипольное взаимодействие. Его энергия ($E_{\text{дип}}$) может иметь разный знак в зависимости от ориентации диполей.

При ориентации молекул А и В, соответствующей минимуму энергии взаимодействия, $E_{\text{дип}} = -2p_A p_B / R^3$, где p_A и p_B – дипольные моменты А и В соответственно.

В газовой фазе, где молекулы почти свободно вращаются, более вероятны такие их взаимные ориентации, которые отвечают притяжению диполей. При этом средняя энергия взаимодействия равна:

$$E_{\text{дип}} = -2p_A^2 \cdot p_B^2 / 3kT \cdot R^6 \quad (I.15)$$

где: Т-абсолютная температура, k-постоянная Больцмана. При фиксированной ориентации молекул, например, в твердом теле, $E_{\text{дип}}$ слабо зависит от температуры и изменяется пропорционально R^{-3} .

Если взаимодействующие молекулы обладают квадрупольными или более высокого порядка электрическими моментами, в выражение для $E_{\text{эл-ст}}$ входят также слагаемые, отвечающие взаимодействию этих мультиполей. По этой причине, в частности, энергетически наиболее выгодная ориентация молекул может отличаться от оптимальной ориентации их дипольных моментов

Поляризационное взаимодействие обусловлено деформацией электронной оболочки одной молекулы под влиянием электрического поля другой, что всегда приводит к снижению энергии (притяжению молекул). При больших расстояниях между нейтральными молекулами главный вклад в поляризационную энергию $E_{\text{пол}}$ дает взаимодействие постоянного диполя полярной молекулы с индуцированным диполем другой. Поэтому это взаимодействие иногда называют индукционным, согласно формуле Дебая [48]:

$$E_{\text{пол}} = -(p_A^2 \cdot \alpha_B + p_B^2 \cdot \alpha_A) / R^6 \quad (I.16)$$

где α_A и α_B - средние статические поляризуемости молекул А и В, соответственно.

Если поляризуемости молекул анизотропны, то в выражении для $E_{\text{пол}}$ появляются дополнительные члены, зависящие от взаимной ориентации молекул.

Межмолекулярное взаимодействие, связанное с переносом электронного заряда с одной молекулы на другую, близко по физическому смыслу к поляризационному межмолекулярному взаимодействию.

Перенос заряда происходит при перекрывании электронных оболочек молекул, если их сродство к электрону различно. Перенос заряда можно наглядно рассматривать как "далеко зашедшую" поляризацию, однако энергия межмолекулярного взаимодействия, связанного с переносом заряда, $|E_{\text{п.з}}|$ по своему абсолютному значению существенно меньше $|E_{\text{пол}}|$ и очень быстро (экспоненциально) стремится к нулю с увеличением расстояния между молекулами (R).

Строго разделить вклады поляризации, переноса заряда в энергию межмолекулярного взаимодействия затруднительно, поэтому часто вычисляют суммарную величину, обозначаемую просто $E_{\text{пол}}$.

Дисперсионное межмолекулярное взаимодействие определяется корреляцией движения электронов двух взаимодействующих молекул, в результате чего среднее расстояние между электронами этих молекул несколько увеличивается. Это приводит к уменьшению энергии их взаимодействия, т.е. к притяжению молекул.

Дисперсионное взаимодействие в отличие от рассмотренных выше видов межмолекулярных взаимодействий имеет универсальный характер: оно существует между любыми молекулами.

Энергия дисперсионного взаимодействия ($E_{\text{дисп}}$) двух атомов или сферически симметричных молекул при $R \gg L$ приближенно описывается формулой Лондона [49]:

$$E_{\text{дисп}} = -3\alpha_A \cdot \alpha_B \cdot I_A \cdot I_B / 2(I_A + I_B)R^6 \quad (I.17)$$

где I_A и I_B -потенциалы ионизации молекул **A** и **B**, соответственно.

Для молекул иной формы зависимость $E_{\text{дисп}}$ от R и от их физических характеристик оказывается более сложной. При близких расстояниях ($R \sim L$) дисперсионное межмолекулярное взаимодействие усложняется и обычно называется корреляционным. Его энергия (E) может быть вычислена методами квантовой химии. При сверхдальних расстояниях между молекулами (порядка 100 нм) на их взаимодействие начинает сказываться конечность скорости распространения электрического сигнала (\cong скорости света), в силу чего заряды взаимодействуют не мгновенно, а с некоторым запаздыванием. В этом случае $E_{\text{дисп}}$ оказывается пропорциональной R^{-7} .

Энергия обменного взаимодействия молекул ($E_{\text{обм}}$) обусловлена тем, что в соответствии с принципом Паули [50] в одном и том же квантовом состоянии не могут находиться два электрона с одинаковыми спинами. Вследствие этого электронная плотность в пространстве между молекулами при «перекрывании» их электронных оболочек уменьшается. Обменное взаимодействие представляет собой чисто квантовый эффект, исчезающий при предельном переходе к классической механике.

Таким образом, полная энергия межмолекулярного взаимодействия, или **межмолекулярный потенциал** (\bar{E}) приблизительно равняется сумме вкладов отдельных видов межмолекулярного взаимодействия:

$$\bar{E} = E_{\text{эл-ст}} + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{обм}} \quad (I.18)$$

При $R \gg L$ последний член обращается в нуль, а первые три можно вычислить по ф-лам (I.15 – I.17). При малых расстояниях между молекулами эти формулы, строго говоря, не пригодны для количественного определения \bar{E} , однако во многих случаях они дают правильную качественную картину межмолекулярного взаимодействия. Если обе или одна из молекул имеет электрический заряд, то ф-ла (I.18) остается в силе, однако каждое слагаемое изменится и будет отражать действие дополнительного заряда одной молекулы на другую.

При некотором расстоянии $R = R_E$ и подходящей взаимной ориентации молекул **A** и **B** силы притяжения становятся равными силам отталкивания, потенциал $\bar{E}(R)$ имеет минимум (так называемый Ван-Дер-Ваальсовский минимум) и система находится в равновесии. Если при этом глубина потенциальной ямы больше нулевой энергии межмолекулярного колебания, то молекулы образуют устойчивый комплекс (ассоциат), что подтверждается спектральными данными [51].

Расчеты показывают, что в тех случаях, когда молекулы полярны (или имеют электрический заряд), наибольший по абсолютной величине вклад в энергию притяжения при $R \approx R_E$ дает $E_{\text{эл-ст}}$. Величина $E_{\text{обм}}$ того же порядка, но она приводит к отталкиванию молекул. Вклады $E_{\text{пол}}$ и $E_{\text{дисп}}$ составляют при этом, как правило, от 20 до 40%

суммарной энергии притяжения; $E_{\text{дисп}}$ играет существенную роль только для межмолекулярного взаимодействия неполярных или слабо полярных молекул (с малым дипольным моментом). Типичная зависимость от R полной энергии взаимодействия полярных молекул и отдельных ее вкладов приведена на рис. 1.6 для димера воды [52].

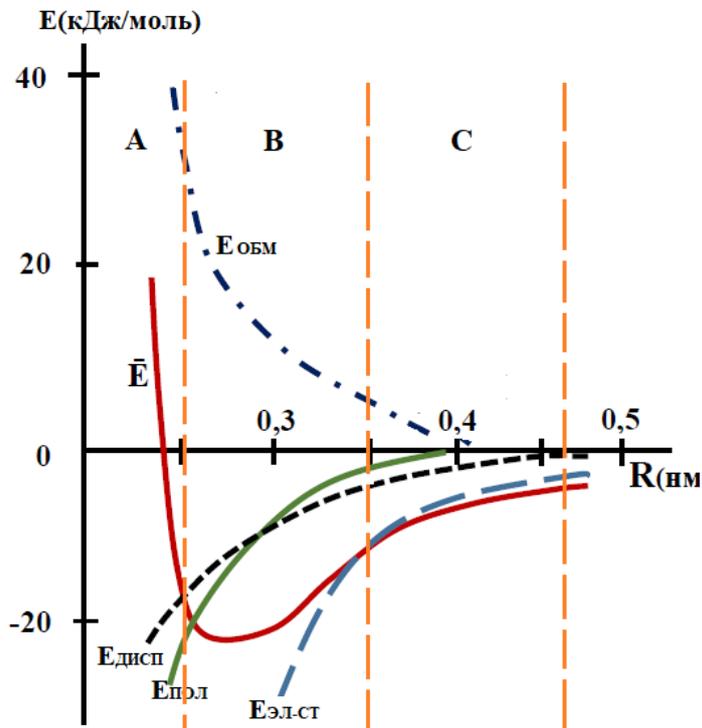


Рис. 1.6. Зависимость полной энергии взаимодействия димеров воды (\bar{E}) и составляющих ее величин (см. формулу 1.18) от расстояния между молекулами (R). А – область близких расстояний. В – область промежуточных расстояний. С – область далеких расстояний.

На рис. 1.6 выделены три области межмолекулярных расстояний. А – область близких расстояний, на которых потенциал имеет **отталкивательный** характер, а электронный обмен в связи с перекрыванием электронных оболочек молекул весьма существен. В – область промежуточных расстояний с ван-дер-ваальсовым минимумом, положение которого определяется балансом сил отталкивания и притяжения. С – область далеких расстояний, где обменом электронов можно пренебречь, а межмолекулярные силы имеют характер **притяжения**.

Приведенная зависимость межмолекулярного потенциала (\bar{E}) от расстояния между частицами (R) может быть проиллюстрирована предложенной нами имитационной «пудинговой» моделью вещества.

На рисунке 1.7 представлена предполагаемая модель вещественной материи, представляющая собой аналог предложенной в 1904 году английским физиком Джозефом Джоном Томпсоном модели атомов в виде пудинга с изюмом (рис. 1.8) [53].

В нашей модели частицы «плотного» вещества (атомы, молекулы), находящиеся во «взвешенном» состоянии в среде-пространстве, которая аналогично, как и желе в пудинге, благодаря определенной плотности препятствует сближению частиц на расстояния меньшие их собственного размера.

Если допустить, что среда-посредник, окружающая частицы вещественной материи (молекулы, атомы), иначе именуемая полем, не является абсолютно пустым пространством, структурные элементы которой обладают соответствующей массой, но на порядки меньшей массы частиц вещества, то за счет сил гравитации существует вероятность уплотнения среды с образованием градиента ее плотности.

На рисунке I.7 этот градиент отображен в виде увеличения плотности заливки от периферии к центру частиц. Именно этот градиент плотности среды-посредника, возрастающей от периферии к центру массы частицы может создавать препятствие для сближения частиц, что проявляется в виде эффекта отталкивания (область А, рис. I.6)

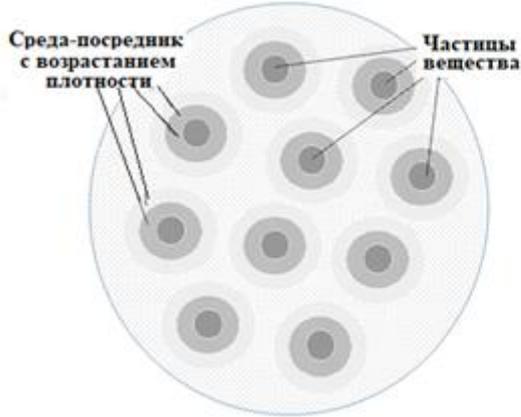


Рис. I.7 «Пудинговая» модель вещества.



Рис. I.8. Пудинг с изюмом

В то же время, будучи не лишенной материального содержания, среда-пространство, обладая реальной упругостью, является своеобразным посредником, способствующим дистанционному межмолекулярному взаимодействию частиц, например, притяжением (область С, рис. I.6), а также обменом энергетическими потенциалами в виде теплового излучения (см. рис. I.5).

Проецируя приведенную «пудинговую» модель на различные агрегатные состояния вещества, можно предположить, что в газообразном состоянии, молекулы (атомы) вещества максимально дистанционированы друг от друга, и усредненная плотность среды-посредника, соответственно будет минимальной. При возрастании степени конденсации вещества – переходе к жидкому и твердому состоянию, плотность среды-посредника возрастает.

Как уже упоминалось, межатомный (межмолекулярный) обмен кинетической энергией в реальном веществе может происходить только посредством генерирования взаимодействующими частицами волнового (бесконтактного) процесса, т.е. – **теплового излучения**.

Характеристики теплового излучения. Для описания спектрального состава теплового излучения рассмотрим энергию, излучаемую единицей поверхности нагретого тела в единицу времени в узком диапазоне частот от ω до $\omega + d\omega$. Этот поток лучистой энергии dI , испускаемый единицей поверхности тела по всем направлениям, пропорционален ширине спектрального диапазона, то есть $dI = i d\omega$. Энергию i , приходящуюся на единичный диапазон частот, называют **спектральной испускательной способностью** тела или спектральной плотностью энергетической светимости. Опыт показывает, что для каждого тела испускательная способность является определенной функцией частоты, вид которой изменяется при изменении температуры тела T . В дальнейшем для такой функциональной зависимости $i = i(\omega, T)$ рассматриваемой при заданном значении температуры тела как некоторая функция частоты, будем использовать принятое в теории теплового излучения обозначение: $i(\omega, T) \equiv i_{\omega, T}$

Суммарный поток энергии излучения с единицы поверхности тела по всему диапазону частот называется **интегральной испускательной способностью** тела или его энергетической светимостью:

$$I = \int_0^{\infty} i_{\omega,T} \cdot d\omega \quad (I.15.)$$

В системе СИ энергетическая светимость измеряется в Вт/м², а спектральная испускательная способность имеет размерность Дж/м².

Испускательную способность тела можно представить и как функцию длины волны излучения λ , которая связана с частотой ω через скорость света в вакууме c по формуле:

$$\lambda = 2\pi \cdot c / \omega. \quad (I.16.)$$

Действительно, выделяя потоки излучения, приходящиеся на интервал частот $d\omega$ и на соответствующий ему интервал длин волн $d\lambda$, и приравнивая их друг другу, находим, что:

$$i_{\omega,T} \cdot d\omega = i_{\lambda,T} \cdot d\lambda \quad (I.17.)$$

Отсюда получаем формулу связи между испускательными способностями по шкале частот и шкале длин волн:

$$i_{\lambda,T} = i_{\omega,T} \cdot \frac{d\omega}{d\lambda} = i_{\omega,T} \cdot \frac{2\pi \cdot c}{\lambda^2} \quad (I.18.)$$

Знак "минус" у производной $\frac{d\omega}{d\lambda}$ формально опущен, так как он лишь показывает, что с возрастанием длины волны λ частота ω убывает.

Для описания процесса поглощения телами излучения введем **спектральную поглощательную способность** тела ($a_{\omega,T}$).

Для этого, выделив узкий интервал частот от ω до $\omega + d\omega$, рассмотрим поток излучения $d\Phi\omega$, который падает на поверхность тела. Если при этом часть этого потока $d\Phi'_\omega$ поглощается телом, то поглощательную способность тела на частоте ω определим как безразмерную величину характеризующую долю падающего на тело излучения с частотой ω , поглощенную телом:

$$a_{\omega,T} = \frac{d\Phi'_\omega}{d\Phi\omega} \quad (I.19.)$$

Опыт показывает, что поглощающая способность любого реального тела по разному зависит от частоты излучения и зависит от его температуры. Поэтому спектральная поглощательная способность тела ($a_{\omega,T}$) является функцией частоты ω , вид которой изменяется при изменении температуры тела T .

По существующему определению поглощательная способность тела не может быть больше единицы. При этом тело, у которого поглощательная способность меньше единицы и одинакова по всему диапазону частот, называют **серым телом**.

Особое положение в теории теплового излучения занимает **абсолютно черное тело**.

Так выдающийся немецкий физик Густав Кирхгоф назвал тело, у которого на всех частотах и при любых температурах поглощательная способность равна единице. Реальное тело всегда отражает часть энергии падающего на него излучения (рис. I.9).

Даже сажа приближается по свойствам к абсолютно черному телу лишь в оптическом диапазоне.

Абсолютно черное тело является эталонным телом в теории теплового излучения. И, хотя в природе такового не существует, для отражения физической сущности, достаточно просто реализовать модель, для которой поглощательная способность на всех частотах будет пренебрежимо мало отличаться от единицы.

Отто Люммер (1860-1925гг.) и Вильгельм Вин (1864-1928гг.) изобрели способ исследования свойства черного тела, путем оптического наблюдения за световым излучением, проникающим в замкнутое пространство полой сферы через небольшое отверстие, столь малое, что многократно отраженный от стенок сферы луч практически не покидает пространство сферы, и достигается фактически полное поглощение излучения (рис. I.10.) [54].

Малое отверстие обладает свойством почти полностью поглощать падающее на него излучение, причем с уменьшением размера отверстия его поглощательная способность стремится к единице.

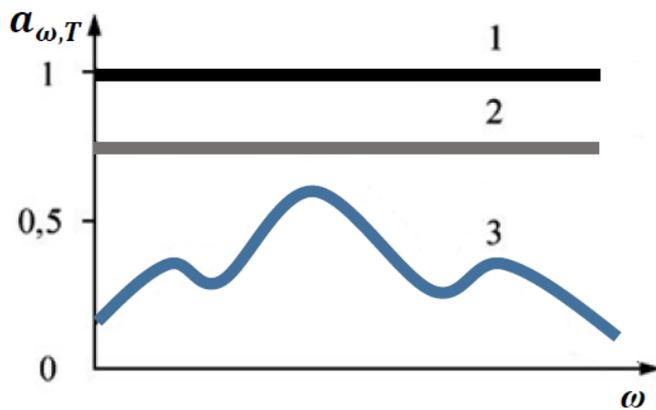


Рис. I.9. Зависимость поглощательной способности абсолютно черного тела (1), «серого» тела (2) и реального тела (3) от частоты теплового излучения.

Действительно, излучение через отверстие попадает на стенки полости, частично поглощаясь ими. При малых размерах отверстия луч должен претерпеть множество отражений, прежде чем он сможет выйти из отверстия наружу, то есть, формально, отразиться от него. При многократных повторных переотражениях на стенках полости излучение, попавшее в полость, практически полностью будет поглощено.

В рассмотренной модели можно считать, что излучение, падающее на отверстие, не отражается, а полностью поглощается. Поэтому именно малому отверстию и приписывается свойство абсолютно черного тела.

Отметим, что если стенки полости поддерживать при определенной температуре T , то отверстие будет излучать, со спектральными параметрами, соответствующими излучению абсолютно черного тела, имеющего аналогичную температуру T .

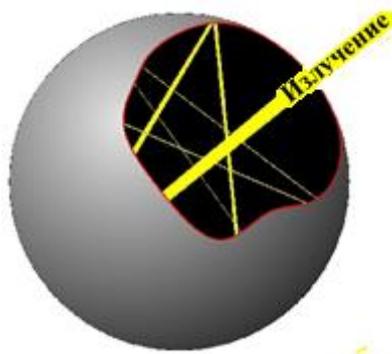


Рис. I.10. Модель абсолютно черного тела.

Как вытекает из закона теплового излучения, установленного в 1859 г. Г. Кирхгофом, между испускательными и поглощательными свойствами любого тела должна существовать связь [55]. Ведь в опыте с равновесным тепловым излучением (рис. I.5) равновесие в системе может установиться только в том случае, если каждое тело будет излучать в единицу времени столько же энергии, сколько оно поглощает. Это означает, что тела, интенсивнее поглощающие излучение какой-либо частоты, будут это излучение интенсивнее и испускать.

Поэтому, в соответствии с упомянутым принципом детального равновесия, отношение испускательной и поглощательной способностей одинаково для всех тел в природе, включая абсолютно черное тело, и при данной температуре является одной и той же универсальной функцией частоты (длины волны).

Исследуя распределение энергии этого излучения по спектру, немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой физики Макс Планк экспериментально определил испускательные способности (плотность излучения) абсолютно черного тела. Результаты этих экспериментов при различных значениях температуры схематически приведены на рис. I.11.

Согласно закону Планка, распределение спектральной плотности излучения абсолютно черного тела по длинам волн в спектре излучения в зависимости от температуры тела определяется по формуле:

$$E_{\omega} = \frac{2\pi h}{c^2} \nu^3 (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^{-1} \quad (I.20.)$$

где: E_{ω} – плотность собственного монохроматического излучения, Вт/(м²·с⁻¹); $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; ω – частота излучения, Гц.; $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ – постоянная Больцмана (Дж/К); $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с – скорость распространения излучения в вакууме.

При заданной температуре тела спектральный максимум энергии теплового излучения приходится на длину волны определяемой из закона смещения Вина [56]:

$$\lambda_{max} = b/T \quad (I.21.)$$

где: λ_{max} – длина волны, соответствующая максимуму излучения абсолютно черного тела, b – константа Вина, имеющая значение для шкалы длин волн $2,90 \cdot 10^{-3}$ (м·К), для шкалы волновых чисел $b = 5,099 \cdot 10^{-3}$ (м·К).

Видно, что с повышением температуры наблюдается сдвиг спектральной интенсивности излучения в высокочастотную область, что свидетельствует о том, что с повышением кинетической энергии движения частиц наблюдается трансформация характера совершаемого движения, переходящего на атомарный уровень, и завершающаяся ионизацией нагреваемых частиц.

В зависимости от формы движения частиц вещества, в окружающем их пространстве генерируются волны, с широким набором амплитудно-частотных характеристик, которым приписываются свойства электромагнитных волн. Параметры этих волновых процессов относят, по мере уменьшения частоты, к **ультрафиолетовой** области электромагнитного спектра, чему соответствуют электронные переходы на внутренних орбиталях атомов, **видимой** области (переходы внешних валентных электронов), **инфракрасной** области (валентные и деформационные колебания составляющих молекулы

атомов), а также к **микроволновой** области (низко энергетические вращательные движения молекул и их структурных фрагментов).

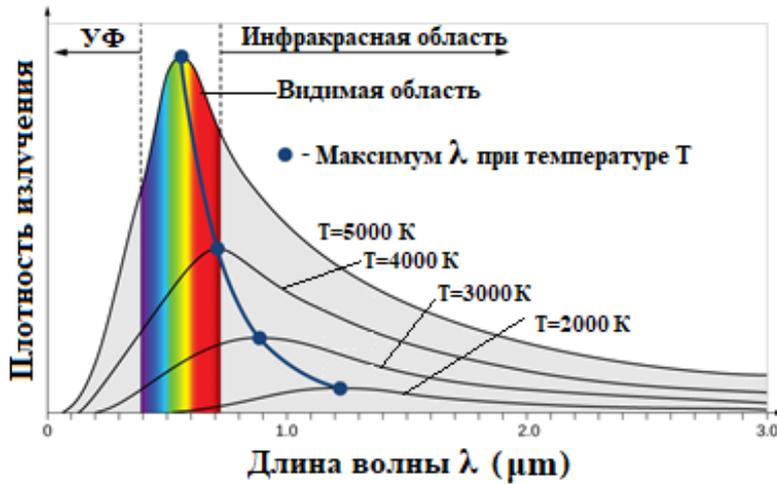


Рис. I.11. Графическая иллюстрация закона Планка – высокочастотного сдвига излучения с повышением температуры абсолютно черного тела.

Именно эти волновые процессы являются своеобразным передаточным звеном при энергетическом обмене между частицами физически и химически взаимодействующих веществ.

При изменении температуры вещества, изменяется также соответствующий вклад определенного вида движений входящих в состав атомов, молекул, либо их фрагментов в суммарную совокупность проявляемого пространственного движения, что приводит к формированию соответствующей спектральной картины.

Так, например, для молекул кислорода и азота, температура, при которой в суммарном энергетическом потенциале доминирует энергия поступательного движения: $T_{\text{пост}} \approx (10^{-3} \div 10^{-2})\text{ К}$, вращательного: $T_{\text{вр}} \approx (1 \div 10)\text{ К}$, колебательного: $T_{\text{кол}} \approx (10^3)\text{ К}$.

Поэтому при комнатной температуре ($T=300\text{ К}$), подчиняясь закону равнораспределения энергии, возбуждены, в основном, поступательные и вращательные степени свободы, тогда как колебательные заморожены и практически не дают никакого энергетического вклада в характер движения молекул в окружающем пространстве.

Возвращаясь к модели равновесного теплового излучения, изображенной на рис. I.5, позволим себе предположить, что и в реальных условиях, **активация** взаимодействующих атомов и молекул при устанавливаемом тепловом равновесии, возможна двумя путями: как традиционным путем передачи энергии от окружающих атомов и молекул, совершающих аналогичные движения, но с большим значением энергетического потенциала (различные виды нагрева), так и воздействием внешнего излучения с определенными амплитудно-частотными характеристиками.

Известно, что термическое воздействие на физическое тело сопровождается (а по нашему мнению **нацело** передается) излучением в ИК-области, имеющим **сплошной**, а не дискретный спектр, т.е. излучение, характеризуется широким набором перекрывающихся частотно-амплитудных величин, которым соответствуют те или иные типы собственного пространственного колебательного и вращательного движения составляющих тело молекул (атомов).

В связи с этим можно допустить, что в спектре воздействующего извне излучения (нагревателя) всегда находится частота, совпадающая с частотой собственного колебания нагреваемых реагирующих молекул, и если такое совпадение наличествует, то про-

исходит избирательное **резонансное** поглощение и накопление энергии излучения, приводящее к возрастанию амплитуды колебаний превращаемых фрагментов, вплоть до разрыва их связи в исходных молекулах, т.е. к термохимической активации.

Особенно результативными в плане тепловой активации молекул оказались лазерное излучение [57], а также стимулирующее влияние физических полей, создаваемых электромагнитным излучением, относящимся к другим, отличным от инфракрасного, участкам спектра.

Таким образом, благодаря интенсивному развитию естественных наук, наблюдающемуся во второй половине XX и начале XXI веков, в результате тесного переплетения достижений химии, физики, и других областей естествознания, в сфере химической технологии появились нововведения, основанные на использовании нетрадиционных методов стимулирования химических процессов, такие, как лазерная химия, плазмохимия, фотохимия и микроволновая химия [58-62].

Среди перечисленных методов энергетического воздействия на реакционные системы наиболее широкими возможностями обладает электромагнитное излучение микроволнового или сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона, влияющее, как на процессы получения различных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, так и на протекание химических превращений, особенно, гетерогенно-каталитических реакций.

В последние годы в лабораторной и производственной практике все более широкое применение находят нетрадиционные способы активации поверхности гетерогенных катализаторов, основанные на использовании сверхвысокочастотного электромагнитного излучения [63-65].

Дело в том, что существующие методы приготовления и активации гетерогенных катализаторов, такие как высокотемпературная обработка в окислительной или восстановительной атмосфере с использованием традиционных приемов теплопередачи, зачастую не обеспечивают достижения требуемой активности, селективности, а также стабильности их работы, так как в реализуемых условиях синтеза формируется широкий спектр активных центров, различающихся дисперсностью, химической природой и фазовым составом, в том числе и тех, которые катализируют нежелательные побочные реакции. Результативность традиционных способов термической активации каталитических систем еще более снижается с усложнением их структуры и функциональности [66, 67].

Ярко выраженный эффект проявляющийся при использовании энергии микроволнового поля как в процессах приготовления гетерогенных катализаторов, так и при стимулировании протекания гетерогенно-каталитических реакций, обусловлен уникальными возможностями микроволнового излучения, как теплового источника.

Суть микроволнового способа термического воздействия состоит в появлении в материале объемных источников тепла, созданных поглощением энергии микроволновых полей, воздействующих на материал [68,69].

Именно этот фактор обуславливает существенное преимущество СВЧ нагрева по сравнению с другими источниками тепловой энергии. Прежде всего, мощность объемных тепловых источников не лимитирована теплопроводностью, а определяется только диэлектрическими характеристиками материала и параметрами СВЧ-поля.

Принимая во внимание предложенную нами пудинговую модель вещества, изображенную на рис. I.7 и I.8, в которой устанавливается термодинамическое равновесие

молекул с окружающим пространством, являющимся посредником при тепловом обмене излучением, можно допустить **равнозначную** возможность увеличения энергетического потенциала изолированной (в плане массообмена) материальной среды, как путем **традиционной теплопередачи** извне от «более нагретых» материальных объектов так и внешним воздействием **микроволнового и других видов излучения**.

Отсутствие теплоносителя при микроволновом нагреве также значительно упрощает процесс, и обеспечивает его экологическую чистоту. Немаловажным является и то, что при микроволновом нагреве изменение температуры нагреваемого материала происходит **безынерционно**, что дает возможность практически мгновенно осуществлять и прекращать тепловое воздействие на объект. И наконец, существенно то, что в многокомпонентных смесях, к которым, собственно, и относятся каталитические системы, под воздействием микроволнового излучения компоненты будут нагреваться с **неодинаковой скоростью**, что связано с различным уровнем поглощения излучения.

Данное обстоятельство дает возможность осуществлять избирательный нагрев ингредиентов реакционной системы, что практически недостижимо в условиях традиционного нагрева.

Поскольку осуществление большинства химических процессов связано с нагревом, а от его скорости и энергоемкости зависит эффективность этих процессов, целиком оправдано внимание исследователей к СВЧ технологиям термического воздействия на реакционные среды.

К настоящему времени опубликовано более 400 работ, посвященных применению микроволновых полей для стимулирования гетерогенно-каталитических реакций, в том числе несколько крупных обзоров [70–75], а на рис. I.12. приведена гистограмма, отражающая динамику роста общего числа публикаций посвященных микроволновой интенсификации химических превращений, заимствованная из **Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58**.

Тем не менее позволим себе в последующем изложении подробнее остановиться на описании аппаратного оформления СВЧ технологий и сложившихся к настоящему времени представлений о взаимодействии микроволнового излучения с веществом.



Рис. I.12. Динамика роста числа публикаций по микроволновой интенсификации химических реакций.

ГЛАВА II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ДИАПАЗОНА С ВЕЩЕСТВОМ

В современной истории науки и техники микроволновое воздействие на различные объекты прошло необычный путь – от оборонной промышленности, в бытовую технику, минуя другие отрасли хозяйства, и лишь затем – в науку и химическую промышленность.

В литературе первое и основное практическое использование электромагнитного излучения СВЧ-диапазона упоминается с появлением радиолокации – 30-е годы прошлого уже столетия.

Термин «микроволны» был заимствован из зарубежной литературы и используется в последние годы наряду с ранее употреблявшимся термином «сверхвысокая частота», который определяет тот же диапазон частот.

В конце 1940-х гг. было сделано открытие, которое изменило представление о том, что микроволны призваны служить только военно-стратегическим целям. Суть этого открытия состояла в том, что был обнаружен тепловой эффект микроволнового излучения и найдено практическое применение этому эффекту.

Первенство в открытии этого явления принадлежит американскому инженеру Перси ЛеБарон Спенсеру (Persi LeBaron Spenser) [76].



**АМЕРИКАНСКИЙ ИНЖЕНЕР-ИЗОБРЕТАТЕЛЬ
Перси ЛеБарон Спенсер**

Подобно многим другим открытиям, существенно повлиявшим на технический прогресс, открытие теплового воздействия микроволн произошло случайно. Описана почти анекдотичная история. В 1942 году американский инженер-физик Перси Спенсер работал в лаборатории компании «Райтеон», которая занималась мелкомасштабным производством магнетронов - генераторов электромагнитных волн СВЧ-диапазона.

Разные источники по-разному описывают события, случившиеся в тот день в лаборатории. По одной версии, Спенсер положил на устройство свой бутерброд, а сняв его через несколько минут, обнаружил, что бутерброд прогрелся до середины. По другой версии, разогрелся и растаял шоколад, который был у Спенсера в кармане, когда он работал возле своей установки.

Так или иначе, открытие Спенсера побудило заняться производством микроволновых печей другие фирмы США. А в 1960-х гг. эту инициативу подхватила Япония, вскоре став одним из мировых лидеров по производству новой бытовой техники.

Позже кроме радиолокации и приготовления пищи микроволны стали использоваться в радиоуправлении, астронавигации, радиоспектроскопии, физике, химии, медицине и других отраслях науки и техники.

Увы, Перси Спенсер не сделал состояния на своем изобретении – компания 'Raytheon' выплатила ему очень небольшой гонорар, а само изобретение, как это часто и бывало в то время, стало собственностью компании.

Микроволновое, или сверхвысокочастотное излучение (СВЧ), представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Этот диапазон подразделяется на три полосы: ультравысокочастотное излучение (300 МГц - 3 ГГц), собственно сверхвысокочастотное излучение (3 ГГц - 30 ГГц) и крайне высокочастотное излучение (30 ГГц - 300 ГГц). От других видов электромагнитного излучения, таких как рентгеновское, видимый свет, ИК и УФ-излучение, СВЧ излучение отличается большей длиной волны и более низкой энергией квантов (рис. II.1)

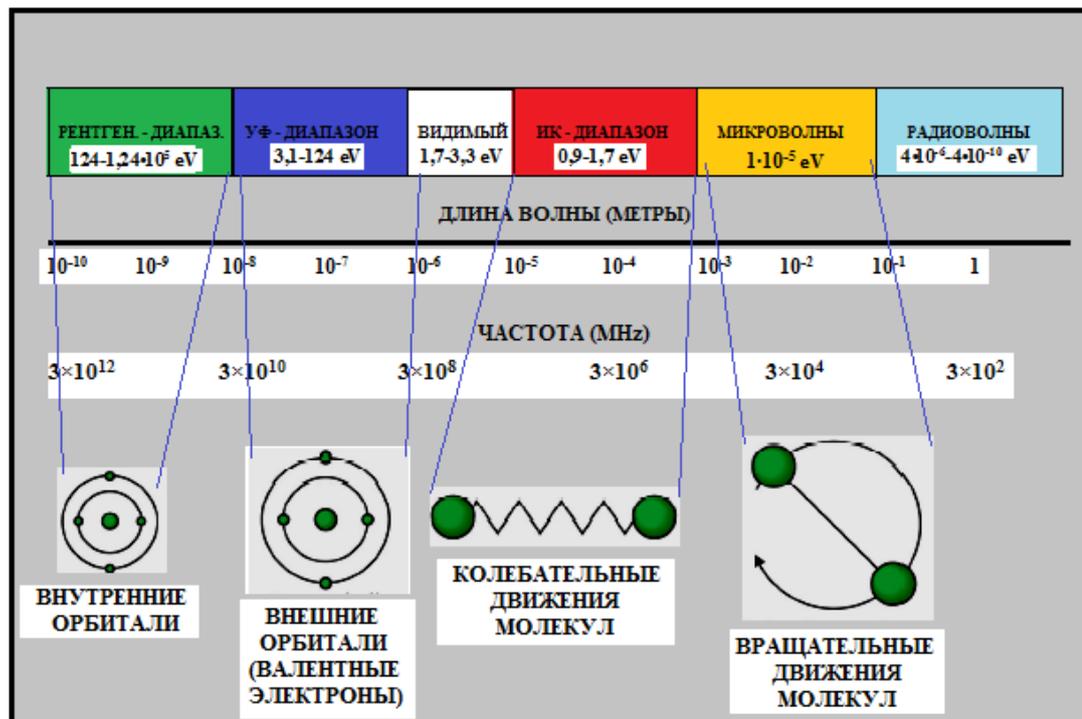


Рис. II.1. Положение микроволнового диапазона в общем спектре электромагнитного излучения.

В промышленности и для научных исследований используют две основные частоты: 915 ± 25 и 2450 ± 13 МГц, установленные Федеральной комиссией по связи (АСС) которые соответствуют Международным правилам радиосвязи, принятым в 1959 г. в Женеве.

Из этих частот наиболее часто используется частота 2450 МГц, и именно на этой частоте работают бытовые и лабораторные микроволновые печи, а также большинство промышленных агрегатов [77].

Неспособность микроволнового излучения непосредственно ионизировать атомы или молекулы поглощающего его вещества связана с тем, что энергия квантов микроволнового излучения на несколько порядков ниже энергии разрыва химической связи в органических молекулах, в частности, углерод-углеродной, углерод-водородной связи

в углеводородах, а также функциональных группах наиболее часто встречающихся кислородсодержащих соединений, и недостаточна для их прямой активации (таблица II.1).

Тем не менее, она сопоставима с энергией вращательного движения различных фрагментов органических молекул (см. рис II.1.) и может накапливаться для осуществления их превращений [78].

Таблица II.1

Сопоставление энергии квантов электромагнитного излучения СВЧ-диапазона с энергией разрыва связей в органических молекулах

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ	ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ И КВАНТА СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ, eV
C – C Связь (Углеводороды)	3,61
C = C Связь (Олефины)	6,35
C – O Связь (Спирты, Эфиры)	3,74
C = O Связь (Альдегиды, кетоны)	7,71
C – H Связь (Углеводороды)	4,28
O – H Связь (Спирты)	4,80
Водородные связи	0,04 – 0,44
Микроволновое излучение 300 МГц	$1,2 \times 10^{-6}$
Микроволновое излучение 2,45 ГГц	$1,0 \times 10^{-5}$
Микроволновое излучение 300 ГГц	$1,2 \times 10^{-3}$

Следовательно, для расширения возможности использования энергии микроволнового поля при технологической обработке материалов и осуществления химического превращения веществ, необходимо разностороннее изучение специфики взаимодействия СВЧ излучения с материалами различной природы.

Наиболее ранними исследованиями возможности СВЧ - нагрева твердофазных материалов различной природы следует считать работы Форда, опубликованными в [79].

Хотя в этих работах воздействию микроволнового излучения подвергались преимущественно индивидуальные, однофазовые вещества, тем не менее, они послужили началом последующих многочисленных публикаций посвященных взаимодействию СВЧ - излучения с соединениями и композициями более сложного состава.

Сообразно основной цели данной работы – возможно разностороннего освещения вопросов интенсификации гетерогенно-каталитических реакций в поле СВЧ, целесообразно более подробное рассмотрение механизма взаимодействия твердых тел с СВЧ электромагнитным излучением.

Реакция твердых тел на воздействие электромагнитного излучения в зависимости от их состава и параметров излучения проявляется в его отражении, пропускании или

поглощении, которые, как правило, носят комплексный характер, с доминирующей ролью одного из них.

Как известно, твердые материалы по характеру взаимодействия с СВЧ - излучением можно разделить на три группы.

К первой группе относятся металлы, гладкая поверхность которых полностью отражает СВЧ лучи [80]. При этом нагрева металла не происходит, так как потерь энергии СВЧ - излучения в его объеме практически нет.

Способность металлов отражать электромагнитные волны (ЭМВ) объясняется тем, что при падении электромагнитной волны на поверхность металла в нем под действием переменного электрического поля возбуждаются вынужденные колебания свободных электронов.

Частота вынужденных колебаний электронов равна частоте электромагнитной волны, поэтому вся энергия падающей электромагнитной волны затрачивается на возбуждение вынужденных колебаний электронов в металлах, в следствии чего электромагнитные волны не проходят сквозь металлические предметы.

В теории электромагнитного поля имеется понятие глубины проникновения электромагнитной волны, которое, с точки зрения электрических проводников называется толщиной скин-слоя (δ), представляющее собой расстояние от поверхности вглубь проводящей среды на котором напряженность электрического и магнитных полей, а, следовательно, и плотность тока, уменьшаются в $e = 2.71$ раза. В частности, для СВЧ излучения [77]:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma}} \quad (\text{II.1})$$

где: f – частота микроволнового излучения, μ – магнитная проницаемость металла, σ – электропроводность металла.

Как видно из данных таблицы (II.2) величина скин-слоя для наиболее распространенных металлов сильно зависит от частоты электромагнитного излучения.

Таблица (II.2)
Зависимость толщины скин-слоя металлов (δ мкм) от частоты ЭМВ

Частота, Гц	Алюминий	Медь	Мю-металл*	Сталь	Цинк
50	11700	9330	248	1200	17400
100	8270	6600	175	851	12300
10^3	2620	2090	55.4	269	3900
10^4	827	660	17.5	85.1	1230
10^5	262	209	5.54	26,9	390
10^6	82,7	66	1.75	8,51	123
10^7	26,2	20,9	0,554	2,69	39
10^8	8,27	6,6	0,175	0,851	12,3
10^9	2,62	2,09	0,0554	0,269	3,90
10^{10}	0,827	0,66	0,0175	0,0851	1,23

* магнито-мягкий сплав Ni (77%), Fe (16%), Cu (5%) и Mo или Cr (2%).

Если же мелкодисперсные частицы металла соизмеримы с соответствующей толщиной скин-слоя, особенно в композиции с диэлектриками, то в этом случае имеет место интенсивное поглощение энергии микроволн [81,82].

В результате часть энергии ЭМВ переходит в джоулево тепло. Мощность тепла, выделяемого в единице объёма среды при протекании постоянного электрического тока, равна произведению плотности электрического тока на величину напряженности электрического поля:

$$\omega = \vec{j} \cdot \vec{E} = \sigma \cdot E^2 \quad (\text{II.2})$$

Здесь, также, как и в (II.1), σ – электропроводность металла.

Таким образом, в композициях, представляющих собой мелкодисперсные электропроводящие частицы, внедренные в диэлектрическую матрицу, происходит более сильное поглощение ЭМВ нежели чем в самих диэлектриках.

Как будет видно из материалов, приведенных в последующих главах, именно такие композиции представляют интерес для приготовления адсорбентов и гетерогенных катализаторов, избирательно поглощающих СВЧ излучение.

Ко второй группе следует отнести диэлектрики, пропускающие СВЧ - излучение через свой объем практически неизменным. Такие диэлектрики принято называть радиопрозрачными [83].

Прозрачность этих материалов обеспечивается малыми диэлектрическими потерями в интервале рабочих т-р - 60 – 1200°C (тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta = 10^{-2} - 10^{-5}$), диэлектрической проницаемостью $\epsilon \leq 10$, и низким уровнем отражения радиоволн ($\leq 1\%$).

Основу таких материалов составляют органические и неорганические диэлектрики-пластмассы, керамопласты, керамика, плавленный кварц и т.п.

В качестве радиопрозрачных пластмасс используют гл. обр. стеклопластики или стеклотекстолиты, содержащие несколько слоев стеклянных, нейлоновых волокон или стеклоткани и пропитанных кремнийорганическими, полиимидными или полиэфирными смолами.

Изготавливают их методами переработки полимерных материалов, например, пропиткой, заливкой, намоткой, обеспечивающими однородность диэлектрических свойств изделий. Температура их длительной эксплуатации может достигать 300-500°C.

Керамопласты изготавливают на основе алюмофосфатной керамики, армированной стекловолокном, стеклопластиков, пропитанных высокоактивным коллоидным SiO₂, кварцевых или сапфировых нитей и тканей со связующими, используемыми в стеклопластиках.

Керамопласты с повышенной стойкостью к эрозии под действием внешней среды получают путем плазменного нанесения на поверхность пластика (до и после его отверждения) тонкого слоя тугоплавкого оксида, карбида или борида.

По сравнению с пластиками обладают большей прочностью и однородностью, работают в условиях т-р до 650 °С.

Основа радиопрозрачной керамики - высокотемпературные оксиды Al и Be, нитриды Al и B ($\text{tg}\delta \leq 10^{-3}$, $\epsilon = 4$ для нитрида бора) и $\epsilon = 10$ (для алюмооксидной керамики).

Изделия из оксидной керамики получают методами шликерного литья, прессования, электрофоретического и плазменного напыления с последующим высокотемпературным обжигом; из нитрида бора-путем химического осаждения из газовой фазы с последующей механической обработкой. Для повышения механической прочности, термостойкости и уменьшения толщины стенок керамических изделий в них при формировании вводят металлические стержни, решетку или сетки.

Материалы из плавленного кварца и ситаллов на основе оксидов Li и Mg ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) отличаются однородностью, низким коэффициентом термического расширения ($5 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ для плавленного кварца, близким к нулю у ситаллов), температурной стабильностью (для $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале рабочих температур -60-1200°C) низким значением диэлектрической проницаемости, составляющей около 1%.

Радиопрозрачные материалы широко используют в антенных обтекателях самолетов и ракет в условиях аэродинамических и тепловых ударов, дождевой, пылевой, газовой эрозии и ионизирующих излучений, в качестве перегородки-окна в ускорителях и электронных приборах, для обеспечения передачи электромагнитной энергии.

Наконец, к **третьей группе** принадлежат диэлектрики, при прохождении через которые происходит поглощение СВЧ - излучения, сопровождающееся их разогревом [84,85].

На практике для СВЧ - нагрева часто используют композиции, содержащие вещества, слабо и сильно поглощающие СВЧ - излучение. Меняя состав таких композиций, удастся регулировать максимальную температуру их нагрева и состав образующихся продуктов реакций [86-90].

Преимуществом СВЧ-термического воздействия на материалы является противоположный имеющему место при традиционной термообработке теплопередачей, температурный профиль, возникающий в следствии инверсии направления передачи тепла из объема к поверхности (рис. П.2).

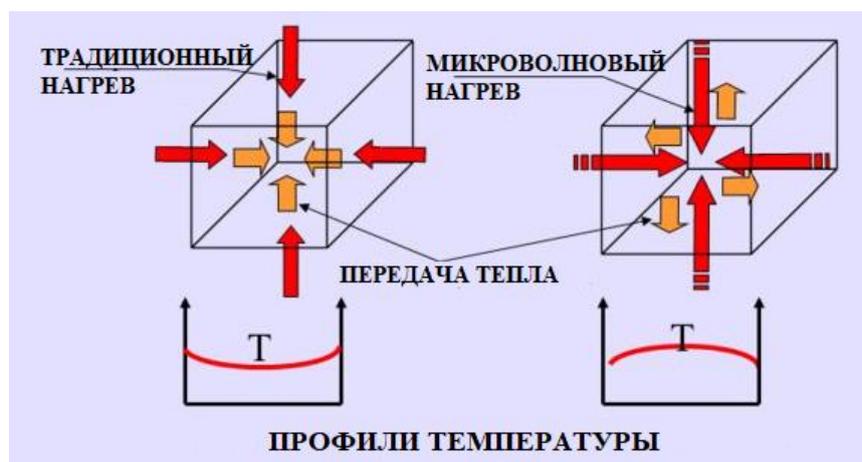


Рис. П.2. Направления передачи тепла и профили температуры в твердотельных образцах диэлектриков при традиционном способе нагрева и нагрева СВЧ излучением.

Объемный, а не только поверхностный (как это происходит при обычном тепловом воздействии) характер разогрева облучаемых образцов – важная особенность воздействия СВЧ-поля.

Если контейнер для образца изготовлен из материала, умеренно поглощающего микроволновое излучение, то под его воздействием может наблюдаться быстрый подъем температуры по всему объему содержащегося в контейнере материала.

В результате возникает значительное ускорение различных химических процессов (органические реакции, процессы разложения, спекания).

В связи с тем, что объектами исследования и использования СВЧ - технологий в гетерогенном катализе являются материалы со свойствами поглощающих диэлектриков, представляется целесообразным рассмотреть характер взаимодействия таких диэлектрических материалов с электромагнитным полем сверхвысоких частот.

Согласно литературным данным установлено два основных механизма трансформации диэлектриками микроволнового поля в тепловую энергию: выделение теплоты вследствие диэлектрических потерь при **поляризации** и выделение «**джоулевой**» **теплоты** при протекании в веществе наведенных токов, благодаря наличию некоторого числа носителей зарядов [91].

В соответствии с уравнением Клаузиуса – Моссотти [92], связь статистической диэлектрической проницаемости диэлектрика помещенного в электрическое поле с поляризуемостью составляющих его частиц, в случаях, когда вещество состоит из частиц одного сорта, в Гауссовской системе единиц может быть представлена, как:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (\text{II.3})$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, N – количество частиц в единице объема, α – их поляризуемость.

Поскольку предполагается, что поле во времени не изменяется, то его действие способно вызывать смещения частиц как с малой массой – электронов, так и с большой – ионов и атомов. Соответственно, в данном случае поляризуемость включает в себя электронную, ионную и атомную поляризуемости.

Уравнение Клаузиуса – Моссотти можно, также, представить в виде:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (\text{II.4})$$

Здесь M – молекулярная масса вещества, ρ – его плотность, N_A – число Авогадро.

Если вещество состоит из частиц нескольких сортов с поляризуемостями α_i и объёмными концентрациями N_i , то формула принимает вид:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi}{3} [N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2 + \dots + N_n\alpha_n] \quad (\text{II.5})$$

Следует отметить, что приведенной формуле (II.5) изначально присущ приближённый характер, поскольку приближённой является модель диэлектрика, используемая при её выводе. Действительно, в общем случае нет оснований полагать, что диэлектрик состоит из отдельных частиц с поляризуемостями, сохраняющими свое значение после вхождения в состав композиционного материала.

Так, в диэлектриках с ковалентными связями электроны могут принадлежать сразу двум атомам. В ионных кристаллах такого обобществления не происходит, но поляризуемости ионов в кристаллах могут существенно отличаться от их поляризуемостей в свободном состоянии.

Точность формулы (II.5) также зависит от агрегатного состояния среды, для описания которой она используется. С наиболее высокой точностью формула справедлива для газов и жидкостей.

В случае оптических частот электромагнитного поля, соответствующих видимому и ультрафиолетовому излучению, смещения ионов и атомов под действием поля происходить не успевают. Поэтому на формирование диэлектрической проницаемости

вливают только электронные поляризуемости частиц. Соответственно, в этом случае используется аналог формулы Клаузиуса – Моссотти, справедливый для оптического излучения, – формула Лоренца – Лоренца [93]:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} [N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2 + \dots + N_n\alpha_n] \quad (\text{II.6})$$

где n – показатель преломления

В настоящее время формула Клаузиуса – Моссотти используется не только в её первоначальном виде, формулу продолжают развивать и совершенствовать для повышения точности получаемых результатов и расширения сферы её применения.

В соответствии с уравнением Моссоти - Клаузиуса общая поляризация вещества, помещенного в электрическое поле (P) может быть представлена, как:

$$P = V \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \quad (\text{II.7})$$

где ε – диэлектрическая проницаемость вещества, V – объем тела.

Общую величину поляризации (P) можно выразить как сумму вкладов электронной (Pe), атомной (Pa), дипольной (Pd) и поверхностной (Ps) поляризации, связанной с возникновением зарядов на поверхностях раздела:

$$P = Pe + Pa + Pd + Ps. \quad (\text{II.8})$$

В обобщенном смысле поляризация представляет собой обратимое смещение электрических заряженных частиц, входящих в состав диэлектрика, при приложении к нему электрического поля, и при нагреве диэлектриков определяет величины действительной (ε') и мнимой (ε'') составляющих диэлектрической проницаемости [94]:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (\text{II.9})$$

где ε – комплексная диэлектрическая проницаемость вещества.

Диэлектрическая проницаемость ε' определяет проникновение электрического поля в материал (его способность к поляризации), а коэффициент потерь ε'' характеризует способность материала поглощать излучение данной частоты и превращать его в тепло.

При оценке величины диэлектрических потерь часто используется «тангенс угла потерь», представляющий собой отношение:

$$\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{II.10})$$

Для оптимального нагрева необходимо сбалансированное сочетание умеренных значений ε' , чтобы обеспечить хорошее проникновение волн в материал, и большой коэффициент потерь ε'' , чтобы СВЧ - энергия эффективно поглощалась в объеме материала.

Следует отметить, что величина диэлектрических потерь также зависит от интенсивности и частоты электромагнитного поля, и от температуры, при которой происходит поглощение излучения.

Согласно общепринятой классификации механизмов поляризации, приведенной на рис. II.3, последняя обусловлена микроскопическими процессами, происходящими в диэлектрике под действием электрического поля [95-97].

Различают упругую и тепловую поляризации. Если частицы связаны достаточно жестко, то силы, стремящиеся возвратить в исходное положение смещенные электрические заряды, носят квазиупругий характер и возникающие смещения обычно невелики.

Однако смещения всех структурных единиц диэлектрика приводят к существенному суммарному вкладу. Такая поляризация называется упругой (деформационной).

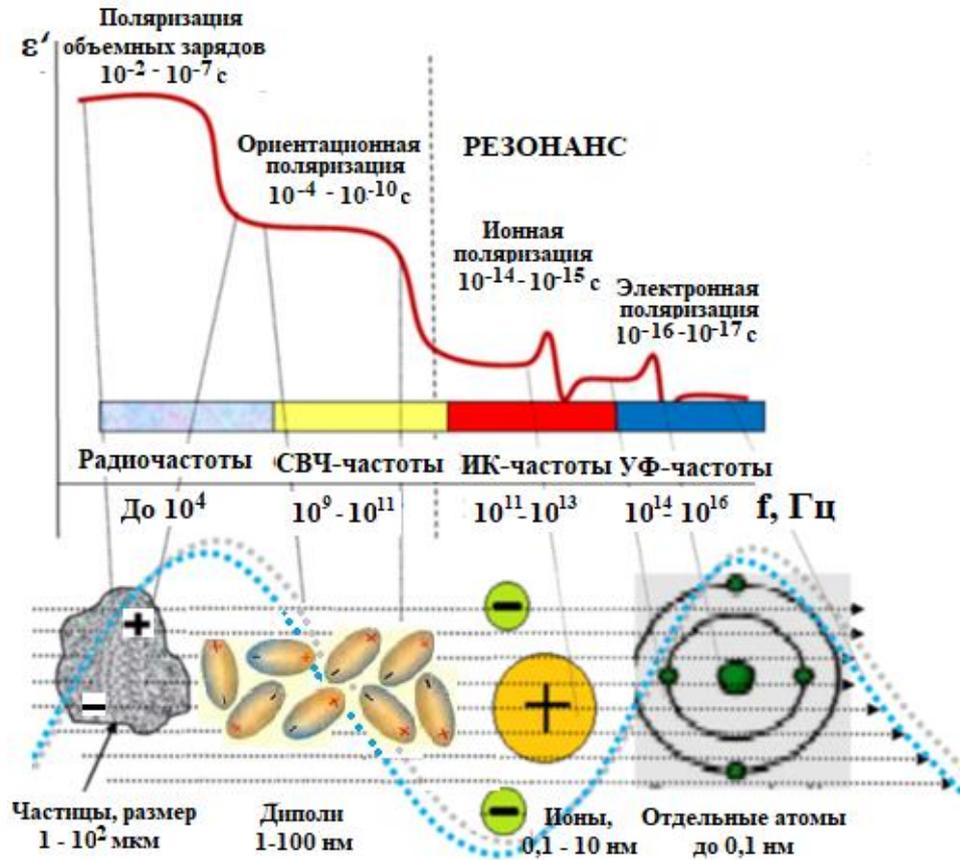


Рис. П.3. Зависимость вида поляризации диэлектриков от частоты электромагнитного излучения.

После выключения поля время релаксации системы при упругой поляризации составляет $\sim 10^{-12} \div 10^{-16}$ с.

В случае слабой связи между частицами на уровне поляризации сказывается их тепловое движение. Под действием электрического поля, перемещающиеся за счет кинетической энергии теплового движения частицы преодолевают удерживающие их в связанном состоянии потенциальные барьеры. Возникающие при этом смещения достаточно велики (порядка $0,5$ нм).

После выключения поля вследствие дезориентирующего влияния теплового движения система возвращается (релаксирует) в исходное положение более медленно ($\tau \sim 10^{-6} \div 10^{-10}$ с), чем при упругой поляризации. Такая поляризация называется тепловой (прыжковой или релаксационной).

В некоторых диэлектриках протекает процесс самопроизвольной ориентации диполей (спонтанная поляризация), наблюдаемый внутри отдельных областей (доменов) в отсутствие электрического поля.

В отсутствие электрического поля электрические моменты доменов направлены беспорядочно и компенсируют друг друга. При наложении внешнего поля моменты ориентируются по полю, приводя к аномально большим значениям диэлектрической проницаемости.

Из приведенных на рис. П.3 характеристик различных видов поляризации диэлектрических материалов, возникающей под воздействием электромагнитного излучения вытекает, что электронная и атомная поляризация имеют место при частоте, соответствующей ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной части спектра. Следовательно, электроны и атомы на внешнее воздействие поля реагируют слишком быстро и находятся в фазе с налагаемым электромагнитным излучением микроволнового диапазона. В результате результирующее значение $\text{tg}\delta$ (формула П.10) стремится к нулю и выделения теплоты вследствие поляризации атомов и ионов микроволновым полем не происходит.

Так как, большинство химических соединений входящих в состав твердофазных катализаторов не взаимодействует с магнитной составляющей электромагнитного поля, их поляризация в основном обусловлена влиянием электрической составляющей.

В последнее время повысился интерес к материалам, содержащим металлические проводящие включения, как мелкодисперсной, так и сложной формы: проводящие кольца, диэлектрические включения с большой диэлектрической проницаемостью, которые имеют уникальные характеристики в СВЧ-диапазоне.

Например, возможно проявление сильной дисперсии и получение больших значений диэлектрической проницаемости и др. Такие включения формируют систему эквивалентных резонансных контуров с широкой полосой поглощения.

Широкая полоса обусловлена двумя факторами. Во-первых, несмотря на то, что металлические включения имеют размеры много меньше длины падающей волны, они являются резонаторами с малой добротностью, т.е. имеют широкую полосу поглощения. Во-вторых, такие включения образуют систему связанных резонаторов, что многократно уширяет полосу поглощения.

К особенно перспективным следует отнести гранулированные материалы, представляющие собой наноструктурный композит, в котором металлические наночастицы с аморфной или кристаллической структурой расположены в диэлектрической матрице.

Таким образом, основным вкладом в микроволновый нагрев диэлектрических материалов являются потери, возникающие при поляризации диполей, и, как правило, доминирующим механизмом поглощения в этой спектральной области электромагнитного излучения является изменение ориентации дипольных молекул диэлектрика под действием переменного электрического поля.

Поглощение энергии СВЧ излучения по данному механизму происходит только в том случае, если связь молекул (атомов) внутри вещества допускает определенную свободу миграции. Если же диполь жестко связан с матрицей, то заметного поглощения СВЧ - энергии по данному механизму происходить не будет.

В работах [98,99] приведена подробная характеристика известных видов поляризации диэлектриков, возникающих под воздействием внешнего электромагнитного излучения СВЧ диапазона. Позволим себе, далее, обсудить некоторые вопросы, касающиеся механизма поляризации диэлектрических материалов в электромагнитном поле СВЧ.

II.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ЭЛЕКТРОМЕГНИТНОМ ПОЛЕ СВЧ ДИАПАЗОНА.

Как уже было изложено, основным вкладом в микроволновый нагрев диэлектриков, являются потери энергии электромагнитного излучения в объеме вещества, возникающие в результате поляризации его структурных фрагментов под действием внешнего переменного электрического поля.

Диэлектрик, помещенный во внешнее электрическое поле, **поляризуется** под действием этого поля. Поляризацией диэлектрика называется процесс приобретения им отличного от нуля макроскопического дипольного момента [100].

Степень поляризации диэлектрика характеризуется векторной величиной, которая называется **поляризованностью** или **вектором поляризации (P)**. Поляризованность определяется как электрический момент единицы объема диэлектрика:

$$P = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N p_i \quad (\text{II.11})$$

где N - число молекул в объеме ΔV . Поляризованность P часто называют **поляризацией**, понимая под этим количественную меру этого процесса.

На рис. II.4 схематически представлена классификация механизмов поляризации диэлектриков под воздействием переменного электромагнитного поля СВЧ:

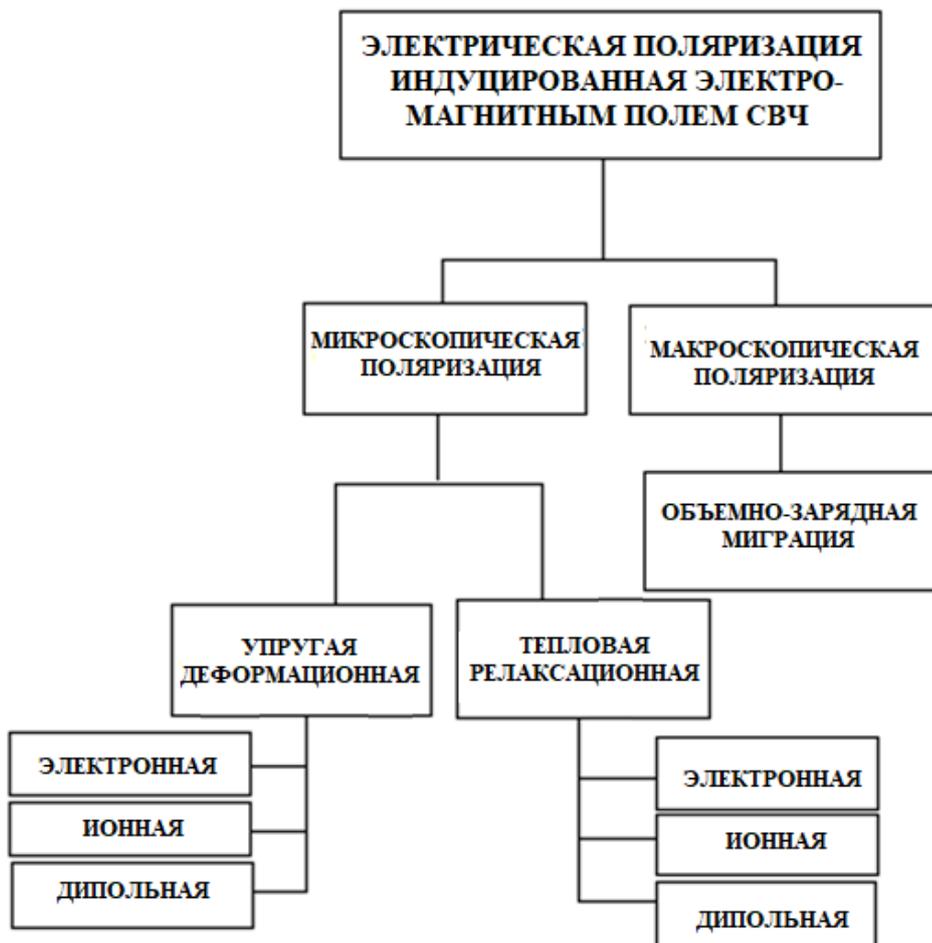


Рис. II.4. Классификация механизмов поляризации диэлектриков при воздействии микроволнового излучения.

К макроскопической поляризации относят миграционную или объемно-зарядную поляризацию. Она характерна для неоднородных диэлектриков. Накопление электрических зарядов на границах неоднородных включений (слоев, пор, отдельных частиц) приводит к объемно-зарядной поляризации.

Величина смещения зарядов при миграционной поляризации может составлять макроскопическую величину ~ 1 мкм [101].

Электронная упругая поляризация [102] наблюдается во всех диэлектриках независимо от их агрегатного состояния. Под действием электрического поля ядра атомов и электронные оболочки смещаются друг относительно друга. Из-за того, что масса ядра во много раз больше массы электрона, можно говорить в основном о смещении электронных оболочек.

Диэлектрическая проницаемость вещества с чисто электронной поляризацией численно равна квадрату показателя преломления света n : $\epsilon = n^2$.

Хотя деформация электронных орбит не зависит от температуры, электронная поляризация, а, следовательно, диэлектрическая проницаемость ϵ с увеличением температуры диэлектрика уменьшается, т.к. увеличивается его объем и уменьшается число частиц в единице объема.

Время установления электронной упругой поляризации очень мало: $\sim 10^{-16} \div 10^{-17}$ с, поэтому она успевает устанавливаться в высокочастотных полях вплоть до оптических частот.

Поляризуемость при электронной упругой поляризации можно оценить по формуле:

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (\text{II.12})$$

где r – радиус атома, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость.

Ионная упругая поляризация [103] имеет место в диэлектриках с ионным типом химической связи. Время установления ионной поляризации составляет $\sim 10^{-14} \div 10^{-15}$ с, т.е. такая поляризация успевает устанавливаться и в сверхвысокочастотных полях ($10^{10} \div 10^{11}$ Гц). Однако в инфракрасной области спектра наблюдается запаздывание в установлении ионной поляризации.

Поляризуемость при упругой ионной поляризации можно оценить по формуле:

$$\alpha_i = \frac{4\pi\epsilon_0 r^3}{n-1} \quad (\text{II.13})$$

где $n \approx 7 \div 11$ – показатель степени в потенциале отталкивания. Сравнение (II.11) и (II.13) указывает на то, что по порядку величины ионная и электронная упругие поляризуемости близки.

Дипольная упругая поляризация [96] (другое название – ориентационная поляризация) проявляется в диэлектриках имеющих молекулы, которые обладают собственным электрическим моментом (\vec{P}_0), т.е. представляют собой диполи даже в отсутствие внешнего электрического поля. Когда диполи связаны достаточно жестко (полярные кристаллы), при наложении внешнего электрического поля происходят упругие изменения в их направлении.

Дипольная упругая поляризация характерна для тех видов полярных диэлектриков, в которых дипольные моменты молекул не могут существенно изменять свою ориентацию, а, участвуя в тепловом движении, совершают колебания небольшой амплитуды относительно положения равновесия. При отсутствии внешнего поля результирующая поляризация равна нулю. Наличие внешнего электрического поля приводит к некоторому смещению диполей вдоль поля. При этом диполи должны быть более или менее жёстко связаны, чтобы возникала упругая возвращающая сила при вынужденном изменении направления их ориентации. Такой вид поляризации характерен также для жидких кристаллов и пироэлектриков.

Простейшим примером полярной молекулы является, например, молекула хлористого водорода (HCl).

Модель, из которой можно рассчитать поляризуемость дипольной упругой поляризации представлена на рис. II.5.

Пусть диполь с моментом (\vec{P}_0), ориентирован внутренним электрическим полем $\vec{E}_{вн}$. Под действием внешнего поля \vec{E} , направленного под углом β к $\vec{E}_{вн}$, диполь поворачивается на небольшой угол γ . При отклонении диполя от положения равновесия возникает квазиупругая возвращающая сила \vec{F} .

Предположим, что $\vec{E} < \vec{E}_{вн}$. Найдем поляризуемость, считая, что изменение электрического момента системы во внешнем поле пропорционально напряженности поля:

$$P = \alpha_d \cdot E \quad (II.14)$$

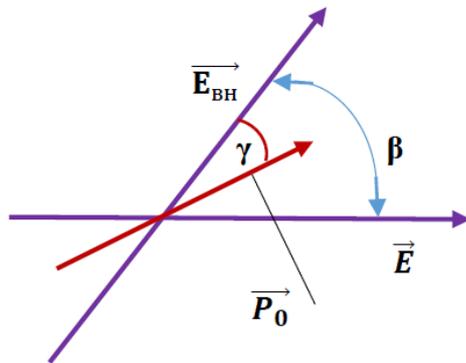


Рис. II.5. Упругий поворот диполя \vec{P}_0 во внешнем поле \vec{E}

За счет поворота диполя на угол γ изменяется проекция дипольного момента на направление поля \vec{E} . Это равносильно возникновению момента в направлении поля. Изменение проекции P можно вычислить из рис. II.2:

$$P = P_0(\beta - \gamma) - P_0 \cos \beta \quad (II.15)$$

Видно, что α_d зависит от направления электрического поля.

Упорядоченная структура диполей в кристалле приводит к образованию внутреннего электрического поля ($\vec{E}_{вн}$).

Энергия диполя в этом поле равна:

$$U_0 = -P_0 E_{вн} \cos \gamma \approx -P_0 E_{вн}. \quad (II.16)$$

В этом случае поляризуемость может быть оценена из выражения:

$$\alpha_d = P_0^2 \sin^2 \beta / |U_0| \quad (II.17)$$

Поляризуемость упруго связанных полярных молекул зависит также от величины момента каждой молекулы и энергии межмолекулярных связей $|U_0|$.

Ионная тепловая поляризация [104] возможна только в твердых диэлектриках и преобладает в веществах с выраженной нерегулярностью структуры и слабосвязанными ионами: стеклах, *ситаллах* и диэлектрической керамике, из-за высокой концентрации структурных дефектов.

Важным отличием тепловой поляризации от упругой является сильная зависимость поляризуемости от температуры.

При тепловом характере поляризации индуцированный внешним полем дипольный момент определяется не только напряженностью электрического поля, но и интенсивностью теплового движения частиц, участвующих в поляризации. Такими частицами являются диполи, ионы и электроны.

Тепловая поляризация наблюдается в диэлектриках, содержащих слабосвязанные заряженные частицы (электроны, ионы) или полярные молекулы, которые могут хаотически перемещаться в процессе теплового движения на расстояния порядка $10^{-8} - 10^{-7}$ см.

Внешнее электрическое поле вносит некоторое упорядочение в тепловое движение частиц, в результате чего объем такого кристалла приобретает дипольный момент. Иногда тепловую поляризацию называют *релаксационной*.

В отличие от упругой поляризации тепловая поляризация устанавливается достаточно медленно. Приложение внешнего электрического поля к диэлектрику приводит к определённой перестройке диэлектрика.

В результате через некоторое время, называемое временем релаксации, устанавливается новое поляризованное равновесное состояние.

Если электрическое поле выключить, то за счёт тепловых колебаний и перемещений частиц восстанавливается хаотическая ориентация диполей или хаотическое распределение электронов и ионов в «ловушках». Поляризованность, при этом, через некоторое время исчезает. Уменьшение поляризации со временем описывается формулой:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \quad (\text{II.18})$$

где T – время релаксации; t – время после снятия внешнего поля.

В твёрдых диэлектриках со значительным количеством структурных дефектов и примесных ионов имеются слабосвязанные ионы, которые находятся вблизи дефектов или в междоузлиях).

За счёт тепловых флуктуаций ионы могут переходить из одних положений равновесия в другие, преодолевая потенциальные барьеры. При отсутствии внешнего поля такие перемещения носят случайный характер, и диэлектрик не поляризован. Под действием поля появляется некоторое преимущественное перемещение ионов в дефектных областях.

Такие процессы характерны для аморфных веществ с неплотной упаковкой частиц, диэлектрическая проницаемость которых характеризуется сравнительно невысокими значениями ($\epsilon = 4 - 20$), однако с увеличением температуры проницаемость значительно возрастает.

В зависимости от особенностей структуры диэлектрика и типа дефектов время релаксации при комнатной температуре колеблется от 10^{-8} до 10^{-4} с.

Поэтому ионная тепловая поляризация может быть основной причиной диэлектрических потерь на радиочастотах. Величину возникающей при этом поляризуемости можно оценить из выражения:

$$\alpha_{iT} = e^2 \delta / k_B T. \quad (\text{II.19})$$

Дипольная тепловая поляризация [105] возникает под действием внешнего электрического поля при наличии в полярных диэлектриках слабосвязанных диполей, которые могут относительно легко подвергаться вращательному движению.

В отсутствие поля в результате теплового движения диполи ориентированы хаотично, и поляризация равна нулю.

При наличии поля в процессе хаотического теплового движения часть диполей ориентируется по силовым линиям поля. Вследствие этого возникает новое равновесное состояние – поляризованное.

С одной стороны, тепловое движение способствует ориентации диполей по полю, а с другой – препятствует ориентации по полю всех диполей. При большой напряженности поля тепловое движение почти не препятствует ориентации диполей и большинство из них поворачивается в направлении поля.

Когда подавляющее число диполей повернется вдоль вектора поля, средний дипольный момент становится независимым от его направления.

При невысоких значениях напряженности внешнего электрического поля поляризуемость полярных молекул с дипольным моментом P_0 может быть оценена по выражению:

$$\alpha_{dT} = P_0^3 / 3k_B T. \quad (\text{II.20})$$

В сильных полях средний дипольный момент не пропорционален напряженности поля, и с ростом напряженности он увеличивается, стремясь к насыщению.

Время релаксации дипольной тепловой поляризации экспоненциально зависит от температуры, уменьшаясь при нагревании диэлектрика. При комнатной температуре для различных диэлектриков оно лежит в пределах $10^{-10} - 10^{-4}$.

Электронная тепловая поляризация [106] характерна для твердых диэлектриков, имеющих определенного рода дефекты. Она играет существенную роль в таких технически важных диэлектриках, как рутил TiO_2 , перовскит CaTiO_3 , подобных им сложных оксидах титана, циркония, ниобия, тантала, свинца, церия, висмута.

В нестехиометрических соединениях, например, при наличии вакансий кислорода, возникают слабосвязанные электроны, и часть атомов металла приобретает другую валентность.

В результате теплового движения такие электроны хаотически переходят от одного близко лежащего к вакансии атома металла к другому, преодолевая определенный потенциальный барьер.

При наложении внешнего электрического поля возникает преимущественная направленность перескоков электронов и формируется результирующий дипольный момент. Обычно время релаксации электронной тепловой поляризации составляет $10^{-7} \div 10^{-2}$ с.

Вклад этого вида поляризации в диэлектрическую проницаемость может быть весьма значителен и связан с сильной поляризуемостью слабосвязанных «полусвобод-

ных» электронов. Высокая поляризуемость электронов может быть понята из выражения (I.4), где поляризуемость при упругой электронной поляризации пропорциональна «кубу расстояния. Возможность ухода электронов на относительно большие расстояния от вакансии приводит к высокой поляризуемости.

В постоянном электрическом поле все виды поляризации, присущие данному веществу, успевают установиться.

В переменном электрическом поле с ростом частоты (ν) начинают запаздывать наиболее медленные виды поляризации, а затем и другие виды. Это приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости с ростом частоты, вплоть до $\epsilon = 1$ в полях с частотой $\nu = 10^{16} \div 10^{18}$ Гц (рис. II.6).

Если для расчета электронной тепловой поляризации пользоваться классическими представлениями, то результаты будут примерно такими же, как в случае ионной тепловой поляризации.

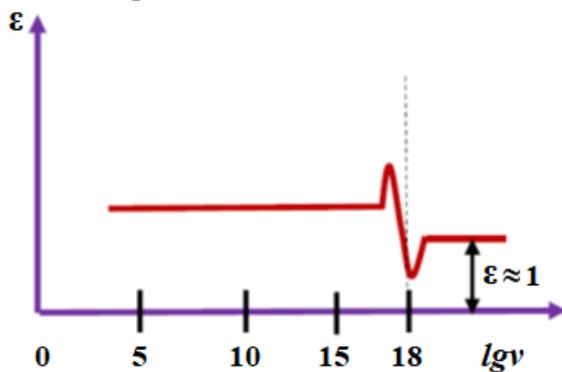


Рис. II.6. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты переменного электрического поля

Как было отмечено выше, в случае протекания в веществе наведенных токов потери складываются, во-первых, из мощности, теряемой при прохождении постоянного сквозного тока, а также путем утечки через сопротивление изоляции.

Тогда в соответствии с законом Джоуля – Ленца, омические потери, приводящие к нагреву материала можно представить в виде следующего равенства:

$$P_{\text{СКВ}} = UI = \frac{U^2}{R} = RI^2 \quad (\text{II.21})$$

где U — напряжение; I — электрический ток; R — сопротивление изоляции.

В качестве примера, иллюстрирующего способность веществ различной природы к нагреву в поле СВЧ с частотой излучения 2,45 ГГц, при мощности магнетрона 800 Вт, следует рассмотреть данные, взятые из работ [98,107-109], приведенные в табл. (II.3).

Резюмируя данный раздел главы, следует констатировать, что скорость нагрева материалов в поле СВЧ, при фиксированной частоте излучения зависит как от электрофизических характеристик облучаемого объекта, так и мощности электромагнитного излучения:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\text{const} \cdot \epsilon'' \cdot \nu \cdot E^2}{\rho \cdot C_p} \quad (\text{II.22})$$

где: ν – частота излучения, Гц; ϵ'' – мнимая составляющая диэлектрических потерь, характеризующая способность материала поглощать излучение данной частоты и превращать его в тепло; E – напряженность электромагнитного поля, В/м; ρ – плотность вещества, кг/м³; C_p – теплоемкость, кДж/кг·К.

При этом, электронная проводимость может играть ключевую роль при микроволновом нагреве металлоподобных материалов и полупроводников. В то же время, эффективность нагревания вещества за счет электронной проводимости слабо зависит от частоты прикладываемого электромагнитного поля.

Следует отметить, что при микроволновом нагреве зависимость температуры от времени облучения не является линейной, и максимальная температура образцов, достигаемая в момент их выхода в стационарный тепловой режим определяется как скоростью нагрева, так и уровнем теплопотерь в окружающую среду.

Материалы со средними значениями проводимости (полупроводники, оксиды со смешанными степенями окисления, некоторые порошкообразные металлы) нагреваются микроволновым полем более эффективно, чем хорошие проводники (некоторые металлы) и диэлектрики (оксиды и галогениды).

В объемных материалах или объемной насыпной массе проникновение СВЧ в материал и моментальное преобразование СВЧ-энергии в тепловую энергию способствует быстрой термической обработке, в отличие от традиционного нагревательного оборудования.

Если длительность нагрева некоторых материалов занимала раньше несколько часов или даже дней, то при воздействии микроволновой энергии она значительно сокращается. При этом дополнительно появляется возможность, получать улучшенное качество целевых изделий.

Нагрев инфракрасными или световыми источниками работает, в сравнении с микроволнами, на более высоких (примерно на 2–3 порядка) частотах. Соответственно, уменьшается глубина проникновения и нагревается только поверхность обрабатываемого объекта. Остальной объем получает тепло лишь за счет более медленного процесса теплопроводности. Это может привести к термомеханическим перенапряжениям и потере качества материала.

Можно отметить другие принципиальные особенности СВЧ-нагрева. Так как материалы и изделия обрабатываются в закрытом объеме резонатора, поэтому энергия СВЧ используется максимально. Однако закрытая конструкция резонаторов накладывает ограничение на производственный цикл – обработка должна производиться периодически, партиями.

При проведении различных технологических процессов в СВЧ установках важным обстоятельством является то, что при нагреве измерение температуры обычными способами затруднено из-за наличия электромагнитных полей высокой плотности энергии.

В любом твердом теле всегда присутствуют дефекты, нарушающие строго периодическую структуру кристалла. Это обуславливает возникновение локальных колебаний, частота которых больше дебаевской.

В результате возбуждения таких колебаний на поверхности катализатора возникают долгоживущие неравновесные состояния, так называемые горячие точки, или центры, их энергия используется на образование промежуточного активированного комплекса.

Иначе говоря, при определенных условиях реализуется такой энергетический рельеф поверхности, который способствует активированию молекул субстрата с последующей их адсорбцией и образованием активированного комплекса.

Таблица II.3.

Зависимость эффективности микроволнового нагрева веществ от их природы.
(частота излучения 2,45 ГГц, мощность 800 Вт. Tнач.=20°C)

Материал	tgδ	Удельное сопротивление, Ом·м	Скорость нагрева, °С/мин	Время, мин.	Максимальная температура, °С
Металлы (мелкодисперсные порошки)					
Al	-	$3,21 \cdot 10^{-8}$	96	6	597
Co	-	$6,40 \cdot 10^{-8}$	232	3	715
Ni	-	$11,8 \cdot 10^{-8}$	219	3	678
Cu	-	$1,78 \cdot 10^{-8}$	33	5	185
Fe	-	$9,70 \cdot 10^{-8}$	110	7	793
Mg	-	$3,42 \cdot 10^{-8}$	17	8	154
Mo	-	$5,40 \cdot 10^{-8}$	165	4	678
Полупроводники					
FeS	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-5}$	135	6	818
PbS	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	137	7	966
CuS	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$	120	5	615
Si	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^3$	25	8	210
Оксиды					
SiO ₂	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{14}$	3-5	10	73
Al ₂ O ₃	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10^{13}$	15-17	8	145
ZnO	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$7,05 \cdot 10^8$	25	10	264
PbO	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^8$	15	10	165
MgO	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$6,42 \cdot 10^5$	20	15	290
MoO ₃	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^4$	15	25	370
CuO	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,83 \cdot 10^4$	30	7	205
Ni ₂ O ₃	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$4,72 \cdot 10^2$	95	5	470
Co ₂ O ₃	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$6,74 \cdot 10^2$	83	7	575
Fe ₂ O ₃	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^2$	105	4	415
Fe ₃ O ₄	$3,8 \cdot 10^{-2}$	45,63	125	5	620
Галогениды					
KCl	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^4$	35	7	255
CaCl ₂	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^5$	22	10	225
NaBr	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^4$	20	5	110

Таким образом, задача сводится к решению двух вопросов. С одной стороны, реализация оптимальных геометрических и энергетических характеристик поверхности через ее активацию, с другой – активация молекул субстрата.

Как правило, используемые в процессе приготовления гетерогенных катализаторов соединения в электрохимическом аспекте весьма неоднородны и сочетают свойства металлов, полупроводников и диэлектриков с различной способностью к поляризации, а, следовательно, характеризуются различными по уровню потерями.

Значительное различие физико-химических свойств компонентов, используемых при приготовлении гетерогенных катализаторов, особенно нанесенного типа проявляется не только в различной способности образцов к поглощению микроволнового излучения, но и в скорости установления среднemasсового термического равновесия.

В связи с этим прогноз способности образцов, подобранных применительно конкретной реакции, трансформировать энергию электромагнитного излучения определенной частоты в теплоту крайне затруднен.

Поэтому при подборе компонентного состава потенциальных твердо-фазных катализаторов для реакций осуществляемых при стимулирующем влиянии микроволнового излучения, помимо установления проявляемой активности и избирательности в отношении соответствующих превращений, необходима постановка специальных исследований по выявлению их способности к поглощению и термо-трансформации поглощаемой энергии электромагнитного поля.

Считалось, что все изменения в твердой фазе, происходящие при приготовлении гетерогенных катализаторов под воздействием микроволновой энергии, имеют в основе тепловую природу. Вместе с тем по мере углубления в изучении этих процессов оказалось, что многие из них тесно связаны с нетермическими эффектами, имеющими место при воздействии СВЧ излучения с определенными параметрами.

II.2. НЕТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ СРЕДАМИ.

Диэлектрический нагрев поглощающих микроволновое излучение материалов происходит с довольно высокой скоростью, к тому же, благодаря большой глубине проникновения излучения в материал, тепловой фронт практически мгновенно распространяется в его объеме. В связи с этим, разграничить тепловые и нетепловые эффекты возникающие при стимулирующем воздействии СВЧ излучения на протекание химических реакций, является весьма сложной задачей.

С одной стороны, низкие, в сопоставлении с энергией межатомной связи в молекулах, значения энергии квантов СВЧ излучения (см. таблицу II.1) свидетельствуют о невозможности их непосредственной химической активации в условиях воздействия излучения. С другой – описаны многочисленные случаи, когда определенные реакции без микроволнового облучения осуществить не удастся вообще. Такие реакции иногда связывают с так называемым микроволновым катализом [110].

Так, в работе [111] приводится объяснение причин интенсификации химических реакций воздействием микроволнового излучения, обусловленных совмещением термического эффекта (перегрев, локальный перегрев, селективный перегрев) с нетермическими эффектами, связанными с формированием и влиянием на реакционную среду высоко поляризованного поля. Показано, что упомянутые эффекты могут оказывать влияние на изменение любого из членов уравнения Аррениуса, отражающего температурную зависимость константы скорости соответствующего химического превращения:

$$k=A \cdot \exp (-\Delta G / R T) . \quad (\text{II.23.})$$

На эффективность превращений взаимодействующих молекул может повлиять взаимная ориентация полярных молекул, участвующих в реакции. Так как этот фактор зависит от частоты вибраций атомов в области контакта, то можно утверждать, что и в

этом случае проявляется влияние микроволнового поля на частоту «соударений» реагирующих молекул.

Наблюдаемое Бинером с сотрудниками [112] повышение скорости реакции в ходе микроволнового синтеза карбида титана протекающего по реакции,:

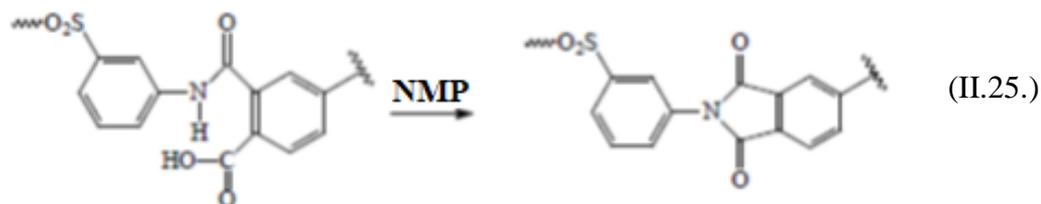


с точки зрения авторов связано с повышением скорости твердофазной диффузии, что в свою очередь приводит к возрастанию фактора A (уравнение II.23.) при неизменной энергии активации.

Аналогично, Миклаус, сопоставляя результаты кинетических исследований ряда реакций, протекающих в условиях традиционного и СВЧ нагрева, пришел к выводу, что в последнем случае существенное ускорение может происходить в результате влияния вращательного возбуждения молекул на геометрию их столкновений, также приводящего к росту предэкспоненциального множителя в приведенном выше уравнении (II.23.) [113].

Были высказаны также предположения о снижении величины свободной энергии Гиббса в экспоненциальном множителе уравнения (II.23.) Учитывая вклад энтропии и энтальпии в величину ΔG ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), можно предвидеть, что и эта величина будет снижаться в реакции, индуцированной микроволнами. Данный факт более наглядно проявляется, когда имеет место сравнение с классическим нагревом.

Так, Левис и другие авторы экспериментально подтвердили подобные предположения после измерения зависимости скоростей реакции от температуры для мономолекулярного имидирования полиаминной кислоты [114]:

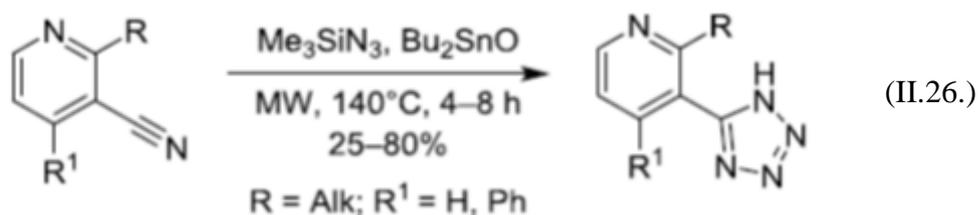


где NMP – *n*-метилпироллидон.

Снижение кажущейся энергии активации и ΔG также наблюдалось в реакциях разложения гидрокарбоната натрия в водном растворе [115]. Авторы объясняют снижение энергии активации под действием микроволнового излучения более сильной стабилизацией переходного состояния по сравнению с основным состоянием.

Эффект от применения микроволнового излучения наиболее заметен при осуществлении реакций с участием многоатомных молекул, взаимодействию которых препятствуют стерические факторы. Например, образование и функционализация тетразолов проходящие с участием стерически затрудненных субстратов, при традиционном термическом воздействии, требуют длительного нагревания, в то время, как в условиях микроволнового синтеза, для большинства реакций, катализируемых переходными металлами время превращения значительно сокращается.

Так, нетермический микроволновый эффект наблюдался авторами работ в синтезе стерически затрудненных 3-(1*H*-тетразол-5-ил)пиридинов из соответствующих нитрилов микроволновая активация оказывается единственно возможным приемом, позволяющим получить целевые продукты [116,117]:



Предположение о наличии или отсутствии нетермических эффектов воздействия микроволнового излучения при химических превращениях может быть подтверждено или опровергнуто проведением тщательных кинетических исследований и расчетами кинетических параметров при проведении реакций в условиях микроволнового и традиционного термического нагрева.

Однако предпринятые рядом исследователей попытки проведения таких исследований, привели к противоречивым результатам, что, вероятно, связано с несовершенством лабораторных микроволновых установок на основе бытовых печей и сложностью измерения температуры в условиях микроволнового нагрева.

Следует отметить, что измерение температуры твердых материалов распространеными в лабораторной практике средствами под действием микроволн затруднительно, так как электромагнитное излучение параллельно воздействует и на термометрические тела, резко изменяя показатели.

Несмотря на это, некоторыми методами, например инфракрасным термометром, можно зафиксировать температурное распределение на поверхности образца без контакта с ним.

Особый интерес при исследовании микроволновых эффектов представляют собой гетерогенные системы. Повышение скорости твердофазной реакции в условиях микроволнового нагрева может произойти, как уже упоминалось, в результате локального перегрева твердого катализатора. Перемещение полярных или ионных групп под действием микроволнового излучения может также привести к увеличению числа желательных взаимодействий их с активными центрами катализатора.

Интересные результаты исследования нетермического влияния микроволнового излучения на процесс гетерогенно-каталитического дегидрирования этилбензола в стирол были опубликованы в работе [118].

Авторами установлено, что проведение процесса дегидрирования этилбензола присутствии катализаторов дегидрирования как российского производства (K24), так и производства фирмы BASF (S6-34) с непрерывной микроволновой активацией воды, используемой для получения пара-разбавителя, приводит к увеличению выхода целевого продукта – стирола на 2-13 % (абс.); Применение обработанной микроволновым излучением (МВИ) воды вызывает снижение энергии активации реакции дегидрирования по сравнению с дегидрированием без воздействия излучения.

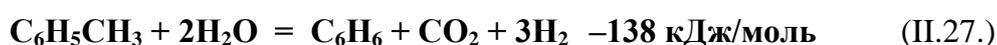
Поэтому можно предположить, что обработка МВИ приводит не только к насыщению воды энергией, которая в ходе процесса передается для разрыва связи С–Н, но также к накоплению в ней гидроксил-радикалов, которые способствуют разрыву связи С–Н с образованием воды.

Данная стадия соответствует окислительному дегидрированию, которое, как известно, протекает в более мягких условиях, чем обычное, в отсутствие кислорода, что, в частности, согласуется с эффективностью МВИ в диапазоне низких температур, рекомендуемых для дегидрирования этилбензола.

Возможность интенсификации гетерогенно-каталитического процесса пиролиза низкооктановой бензиновой фракции в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды была также показана в [119]. Установлено, что использование облученной воды для разбавления углеводородов приводит к увеличению образования этилена и пропилена, в среднем, на 10 и 7 %, а также к увеличению образования бензола на 24 %, при неизменном суммарном выходе фракции ароматических углеводородов C₆-C₈.

Факт возникновения нетермических эффектов при протекании стимулируемых СВЧ излучением гетерогенно-каталитических реакций, в которых со-реагентом или продуктом превращений является водяной пар, становится характерным.

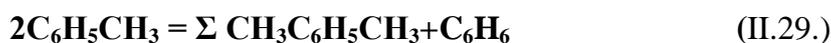
Так, нами, при исследовании протекающей при воздействии СВЧ излучения эндотермической реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализатора:



установлен факт резкого роста конверсии толуола и выхода бензола при увеличении мольного отношения воды к толуолу т.е. количества подаваемой в контактную зону предварительно облученной СВЧ воды при равных значениях мощности магнетрона, температуры в контактной зоне и объемной скорости подачи реакционной смеси [120].

Этот эффект отчетливо проявляется при сопоставлении представленных на рисунке II.7. результатов проведения реакции при одновременной подаче в контактную зону толуола и воды без активации (кривые 1,2,3) и с предварительной активацией последней СВЧ излучением (кривые 1', 2', 3').

Видно, что при фиксированных значениях условного времени контакта скорость суммарного превращения толуола с водяным паром, генерация которого проводилась путем термической обработки воды микроволновым излучением превышает таковую в отсутствии предварительной активации. При этом также наблюдается рост селективности по бензолу, за счет снижения скорости диспропорционирования толуола с образованием суммы изомеров ксилола, согласно следующему стехиометрическому уравнению:



Из данных, представленных на рис. II.8 следует, что с увеличением мощности микроволнового излучения, а также времени экспозиции водяного пара в поле СВЧ (в области его низких значений) наблюдается заметное приращение, как скорости суммарного превращения толуола, так и избирательности по бензолу. При этом избирательность по продуктам диспропорционирования толуола (схема II.29) пропорционально снижается.

В области же варьирования времени воздействия СВЧ излучения, соответствующей условному времени контакта 3,5 – 5,0 ч⁻¹ показатели процесса стабилизируются, достигая предельного, в данных условиях, значения.

ИК-спектральное исследование образцов Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализатора деалкилирования толуола (рис II.9), показало, что после напуска водяного пара как не активированного (В) так и активированного (А) СВЧ излучением, спектры характеризуются следующими полосами поглощения при 3795-3790, 3720-3710, 3665-3660, 3285-3280 и

3110-3100 см^{-1} , различающиеся интенсивностью, которые можно отнести к валентным колебаниям терминальных (свободных) гидроксильных групп различным образом координированных атомами алюминия на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -матрицы носителя активной массы [121].

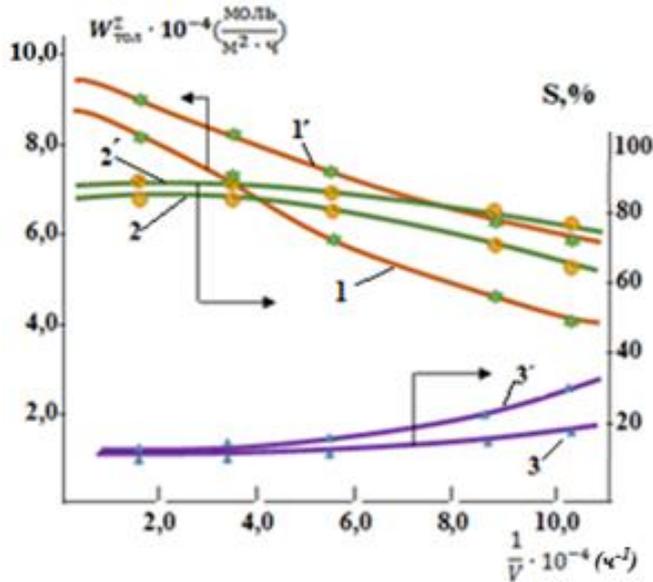


Рис.П.7. Зависимость скорости суммарного превращения толуола (1,1'), избирательности по бензолу (2,2'), сумме ксилолов (3,3') от условного времени контакта. Мощность магнетрона 1000 ватт, температура 430⁰С, мольное отношение

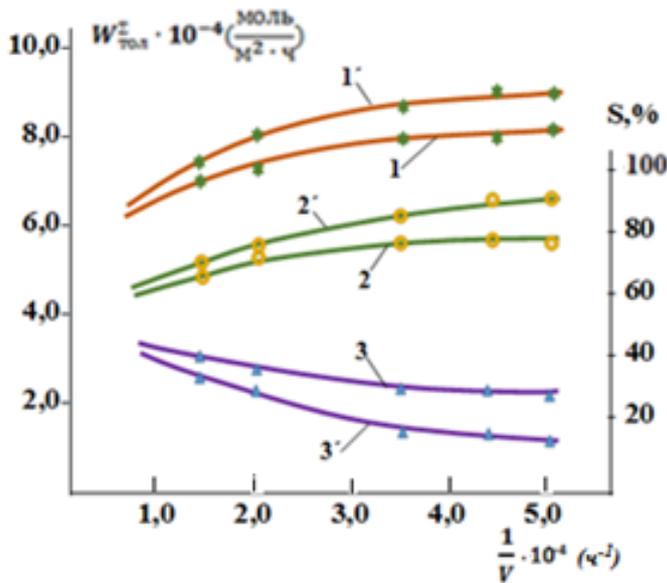


Рис.П.8. Зависимость скорости суммарного превращения толуола, избирательности по бензолу и сумме ксилолов от времени активации воды. Кривые 1, 2, 3 соответствуют мощности магнетрона 800 ватт, кривые 1', 2', 3' - 1000 ватт. Температура в контактной зоне 430⁰С, мольное отношение толуол : вода = 1:4.

В области 2200-1800 см^{-1} ИК-спектр содержит также широкую многокомпонентную полосу поглощения, по-видимому, принадлежащую колебаниям межслоевых Н-связей гидроксильных групп [122].

Примечательно, что интенсивность полос поглощения в области 3800-3600 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям поверхностных гидроксильных групп, в случае обработки образцов катализатора водяным паром, активированным микроволновым излучением, возрастает (спектр А).

Данный факт может быть интерпретирован интенсификацией процесса активированной диссоциативной адсорбции воды на поверхности образцов катализатора, спо-

способствующего увеличению концентрации активированных поверхностных аквакомплексов, взаимодействующих в последующих стадиях с адсорбированными молекулами толуола.

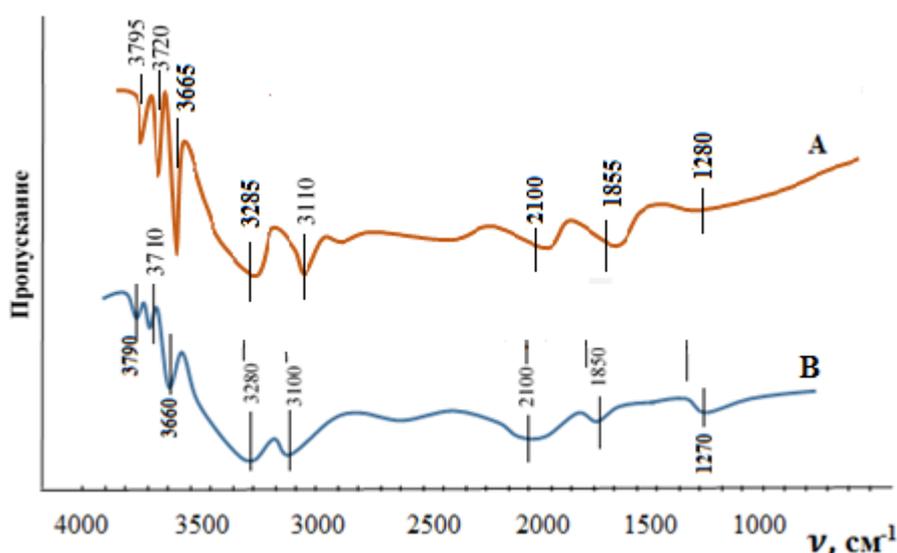


Рис. II.9. ИК-спектры образцов Ni-Co-Cr /Al₂O₃/Al-катализатора после напуска водяного пара с предварительной активацией СВЧ излучением мощностью 1000 ватт при условном времени экспозиции 3,5 ч⁻¹ (А), и без предварительной активации (В).

Таким образом, приведенные результаты показывают, что при деалкилировании толуола в присутствии Ni-Co-Cr /Al₂O₃/Al-катализатора с водяным паром, полученным из воды, дополнительно активированной воздействием микроволнового излучения, общие закономерности протекания реакции сохраняются.

Однако при этом достигается более высокая скорость превращения толуола и избирательность по бензолу за счет возрастания числа активированных молекул адсорбированной воды, участвующих в реакционных маршрутах деалкилирования, описываемых стехиометрическими уравнениями (II.27.) и (II.28.).

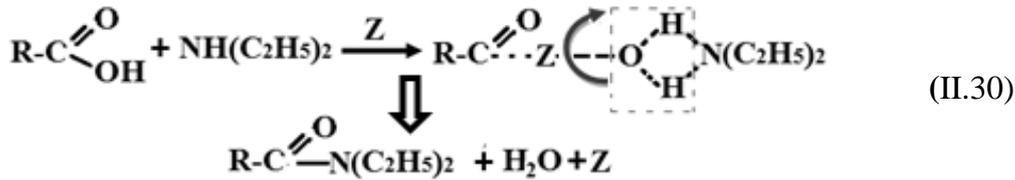
Проявление нетермических эффектов при воздействии микроволнового излучения на химические реакции в некоторых случаях может быть связано с резонансным поглощением энергии излучения при близости или совпадении частот осцилляции внешнего поля и вращательного движения подлежащих превращению структурных фрагментов молекулы.

Так, в работе [123] нами была показана возможность интенсификации реакции ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в присутствии Zn-B-P/Al₂O₃/Al-катализатора поглощающего энергию микроволнового излучения, связанной с резонансным эффектом, возникающим при совпадении частоты вращательного движения молекул воды в промежуточном комплексе (II.30) и частоты внешнего излучения.

В данном случае в результате более высокого значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) [124], энергия микроволнового излучения избирательно поглощается как самим катализатором, так и отщепляемыми молекулами воды.

На основе потенциального проявления резонансного эффекта при внешнем воздействии СВЧ излучения на адсорбированные на поверхности катализаторов полярные

молекулы с высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь, нами был предложен новый метод исследования поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов, основанный на термодесорбции с поверхности исследуемых образцов адсорбированного аммиака [125].



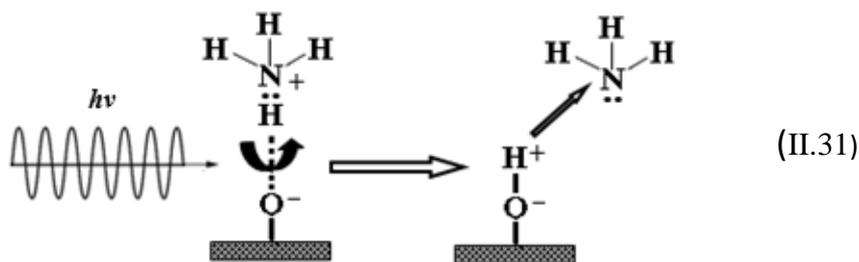
Здесь **Z** – символическое обозначение Zn-B-P/Al₂O₃/Al-катализатора.

Технические возможности метода продемонстрированы на примере исследования кислотности поверхности образцов Zn-B-P/Al₂O₃/Al-катализатора ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой и сульфатированного SO₄/ZrO₂/Al₂O₃/Al-катализатора димеризации гексена-1.

В отличие от известного метода измерения поверхностной кислотности термодесорбцией аммиака, осуществляемого с помощью традиционных источников нагрева, предложенный метод выгодно отличается равномерным нагревом всего объема поглощающих излучение образцов, высокой скоростью и избирательностью нагрева, отсутствием градиента температуры, и тем самым способствует экспрессному и результативному проведению экспериментов.

Как уже упоминалось (см. табл. II.1), энергии кванта микроволнового излучения при частоте 2,45ГГц (~1·10⁻⁵ eV) не достаточно для непосредственного разрыва межмолекулярной связи аммиака с поверхностью катализатора.

Поэтому можно допустить вероятность наращивания близкой по уровню энергии вращательного движения адсорбированного аммонийного катиона (~1·10⁻⁴ eV) за счет резонансного поглощения энергии внешнего источника микроволнового излучения, достаточной для последующей десорбции слабосвязанных молекул аммиака в газовую фазу (рис. II.31):



Нетермическое воздействие СВЧ – излучения обнаружено в области формирования цементных бетонов и других строительных материалов, хотя является недостаточно изученным. Известны также примеры эффективного влияния нетермического эффекта микроволнового излучения на различные химические процессы.

Так, этот эффект проявляется при взаимодействии кислот и спиртов в отсутствие катализаторов - воздействие микроволнового излучения приводит к получению сложных эфиров с более высоким выходом за меньшее время по сравнению с термическими

реакциями [126]. Обработка непределных каучуков микроволновым СВЧ-излучением приводит к повышению прочностных показателей резин на основе этиленпропилендиенового каучука на 20-30%, хлоропренового – на 70-100%, ускорению вулканизации на 10-15% [127].

Применение микроволновых технологий позволяет сократить продолжительность деполимеризации (в 15 раз) и уменьшить энергозатраты при вторичной переработке (рециклинге) бывших в употреблении пластмасс (пластиковых бутылок из полиэтилентерефталата)[128].

Микроволновая обработка полев СВЧ глинистых композиций положительно отражается на прочностных свойствах обожженных изделий [129,130].

В работе [131] показано, что СВЧ нагрев образцов CaCO_3 в высокочастотном электромагнитном поле инициирует процесс диссоциации во всем объеме образца, при этом температура в центре образца на 50-60°C выше, чем на поверхности. При СВЧ нагреве энергетические затраты на производство 1 кг продукции в 1,4 раза ниже в сравнении с затратами по традиционной технологии, а CaO имеет значительно большую реакционную способность.

Приведенные, весьма немногочисленные примеры экспериментального подтверждения наличия нетермических эффектов СВЧ излучения, при осуществлении химических, в том числе каталитических превращений веществ, еще раз свидетельствуют о недостаточной энергии электромагнитного излучения этого участка электромагнитного спектра для непосредственного разрыва относительно прочных химических связей в молекулах.

В то же время опубликованы работы [132,133], в которых установлено, что воздействие микроволн вызывает различные биологические эффекты в зависимости от напряженности поля, частоты, волновой формы, модуляции и продолжительности воздействия. Так, если микроволновому воздействию подвергаются сложно организованные молекулярные структуры с низкой энергией надмолекулярных связей, то имеют место и нетепловые микроволновые эффекты, вызывающие молекулярные превращения, видимо, имеющие резонансную природу [134].

Тщательные микробиологические исследования результатов метода СВЧ стерилизации свелись к следующим двум взаимоисключающим друг друга выводам. С одной стороны, гибель клеток происходит исключительно в результате теплового нагрева, вырабатываемого микроволновым облучением, с другой стороны, гибель наступила в результате не только теплового перегрева, но и за счет воздействия микроволнового электрического поля на субклеточном уровне.

Одной из основных причин упомянутых противоречивых выводов является трудность сохранения постоянной температуры в течение микроволнового облучения.

В настоящее время разработано несколько различных методик поддержания постоянной температуры в течение микроволновой обработки веществ, которые позволяют разграничить тепловое и нетепловое воздействие излучения.

Так, учитывая то обстоятельство, что при температуре 45, 47 и 50°C, уровень смертности клеток, подверженных микроволновому облучению оказался гораздо выше, чем после обычной тепловой стерилизации при тех же значениях температуры, было высказано предположение, что микроволны могли вызвать либо ускорение проникновения ионов окружающей среды через клеточную мембрану и столкновение с другими

внутриклеточными молекулами, либо вращение диполей и перестройка их расположения спровоцированное колебанием электрического поля. Это, в конечном итоге, привело к необратимым изменениям во вторичной и третичной структуре белков микроорганизмов, и их гибели [135].

Сочетание быстрого подвода энергии к пищевым продуктам с использованием микроволн и быстрого удаления тепла с помощью эффективного теплообмена с окружающей средой, оказалось единственным методом приемлемым для изучения концепции нетепловой пастеризации жидкостей. Например, в работе [136] различное сочетание дрожжевых культур было подвергнуто микроволновому излучению в различных жидких средах: в воде, пиве, жидком белке и т.п. Температуру процесса поддерживали при 35°C в течение 3 ÷ 8 мин. Было установлено, что микроволновое излучение в отсутствие влияния других факторов, таких как тепло, рН среды или наличие противомикробных препаратов уничтожает испытываемые микроорганизмы. Доказательство наличия нетермических эффектов при микроволновой обработке также было получено путем поддержания температуры органической субстанции, которая ниже тепловой смерти.

Известно, что кишечная палочка и сальмонелла не выживают в супах, приготовленных с использованием микроволнового излучения при частоте 915 МГц. Микробное разрушение происходит и при более низкой температуре и с более короткими периодами времени экспозиции по сравнению с традиционными способами нагрева, что говорит о наличии факторов, которые могут активироваться при действии микроволнового излучения на микроорганизмы [137].

Дискуссионным является вопрос о степени воздействия микроволнового излучения на функционирование более сложных организмов, в том числе человека. О эффектах слабого микроволнового излучения, которые не были непосредственно связаны с микроволновым нагревом, сообщали европейские исследователи с середины прошлого века: головная боль, усталость, боль в животе, бессонница, раздражительность и другие весьма субъективные симптомы. Эти нетепловые СВЧ эффекты наблюдались среди работающих в непосредственной близости от СВЧ генерирующего оборудования [138].

Следует отметить, что за последние 50-60 лет возник и сформировался новый значимый фактор окружающей среды - электромагнитные поля антропогенного и техногенного происхождения [139,140]. Мощность излучения техногенных источников зачастую превышает мощность естественных источников. Действительно, с каждым годом возрастают уровни мощности электромагнитного излучения, создаваемые всевозможными искусственными источниками, такими, как теле- и радиопередающие центры, гражданские и военные радиолокационные установки, различные системы радиосвязи, в том числе системы сотовой и спутниковой связи, различные электробытовые приборы (микроволновые печи, телевизоры, компьютеры, холодильники, кондиционеры и т.д.), технологические установки в промышленности. В то время как живые организмы были окружены электромагнитными полями естественных источников миллионы лет и в процессе эволюции успели к ним адаптироваться, искусственно созданные электромагнитные поля являются новым фактором окружающей среды и пока не известно, какое именно действие (положительное или отрицательное), они оказывают на процессы метаболизма, протекающие в биологических системах.

В связи с этим, одним из интереснейших и в то же время наименее изученных вопросов современной физической науки является проблема воздействия неионизирующе-

щего электромагнитного излучения радиодиапазона низкой интенсивности на биологические системы различающиеся сложностью структурной иерархии. К сожалению, наука пока не может дать однозначного ответа на вопрос о физических механизмах этого явления [141].

Несмотря на это, в послевоенное время накоплен достаточно большой экспериментальный материал отраженный в монографиях и обзорных статьях [142-144], позволивший разделить все эффекты воздействия электромагнитного излучения СВЧ на живые организмы на два большие класса: **тепловые** и **нетепловые**.

Тепловой эффект в биологическом объекте наблюдается при облучении его полем с плотностью потока мощности более 10 мВт/см, а нагрев тканей при этом превосходит величину 0.1 С, в противном случае наблюдается нетепловой эффект. Если процессы, происходящие при воздействии мощных электромагнитных полей СВЧ, получили теоретическое описание, хорошо согласующееся с экспериментальными данными [145], то процессы, происходящие при воздействии излучения низкой интенсивности, теоретически слабо изучены. Отсутствуют даже гипотезы о физических механизмах воздействия электромагнитного излучения низкой интенсивности на биологические объекты разного уровня развития, начиная с одноклеточного организма и кончая человеком, хотя и рассматриваются отдельные подходы к решению данной проблемы [146,147].

Создание общей теории проблематично, прежде всего, потому, что электромагнитное поле оказывает воздействие на всех уровнях организации живой материи, начиная с электронного и кончая биосферным, причем на каждом из уровней имеют место принципиально различные механизмы и явления. В этой связи вопросы, связанные с исследованиями физических механизмов воздействия сверхвысокочастотного электромагнитного излучения низкой интенсивности на биологические объекты, и построение теории, позволяющей описать этот процесс хотя бы в рамках ограниченных представлений, являются актуальной задачей на перспективу. В результате, окончательного ответа на вопрос о том, существует ли нетермический микроволновый эффект сопровождающий взаимодействие СВЧ излучения с молекулами вещества, имеющими относительно высокую энергию межатомной связи и приводящий к их непосредственной активации не найдено и по сей день.

Как уже упоминалось, такое положение связано со сложностью проведения кинетических исследований, что обусловлено несовершенством применяемой микроволновой аппаратуры и средств измерения, приемлемых к условиям высокочастотного электрического поля. Следовательно, можно заключить, что локальное повышение температуры реакционной смеси в закрытой системе и увеличение предэкспоненциального множителя в микроволновых реакциях (см. формулу П.23), является наиболее вероятными причинами их ускорения. Данные же, свидетельствующие о увеличении скорости реакций за счет снижения энергии активации в микроволновой системе в литературе отсутствуют.

Таким образом, на настоящем этапе исследований в микроволновой химии большинство исследователей пришли к выводу, что микроволновое излучение не оказывает влияния на пути протекания реакций, состав продуктов и энергию активации. И только большая частота и эффективность взаимодействия реагирующих молекул при объемном тепловом эффекте и отсутствии температурных градиентов в реакционной смеси обуславливают ускорение реакций стимулируемых микроволновым излучением.

ГЛАВА III. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ СВЧ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ И ПРОИЗВОДСТВЕ.

III. 1. ЛАБОРАТОРНЫЕ МИКРОВОЛНОВЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

Использование микроволнового излучения в качестве источника энергии, для осуществления химических реакций, первоначально было сосредоточено в области органической химии, где превращениям подвергались соединения, активно поглощающие энергию микроволн.

В 1986 г. появились первые работы R. N. Gedue и R. J. Giguere, [148,149], показавшие эффективность применения данного вида энергии для ускорения химических реакций, однако не вскрывшие причины этого ускорения. В них рассматривались реакции Дильса-Альдера, Кляйзена, окисления, этерификации и др.

Из результатов этих исследований (таблица III.1.) видно, что при использовании микроволнового излучения продолжительность реакций сокращается в 5–240 раз при сравнимых выходах целевых продуктов реакций.

Таблица III.1. Результаты реакций при микроволновом и традиционном нагреве

РЕАКЦИЯ	ЦЕЛЕВОЙ ПРОДУКТ	ВРЕМЯ РЕАКЦИИ		ВЫХОД, %		η^*
		МВИ	Терм.	МВИ	Терм.	
Гидролиз бензамида	C_6H_5COOH	10 мин	1 ч	99	90	6
Окисление толуола	C_6H_5COOH	5 мин	25 мин	40	40	5
Этерификация бензойной кислоты метанолом	$C_6H_5COOCH_3$	5 мин	8 ч	76	74	96
Этерификация бензойной кислоты пропанолом	$C_6H_5COOC_3H_7$	18 мин	7,5 ч	86	89	25
Этерификация бензойной кислоты бутанолом	$C_6H_5COOC_4H_9$	7,5 мин	1 ч	79	82	8
Синтез фенилбензилового эфира	$C_6H_5OCH_2C_6H_5$	3 мин	12 ч	74	72	240

*Здесь η – коэффициент ускорения, равный отношению времени завершения реакции при традиционном нагреве к времени завершения реакции при воздействии микроволнового излучения.

Так как специальное лабораторное оборудование для микроволновой активации химических превращений к тому времени еще не было разработано, исследования проводили в проникаемых для СВЧ излучения емкостях в бытовых микроволновых печах.

Микроволновые установки могут представлять собой систему с ограниченным и неограниченным объемом. Камера используемой для термической обработки исследуемых образцов традиционной бытовой микроволновой печи представляет собой объем, ограниченный поверхностью из шлифованного металла.

Микроволновое излучение, поступающее в камеру нагрева, частично поглощается образцом, частично отражается от стенок камеры.

Принципиальная схема микроволновых установок (печей) включает генератор электромагнитного излучения (чаще всего магнетрон), волновод, камеру для нагрева или резонатор, систему вентиляции и охлаждения магнетрона и камеры, систему защиты от избыточного излучения, систему измерительных приборов и блок управления (рис. III.1).

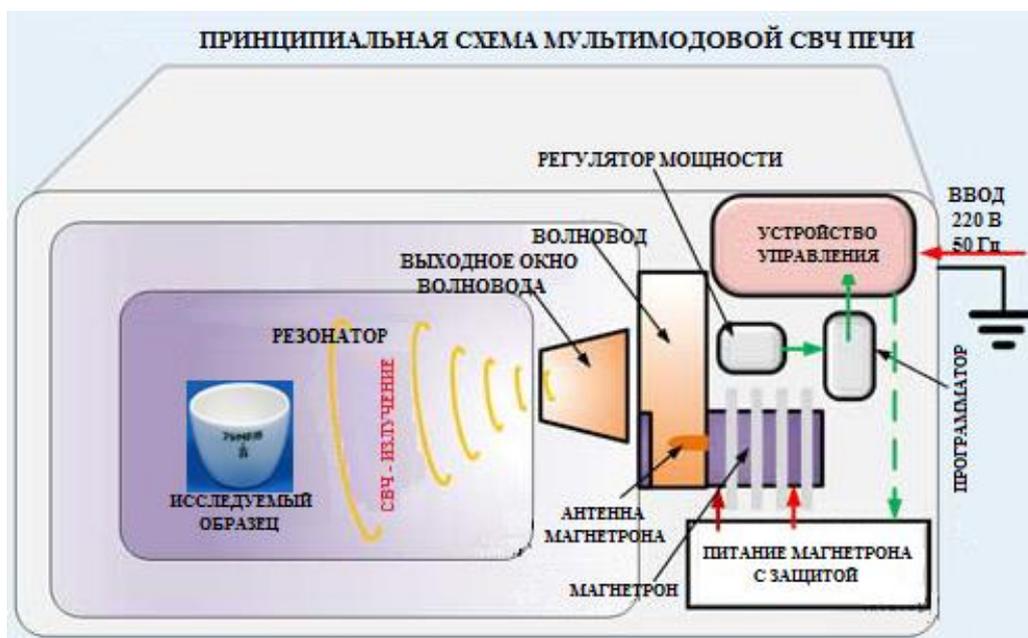


Рис. III.1. Принципиальная схема бытовой мультимодовой печи.

Наибольшее распространение в лабораториях, занимающихся исследованиями химических превращений в СВЧ поле, получили модифицированные бытовые СВЧ печи, в которых устанавливаются реакционные емкости и имеются необходимые средства измерения температуры, давления и т.п.

Генератором СВЧ излучения в такого типа микроволновых печах является **магнетрон**. Магнетрон генерирует СВЧ колебания, обеспечивая высокую мощность на выходе, не смотря на небольшой вес и компактные габариты.

В непрерывном режиме мощность устройства может достигать десятки киловатт. Максимальная мощность при импульсном режиме работы составляет – 5МВт. Мощность магнетронов, установленных в большинстве микроволновых печей, достигает 650-850 Вт.

Резонансный магнетрон состоит из анодного блока, который представляет собой, как правило, металлический толстостенный цилиндр с прорезанными в стенках полостями, выполняющими роль объёмных резонаторов. Резонаторы образуют кольцевую колебательную систему. К анодному блоку крепится цилиндрический катод. Внутри катода закреплён подогреватель. Магнитное поле, параллельное оси прибора, создаётся внешними магнитами или электромагнитом (рис. III.2).



Рис. III.2. Устройство магнетрона

Для вывода СВЧ энергии используется, как правило, проволочная петля, закреплённая в одном из резонаторов, или отверстие из резонатора наружу цилиндра. В объеме резонаторов происходит взаимодействие пучка электронов и электромагнитной волны. Поскольку эта система в результате кольцевой конструкции замкнута сама на себя, то её можно возбудить лишь на определённых видах колебаний, из которых важное значение имеет π -вид.

Отдельные модели магнетронов могут иметь различную конструкцию. Так, резонаторная система выполняется в виде нескольких модификаций: щель-отверстие, лопаточных, щелевых и т. д.

Наряду с модификацией бытовых СВЧ печей рядом зарубежных фирм выпускается специализированное СВЧ оборудование для проведения химических превращений. В нем встроены системы измерения температуры и давления в реакционном устройстве, системы контроля ввода и вывода сырья, а также системы регулирования мощности (рис. III.3).

При использовании специализированных микроволновых лабораторных установок для термической обработки жидких и твердофазных образцов существует, также, возможность задания и контроля скорости подъема давления в широких пределах и возможность задания времени выдержки при заданном давлении. Энергонезависимая память блока управления позволяет хранить до 20 программ пользователя.

Контроль скорости набора давления позволяет существенно сократить количество программ термической обработки, так как нет необходимости для каждой программы задавать мощность магнетрона - система выбирает ее сама, ориентируясь на скорость набора давления. Наличие встроенного вытяжного вентилятора и фторопластовое по-

крытие камеры позволяют значительно увеличить ее антикоррозийные свойства и, соответственно, срок службы печи. В печи применены емкости для образцов собственной конструкции, позволяющие развивать давление до 40 атмосфер и температуру до 250 градусов и выше.

Однако высокая стоимость (более \$20 000) таких установок препятствует их широкому распространению.

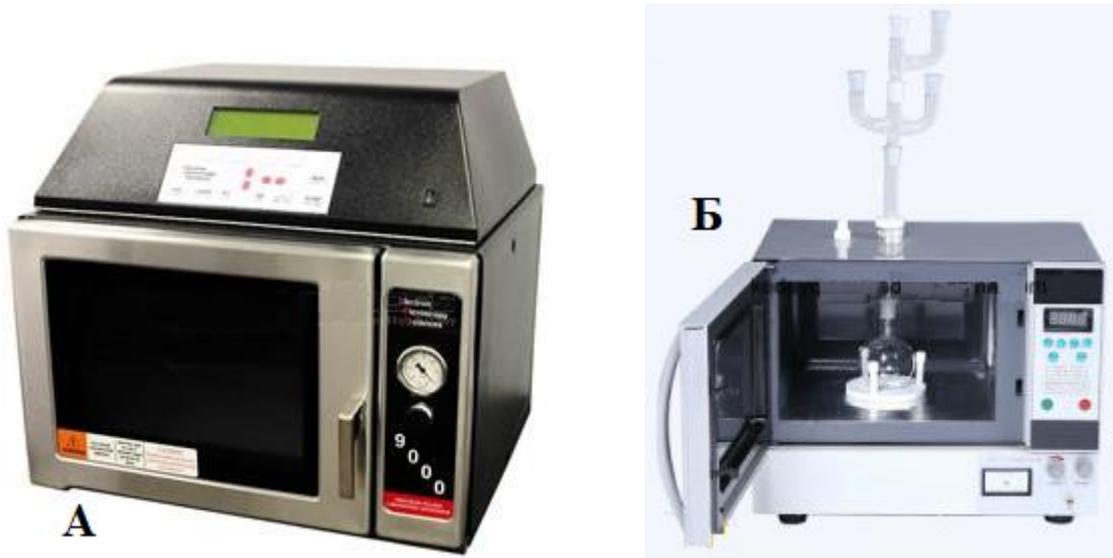


Рис. III.3. Специализированные лабораторные установки для проведения термической обработки материалов (А) и химических превращений (Б).

Выбор той или иной конструкции микроволновой печи зависит от размеров и свойств исследуемых материалов и требуемых условий по их обработке. Существуют два основных типа устройств, в которых осуществляется СВЧ нагрев – **многомодовые** и **одномодовые** резонаторы.

Многомодовые резонаторы представляют собой металлические камеры с размерами много большими длины волны СВЧ излучения, что допускает существование большого числа собственных колебаний резонатора и позволяет получить хорошую однородность СВЧ поля. Данная конструкция резонатора предназначена для обработки крупных образцов, с размерами порядка длины волны генерируемого магнетроном электромагнитного излучения.

Принципиальная схема лабораторных микроволновых печей с многомодовыми резонаторами не отличается от приведенной на рис. III.1.

Одномодовые системы в простейшем случае представляют собой отрезок волновода с необходимыми отверстиями для помещения образцов в область действия СВЧ поля и для ввода диагностик. При необходимости используют замкнутые резонаторы с высокой добротностью. Достоинства одномодовых систем являются: высокая напряженность поля, возможность работать в режимах бегущих и стоячих волн с хорошо известной картиной поля, которую можно подстраивать под геометрию образца.

В одномодовых реакторах энергия через волновод подводится непосредственно к обрабатываемому объекту. Микроволновые системы, функционирующие на основном

типе волны, имеют повышенный КПД. При меньшей мощности излучения в одномодовой системе выход продукта выше, чем в многомодовой системе. В одномодовых системах излучение подводится к химическому реактору в виде сфокусированного луча. Поэтому потери энергии в таких системах минимальны, и они потребляют гораздо меньше энергии по сравнению с многомодовыми системами.

В Институте ядерной физики им. Г.И.Будкера (г.Новосибирск, Россия) была разработана одномодовая установка для исследования СВЧ нагрева и превращения веществ в прямоугольном волноводе на частоте 2.45 ГГц при мощности излучения до 2 кВт, и предложена оригинальная методика измерения температуры с помощью термопары, помещенной в отражающий излучение металлический чехол и согласованной с общей электронной схемой управления (рис. III.4) [150].

Вблизи одного конца волновода в него вводится СВЧ излучение от магнетрона LG 2M214-39F с регулируемой мощностью до 2 кВт с частотой $f = 2.45$ ГГц (длина волны в свободном пространстве $\lambda_0 = 12.2$ см). Расстояния между вводом СВЧ мощности, тестовой зоной, куда помещается образец, и концами волновода были выбраны так, чтобы электрическое поле было максимально в тестовой зоне, а отражение СВЧ волн обратно к магнетрону было минимальным. В тестовую зону через отверстие в широкой стенке волновода вводится пробирка из кварцевого стекла $\varnothing 15$ мм с исследуемым веществом и зондом с термопарами для измерения температуры вещества (рис.2). Для измерения зависимости температуры образца от времени была выбрана медь-константановая термопара с рабочим диапазоном температур 0 – 400°C. При работе с веществами, требующими нагревания в безвоздушных условиях, воздух из пробирки с нагреваемым материалом откачивается форвакуумным насосом. Для понижения коэффициента стоячей волны излучение, прошедшее через рабочую область реактора, выводится через фторопластовое окно в нагрузку, которая представляет собой отрезок волновода, заполненный проточной водой. Поскольку режим распространения волны в волноводном тракте существенно зависит от свойств помещаемого в него образца, то тщательное согласование поглощающей нагрузки не проводилось, поэтому в опытах в волноводе присутствуют не только бегущие, но и стоячие волны.

Авторами разработки проведена серия экспериментов по нагреву различных веществ – неорганических солей, порошков металлов, графита, органических солей никеля и кобальта, синтеза керамик и т.п. Однако необходимо учитывать, что одномодовые системы могут довольно легко выходить из наиболее благоприятных резонансных условий при изменении свойств, размеров и положения исследуемого материала.

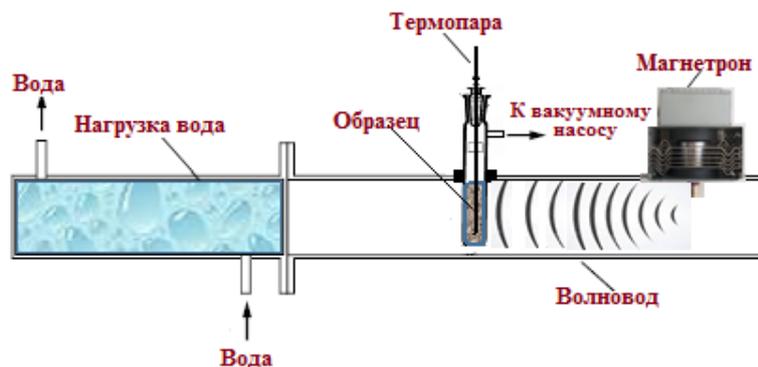


Рис. III.4. Одномодовый стэнд для исследования СВЧ нагрева и превращения веществ.

Весьма популярными многомодовыми микроволновыми печами для термической обработки твердофазных материалов в процессе приготовления гетерогенных катализаторов в лабораторных условиях оказались печи производства компании Henan Xinhang Microwave Technology Co., Ltd. (КНР), (рис. III.5.).



Рис. III.5. Лабораторные микроволновые печи, производства компании Henan Xinhang Microwave Technology Co., Ltd. (КНР), используемые для термической обработки прекурсоров при приготовлении гетерогенных катализаторов.

Указанные печи с объемом резонаторов 23 л. оснащены магнетронами, работающими на частоте 2,45 ГГц. Печи снабжены программным устройством, позволяющим, в зависимости от уровня диэлектрических потерь облучаемых материалов, варьировать мощность излучения, а следовательно, скорость и время нагрева.

Несмотря на наибольшую распространенность в лабораторной практике микроволновых печей, снабженных магнетронами, генерирующими электромагнитное излучение с частотой 2,45 ГГц, в последнее время как российскими компаниями, так и компаниями дальнего зарубежья, производящими оборудование для микроволновой обработки материалов начато производство печей работающих на двух и более частотах.

Например, ЗАО «Современная Машиностроительная Компания» (Россия) производит сборку многомодовых лабораторных микроволновых печей периодического действия, функционирующих на двух частотах излучения – 2,45 и 5,8 ГГц. (рис.III.6).



Рис. III.6 Лабораторные микроволновые печи МКЕ с поддержкой двух СВЧ-частот 2,45 и 5,8 ГГц

В 2009 г., в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» была создана специализированная лабораторная СВЧ-установка теплового воздействия на полупроводники и несовершенные диэлектрики [151]. Общий вид установки показан на рисунке III.7.

Установка включает следующие элементы. СВЧ-генератор ГМ-5-1 на базе магнетрона М-168, состоящий из двух блоков: первый формирует постоянное анодное напряжение для магнетрона величиной около 6 кВ, второй является генерирующим с непрерывной выходной мощностью до 5 кВт. Измеренная частота магнетрона составила 2432 МГц. Система управления генератором смонтирована в первом блоке. На выходе генератора установлен ферритовый вентиль WFН1 2-24/1, который защищает магнетрон от действия обратной волны.

В качестве рабочей камеры использовался высокодобротный цилиндрический СВЧ-резонатор диаметром 225 и длиной 331 мм. Резонатор выполнен из меди, внутренние стенки полированы. В нижнем фланце резонатора имеется окно связи прямоугольной формы. С внешней стороны фланца в месте расположения окна связи установлен подводящий прямоугольный волновод сечением 90×45 мм².

В центре верхнего фланца имеется отверстие диаметром 54 мм для ввода тигля с рабочим веществом. На верхнем фланце также смонтировано специально разработанное устройство подстройки частоты резонатора. Подстройка частоты в диапазоне около 5 МГц осуществляется путем введения в резонатор с использованием электропривода двух керамических стержней длиной 120 и диаметром 12 мм. Относительная диэлектрическая проницаемость керамики $\epsilon = 9,5$, тангенс угла диэлектрических потерь мал и составляет $\approx 10^{-4}$, стержни под действием вводимой в резонатор СВЧ-мощности не нагреваются.



Рис. III.7. Вид экспериментальной СВЧ-установки теплового воздействия на полупроводники и несовершенные диэлектрики.

Выход СВЧ-мощности в окружающее пространство через отверстия для ввода тигля и стержней поддерживался на безопасном уровне за счет использования спроектированных и установленных заградительных волноводов.

После завершения отладки установки была выполнена серия экспериментов по получению нанокристаллов со следующими материалами: диоксид циркония ($ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$), цирконат диспрозия ($33\% Dy_2O_3 + 67\% ZrO_2$), гафнат диспрозия ($33\% Dy_2O_3 + 67\% HfO_2$). Прекурсорами являлись гидроксиды исходных веществ. За один прием в рабочую камеру вводилось приблизительно по 100 мл вещества.

В ходе проведения экспериментов с использованием кварцевого тигля для всех исследуемых веществ были получены нанокристаллы с размерами не более 24 нм. При температурах выше 400–500 °С (в зависимости от состава прекурсора) наблюдается существенное увеличение поглощения СВЧ-мощности по причине резкого роста тангенса угла диэлектрических потерь. При максимальных температурах (согласно показаниям пирометра «Кельвин» 600 и 650 °С) процессы протекали на грани развития СВЧ-разряда на термоэмиссионных электронах. Причем следует отметить, что эти температуры достигались при (0,3–0,5) кВт СВЧ-мощности от генератора, что значительно меньше уровня СВЧ-мощности, задействованной до достижения температуры тепловой неустойчивости.

Проведение гетерогенно-каталитических реакций в электромагнитном поле СВЧ, без привлечения традиционных способов термического воздействия, в значительной степени определяется достаточным для протекания процесса количеством тепла, выделяемого при поглощении и трансформации энергии СВЧ-излучения используемыми катализаторами. Немаловажным свойством твердофазных катализаторов в процессах стимулированных микроволновым излучением является, также, глубина проникновения электромагнитной волны в объем каталитической шихты.

С целью исследования названных характеристик, нами, на основе мультимодовой микроволновой печи марки NE – 1064F (Panasonic) с объемом резонатора 14л. была сконструирована установка (рис. III.8).

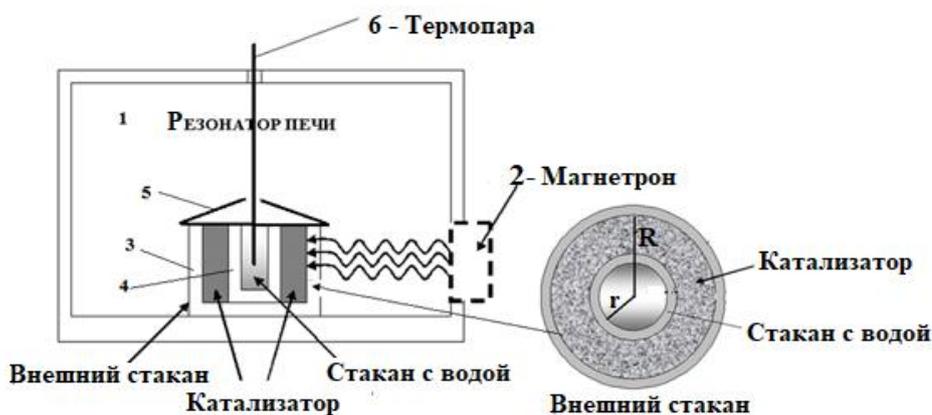


Рис III.8. Схема экспериментальной установки для измерения глубины проникновения СВЧ-излучения в слой катализаторов и их термотрансформационных свойств.

1 – Резонатор микроволновой печи; 2– магнетрон (2,45 ГГц); 3 –внешний кварцевый стакан с образцом катализатора; 4 – внутренний кварцевый стакан с дистиллированной водой; 5 – металлический отражательный экран; 6 – согласованная с электронной схемой печи термопара.

Образцы катализатора, объемом 50-60 см³ помещались во внешний стакан из прозрачного для микроволнового излучения кварцевого стекла (3), расположенный в резонаторе микроволновой печи (1). Во внутренний стакан (4) заливалась дистиллированная вода в количестве 30-50 см³, температура которой измерялась согласованной с электронной схемой управления термопарой (6), имеющей общее заземление с печью. Внешний и внутренний стаканы защищены от торцового попадания излучения с помощью металлического экрана конусообразной формы (5). Воздействие микроволнового излучения на образцы осуществлялось при варьировании входной мощности генератора излучения в интервале 200 -1000 Вт с рабочей частотой 2450 МГц.

Измерения основаны на эквивалентном преобразовании энергии СВЧ поля в теплоту, «термотрансформации» и приращении температуры калориметрического тела, в данном случае воды, поглотившей эту энергию. Причем, независимо от параметров электромагнитного излучения, результатом измерения будет среднее значение мощности:

$$P_x = \frac{c \cdot m \cdot \Delta T}{0,24\tau} = \frac{4,17 \cdot m \cdot \Delta T}{\tau} \quad (\text{Дж/с}) \quad (\text{III.1})$$

где: 0,24 – тепловой эквивалент работы, m – масса воды, (г); c – удельная теплоемкость воды = 4,17 кДж/кг·К; ΔT – приращение температуры воды, (К); τ – время экспозиции в микроволновой печи, (с).

Потеря рабочей мощности излучения (ΔP_x) при прохождении через слой катализатора, определяемая по разнице скорости нагрева воды $\Delta T / \Delta \tau$ (К/с), эквивалентна количеству генерируемой теплоты в объеме образца.

Эмпирическое определение глубины проникновения электромагнитной волны в сложную по составу каталитическую шихту заключается в выявлении такой толщины слоя катализатора δ_E , при которой обеспечивается практически полное поглощение воздействующей СВЧ-энергии:

$$\delta_E \approx \frac{\lambda}{\pi \sqrt{2\varepsilon'(\sqrt{1+tg^2\delta}-1)}} \quad (\text{III.2})$$

где δ_E - расстояние, на котором амплитуда вектора напряженности электрического поля E_0 уменьшается в e раз ($e \approx 2,7$ – основание натурального логарифма), ε' - действительная часть относительной диэлектрической проницаемости материала катализатора, $tg\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Вычисление величины δ_E также сводится к оценке максимальной разницы температуры балластной загрузки воды без образца катализатора и с ним, при варьировании выходной мощности магнетрона.

В заключение можно отметить, что нахождение глубины проникновения является довольно сложной задачей, требующей знания электрофизических свойств веществ, а именно, для общего случая, действительные и мнимые части диэлектрической и магнитной проницаемости и проводимость среды. Поэтому для различных каталитических систем, применяемых в СВЧ технологии, сложных по своему химическому составу и обладающих физической неоднородностью, необходимо проведение специальных экспериментов, по определению глубин проникновения электромагнитного излучения в данные каталитические системы.

В таблице III.1 приведены результаты экспериментов по определению глубины проникновения микроволнового излучения в массу некоторых, широко используемых катализаторов, взятые из работы [152].

Таблица III.1

Экспериментально определенные глубины проникновения СВЧ-излучения в некоторые катализаторы.

Катализатор	Глубина проникновения, м
1 Алюмохромовый 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

Гистограмма III.9. иллюстрирует термотрансформационные свойства и глубину проникновения СВЧ излучения с частотой 2,45 ГГц в массу синтезированных нами в условиях микроволнового нагрева катализаторов для стимулирования микроволновым излучением некоторых промышленно-важных реакций.

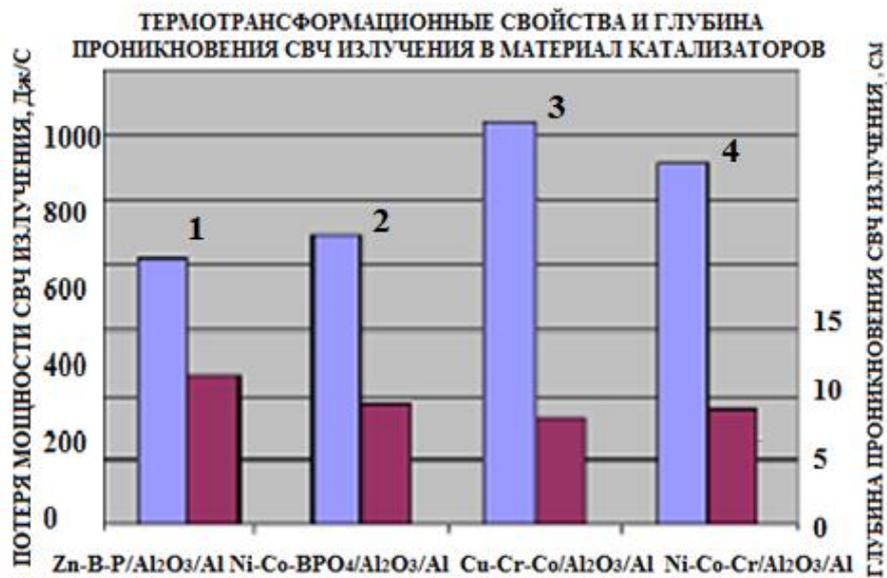


Рис. III.9. Термотрансформационные свойства и глубина проникновения СВЧ излучения в массу катализатора ацилирования м-толуиловой кислоты (1); восстановительного аминирования карбоновых кислот (2); совместного глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода (3); деалкилирования толуола с водяным паром (4).

III. 2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ МИКРОВОЛНОВЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ.

В настоящее время разработаны и находятся в эксплуатации промышленные СВЧ установки, которые используются, в основном, для сушки древесины и термической обработки пищевых продуктов. Однако предложенные конструкции реакционного оборудования, совмещенного с генераторами СВЧ излучения можно также использовать для термической обработки твердофазных материалов, в том числе прекурсоров гетерогенных катализаторов.

Конструкция СВЧ установок позволяет осуществлять как сушку, так и высокотемпературную обработку потенциальных катализаторов практически с любой конфигурацией зерен.

Сушка твердофазных катализаторов, предшествующая их высокотемпературной обработке, является тем процессом, в котором преимущество СВЧ-энергии проявляется наиболее ярко.

За последние годы предложены различные варианты сушильных установок, причем, в большинстве случаев, предпочтение отдается установкам непрерывного действия.

Для сушильных установок непрерывного действия наиболее эффективным является нагрев в поле бегущей волны, в то время, как резонаторный способ термообработки имеет преимущество для аппаратов периодического действия. В сушилках, где используется нагрев в поле бегущей волны, изменение величины затухания прямо связано с температурой и массовой долей влаги продукта.

В качестве генераторов большой мощности на этих установках используются как магнетроны, так и клистроны [153]. Благодаря более высокому КПД при мощности ниже 50 кВт доминируют магнетроны. Чаще всего на микроволновых установках большой мощности применяются две частоты – 915 и 2450 МГц. Так как частота 915 МГц может использоваться не во всех случаях, то оптимальной в международной практике обычно считается частота 2450 МГц.

В табл. III.2 представлены характеристики современных промышленных магнетронов, выпускаемых ЗАО "НПП "Магратеп" (Россия), в сравнении с зарубежными аналогами.

Как уже упоминалось, в зависимости от объема подлежащих микроволновой обработке поглощающих СВЧ излучение материалов, в промышленном масштабе используются как стационарные установки периодического действия, так и установки функционирующие в непрерывном проточном режиме.

Предложенная авторами патента РФ [154] конструкция универсальной микроволновой установки для термической обработки диэлектрических материалов различного гранулометрического состава в периодическом режиме приведена на рис. III.9.

Для скоростной термообработки поглощающих СВЧ излучение гранулированных диэлектрических материалов, в том числе твердофазных катализаторов нанесенного типа предложено СВЧ-устройство (рис. III.10), которое состоит из сверхразмерного волновода 1 (волновод увеличенных размеров по сравнению с регулярным), внутри которого установлены два продольных выступа 2 с плавными переходами на концах для согласования системы [155].

Таблица III.2.

Характеристики магнетронов, используемых в промышленности

Тип магнетрона	Фирма	Частота МГц	Р _{вых} кВт	КПД %
M-116-50	Магратеп	915	50	75
M-116-100	Магратеп	915	50	85
M-137	Магратеп	433	50	75
M-168	Магратеп	2450	5	63
M-172	Магратеп	2450	2	70
YJ1600	Philips	2450	5	72
CWM30S	California Tube Lab.	2450	30	67
NL915-50	Richardson Electronics	915	50	83

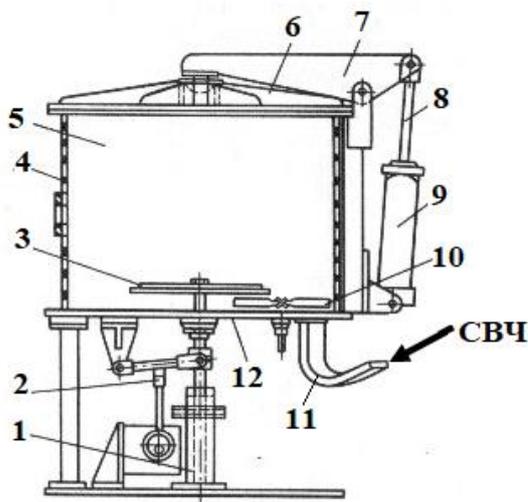


Рис. III.9. Промышленная СВЧ печь периодического действия.

1 – ось; 2 – эксцентриковый механизм; 3 – стол вращающийся; 4 – стенки рабочей камеры; 5 – рабочая камера; 6 – крышка рабочей камеры; 7 – коромысло; 8 - шток; 9 - гидроцилиндр; 10 – диссектор; 11 – волновод; 12 - основание

Таким образом, получен H-образный волновод, сосредотачивающий СВЧ-энергию преимущественно между указанными выступами при распространении ее вдоль волновода.

Канал между выступами периодически перекрывается диэлектрическими пластинами 3, укрепленными на боковых стенках продольных выступов 2 перпендикулярно широким стенкам сверх размерного волновода 1. К нижним концам пластин вмонтированы поперечные пазы, выполненные под углом 30° к горизонтали, в которые вставлены диэлектрические пластины 5, имеющие ширину, равную ширине зазора между продольными выступами.

Длина пластин 5 выбрана так, чтобы оставался зазор для прохода гранул. Пластины в количестве 5-10 штук установлены поочередно слева и справа так, что получен зигзагообразный канал для гранул. Последняя (нижняя) пластина 6 установлена гори-

горизонтально с возможностью отклонений вверх и вниз в пределах 30° при помощи поворотного устройства 7 для регулирования потока гранул. Ниже поворотной пластины 6 установлена диэлектрическая воронка 8 с патрубком 9, выступающим за пределы камеры нагрева наружу через отверстие в волноводном повороте 10, присоединенном к нижнему концу камеры нагрева.

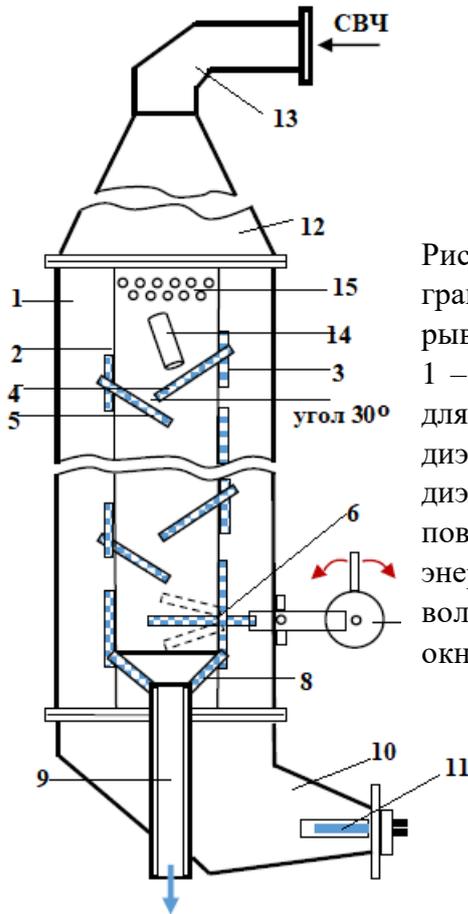


Рис. III.10 Установка скоростного равномерного нагрева гранул диэлектрического материала в поле СВЧ в непрерывном регулируемом потоке.

1 – сверх размерный волновод; 2 – продольные выступы для крепления диэлектрических пластин – 3,4,5; 6 – нижняя диэлектрическая пластина; 7 – поворотное устройство; 8 – диэлектрическая воронка; 9 – патрубок; 10 – волноводный поворот; 11 – водяная нагрузка для поглощения избытка энергии СВЧ; 12 – волноводный переход; 13 – регулярный волновод; 14 – запредельный патрубок; 15 – решетчатое окно.

Волноводный поворот 10 в горизонтальной части заужен, а на его торце укреплена водяная нагрузка 11 для поглощения избытка СВЧ-энергии.

К верхнему концу камеры нагрева присоединен волноводный переход 12 к регулярному волноводу 13. Гранулы вводятся в камеру нагрева при помощи запредельного патрубка 14. Отработанный воздух и газы (если они выделяются из гранул) выводятся при помощи вытяжного вентилятора через решетчатое окно 15.

Время пребывания гранул в камере нагрева регулируется в пределах $20\div 90$ с. в зависимости от вида материала. Избыток СВЧ-энергии при кратковременном воздействии на гранулы неизбежен, и он поглощается водяной нагрузкой 11. При необходимости увеличения времени пребывания гранул в СВЧ-поле высота камеры нагрева должна быть увеличена, чтобы разместить большее количество наклонных пластин, например до 20 штук.

Промышленные СВЧ-устройства для осуществления высокотемпературных процессов были предложены в ряде статей и запатентованных изобретений [156-165].

Так, в описании патента РФ [156] приводится конструкция реакционного устройства для получения синтез-газа микроволновой обработкой сырья органического происхождения (рис. III.11).

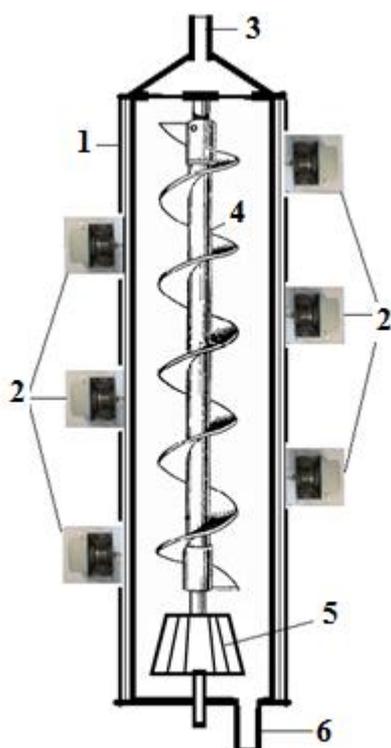


Рис. III.11. Эскиз реактора пиролиза для получения синтез-газа.

1 – трехслойный корпус; 2 – магнетроны; 3 – штуцер узла загрузки сырья; 4 – шнековый уплотнитель; 5 – скребковый механизм; 6 – выгрузной штуцер.

Предложенная конструкция реакционного устройства может быть использована для получения моторных топлив. Внутреннюю полость реактора загружают сырьём фракцией до 50 мм: биотопливом, твердыми бытовыми или сельскохозяйственными отходами, угольными шламами посредством узла загрузки 3. Реактор содержит шнековый уплотнитель 4, а также скребковый механизм 5 для удаления шлака. На корпусе 1 реактора в одной горизонтальной плоскости на равном расстоянии друг от друга установлено нечётное количество магнетронов 2, создающих температуру 1000-1500°C посредством СВЧ-излучения. Синтез-газ и шлаки, полученные в результате пиролиза сырья, выводят из реактора через выгрузной канал 6, разделяют и очищают от примесей. Корпус 1 выполнен трёхслойным: внутренний слой изготовлен из керамической плитки, средний - из теплоизоляционного материала, внешний - из нержавеющей стали с отверстиями для свободного прохождения СВЧ-излучения от магнетронов 2.

Описанное реакционное устройство высокотемпературной обработки с помощью СВЧ излучения может также быть применено для термолиза и кальцинации прекурсоров гетерогенных катализаторов нанесенного типа.

Большую ценность для нефтехимической промышленности и уникальность представляют разработанные в Уфимском государственном нефтяном техническом университете (филиал, г. Стерлитамак, Россия) технологии, в которых микроволновое излучение используется в качестве единственного источника энергии. Сотрудниками филиала под руководством профессоров И. Х. Бикбулатова, Р. Р. Даминева, Н. С. Шулаева разработан ряд промышленных технологий и реакционных устройств для дегидрирования и олигомеризации углеводородов, сушки химических веществ и ряд других с использованием микроволнового нагрева [158]. Принципиальная схема одного из подобных реакционных устройств (СВЧ реактор) приведена на рисунке III.12. Предлагаемая конструкция реактора отличается от промышленных способом подвода энергии в реакционную зону, что значительно снижает энергозатраты, упрощает управление технологическим процессом и повышает КПД установки. Общий КПД микроволновой установки в 1,2 раза выше, чем у существующих промышленных установок.

На основании лабораторных исследований упомянутыми авторами было также разработано специальное электродинамическое реакционное устройство для осуществления эндотермических процессов с использованием микроволнового нагрева (рис. Ш.13.) [159].

Реактор имеет внутренний диаметр – 100 мм, максимальную высоту – 1340 мм, толщину стенки – 5 мм. Установка включает источник микроволнового излучения непрерывного действия с фиксированной частотой колебаний 2450 МГц и регулируемой выходной мощностью 0-5 кВт. Реактор (резонатор для генератора микроволн) представляет собой вертикальный цилиндрический теплоизолированный сосуд и состоит из трех основных узлов: ввода сырья и микроволнового излучения, реакционной зоны и узла вывода продуктов реакции.

Верхняя крышка реактора играет роль излучающей антенны, обеспечивающей равномерное распределение энергии по поперечному сечению реактора. В качестве материала для изготовления реактора предлагается легированная сталь 8X18H10T, устойчивая к действию агрессивных сред в широком интервале температур и обладающая достаточной электропроводностью. Последнее условие необходимо для предотвращения потерь электромагнитной энергии.

В узле ввода устанавливается фторопластовая мембрана, которая обеспечивает герметичность реакционной зоны. Сырье в реакционную камеру вводится тангенциально, выходящий газ отводится снизу. В реакционной камере установлены распределительные решетки для катализатора, изготовленные из проницаемой для микроволн жаропрочной керамики.

В узле вывода продуктов реакции находится согласующая камера для поглощения остаточного излучения. Остаточное излучение из-за неполного поглощения его веществом катализатора проникает через мембрану согласующей камеры и поглощается водой.

Наклонная поверхность согласующей камеры ослабляет прямое отражение микроволнового излучения в магнетрон. В согласующей камере собираются измельченные частицы катализатора.

Согласующая камера снабжена люком, посредством штуцеров можно регулировать уровень наполнения камеры жидкостью. На крышке люка смонтированы приборы контроля и измерения.

К преимуществам реактора относятся возможность работы в широком температурном диапазоне и стойкость к воздействию агрессивных сред. В качестве конструкционного материала реактора выбрана легированная сталь, хорошо зарекомендовавшая себя в нефтехимической промышленности для изготовления различных аппаратов и оборудования.

Благодаря блочной конструкции реакционной зоны возможно изменять размеры реактора, сохраняя нужное соотношение высоты к диаметру. Данное соотношение может варьироваться от минимальных значений до величины 9,75.

Реактор принципиально отличается от эксплуатируемых в настоящее время в промышленности реакторов способом подвода энергии в реакционную зону, что значительно снижает энергозатраты, упрощает управление технологическим процессом и повышает КПД установки. Немаловажное значение имеет также преимущество разработанного реактора в экологическом аспекте. При его эксплуатации отсутствуют выбросы газов в атмосферу, которые образуются в большом количестве при сжигании топлива в

пароперегревательных печах, сокращается потребление воды, которая используется только в замкнутом цикле для охлаждения магнетрона, циркулятора и в качестве согласующей нагрузки. Общий КПД микроволновой установки в 1,2 раза выше, чем у существующих промышленных установок [160].

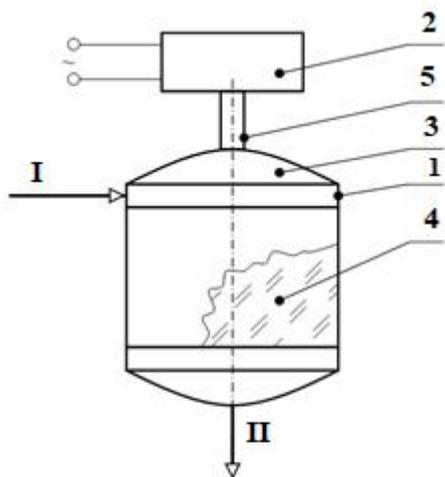


Рис.Ш.12. Принципиальная схема СВЧ каталитического реактора для эндотермических гетерофазных реакций. 1 – корпус реактора; 2 – генератор излучения; 3 – крышка реактора; 4 – катализатор; 5 – волновод; I – сырье - бутены; II – контактный газ.

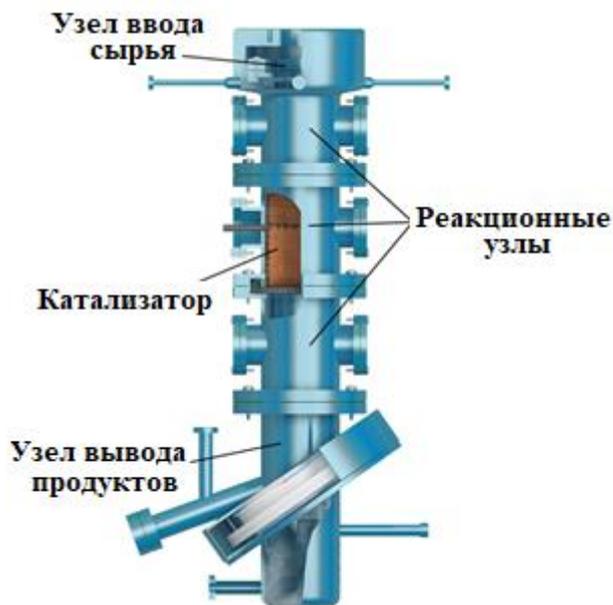


Рис.Ш.13. Модель электродинамического реактора в разрезе

При расчете технологических параметров электродинамических реакторов, по сравнению с традиционными каталитическими, необходимо учитывать характеристики электромагнитного поля и электрофизические свойства вещества катализатора. Данные параметры непосредственно связаны с определением характерных размеров реакционной установки, т. е. ее диаметра и высоты [161].

Другой характеристикой, определяемой параметрами электромагнитного поля и влияющей на конструктивные особенности реактора, в частности минимального диаметра реакционного устройства, является длина волны электромагнитного излучения.

При использовании СВЧ излучения корпус реакционного устройства должен выполнять роль резонатора. Основным условием распространения электромагнитных волн в резонаторе является соотношение:

$$\lambda < \lambda_{кр} \quad (Ш. 3)$$

где: λ – длина волны электромагнитного излучения, м; $\lambda_{кр}$ – критическая длина волны, м.

Исходя из требуемой производительности реактора, определяется объем катализатора:

$$V_K = \frac{V_G}{W} \quad (Ш. 4)$$

где: V_K – объем катализатора, м³; V_G – объемная скорость газа, м³/ч; W – объемная скорость подачи, ч⁻¹.

Для оценки энергетической эффективности каталитического процесса под действием СВЧ излучения тепловой баланс лабораторной установки рассчитывается по формуле:

$$Q_m + Q_{вх} = Q_p + Q_{исх} + Q_{пот}, \quad (III.5)$$

где: Q_m – теплота, выделяемая при поглощении электромагнитного излучения, Дж/час; $Q_{вх}$ – теплота, вводимая в реакционную установку потоком газовой смеси, Дж/час, определяемая как: $Q_{вх} = G \cdot c \cdot T_{вх}$,

где: G – количество вещества поступающего в реактор, моль/час, c – молярная теплоемкость, Дж/(моль·К); $T_{вх}$ — температура газовой смеси на входе в реактор, К; Q_p – теплота, поглощаемая/выделяемая в ходе химических реакций, Дж/час; $Q_{исх}$ — теплота, выводимая реакционной смесью, Дж/час; $Q_{пот}$ – тепловые потери в реакционной установке, Дж/час, определяемые в размере ~ 5 %, от теплоты, поступающей в реакционную установку. Тепловой КПД реакционной установки может быть представлен как:

$$\eta = \frac{Q_p}{Q_m} \quad (III.6)$$

Мощность магнетрона, необходимую для проведения химических превращений можно рассчитать исходя из уравнения теплового баланса реакционной установки:

$$Q_m = Q_p + Q_{исх} - Q_{вх} + Q_{пот}. \quad (III.7)$$

Выражения (III.3 - III.7) позволяют произвести технологический расчет реакционного устройства. К особенностям данного расчета можно отнести необходимость определения «полных» глубин поглощения СВЧ излучения для катализаторов, используемых в каждом конкретном технологическом процессе на основе экспериментальных данных. Другой особенностью является необходимость выбора диаметра реакционного устройства, исходя из длины волны излучения СВЧ генератора. Предлагаемая конструкция реактора отличается от промышленных способом подвода энергии в реакционную зону, что значительно снижает энергозатраты, упрощает управление технологическим процессом и повышает КПД установки. Общий КПД микроволновой установки в 1,2 раза выше, чем у существующих промышленных установок [162].

В соответствии с разработанной моделью функционирования электродинамического реактора, при поглощении СВЧ излучения веществом катализатора в нем возникают объемные источники тепла, мощность которых ($Вт/м^3$) определяется выражением:

$$q_v(x) = \frac{P}{F \cdot \delta_E (1 - \varepsilon)} \exp \left\{ -K \frac{x}{\delta_E} \right\} \quad (III.8)$$

где: P – мощность электромагнитного излучения, поглощаемая веществом катализатора, Вт; F — площадь поперечного сечения реактора, $м^2$; δ_E – «полная» глубина проникновения электромагнитного излучения в слой катализатора, м; ε – порозность слоя катализатора; K – безразмерный коэффициент, зависящий от физических свойств материала и учитывающий способность вещества поглощать электромагнитную энергию; x – координата, направленная вдоль оси реактора.

Таким образом, реализуется направленный процесс поглощения энергии СВЧ излучения, трансформация его в теплоту и передача тепла от катализатора реагентам.

В связи с тем, что микроволновая химия гетерогенного катализа базируется на идеях, выдвигаемых **радиационной теорией катализа**, далее представляется целесообразным рассмотреть основные положения этой теории.

ГЛАВА IV. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

Уже на самых ранних этапах развития научных представлений о природе гетерогенного катализа химических превращений веществ сформировалось два основополагающих взгляда – физический и химический.

Первый объясняет причину катализа с точки зрения совокупности физических воздействий, а именно: переносом энергии от катализатора к реагентам, синхронизации параметров колебательных процессов поверхностных центров и активируемых фрагментов превращаемых молекул и т.п. Второй, так называемый «химический» взгляд, связывает активность катализаторов с формированием новых, не реализуемых в отсутствии катализаторов реакционных направлений с образованием промежуточных соединений на поверхности, характеризующихся определенными химическими свойствами, и прежде всего повышенной реакционной способностью.

Во второй половине прошлого столетия химическая концепция окончательно вытеснила физические подходы, так как обладала большей практической значимостью для химической технологии, в то время, как физические принципы катализа, базирующиеся на представлении о взаимодействии излучения с веществом, нашли свое применение в спектроскопии, оптике, теплотехнике, лазерных технологиях, медицине, машиностроении, электронике, атомной энергетике.

Следует, однако, констатировать, что хотя химический подход и дает возможность создавать на основе весьма трудоемких кинетических исследований каталитических реакций, предпосылки для реализации технологических процессов в промышленности, но все же не позволяет предсказывать состав катализатора для осуществления новых не опробованных на практике реакций.

Тем не менее, благодаря работам выдающихся ученых прошлых столетий: Йёнса Берцеллиуса, Якоба Вант-Гоффа., Сванте Аррениуса, Поля Сабатье, Вильгельма Оствальда, Николая Дмитриевича Зелинского, Владимира Николаевича Ипатьева, Ирвинга Ленгмюра, Сирила Хиншельвуда, Николая Николаевича Семенова, Владислава Владиславовича Воеводского, Федора Федоровича Волькенштейна, Алексея Александровича Баландина, Николая Ивановича Кобозева, Симона Залмановича Рогинского, Георгия Константиновича Борескова, применительно каталитической химии сформировался ряд важнейших положений, на которых, в основном, и базируется современная наука о гетерогенном катализе.

В рамках этих представлений проблема предвидения каталитического действия должна рассматриваться как проблема связи каталитических свойств с химическим составом катализатора, а химическое превращение реагентов определяться характером их взаимодействия с активными центрами катализатора.

К сожалению, исключив из рассмотрения физическую концепцию каталитической активности, теория гетерогенного катализа по-прежнему развивается по пути накопления информации о влиянии свойств определенных, эмпирически подобранных катализаторов на конкретные химические превращения.

Однако, в последнее время в патентной литературе и других источниках информации, все чаще появляются сведения об активации катализаторов и каталитических процессов микроволновым, ультрафиолетовым и лазерным излучением [166-168]. При обсуждении результатов этих исследований сформировались представления о возможности прогнозирования каталитической активности, базирующиеся на корпускулярно-

континуальной (волновой) концепции взаимодействия реагентов с катализатором [Юра].

Именно такая оценка дополняет основные положения катализа, позволяя объединить **физический и химический подход**. Появляется возможность прогнозирования состава катализатора, за счет соответствия его спектральных и энергетических характеристик с подобными характеристиками реагентов. Активность катализаторов при этом, объясняется **строго ориентированными** резонансными переносами энергии внешних источников к гетерогенной поверхности, а протекающие сорбционные, десорбционные и активационные процессы на поверхности катализаторов определяются наличием генерируемых электромагнитных полей – выполняющих роль посредника при взаимодействии в системе реакционная среда – катализатор. [169,170].

Предпосылкой для высказанной точки зрения на гетерогенно-каталитическую активацию молекул при их взаимодействии явилась **радиационная теория гетерогенного катализа**, предложенная Иваном Евграфовичем Ададуриным (1928г), сформулированная им следующим образом: «Суть катализа сводится к тому, что экспоненциальный сомножитель в уравнении Аррениуса, обязанный своим происхождением функции равновесного распределения энергии Максвелла - Больцмана, не соответствует такому в присутствии катализатора, который передает **дополнительную энергию** к реагентам путем **излучения**. Иначе говоря, катализатор сдвигает распределение молекул реагентов по энергиям в сторону их больших значений, т.е. добавляет «активные» молекулы в систему».

Довольно близкие идеи высказывал, также, Николай Иванович Кобозев (1938г), полагавший, что катализатор может **аккумулировать** энергию химического превращения, передавая ее затем новым молекулам реагентов.

Рассматривая механизм катализа химических реакций, как результат внешнего воздействия электромагнитного излучения, Академик Кузнецов П. Г. в своей работе «Фотоника» отмечает: «Если резонансный фотон не достигает энергии активации фотоионизации, то мы имеем дело с **физическим процессом**, который проявляется в виде **эффекта нагревания**».

«Если же резонансный фотон соответствует частоте фотоэффекта, то наблюдается **химический процесс**, так, как из электрохимии известно, что процессы потери или приобретения электронов являются химическими реакциями. Энергия поглощенных фотонов будет обнаруживаться как «потенциальная энергия молекулы, способной преодолеть активационный барьер».

Сформулированная на базе идеи об энергетической природе каталитического действия **«радиационная»** теория катализа (А.Эйнштейн, И.Е. Ададуринов), основанная на представлении о резонансном явлении активации молекул, к сожалению, не получила должного развития [171].

Радиационная теория катализа столкнулась с казалось бы неразрешимым противоречием. При измерении скоростей конкретных химических реакций, последние оказались выше, чем это вытекало из теории. Произведенные вычисления плотности лучистой энергии в сфере химической реакции, показали, что выявленные значения плотности фотонов недостаточны для достижения наблюдаемых скоростей реакции.

Наиболее ярким представителем радиационной теории был В.Мак-Льюис, опубликовавший книгу, переведенную на русский язык С.А. Щукаревым под названием: " Теория квант в физической химии" (1924 г.Петроград).

В.Мак-Льюис использовал для "спасения теории", рассчитанную им плотность энергии, используя значение диэлектрической постоянной воды, которая равна 81. Поскольку диэлектрическая постоянная равна квадрату показателя преломления, то он учел значение показателя преломления n равное 9. Вводя показатель преломления в предэкспоненциальный множитель закона излучения абсолютно черного тела Планка в кубе:

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar \cdot \omega^3}{\pi^2 \cdot c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \quad (\text{VI.6})$$

он получил плотность энергии, которая в 729 раз выше, чем в вакуумной полости. Однако этого увеличения оказалось мало, так как относительно плотности излучения в вакууме требовался множитель порядка 10^6 .

С другой стороны, была предпринята попытка опровергнуть радиационную теорию "экспериментально".

Опровержение выглядело так. Экспериментально определяемую величину энергии активации для некоторой химической реакции делим на число молекул и вычисляем энергию активации отдельной молекулы. Считаем, что для каждой молекулы требуется излучение с частотой или длиной волны, равной энергии активации. Частота излучения, полученная этим вычислением, оказалась фотохимически неактивной. На таком опровержении и «закончилась» история радиационной теории катализа.

В настоящее время, когда мы знаем, что резонансная частота должна задаваться с точностью до 10^{-10} , а точность вычисления энергии активации не превосходит 5 %, ни о какой проверке "экспериментально" не могло быть и речи!

Более трудным, но правильно решенным Мак-Льюисом вопросом, был вопрос о введении показателя преломления n в предэкспоненциальный множитель формулы Планка.

Если для вакуума скорость света зависит только от длины волны и частоты:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (\text{VI.7})$$

где c - скорость света, λ - длина волны, ν – частота излучения;

то с учетом показателя преломления n - либо длина волны, либо частота имеет своим множителем этот показатель преломления.

$$c = n \cdot \lambda \cdot \nu \quad (\text{VI.8})$$

Тогда для вакуума предэкспоненциальный множитель можно представить как:

$$(\rho, U) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (\text{VI.9})$$

а с учетом введенного показателя преломления n - выражение примет вид:

$$(\rho, U) = \frac{8\pi h \nu^3 n^3}{c^3} \quad (\text{VI.10})$$

Теперь, чтобы получить плотность энергии, согласованную со скоростью реакции, то есть множитель 10^6 - достаточно, чтобы показатель преломления среды, в которой распространяется излучение имел значение порядка 10^2 .

Поскольку речь идет о **резонансном** поглощении энергии, то есть поглощении энергии электромагнитного излучения, совпадающего с собственной частотой колебания молекул, то на собственных частотах колебания, как известно, показатель преломления среды стремится к бесконечности (формально из математической формулы), а реально может заметно превосходить величину 10^2 .

Таким образом, как теоретически (плотность излучения), так и "экспериментально" - радиационная теория катализа Эйнштейна – Ададунова можно сказать выдержала испытание временем.

Естественно предположить, что при более глубоком рассмотрении этой теории может появиться новое осмысливание природы катализа, что, также даст возможность определить практические подходы при подборе эффективных катализаторов, как для известных, так и вновь исследуемых химических процессов.

Согласно развиваемым в нашей работе представлениям, **резонансный механизм** активации химических превращений основан на эффекте поглощения каталитической системой (катализатор + реакционная среда) энергии от внешних источников (нагрев, излучение, ультразвук и т.п.), и избирательного обмена кинетической энергией колебательного и вращательного движения между активными центрами катализатора и локализованными на них превращаемыми структурными фрагментами молекул, при условии совпадения частотных характеристик.

Следует также принять во внимание то обстоятельство, что привносимая извне энергия (теплота, излучение и т.п.) в находящуюся в динамическом тепловом равновесии систему: гетерогенный катализатор – реакционная среда, будет преимущественно поглощаться катализатором, так как его теплоемкость всегда ниже, чем теплоемкость реакционной среды, представляющей в большинстве случаев органические вещества в жидком или парообразном состоянии. В следствии этого, при протекании гетерогенно-каталитической реакции, гетерогенный катализатор будет иметь в условиях динамического теплового равновесия участки локального перегрева поверхности, температура которых будет превышать среднemasсовую температуру реакционной системы.

В конечном итоге будет формироваться следующее преимущественное направление передачи энергии: **Внешний источник → гетерогенный катализатор → адсорбированные реагенты.**

Дополнив основные положения «радиационной» теории катализа анализом вероятных направлений протекания реакций, с учетом активирования связей в молекулах реагентов, под действием резонансных электромагнитных волн излучаемых катализатором, можно дать оценку эффективности его состава для конкретного гетерогенно-каталитического процесса [172].

Как уже было отмечено, в теории гетерогенного катализа важное место принадлежит адсорбции, обусловленной химическим или физическим взаимодействием реагентов с активными центрами поверхности катализатора. Известно, также, что воздействие внешнего электромагнитного поля способно количественно изменять адсорбционные свойства гетерогенно-каталитических систем, и тем самым влиять на их активность и избирательность по отдельным реакционным направлениям [173].

Исследования адсорбции реагирующих молекул в системе газ – твердое тело под действием электромагнитных полей высокой напряженности показали, что при $E_{\text{п}} > 5.109 \text{ В/м}$ происходит перераспределение электронной плотности и изменение эффективных зарядов в активизируемых фрагментах молекул, длин и углов межатомной связей,

потенциалов ионизации и сродства к электрону, т.е. тех основных факторов, влияющих на реакционную способность молекул. [174, 175].

Особенно акцентируется внимание на том, что внешнее воздействие физических полей, влияет не только на электростатическую, но и обменную энергию взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью катализатора.

Так авторы работы [176], исследуя регенерацию графитового катализатора разложения амальгамы натрия в СВЧ-поле, отметили, что при наложении внешнего поля десорбция продуктов из пор катализатора происходит быстрее, а подвергнутый излучению катализатор на 14% более активен, чем свежеприготовленный.

Еще один пример по модификации поверхности глинистых минералов в электромагнитном поле высокой частоты показал, что обработка монтмориллонита в СВЧ-поле увеличивает его адсорбционную емкость, а величина предельной адсорбции на модифицированной глине, на 1-2 порядка выше, чем на природной [177].

Таким образом, электромагнитное поле, возникающее на границе раздела: поверхность катализатора – реакционная среда под влиянием внешнего излучения, способно ориентировать молекулы реагентов относительно его поверхности и влиять на скорость адсорбции и десорбции.

Примечательно, что элементарные процессы, происходящие при каталитической активации под воздействием физических полей, имеют место и в отсутствие их непрерывного внешнего воздействия, так как и в этом случае над поверхностью катализатора существуют электромагнитные поля, правда с меньшей «остаточной» напряженностью (порядка 100 В/м), создаваемые ионной решеткой твердого тела [173].

Этот факт дает основание полагать, что гетерогенный катализатор, как таковой, не является независимым от внешнего энергетического воздействия автономным источником привносимой в реакционную среду энергии, и, следовательно, не может выступать в качестве объекта, производящего работу по превращению реагентов в продукты реакции. В тоже время катализатор играет роль своеобразного **посредника** (инструмента) по трансформации привносимой извне энергии, в том числе электромагнитного излучения, за счет которой, собственно и **производится работа** по активации реагирующих молекул и превращению их в продукты реакции.

Химические реакции представляют собой проявление электромагнитных взаимодействий и являются результатами перераспределения энергии связей между атомами в молекулах, а также количества и состава атомов в молекулах разных веществ.

Переносчиками электромагнитного взаимодействия являются фотоны – кванты электромагнитного поля, спектр излучения которого простирается от длинных радиоволн до жесткого γ -излучения (см. главу I, рис. I.1). От энергии квантов зависит их способность активировать связи в группах атомов.

Если отдельные кванты несут меньшую энергию, то каков не был бы их уровень воздействия, они не могут осуществить активационный процесс (см. главу II, табл. II.1).

Дискретный обмен энергией между объектами возможен только при выполнении соотношения Бора $\Delta E = h\nu$, в случае совпадения частот колебаний электромагнитных волн, излучаемых катализатором с частотами колебаний активируемых связей в реагентах. Энергия электромагнитного излучения в УФ и видимой областях соизмерима с электронной энергией молекулы. В ближней и средней ИК областях она имеет тот же порядок, что и энергия колебаний ядер в молекуле, а в дальней ИК и микроволновой соответствует энергии вращения молекул.

Энергия квантов излучения в инфракрасном диапазоне сравнима с энергией колебательных переходов в молекулах. Для того чтобы происходило поглощение излучения, его энергия должна совпадать с разностью энергий квантовых уровней ΔE , соответствующих различным состояниям молекулы. ИК спектры отражают энергию переходов между колебательными уровнями молекулы в основном электронном состоянии и наблюдаются как спектры поглощения в этой области. Величины энергии, лежащие в средней и ближней области ИК спектра до 150 кДж/моль, соизмеримы с энергией структурных превращений за счет валентных и деформационных колебаний атомов молекул и, следовательно, способны селективно активировать химические реакции.

Катализаторы, излучающие электромагнитные волны с частотой, лежащей в области ИК спектра, соответствующей частоте колебания активируемых групп молекул реагента, будут способны переводить их в возбужденное состояние за счет резонансного обмена энергией. Переход атомов или групп атомов молекулы после поглощения ими энергии определенной частоты в возбужденное состояние, характеризующееся избыточной по сравнению с основным состоянием энергией, способствует их последующему превращению в промежуточные или целевые продукты, в той последовательности, с которой происходит их возбуждение.

Следовательно, генерируемые внешними источниками энергии электромагнитные волны с необходимым для активации взаимодействующих молекул набором частот (совместно с поглощающим и возвратно излучающим эти волны гетерогенным катализатором) являются **инструментом** возбуждения фрагментов молекулы, соответствующих этой частоте, что позволяет управлять механизмом превращения реагентов в продукты.

В отличие от излучения абсолютно черного тела, распределение по спектру которого обусловлено равной вероятностью каждого спектрального компонента, катализатор, как и любое реальное тело, излучает в определенном диапазоне частот, при этом возможно спонтанное и вынужденное излучение (рис. IV.1) [178, 179].

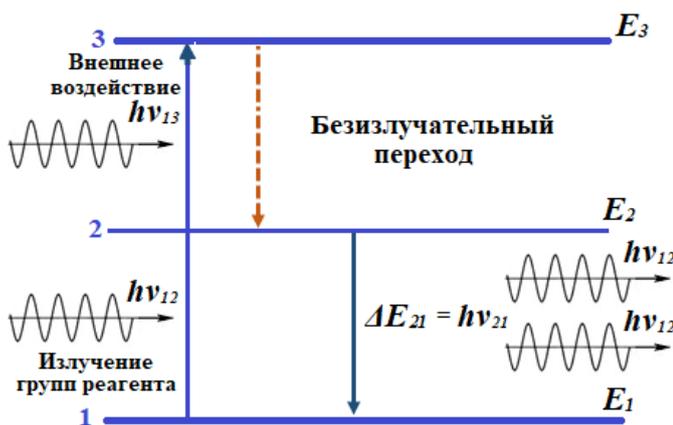


Рис. IV.1. Вынужденное излучение катализатора

После взаимодействия катализатора с излучением электромагнитные волны распространяются в разных направлениях и в разные промежутки времени, то есть хаотично, (не монохроматично и не когерентно). Каждая линия характеризуется определенной шириной и, следовательно, не является монохроматичной. Энергия излучения раскладывается на широкие полосы частот. Однако катализ должен быть избирательным, а катализатор действовать не на всю молекулу в целом, а на отдельные группы атомов, такая возможность появляется при возникновении вынужденного излучения, постулированного А. Эйнштейном в 1916 году.

Вынужденное излучение когерентно и возникает в том случае (рис. IV.1), когда катализатор за счет возбуждения атомов, входящих в его состав, способен поглощать внешнее излучение $h\nu_{13}$ с их переходом в состояние **3**, с последующим безызлучательным переходом в метастабильное состояние **2**. В этом состоянии происходит накопление возбужденных атомов с энергией $E_2 = h\nu_{12}$. Величина этой энергии должна соответствовать энергии возбуждения реакционно-способной группы в молекулах реагента. Если молекула реагента под действием внешнего и (или) спонтанного излучения катализатора возбуждается до уровня энергии $h\nu_{12}$, то становится возможным резонансный перенос этой энергии к атомам катализатора в метастабильном состоянии **2**.

Обмен энергией между активированной группой и уровнем **2** катализатора приводит к вынужденному когерентному излучению и, так называемому, явлению зажигания катализатора.

Если энергии, образующейся в ходе реакции недостаточно для возбуждения атомов катализатора до уровня $h\nu_{12}$, то реализуется физический процесс его нагревания с увеличением кинетической энергии. Если выделяющаяся энергия $\Delta E = h\nu_{12}$ соответствует частоте и фазе колебания активируемой группы реагента, интенсифицируется химический процесс. Если энергия превышает по частоте энергию активирования требуемых связей, то будет наблюдаться процесс возбуждения других групп реагента с образованием побочных продуктов.

Наибольшей каталитической активностью будет обладать вещество, в колебательном (инфракрасном) спектре которого самая коротковолновая спектральная линия имеет наибольшую интенсивность и совпадает с частотой колебаний активируемой группы молекулы. Катализатор может селективно излучать и несколько частот способных активировать не только одну группировку, в молекуле реагента, а несколько групп атомов и связей в последовательности, соответствующей механизму химических превращений.

Интенсивность излучаемых частот, в соответствии с законом смещения Вина (рис. 3), увеличивается с повышением температуры, а максимум частот наблюдается при температурах соответствующих уравнению $T_{\max} = 0.5099 \cdot \nu_{\max}$ [179].

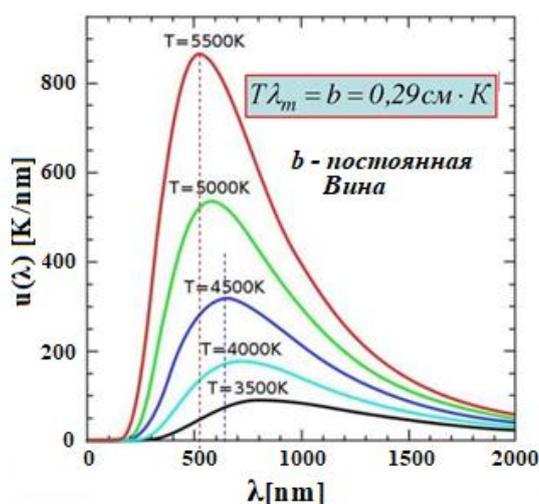


Рис. IV.2. Иллюстрация закона смещения длины волны излучения Вина.

Принимая во внимание приведенные закономерности, варьированием температуры можно в некоторых пределах корректировать максимум длины волны (частоты) излучаемой катализатором электромагнитной энергии.

Следовательно, в зависимости от интенсивности распределения соответствующих частот в ИК спектре, катализатор будет способен ускорять несколько реакций. Преимущество будет у тех реакций, в которых задействованы группы атомов, частота колебаний которых совпадает с наиболее интенсивной частотой колебаний катализатора при определенной температуре. В этой связи возникает проблема создания когерентного источника излучения и устройства, обеспечивающего перенос такой энергии. В противном случае воздействие электромагнитного излучения на гетерогенно-каталитическую реакцию систему, например в виде традиционного термического термического процесса, становится не эффективным и не обеспечивает избирательность превращений.

В качестве подобного избирательного источника энергии может быть предложено когерентное лазерное излучение, которое воздействует на группы атомов реагентов селективно, в результате чего проходит конкретная реакция. Если катализатор способен выполнять функцию переносчика лазерного излучения с фиксируемыми параметрами, то его эффективность и избирательность по определенным направлениям превращения молекул может быть обеспечена.

Альтернативным источником внешнего воздействия на каталитическую реакцию систему, как уже упоминалось, может быть микроволновое излучение, варьирование параметрами которого обеспечивается уже освоенными на практике техническими устройствами.

Хотя величина кванта энергии микроволнового излучения и не достаточна для непосредственной активации молекул с высоким значением энергии межатомной связи, тем не менее, за счет конструирования гетерогенных катализаторов, путем направленного подбора составных компонентов, характеризующихся соответствующим уровнем диэлектрических потерь возможно достижение локального, избирательного поглощения энергии СВЧ поля и трансформации ее в теплоту.

Отмеченная специфическая особенность взаимодействия микроволнового излучения с твердофазными катализаторами, в особенности, с композициями оксидов, различающихся уровнем диэлектрических потерь, дает возможность, за счет проявления резонансного эффекта сосредоточить поглощенную катализатором энергию СВЧ излучения на фрагментах адсорбированных молекул, и тем самым обеспечить избирательную их активацию.

Приведенные физические принципы катализа дают основание полагать, что вещество способно выполнять функцию катализатора конкретного химического превращения, если оно поглощает и переводит поток внешней энергии в излучение узкого диапазона частот, приводящих к возбуждению активируемых групп, в последовательности соответствующей схеме реакции. Это становится возможным за счет варьирования химического состава катализатора.

На основании принципов прогнозирования гетерогенных катализаторов можно устанавливать соотношения компонентов каталитической системы, которые создают излучение с требуемой частотой и наибольшей интенсивностью. Чем интенсивнее и ближе полученные полосы излучения к частотам колебаний активируемых групп в молекулах реагентов, тем большей селективности катализатора следует ожидать относительно выбранной реакции. Необходимо, также, учитывать, что группы в реагентах могут быть активированы катализатором в любой последовательности и, следовательно, реакционный путь и схема процесса зависят от химического состава катализатора.

ГЛАВА V. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

Существующие методы приготовления и активации гетерогенных катализаторов, такие как высокотемпературная обработка в окислительной или восстановительной атмосфере, с использованием традиционных приемов теплопередачи, зачастую не обеспечивают достижения требуемой активности, селективности, а также стабильности их работы, так как в реализуемых условиях синтеза формируется широкий спектр активных центров, различающихся дисперсностью, химической природой и фазовым составом, в том числе и тех, которые катализируют нежелательные побочные реакции.

Результативность традиционных способов термической активации каталитических систем еще более снижается с усложнением их структуры и функциональности.

Прежде чем приступить к изложению материалов, отражающих специфику воздействия микроволнового излучения на закономерности формирования гетерогенных катализаторов, отметим следующие основные преимущества применения энергии СВЧ излучения для термической обработки материалов:

- высокая концентрация энергии в единице объема при сравнительно малых значениях напряженности электрического поля и соответственно быстрый объемный нагрев объекта;

- возможность с высокой скоростью подвести и выделить в единице объема материала мощность, не доступную ни одному из традиционных способов подвода энергии;

- осуществление бесконтактного избирательного нагрева и получение требуемого распределения температуры в объеме твердофазных тел, в том числе в режиме саморегулирующегося нагрева;

- к.п.д. преобразования электромагнитной энергии в теплоту, выделяемую в объекте нагрева, близок к 100%; низкие потери энергии в подводящих трактах и рабочих камерах;

- диэлектрический нагрев позволяет создавать такие виды распределения источников теплоты в нагреваемых объектах, которые неосуществимы при обычном нагреве;

На сегодняшний день несомненным является тот факт, что каталитический акт должен рассматриваться через тесное взаимовлияние в каталитической системе: субстрата на поверхность катализатора, с одной стороны, и поверхности катализатора на субстрат, с другой. В результате следует ожидать изменения не только энергетического состояния субстрата, но и свойств катализатора вплоть до изменения его свободной энергии. Поскольку при разработке потенциальных катализаторов их химический состав не имеет принципиальных ограничений, то возможности влияния на свойства активной гетерогенной поверхности практически неограниченны. Это, в свою очередь, открывает возможности, как для направленного конструирования эффективных катализаторов, так и предвидения, и оптимизированного управления каталитическим процессом.

В любом твердом теле всегда присутствуют дефекты, нарушающие строго периодическую структуру кристалла. Это обуславливает возникновение локальных колебаний, частота которых больше дебаевской, т.е. соответствует максимальной частоте, с которой могут колебаться атомы около своих положений равновесия без нарушения структуры кристаллической решетки [180]. В результате возбуждения таких колебаний на поверхности катализатора возникают долгоживущие неравновесные состояния, так

называемые горячие точки, или центры, их энергия используется на образование промежуточного активированного комплекса.

Иначе говоря, при определенных условиях реализуется такой энергетический рельеф поверхности, который способствует активированию молекул субстрата с последующей их адсорбцией и образованием активированного комплекса.

Таким образом, ключевым преимуществом передачи энергии посредством СВЧ-поля перед традиционными методами нагрева является то, что энергия передается через излучение, а не теплопередачей или конвекцией. Это делает возможным быстрое проникновение энергии в объем материалов, прозрачных для СВЧ-поля, т.е. практически моментальный нагрев вещества (и охлаждение при отключении поля).

В идеальном случае превращение энергии электромагнитного поля в тепло происходит одновременно и одинаково во всем объеме объекта, поглощающего микроволновое излучение, что ведет к высоким скоростям нагрева. При этом наблюдается пространственное распределение температуры в нагреваемом объекте, отличное от получаемого при традиционном конвективном или контактном нагреве.

Наиболее существенные отличия, связанные с возникновением градиентов температуры и неравновесных условий, наблюдаются в тех случаях, когда реакционная среда или материал (например, катализатор) состоят из нескольких фаз, характеризующихся различной способностью к нагреву СВЧ-излучением.

СВЧ-технологии в гетерогенном катализе представлены двумя основными направлениями:

1. Микроволновый синтез катализаторов, с последующим их использованием в процессах, осуществляемых по традиционной технологии, при воздействии обычных источников тепла [181].
2. Проведение гетерогенно-каталитических реакций в условиях непосредственного воздействия электромагнитного поля СВЧ [182].

Пионерами в области применения СВЧ-нагрева в гетерогенном катализе Ваном и сотрудниками была опубликована работа [183], в которой использовались ферро- и парамагнитные металлические частицы, распределенные в жидкой реакционной среде, что должно было бы способствовать ускорению реакции, поскольку большинство органических реагентов и растворителей не поглощают СВЧ-поле в существенной степени. Другое преимущество такого подхода становится очевидным при использовании каталитически активных компонентов, поглощающих микроволновое излучение и помещенных в матрицу носителя, прозрачного для СВЧ-поля.

Такой подход известен как "СВЧ-катализ". Ван, как правило, работал с ферро- и парамагнитными металлическими катализаторами, хорошо поглощающими СВЧ-энергию и демонстрирующими высокую каталитическую активность.

Группа Вана обнаружила, что использование импульсного СВЧ-воздействия позволяет лучше контролировать температуру катализатора и селективность процесса. При высокой поглощающей способности катализатора, короткого импульса СВЧ-мощности достаточно для его нагрева до температуры реакции.

Во время "мертвого времени" (части цикла, в течение которого СВЧ-воздействие отсутствует) тепло, выделившееся в объеме катализатора, действительно рассеивается в окружающей его матрице, прозрачной для СВЧ-поля, (реагенты или носитель). При этом за счет более низкой температуры всей системы могут подавляться побочные реакции.

V.1. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как было упомянуто выше, **первое направление** использования микроволнового излучения в гетерогенном катализе включает последовательность процессов приготовления гетерогенных катализаторов, стимулируемых воздействием СВЧ-поля, а именно – твердофазный синтез входящих в их состав каталитически-активных структурных фрагментов, а для катализаторов нанесенного типа – синтез соответствующих носителей активной массы.

Как известно, в гетерогенном катализе выделяют два основных класса: окислительно-восстановительный, или катализ, связанный с электронными переходами, и кислотно-основной, или ионный катализ, характеризующийся промежуточным взаимодействием кислоты или основания с реагентами, различающиеся механизмами соответствующих реакций и природой самих катализаторов.

Особое место занимают процессы так называемого бифункционального катализа, в которых протекание окислительно-восстановительных и кислотно-основных стадий, объединенных в соответствующие реакционные маршруты, осуществляется на различных компонентах каталитической системы. Типичным примером бифункционального катализа являются превращения углеводов на металлических катализаторах, нанесенных на носители кислотной природы.

Металлический компонент (как правило, это металлы группы Pt) активирует исходную молекулу за счет разрыва связей и/или переноса заряда (дегидрирование, гидрогенолиз), а на кислотных центрах носителя происходят процессы трансформации углеводородного скелета (алкилирование, изомеризация); одновременно протекающие процессы гидрирования/дегидрирования, циклизации, ароматизации и пр. могут протекать на обоих компонентах сложного катализатора в разных сочетаниях.

В этом случае СВЧ излучение, создавая локальные градиенты температуры в гетерогенной системе, разные компоненты которой по-разному взаимодействуют с электромагнитным полем, может приводить к существенному изменению общей скорости и, что особенно важно, распределению продуктов реакции, т.е. селективности.

В то же время объединяющим фактором для гетерогенных катализаторов упомянутых типов является то, что при формировании активной поверхности, фазового состава, а также текстурных характеристик под воздействием микроволнового излучения, все входящие в их состав компоненты быть выбранными из числа веществ активно с ним взаимодействующих и трансформирующих поглощенную энергию в теплоту.

Дальнейшее применение таких катализаторов может осуществляться как в традиционных реакторах, где нагрев происходит традиционными термическими методами, так и в реакторах, профилированных для микроволнового энергетического воздействия на реакционный объем.

За последние годы опубликовано достаточно большое число работ по микроволновому синтезу твердофазных катализаторов на базе индивидуальных и многокомпонентных оксидных соединений, выполненных, в основном, в лабораториях дальнего зарубежья, обобщенных в обзорах [184-190].

Среди этих работ практическое значение приобретает микроволновый синтез металлоксидных катализаторов, применяемых в процессах нефтепереработки и нефтехимии, традиционная технология приготовления которых характеризуется высоким уров-

нем энергозатрат. При этом, использование микроволнового воздействия на гетерогенные катализаторы в процессе их приготовления позволяет не только ускорить сам процесс, но и за счет равномерного прогрева объемной фазы достичь более равномерное распределение активных компонентов.

Варьирование параметров микроволнового излучения в ряде случаев позволяет получить катализаторы с заданной дисперсностью.

В случае катализаторов, состоящих из нескольких фаз, замена традиционной термообработки СВЧ - нагревом может способствовать избирательному образованию каталитически активных фаз, в соответствии со спецификой того или иного реакционного направления [191].

Многие неорганические вещества (оксиды, сульфиды, карбиды, некоторые кислородсодержащие соли) способны интенсивно поглощать микроволновое излучение и при этом разогреваться до температуры 1000°C и выше со скоростью более 100 град/мин. (см. главу II, таблица II.3).

Это свойство поглощающих излучение материалов часто используют при синтезе различных гетерогенных катализаторов для проведения реакций, стимулируемых полем СВЧ.

В этом случае преимущество СВЧ нагрева над конвекционным состоит в том, что удается осуществить равномерное распределение температуры по всему объему образцов, и вследствие этого избежать неконтролируемого изменения состава исходной шихты возникающего из-за градиента температуры.

СВЧ термическая обработка предшественников активных гетерогенных катализаторов предоставляет возможность направленного синтеза образцов заданного химического и фазового состава. При этом используют как смеси, состоящие из компонентов, каждый из которых способен со свойственной ему интенсивностью поглощать МВ - излучение и нагреваться под его действием, так и смеси, в которых МВ - излучение поглощает только один или несколько из всех исходных реагентов.

Иногда для обеспечения нужной температуры нагрева в шихту дополнительно вводят химически инертный материал, способный интенсивно поглощать МВ - излучение, или материал, не поглощающий МВ - излучения и обеспечивающий снижение нежелательно высокой температуры процесса [192].

Описанные в литературе традиционные методы получения смешанных металлоксидных катализаторов, как правило, включают этапы формирования предшественников в виде суспензий, (гидротермальный синтез, соосаждение, золь-гель технология), и сопряжены со стадиями удаления растворителя из суспензии. Причем, начальный этап формирования суспензии предшественника катализатора, обычно включает в себя стадию получения раствора компонентов, содержащего один или несколько прекурсоров потенциального металлоксидного катализатора и полярный растворитель, хорошо поглощающий СВЧ - излучение.

Весьма значимой стадией СВЧ - технологии приготовления носителей, и собственно, гетерогенных катализаторов нанесенного типа, влияющей на формирование активной массы является сушка (удаление растворителя из материала предшественника).

Сушка с использованием СВЧ - излучения применяется (в основном) при приготовлении нанесенных на поверхность носителей с развитой поверхностью металлических и металлоксидных катализаторов.

Так, облучением микроволнами на стадии сушки готовится катализатор для производства винилацетата в газовой фазе окислительной конверсией этилена и уксусной кислоты [193].

Катализатор представляет собой нанесенные на пористый носитель (Al_2O_3 , SiO_2) палладий, золото и соединения щелочных металлов. Показано, что облучение микроволновым полем образцов катализаторов на разных стадиях приготовления позволяет добиться более равномерного распределения активных металлов в матрице носителя. Аналогичным способом наносят драгоценные металлы на алюмооксидный носитель под действием микроволнового поля при приготовлении катализатора очистки выхлопных газов [194].

В настоящее время разработано большое количество устройств, позволяющих производить сушку катализаторов в электромагнитном поле СВЧ - диапазона. Например, китайская компания «Henan Golden Yangtze River Industry» предлагает серию СВЧ - устройств разнообразных конструкций для сушки преимущественно микросферических катализаторов. Установки работают при частоте 2,5 ГГц и выходной мощности до 180 кВт. Они позволяют осуществлять сушку, как отдельных химических компонентов, так и сформированного предшественника катализатора (см. глава III, рис. III.5).

Успешное использование микроволн на стадии сушки предшественника алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов продемонстрировано в работе [195].

Установлено, что микроволновое облучение образцов позволяет интенсифицировать процесс приготовления катализатора и достичь равномерное распределение активных компонентов в массе образцов. Установлено также, что приготовление образцов с использованием электромагнитной энергии СВЧ на стадии сушки, не приводит к изменению остаточного содержания Cr^{+6} , которое после прокалки составляло 3,5–4 % масс., и являлось приемлемым содержанием шестивалентного хрома в катализаторе для проявления высокой активности.

Как уже было отмечено, применение СВЧ - воздействия на гетерогенные катализаторы в процессе их приготовления позволяет в ряде случаев получить катализаторы с более равномерным распределением частиц. Так, стадия микроволновой обработки пропиточного катализатора для получения алкиленоксида позволяет получать тонкодисперсный слой металлического серебра на оксиде алюминия размером частиц от 2 до 100 нм [196].

Суть способа приготовления катализатора заключалась в пропитке носителя раствором, содержащим соединения серебра или его ионов, сушкой и последующим облучением носителя в микроволновой печи с образованием мелких частиц серебра на носителе.

Используя микроволновое излучение в качестве источника термообработки предшественников потенциальных катализаторов и варьируя его параметры (частота, мощность, время экспозиции), можно изменять физические свойства катализатора, его кристалличность, фазовый состав и т.д. Так, например, в работе [197] проиллюстрирована возможность при микроволновом воздействии получить фотокатализатор на основе диспергированного диоксида титана с размером частиц до 10–60 нм без потери кристалличности. В рассматриваемом случае гидротермальная обработка предшественника активного катализатора под воздействием СВЧ - поля велась при температуре 100 - 250 °С

в течение 0,5–2 часов. По завершении гидротермальной обработки, суспензия пористого диоксида титана последовательно подвергалась сушке и прокалке в поле СВЧ.

В результате апробации метода получения нано-дисперсных материалов с использованием микроволнового электромагнитного поля, установлено отсутствие агломерации и спекания наружной части образца, что в отличие от традиционного термического воздействия способствует стабилизации размера частиц в первоначальной форме. Установлено также, что в силу низкой поглощательной способности оксидов титана, микроволновое воздействие не оказывает влияния на целевой фазовый состав образующегося в гидротермальных условиях диоксида титана.

В последнее время появились публикации, посвященные получению разнообразных нано-дисперсных неорганических материалов, в том числе гетерогенных катализаторов с использованием микроволнового излучения [198-202].

Так, в работе [203] установлено, что микроволновая обработка прекурсоров при синтезе бифункциональных катализаторов, относящихся к классу восстановленных металлов на кислотных носителях, также позволяет получать порошки с частицами однородного гранулометрического состава и достигать снижения среднего размера частиц.

Было показано, что под действием микроволн меняются размеры мелкодисперсных частиц палладия на поверхности Pd/Al₂O₃ и Pd/SiO₂ катализаторов, что приводило к повышению их активности и стабильности в реакции гидрирования бензола.

Аналогично, в ряде работ по получению водорода и хранению его в адсорбированном состоянии, а также с реакциями гидрирования-дегидрирования, осуществляемыми под воздействием СВЧ излучения был обнаружен эффект существенного снижения температуры начала реакций и увеличения активности катализаторов в сравнении с катализаторами, полученными в традиционных процессах термического активирования, [204,205].

Таким образом, применение микроволновой энергии в катализе, в частности, в приготовлении металлоксидных катализаторов, имеет различные варианты технического приложения.

При воздействии СВЧ-излучения возможно проведение важных в промышленном отношении физико-химических процессов, таких как дегидратация, разложение солевых и гидроксильных прекурсоров, твердофазный синтез и спекание многокомпонентных соединений.

Результат воздействия электромагнитного поля и способ применения микроволн зависят от диэлектрических свойств веществ, входящих в состав катализатора. Изменяя состав предшественника катализатора (при наличии слабо и сильно поглощающих веществ), возможно регулирование требуемой для достижения заданных характеристик потенциальных катализаторов температуры смеси.

Для использования СВЧ нагрева в качестве исходных реагентов выбирают вещества с полупроводниковым или ионным типом проводимости либо соли, содержащие сольватные группы (как правило – воду).

Кроме того, стоит отметить, что для некоторых нанесенных металлоксидных катализаторов при воздействии СВЧ-поля могут реализовываться «нетермические» эффекты (см. главу II, раздел II.2.) представляющие несомненный интерес с точки зрения формирования дисперсного состава активной поверхности катализаторов

V.2. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ МАССИВНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРИМЕРЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВ Co, Ni, Cu и Zn.

Ферриты относятся к классу материалов, обладающих особыми магнитными свойствами и сочетающих высокую намагниченность с характеристиками полупроводников и диэлектриков, благодаря чему они получили широкое применение в электротехнике, радиоэлектронике, а также в качестве большого ассортимента полифункциональных гетерогенных катализаторов и адсорбентов для процессов нефтехимии [206-209].

Распространенными в практике методами получения ферритов являются соосаждение солей или гидроксидов металлов с последующим термическим разложением и спеканием образовавшихся оксидов – золь-гель технологии [210, 211]. Данные способы синтеза ферритов имеют ряд недостатков, основными из которых являются многостадийность, значительное количество экологически небезопасных сточных вод и газовых выбросов.

В отличие от метода соосаждения, получение ферритов термолизом соответствующих оксидов по так называемой «керамической, твердофазной технологии» характеризуется отсутствием этих недостатков. Твердофазный термолиз является одним из наименее трудоемких приемов синтеза, при котором варьирование температуры, времени и реакционной атмосферы позволяет контролировать морфологию и фазовый состав целевых продуктов, попутно добиваясь их наибольшего выхода и экологической безопасности процесса [212, 213].

Исходными прекурсорами для твердофазного получения ферритов переходных металлов обычно являются оксиды трехвалентного железа и двухвалентных металлов-модификаторов. Для ускорения протекания твердофазных процессов получения ферритов помимо традиционной термической обработки в последние годы используют новые методы энергетического воздействия на смеси исходных веществ, такие как ультразвук [214], сверхвысокое давление [215], а также сверхвысокочастотное (СВЧ) или микроволновое излучение [216–218].

Среди перечисленных способов термического воздействия наиболее широкими возможностями обладает электромагнитное излучение сверхвысокочастотного диапазона, влияющее как на процессы получения материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, так и на интенсивность протекания собственно химических превращений.

При микроволновом нагреве поглощенное образцами СВЧ излучение трансформируется в теплоту непосредственно по всему объему. Таким образом снимается ограничение по теплопроводности, что обеспечивает высокую скорость нагрева (до 100 град·мин⁻¹ и выше), высокую конечную температуру (до 2000°C и выше) и высокую степень однородности температуры в объеме.

Особенности избирательного СВЧ нагрева, а также возможное влияние нетеплового воздействия электромагнитного поля на процесс диффузионного массопереноса в поликристаллических твердых телах (так называемый нетепловой микроволновый эффект) могут также приводить к снижению температуры образования ферритов соответствующих металлов [219].

Так, в работе [220] нами была реализована возможность осуществления твердофазного синтеза наиболее часто используемых в качестве гетерогенных катализаторов окислительных реакций ферритов металлов (Co, Ni, Cu, Zn) на базе их оксидов и природного магнетита под воздействием СВЧ излучения.

В качестве исходных веществ для твердофазного синтеза ферритов кобальта, никеля,

меди и цинка были использованы оксиды двухвалентных металлов (MO): никеля, кобальта, меди и цинка марки «чистый», а также концентрат магнетита (Fe_3O_4) с содержанием железа 70.4% (ГОСТ 16589–86). Исходные оксиды MO и Fe_3O_4 брались в мольном соотношении 1:(2–3).

Синтез образцов ферритов проводили на установке, сконструированной на базе микроволновой печи EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 25 л при варьировании мощности магнетрона 200–800 Вт с рабочей частотой 2450 МГц. Температуру шихты контролировали инфракрасным пирометром марки SEM DT-8858 с интервалом измерения температуры ($50\div 1300^\circ\text{C}$), а также согласованной с электронной схемой управления параметрами печи, экранированной термопарой.

Последовательность операций осуществляли по следующей методике. Взятые в определенном стехиометрическом соотношении реактивные оксиды металлов и магнетита для предотвращения слипания частиц в течение 1 ч гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке с электрическим приводом в среде этилового спирта до полного его высыхания. Затем полученную смесь помещали в кварцевую емкость и подвергали СВЧ обработке в резонаторе печи.

При необходимости после первых 5–7 мин экспозиции в резонаторе печи смесь повторно перетирали в ступке и подвергали дальнейшей микроволновой обработке.

Варьируя влияющие на реакцию параметры (мощность магнетрона и время реакции), определяли оптимальные условия синтеза. При мощности магнетрона 800 Вт общее время фазообразования с промежуточным перетиранием образцов составляло 10–15 мин.

Выход целевых ферритов определяли по интегральной интенсивности основных рефлексов фаз MFe_2O_3 , Fe_2O_3 , MO, M_2O_3 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), методом внутреннего стандарта [221], исходя из значений интегральной интенсивности пиков с индексами плоскостей (311), а в случае их перекрывания с учетом изменения интенсивности рефлексов (104, 220, 222, 400, 440, 511) анализируемых образцов.

Термотрансформационные свойства образцов и глубину проникновения СВЧ излучения в шихту δ оценивали по потере рабочей мощности излучения ΔP_x при прохождении через слой катализатора с использованием в качестве калориметрического тела дистиллированной воды по методике, описанной во главе III (рис. III.8; формулы III.1 и III.2)

В случае использования в твердофазном синтезе ферритов в качестве прекурсора магнетита формирование двойных оксидов со структурой шпинели (MFe_2O_4) в окислительной атмосфере может быть представлено следующими стехиометрическими уравнениями:

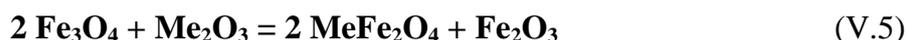


Согласно приведенным стехиометрическим уравнениям реакций, протекание процесса ферритизации предполагается по параллельно-последовательной схеме, включающей маршрут (V.2) промежуточного окисления магнетита с вероятным образованием изоструктурного магнетиту нестабильного в термических условиях реакции маггемита

(γ - Fe_2O_3) и более устойчивого гематита (α - Fe_2O_3), с последующим превращением его в феррит (маршрут V.3).

Образующиеся в параллельном маршруте ферритизации магнетита (V.1) оксиды железа Fe^{III} , также вступают в последовательное взаимодействие с исходным оксидом двухвалентного металла, завершающееся формированием феррита одноименного металла.

Аналогичным образом в окислительной атмосфере может происходить частичное окисление металла-модификатора, с последующим его превращением в феррошпинель:



Приведенные реакции протекают одновременно, и при образовании ферритов они являются частью общего механизма, в котором вклад конкретных направлений реакций определяется температурой и продолжительностью термолиза.

Данное предположение подтверждается результатами термогравиметрического исследования процесса твердофазной ферритизации.

На рис. V. 1. приведена типичная дериватограмма, отражающая термическое превращение гомогенизированных порошков оксидов кобальта и магнетита.

Видно, что в интервале температур 250-400 $^{\circ}\text{C}$ на кривой ДТГ наблюдается пологий максимум прироста веса образца, сопровождающийся экзотермическим эффектом, обусловленный поглощением кислорода и окислительным превращением прекурсоров в соответствии с приведенными выше стехиометрическими уравнениями.

Процесс ферритизации прослеживается по ходу кривых ДТГ и ДТА в температурной области 540-920 $^{\circ}\text{C}$, сопровождающийся более четко обозначенным экзоэффектом.

Качественно аналогичная картина имеет место при термогравиметрическом анализе прекурсоров синтеза ферритов, приготовленных на основе мелкодисперсных порошков магнетита, никеля, меди и цинка.

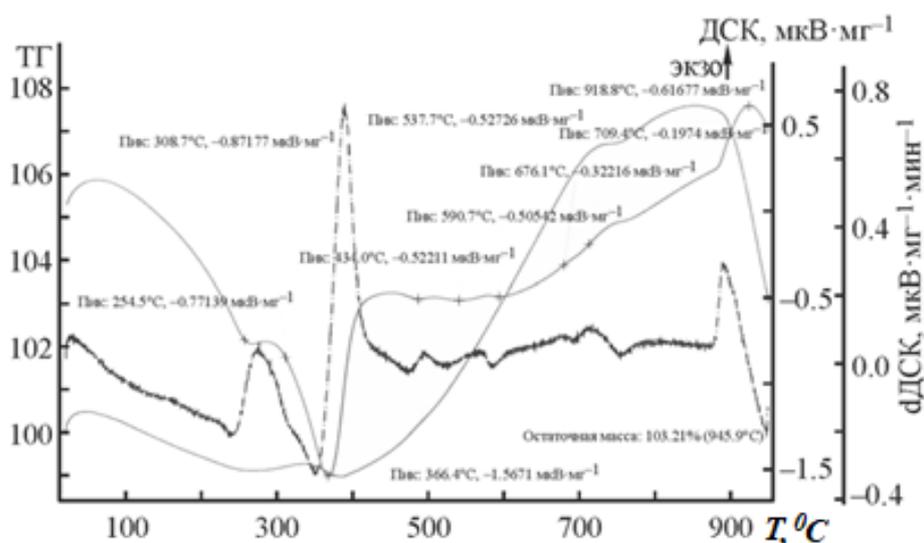


Рис. V.1 Дериватограмма смеси $\text{CoO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (весовое соотношение, (г) = 75:232)

Методом дифференциального термического анализа установлено также, что процесс взаимодействия магнетита и оксидов двухвалентных металлов начинается существенно ниже температур плавления и разложения последних.

Следовательно, реакции между компонентами реакционных смесей протекают как типично твердофазные.

В отличие от традиционных способов нагрева, скорость нагрева материала в поле СВЧ при фиксированных значениях мощности и частоты излучения зависит от его электрофизических характеристик, определяющих его поглощающую способность, и способность к трансформации энергии электромагнитного излучения в теплоту.

Как видно из гистограммы (рис. V.2 и табл. V.1), за исключением оксида цинка все исходные компоненты твердофазного синтеза феррошпинелей характеризуются достаточно высоким уровнем потери мощности излучения и скоростью нагрева, способным в течение нескольких минут обеспечить требуемую температуру фазообразования.

Здесь же (табл. V.1) приведены характеристики образцов ферритов, полученные обработкой данных, приведенных на гистограмме V.3.

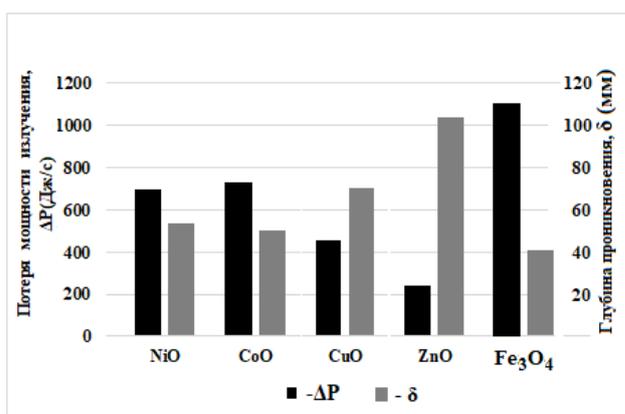


Рис. V.2. Потери мощности СВЧ излучения и глубина проникновения в объем образцов оксидов металлов использованных в синтезе ферритов. Входная мощность излучения 800 Вт., время выдержки в резонаторе 3 мин.

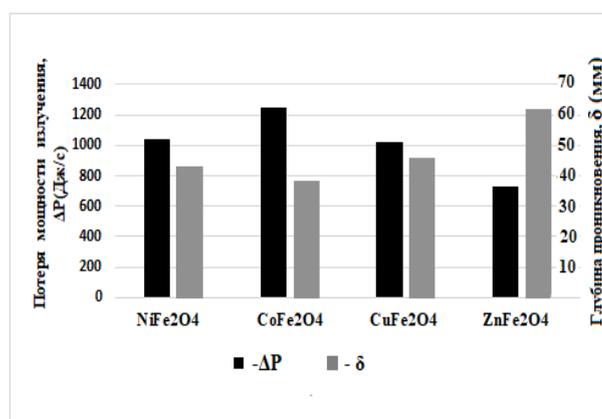


Рис. V.3. Потери мощности СВЧ излучения и глубина проникновения в объем образцов синтезированных ферритов. Входная мощность излучения 800 Вт., время выдержки в резонаторе 3 мин.

Установлено, что достигаемая при рабочей частоте магнетрона 2450 МГц глубина проникновения излучения (δ) превышает линейные размеры образцов, что обеспечивает одновременный нагрев всего объема шихты и отсутствие градиента температуры.

Согласно данным РФА образцов, термическая обработка которых проводилась при мощности магнетрона 200-400 ватт и экспозиции 5-10 мин., в их составе помимо фаз соответствующей феррошпинели наличествуют фазы Fe₂O₃ и оксидов металлов модификаторов.

Типичная дифрактограмма образца (CoO + магнетит) подвергнутого термическому воздействию микроволнового излучения приведена на рис. V.4.

С повышением мощности СВЧ излучения до 800 ватт и времени выдержки образцов в резонаторе печи до 15 мин. установлено образование практически только однофазных образцов ферритов (рис. V.5) и табл. V.2.

Слабое диффузионное рассеяние на малых углах свидетельствует о присутствии в синтезированных образцах наряду с кристаллическими фазами небольшого количества соединений в рентгеноаморфном состоянии.

Из сравнения дифрактограмм исследуемых образцов с данными базы Powder Diffraction File (PDF) следует, что синтезированные в приведенных условиях образцы соответствует фазе ферритов со структурой шпинели [222,223].

Таблица V.1

Термотрансформационные характеристики образцов оксидов и синтезированных ферритов, подвергаемых воздействию микроволнового излучения с частотой 2,45 ГГц, $P_{ВХ}$ магнетрона = 800 Вт., время экспозиции 3 мин.

№ №	Образец оксидов и феррошпинели	Потеря мощн. Дж/с.	Скорость нагрева °С/мин.	Глубина проникнове- ния, мм
1	NiO	692	128	57
2	CoO	725	136	52
3	CuO	440	92	69
4	ZnO	235	33	103
5	Fe ₃ O ₄	1095	153	41
6	NiFe ₂ O ₄	1040	145	43
7	CoFe ₂ O ₄	1263	176	38
8	ZnFe ₂ O ₄	738	106	63
9	CuFe ₂ O ₄	1015	135	47

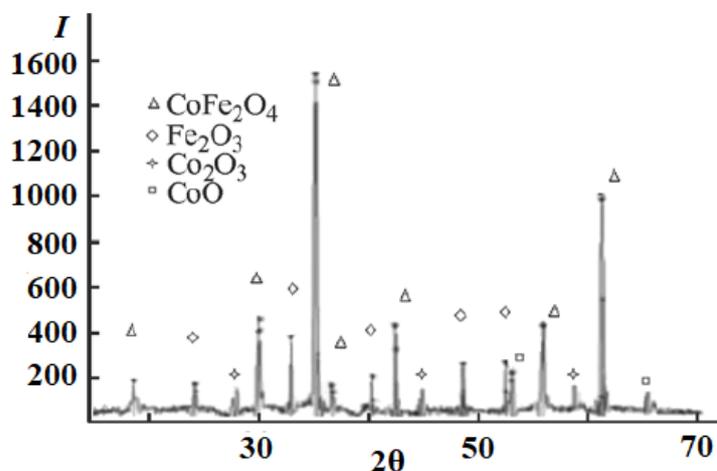


Рис. V.4. Дифрактограмма образца (CoO + магнетит), после воздействия СВЧ излучения 400 Вт, при экспозиции 10 мин.

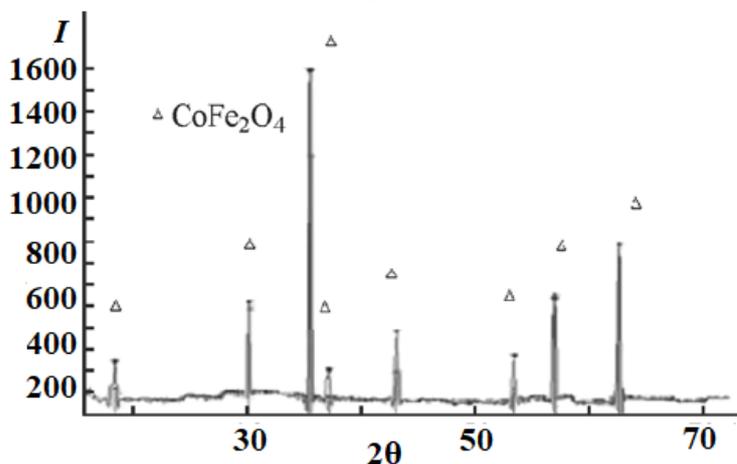


Рис. V.5. Дифрактограмма образца (CoO + магнетит), после воздействия СВЧ излучения 800 Вт, при экспозиции 15 мин.

Видно (табл. V.2), что уровень мощности микроволнового излучения и время экспозиции образцов оказывают существенное влияние на их фазовый состав.

Табл. V. 2
Зависимость фазового состава образцов феррошпинелей от условий экспозиции в поле СВЧ.

ОБРАЗЦЫ	Содержание фазы в образцах % (масс.)*			
	Феррошпинель MeFe₂O₄	Гематит + маггемит	Оксид металла MeO	Аморфная фаза
CoFe ₂ O ₄ (400 Вт, 5 мин.)	47,0	30,0	5,0	18,0
CoFe ₂ O ₄ (800 Вт, 15 мин.)	94,0	3,0	1,0	2,0
NiFe ₂ O ₄ (400 Вт, 5 мин.)	38,0	33,0	6,0	23,0
NiFe ₂ O ₄ (800 Вт, 15 мин.)	92,0	5,0	1,0	2,0
Zn Fe ₂ O ₄ (400 Вт, 5 мин.)	28,0	35,0	22,0	15,0
ZnFe ₂ O ₄ (800 Вт, 15 мин.)	73,0	7,0	12,0	8,0
CuFe ₂ O ₄ (400 Вт, 5 мин.)	35,0	26,0	17,0	22,0
CuFe ₂ O ₄ (800 Вт, 15 мин.)	78,0	7,0	8,0	7,0

*При расчетах допустим разброс результатов $\pm 2,0\%$ отн.

Так, с увеличением мощности и времени воздействия СВЧ излучения наблюдается резкое снижение содержания аморфной фазы в превращаемых композициях оксидов (MeO + Fe₃O₄). Также, наблюдается уменьшение содержания фаз оксидов металлов модификаторов и промежуточного продукта превращения магнетита в маггемит и гематит, согласно стехиометрическим уравнениям (V.1) и (V.2), сопровождающееся ростом фазообразования соответствующих феррошпинелей.

Более подробное исследование влияния мощности излучения на глубину твердофазного синтеза ферритов, при фиксированном времени экспозиции (15 мин.) образцов исходных оксидов в резонаторе печи показало (рис. V.6), что с увеличением мощности излучения от 200 до 400 ватт, выход ферритов возрастает менее интенсивно, чем при последующем возрастании мощности от 400 до 600 ватт. Причем, на этом участке варьирования мощности излучения наблюдается наибольшее относительное приращение выхода ферритов. Дальнейшее повышение мощности излучения, до максимально возможного значения 800 ватт, влечет за собой менее интенсивный прирост выхода соответствующих ферритов.

Приведенная закономерность находится в соответствии с предположением о сочетании упомянутых параллельно последовательных реакционных маршрутов (V.1- V.3) при образовании целевых ферритов.

Наблюдаемый некоторый спад относительного приращения образования ферритов при варьировании мощности излучения в области 600 – 800 ватт вероятно связан с различием температурной зависимости кинетических параметров параллельного и последовательного маршрутов (V.1- V.3) превращения композиций (MeO + магнетит) в соответствующие ферриты.

Результаты исследования зависимости выходов образцов феррошпинели от времени экспозиции в СВЧ поле, при фиксированном значении мощности излучения (рис. V.7), также иллюстрируют резкое их возрастание на временном отрезке 10-15 мин. (S-образная форма кривых), что соответствует представлению о параллельно-последова-

тельном реакционном маршруте превращения прекурсоров с промежуточным образованием реакционно-способных оксидов Fe^{III}.



Рис. V.6. Зависимость выхода феррошпинели: 1-CoFe₂O₄, 2-NiFe₂O₄, 3-CuFe₂O₄, 4-ZnFe₂O₄ от мощности СВЧ излучения. Время экспозиции образцов 15 мин.

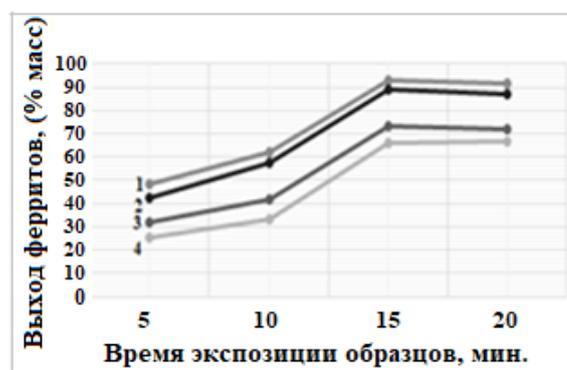
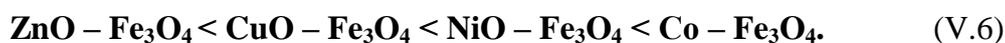


Рис. V.7. Зависимость выхода феррошпинели: 1-CoFe₂O₄, 2-NiFe₂O₄, 3-CuFe₂O₄, 4-ZnFe₂O₄ от времени экспозиции образцов при мощности излучения 800Вт.

Незначительное снижение выходов целевых продуктов твердофазного синтеза при увеличении времени воздействия микроволнового излучения до 20 мин. вероятно связано с частичной их деструктуризацией.

Примечателен тот факт, что, в условиях традиционного термического воздействия на композиции MeO – Fe₂O₃, где Me – двухвалентные металлы IV периода твердофазное образование феррита цинка представляется более энергетически выгодным процессом, так как ионы Zn²⁺ характеризуются большей подвижностью и всегда располагаются в тетраэдрических позициях кристаллической решетки шпинели, не испытывая магнитных затруднений при диффузии [224,225].

Полученные нами данные о образовании ферритов в условиях микроволнового нагрева свидетельствуют об обратном, и по скорости твердофазного образования ферритов с участием в качестве фазообразующего компонента – магнетита образцы композиций можно расположить в следующем возрастающем ряду:



Этот факт, вероятно, обусловлен меньшим уровнем избирательного поглощения энергии СВЧ излучения и трансформацией ее в теплоту прекурсорами синтеза ферритов, включающих в качестве металла-модификатора оксид цинка (рис. V.2).

Более высокий уровень поглощения энергии излучения исходными композициями CoO – Fe₃O₄ и NiO – Fe₃O₄ может к тому же стать причиной возникновения локального перегрева на межфазовой границе реагирующих оксидов с превышением среднemasсовой температуры шихты, и, как следствие этого, интенсификации встречного диффузионного проникновения со-реактивов.

Данные электронно-микроскопического исследования образцов (РЭМ) находятся в соответствии с приведенными выше результатами.

В качестве примера на рис. V.8 - V.10 приведены микро-фотографии композиции CoO – Fe₃O₄ подвергнутой воздействию СВЧ излучения мощностью 400, 600 и 800 ватт при времени экспозиции, соответственно, 5 и 10 и 15 мин,

Из снимка V.8 видно, что исходный образец шихты ($\text{CoO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$) после воздействия СВЧ излучения мощностью 400 ватт в течение 5 мин проявляет фазовую неоднородность.

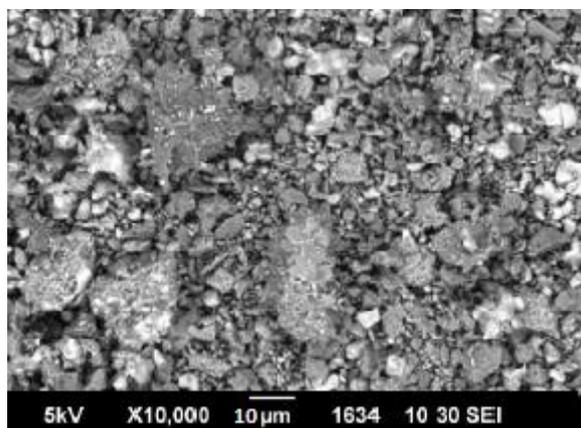


Рис. V.8. Электронно-микроскопический снимок образца композиции $\text{CoO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, (мольное соотношение 1:2) после воздействия СВЧ излучения 400 Вт., при 5 мин. экспозиции.

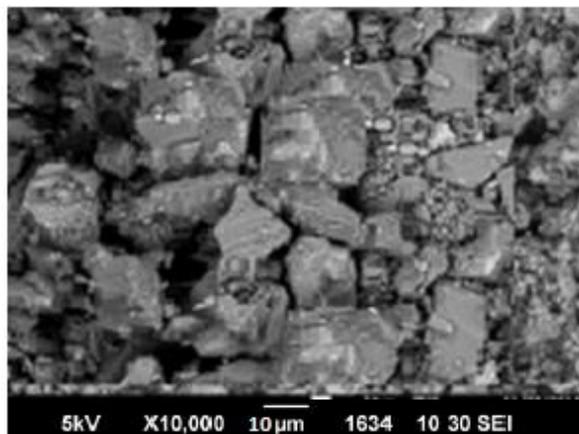


Рис. V.9. Электронно-микроскопический снимок образца композиции $\text{CoO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, (мольное соотношение 1:2) после воздействия СВЧ излучения 600 Вт., при 10 мин. экспозиции.

Размеры кристаллитов исходной композиции варьируют в основном в пределах от сотен нанометров до десятков микрометров, т.е. они представляют собой укрупненные агрегаты, хотя при более высоком увеличении на поверхности этих агрегатов также можно наблюдать микрокристаллы меньшего размера, (в пределах десятков нм).

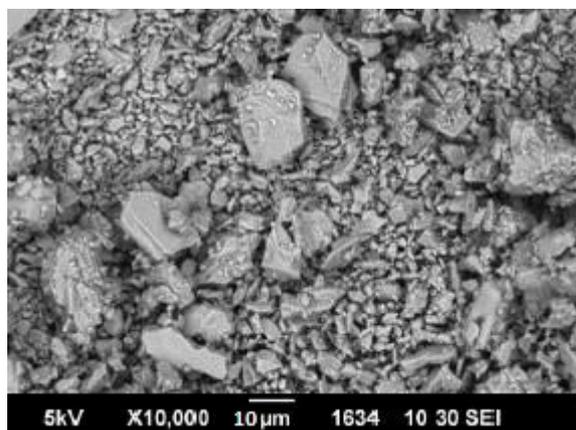


Рис. V.10. Электронно-микроскопический снимок образца композиции $\text{CoO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, (мольное соотношение 1:2) после воздействия СВЧ излучения 800 Вт., при 15 мин. экспозиции.

С увеличением мощности СВЧ облучения образцов до 600 ватт и времени экспозиции до 10 мин.. наблюдается упорядочение их фазового состава за счет взаимной диффузии составных фрагментов агрегатов, сопровождающееся уплотнением и укрупнением кристаллов (рис. V.9.).

Практически полная фазовая однородность образцов достигается при воздействии на композиции прекурсоров ($\text{MeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$) облучения мощностью 800 ватт и увеличения выдержки до 15 мин. (рис.V.10).

Сопоставление экспериментальных данных по РФА и РЭМ позволяет высказать предположение о том, что влияние микроволновой обработки прекурсоров на процессы твердофазной ферритизации при спекании композиций ($\text{MeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$) в окислительной

атмосфере сильнее проявляется в веществах, обладающих ионной проводимостью, чем в диэлектриках. По-видимому, это можно связать с интенсификацией диффузионных процессов за счет возбуждения микроволновым полем ионных токов в обрабатываемых композициях.

Примечателен факт наблюдаемого максимального приращения выхода ферритов при варьировании мощности микроволнового излучения в области 400 – 600 ватт и времени экспозиции в поле СВЧ 10–15 мин., при одновременном росте размеров частиц MeFe_2O_4 , что свидетельствует о образовании феррошпинели главным образом, вследствие роста частиц, на основе зародышей шпинельной фазы, сформировавшихся при воздействии излучения мощностью 400 ватт.

Дальнейшее увеличение мощности и времени воздействия СВЧ излучения к формированию новых зародышей кристаллизации шпинельной фазы, по-видимому, не приводит.

Значительный вклад в процесс ферритизации оксидных композиций вносит и специфическое «нетермическое» воздействие микроволнового излучения, связанное с генерацией ионных токов на межкристаллитных границах, интенсивность которых существенно возрастает в высокодисперсных системах. Таким образом, микроволновое излучение стимулирует превращения прекурсоров, за счет однородности и высокой скорости микроволнового нагрева и ускорения процессов «зародышеобразования».

Весьма интересные результаты по синтезу многокомпонентных оксидных соединений, в том числе ферритов кобальта, марганца, никеля, меди и цинка были получены в работе [226] микроволновой обработкой солевых и оксидно-солевых смесей соответствующих металлов.

Показано, что разложение кристаллогидратов в микроволновом поле до оксидного продукта происходит только в том случае, если его образование начинается до удаления из системы всей содержащейся в ней воды. Следовательно для осуществления синтеза оксидных фаз микроволновым разложением кристаллогидратов солей необходимо выбирать термически нестабильные соединения с низкой температурой начала формирования оксидной фазы.

С использованием данных растровой электронной микроскопии большого увеличения, авторами упомянутой выше работы было установлено, что при небольшой продолжительности обработки способ подвода теплоты не оказывает существенного влияния на агрегатную структуру формирующихся оксидных порошков, однако дальнейшая эволюция микроструктуры при микроволновой и термической обработке существенным образом различается.

У образцов, полученных с использованием микроволновой обработки, наблюдается укрупнение агрегатов по сравнению с аналогичными образцами, полученными термическим разложением нитратов.

Однако гораздо более важным представляется тот факт, что образцы, синтезированные микроволновым разложением нитратов, обладают существенно более плотной агрегатной структурой, свидетельствующей о более высокой скорости процессов рекристаллизации и припекания кристаллитов при микроволновом воздействии.

Для создания перспективных катализаторов для стимулируемых микроволновым излучением реакций представляет несомненный интерес реализация возможности твердофазного микроволнового синтеза высокодисперсных оксидных композиций, внедренных в диэлектрическую матрицу носителей с развитой поверхностью, позволяющих направленно регулировать уровень поглощения микроволновой энергии.

V.3. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ АКТИВНОЙ МАССЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как известно, формирование активной поверхности гетерогенных катализаторов нанесенного типа, получаемых пропиткой носителей растворами прекурсоров, с последующей сушкой и кальцинацией образцов, в значительной степени зависит от природы и физико-химических характеристик собственно носителей.

В свою очередь, в частотном диапазоне электромагнитного излучения выше 300 МГц в большинстве влагосодержащих материалов энергию электромагнитного СВЧ-поля, в первую очередь, поглощает вода. Поэтому использование микроволнового нагрева с частотой 2450 МГц показало высокую эффективность для сушки таких технологических сред, как содержащие остаточную влагу соли металлов, а также свежесоздажденные из водных растворов солей оксиды металлов [227,228].

Эффект воздействия электромагнитного поля СВЧ диапазона проявляется, также, при приготовлении собственно носителей активной массы гетерогенных катализаторов, существенно влияя на их текстурные характеристики.

Используемая в технологии получения γ - Al_2O_3 термическая обработка традиционными источниками нагрева, как правило, приводит к образованию носителей и сорбентов с довольно неоднородным распределением объема пор по размерам и значительному разбросу величин удельной поверхности, что отрицательно сказывается на их эксплуатационных характеристиках [229].

Причиной этому в значительной степени является наличие градиента температуры между поверхностью и объемом гранул, как в процессе их сушки, так и прокалики, а также более интенсивный локальный нагрев включений различающихся теплопроводностью.

При этом, весьма вероятно, что формирование пористой структуры γ - Al_2O_3 зависит от условий образования промежуточных метастабильных форм оксида алюминия уже в стадии сушки гидрогеля гидроксида алюминия.

Термическая же обработка гидрогеля гидроксида алюминия сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением открывает возможность разработки принципиально новых, перспективных технологий получения высокопористых алюмооксидных носителей активной массы гетерогенных катализаторов [230].

Так, нами было установлено, что текстурные характеристики образцов оксида алюминия, в особенности его гамма-модификации, полученных в условиях традиционной термической обработки сильно отличались от характеристик образцов, термическая обработка которых проводилась в поле СВЧ, что в свою очередь повлияло на свойства синтезированных на их основе катализаторов нанесенного типа [231].

В данной работе приводятся результаты исследования влияния условий термической обработки гидрогеля гидроксида алюминия в электромагнитном поле СВЧ-диапазона на формирование текстурных характеристик γ - Al_2O_3 – носителя активной массы потенциальных гетерогенных катализаторов нанесенного типа.

Термообработка образцов осуществлялась в мультимодовой СВЧ-печи марки EM-G5593V объемом резонатора 23 л, при рабочей частоте 2450 МГц с максимальной входной мощностью генератора излучения 800 Вт.

Технические возможности СВЧ-печи позволяли производить как обычную термо-

обработку образцов электронагреваемой спиралью, так и запрограммировано варьировать соотношение мощности СВЧ и электронагрева.

С целью снижения теплотерь исследуемые образцы помещались в термостатируемый стеклянный сосуд, снабженный карманом для хромель-алюмелевой термопары, которая подключалась к потенциометру одновременно с отключением от сети генератора микроволновой печи.

Для иллюстрации возможности вовлечения местных сырьевых ресурсов в процесс приготовления активного γ - Al_2O_3 , в качестве исходного материала использовался слабо окристаллизованный гидроксид алюминия, вырабатываемый Гянджинским Глиноземным комбинатом (АООТ «Азералюминиум»), который обработкой кипящими водными растворами гидроксида натрия переводился в растворы алюмината натрия (NaAlO_2) с требуемым щелочным модулем. Далее, полученные растворы алюмината натрия подвергались декомпозиции с образованием гидрогелей $\text{Al}(\text{OH})_3$ согласно равновесной реакции:



В области химического равновесия концентрации участников обратимой реакции (1) сохраняются неизменными, и, при фиксированной температуре процесса, достигается соответствующее соотношение щелочи и оксида алюминия (т.н. щелочной модуль алюминатного раствора).

На рис. V.11 приведены изотермы равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, построенные на базе данных, приведенных в работе [232].

Из приведенного рисунка вытекает, что каждая изотерма имеет вид кривой, состоящей из двух пересекающихся ветвей, разделяющих диаграмму на соответствующие области концентраций алюминатных растворов.

Выше левых ветвей изотерм находится область пересыщенных растворов, с концентрацией глинозема выше равновесной. Алюминатные растворы в этой области неустойчивы и разлагаются с выделением гидроксида алюминия.

Точки, расположенные непосредственно на левых ветвях изотерм, отвечают равновесию алюминатных растворов с гидрогелем гидроксида алюминия (гиббситом). Между ветвями изотерм находится область ненасыщенных растворов с низкой концентрацией глинозема, в связи с чем, растворы в этой области проявляют устойчивость к декомпозиции NaAlO_2 в гидроксид алюминия.

Выше правых ветвей изотерм находится область пересыщенных растворов алюмината натрия в гидроксиде натрия, а точки на правых ветвях соответствуют равновесию алюмината натрия со щелочью.

Точка пересечения левой и правой ветвей изотерм отвечает состоянию равновесия всех компонентов раствора. Пунктирные линии соответствуют растворам с одинаковым щелочным модулем $M_0 = 102[\text{Al}_2\text{O}_3]/62[\text{Na}_2\text{O}]$, представляющим собой соотношение концентраций оксидов алюминия и натрия (г/л, или объемных %); 102 и 62 – молекулярные массы Al_2O_3 и Na_2O , соответственно. На приведенном рисунке пунктирные линии относятся, в частности, к алюминатным растворам с щелочными модулями, равными 1,65 и 2,47.

Из приведенной зависимости вытекает важный для практических целей вывод, а именно, если раствор алюмината определенного щелочного модуля (в рассматриваемом случае $M_0 = 1,65$) довести до состояния равновесия, например, при температуре 333К

(точка А на левой ветви изотермы), а затем быстро охладить до 303К, то в ходе достижения нового состояния равновесия (точка Б) выпадет осадок гидроксида алюминия в количестве, определяемом разницей равновесной концентрации гидроксида алюминия в точках А и Б на левых плечах изотерм 333К и 303К.

Выпавший, таким образом, осадок гидрогеля $Al(OH)_3$ после промывки дистиллированной водой до нейтральной реакции (по щелочному индикатору) далее подвергали экспозиции в резонаторе СВЧ-печи.

Как видно из рис. V.12, при варьировании значения входной мощности генератора СВЧ – излучения, время достижения постоянного веса влажных образцов $Al(OH)_3$ увеличивается со снижением вклада излучения в суммарный процесс нагрева (СВЧ + электронагрев). При совмещенном нагреве наблюдается также возрастание времени сушки образцов с увеличением их массы. В случае термической обработки влажных образцов $Al(OH)_3$ в поле СВЧ при максимальной (в исследованном интервале) мощности излучения и отсутствии совмещения с электронагревом, время достижения постоянного веса образцов значительно сокращается и не зависит от исходной навески образцов в пределах 20 – 200г.

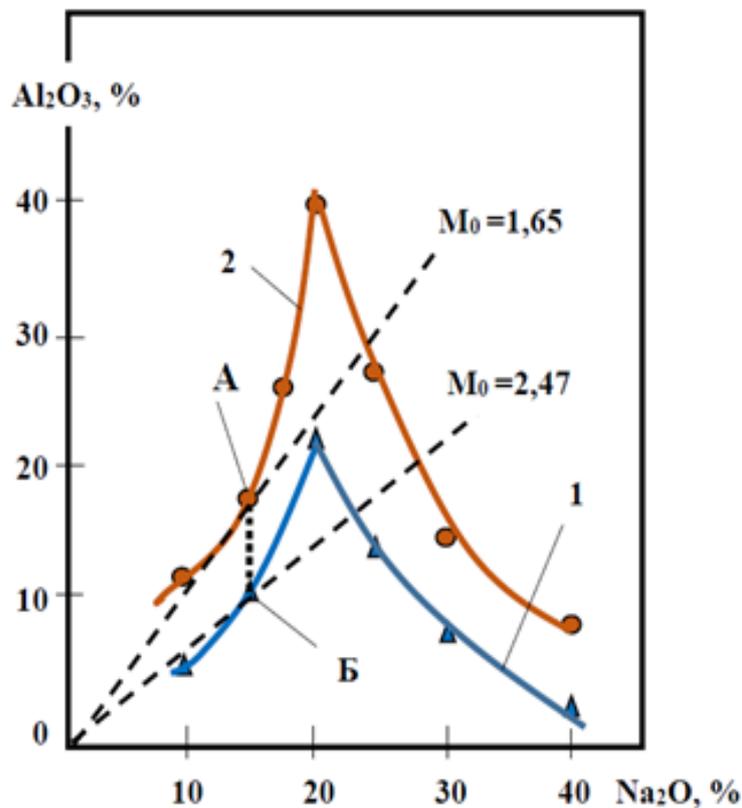


Рис. V.11. Изотермы равновесия в системе $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ при 303К (1) и 333К (2).

Данный факт свидетельствует о том, что дегидратация образцов $Al(OH)_3$ при их сушке в поле СВЧ происходит одновременно по всему объему со скоростью, значительно превышающей скорость сушки при традиционном электронагреве.

Дальнейшее формирование $\gamma-Al_2O_3$ – матрицы, после сушки в поле СВЧ осуществлялось в ранее разработанных стандартных условиях термообработки образцов $Al(OH)_3$ в условиях традиционного термостатированного нагрева, при программиро-

ванном подъеме температуры в области 323÷773К со скоростью $\beta = 10^0/\text{мин}$ и выдержкой при 773К – 2ч.

Навески $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1,0-1,5 г) таблетировались механическим прессованием и дробились до размера фракции 0,5 – 0,8 мм.

Текстурные характеристики синтезированных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовались на унифицированной установке «Сорби-MS» и рассчитывались методом БЭТ (проточное измерение изотерм адсорбции азота при температуре 77 К). Аналитический блок установки снабжен программным обеспечением с выводом на персональный компьютер.

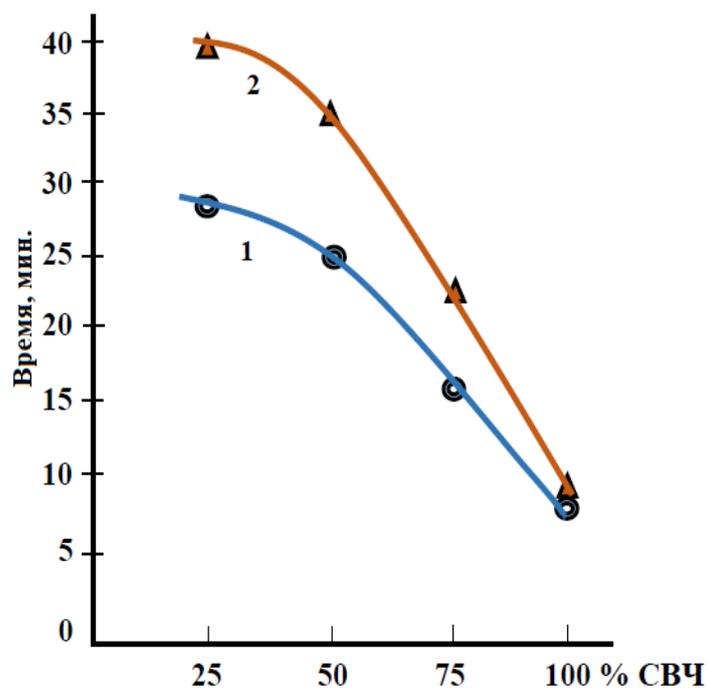


Рис. V.12. Зависимость времени достижения постоянного веса образцов гидроксида алюминия при их сушки от вклада в термический процесс СВЧ излучения (в % от входной мощности магнетрона. 1 – навеска 20г; .2 – навеска 50г. Входная мощность генератора при 100% СВЧ–излучения 800 Вт.

В таблице V.3 приведены результаты измерения величин удельной поверхности, объема пор и распределения их по размерам для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сформированных на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$, подвергнутых в стадии сушки традиционному электронагреву, смешанному нагреву (СВЧ + электронагрев) и нагреву в СВЧ – поле.

Общий сорбционный объем пор V_{Σ} (суммарный объем микро- и мезопор) рассчитывался по количеству азота, адсорбированного при относительном давлении, близком к единице, исходя из предположения, что в результате капиллярной конденсации все поры заполнены азотом в конденсированном состоянии.

В этом случае объем адсорбированного азота (V_{Σ}) пересчитывался в объем жидкого азота ($V_{\text{ж}}$) с помощью уравнения:

$$V_{\text{ж}} = \frac{P_A \cdot V_{\Sigma} \cdot V_M}{RT}, \quad (\text{V.12})$$

где: P_A и T – давление и температура окружающей среды; V_M –молярный объем жидкого азота = 34,7 см³/г; R – газовая постоянная.

Таблица V.3.

Текстурные характеристики образцов γ - Al_2O_3 , сформированных на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$ при варьировании условий сушки.

Термообработка образцов $\text{Al}(\text{OH})_3$		Суд. ($\text{м}^2/\text{г}$)	Vпор. ($\text{см}^3/\text{г}$)	Распределение объема пор по размерам, $\text{см}^3/\text{г}$, (%)		
Электр. (%)	СВЧ (%)			Диаметр пор, нм		
		5-10	10-100	100-1000		
100	0	142	0,48	0,30 (62,5)	0,12 (25,0)	0,06 (12,5)
75	25	150	0,52	0,19 (36,5)	0,22 (42,3)	0,11 (21,2)
50	50	158	0,55	0,17 (30,9)	0,30 (54,5)	0,08 (14,6)
25	75	160	0,56	0,10 (17,8)	0,38 (67,8)	0,08 (14,4)
0	100	165	0,58	0,04 (6,9)	0,48 (82,7)	0,06 (10,4)

Видно, что на текстурные характеристики γ - Al_2O_3 существенное влияние оказывает метод термообработки уже на стадии сушки гидрогеля гидроксида алюминия. Образцы $\text{Al}(\text{OH})_3$, подвергнутые сушке традиционным источником тепла (электронагрев), а также образцы, полученные смешанным нагревом и экспонированные в СВЧ – поле малой напряженности характеризуются относительно низкими значениями удельной поверхности, суммарного объема пор и значительным разбросом распределения объема пор по размерам.

С возрастанием вклада СВЧ – нагрева удельная поверхность и суммарный объем пор увеличиваются.

В распределении же пор по диаметру наблюдается снижение содержания мелких и крупных пор при заметном преобладании пор среднего диаметра.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности получения на базе глинозема, вырабатываемого Гянджинским Глиноземным комбинатом, в изученных условиях термообработки $\text{Al}(\text{OH})_3$ в поле СВЧ – алюмооксидной матрицы, характеризующейся достаточно развитой поверхностью и пористостью, с преобладанием пор среднего размера, весьма приемлемого для последующего формирования активной массы потенциальных катализаторов нанесенного типа [233].

Проведение гетерогенно-каталитических реакций в электромагнитном поле СВЧ, без привлечения традиционных способов термического воздействия, в значительной степени определяется достаточным для протекания процесса количеством тепла, выделяемого при поглощении и трансформации энергии СВЧ-излучения используемыми катализаторами (см. главу III, формула III.1)

Немаловажным свойством твердофазных катализаторов в процессах стимулируемых микроволновым излучением является, также, глубина проникновения электромагнитной волны в объем каталитической шихты (см. главу III, формула III.2).

Так как основной составной частью гетерогенных катализаторов нанесенного типа является матрица инертных носителей, таких как оксид алюминия, силикагели и цео-

литы различных модификаций, со свойствами диэлектриков слабо поглощающих микроволновое излучение, то в первую очередь, представляется необходимым повышение их способности поглощать энергию СВЧ поля и трансформировать ее в теплоту.

В этой связи нами была обозначена цель – разработка универсального носителя активной массы трегерных катализаторов, интенсивно поглощающего энергию микроволнового излучения, не зависимо от компонентного состава нанесенной активной массы.

Для оценки термотрансформационных свойств некоторых промышленных, а также лабораторных образцов носителей и глубины проникновения в их объем микроволнового излучения, нами были выбраны силикагели марок: КСМ, ШСМ, КСК, ШСК (ГОСТ 3956—76), оксид алюминия А-1, А-64 (ГОСТ 23201.1-78), природные цеолиты – клиноптилолит и морденит Айдагского и Чананабского месторождений Азербайджана [234], а также образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ готавливаемые нами в лабораторных условиях.

Как видно из результатов измерения потери мощности СВЧ излучения в материале исследуемых промышленных образцов потенциальных носителей активной массы катализаторов (рис. V.13), последние обладают низкой способностью поглощать энергию СВЧ поля и трансформировать ее в теплоту.

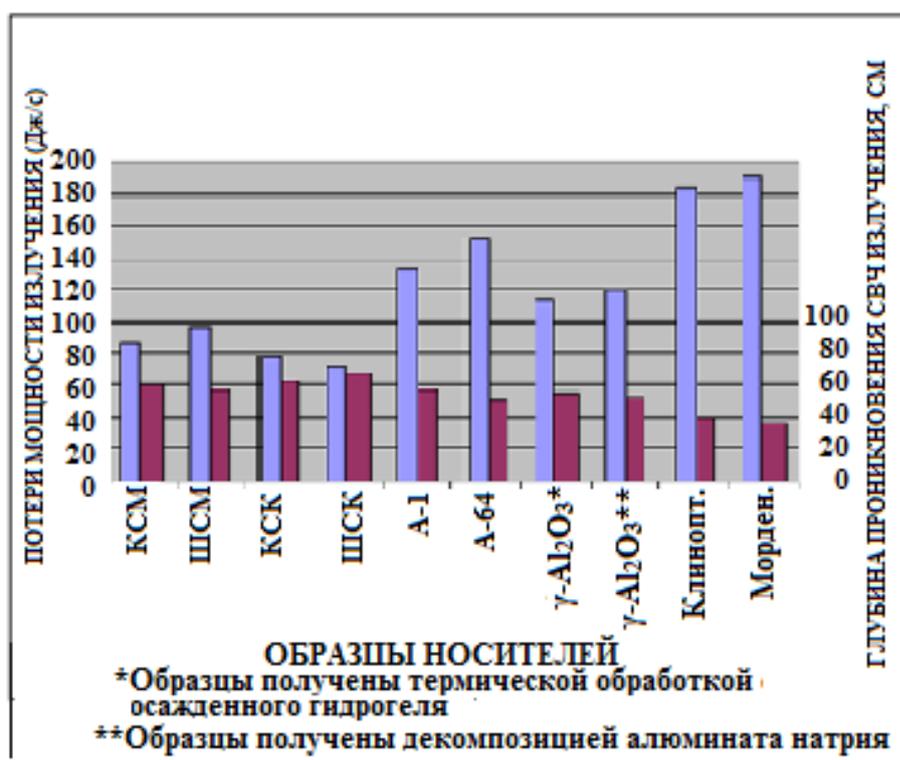


Рис. V.13. Зависимость термотрансформационных свойств образцов промышленных носителей и глубины проникновения СВЧ излучения в их массу. Условия: $P_{вх}$ магнетрона = 800 Вт., время экспозиции 2,5 мин.

Наименьшей способностью к поглощению микроволнового излучения характеризуются промышленные марки силикагеля. Промышленные же образцы оксида алюминия, а также образцы, приготовленные описанными выше способами в лабораторных условиях, хотя по уровню поглощения излучения несколько превосходят силикагель,

тем не менее, недостаточны для трансформации его в необходимое для активации каталитических превращений количество теплоты.

Скорость нагрева образцов, за исключением природных цеолитов – клиноптилолита и морденита не превышает $0,4-0,5^{\circ}\text{C}/\text{с}$, что также недостаточно для достижения требуемой температуры в реакционной зоне и поддержания температурного режима при протекании стимулируемых микроволновым излучением реакций в реальных масштабах времени.

В этой связи, для проведения реакций в поле СВЧ-излучения, в качестве инертной матрицы для катализаторов нанесенного типа, обладающей высоким уровнем диэлектрических потерь, весьма перспективными представляются носители, в виде структурных композитов, в которых мелкодисперсные металлические ферромагнитные, ферри-магнитные, либо другие электропроводящие частицы с аморфной или кристаллической структурой распределены в пористой диэлектрической матрице [235-239].

Разработки новых материалов, как правило, композитов, обладающих значительной поглощающей способностью, интенсивно продолжаются. Такие материалы приобретают все большее значение вследствие стремительного развития новых технических устройств, в которых используются электромагнитные волны СВЧ.

Особое внимание привлекают такие многофазные композиты, соотношение компонентов которых находится на так называемом «пороге протекания, или перколяции».

Такие составы являются перспективным классом гранулированных материалов – композитов, в которых, проводящие гранулы расположены в диэлектрической матрице, составляя проводящую сетку без нарушения связности.

Основная идея таких составов – омические потери из-за возникновения вихревых токов (Фуко) при воздействии СВЧ-поля в цепочках проводящих кластеров.

Изучение процессов поглощения в перколяционных композитах на основе магнитных полупроводниковых твердых растворов манганитов, например, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, может представлять интерес в силу наличия в таких составах одновременно нескольких механизмов поглощения СВЧ.

Так, были описаны результаты исследования поглощения СВЧ излучения в составах, синтезированных на пороге перколяции, на основе манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), с формулой $75\%\text{LSMO}/10\%\text{GeO}_2/15\%\text{NaF}$ [239].

В качестве диэлектрического компонента выбран стеклоподобный оксид германия, GeO_2 .

Такие композиты не подвержены сильной деградации в нормальных условиях в силу того, что они состоят из оксидных материалов.

Отметим, что указанный состав, согласно результатам экспериментального изучения соотношения компонентов, показал наилучшие значения поглощения СВЧ-излучения.

В наших работах выбор в качестве диэлектрической матрицы оксида алюминия основан на его способности образовывать устойчивые золи в водной среде, известных каталитических и сорбционных свойствах композитов, полученных методом армирования оксида алюминия радиопоглощающими материалами, а также низкой стоимости и доступности прекурсоров вследствие широкой распространенности элементов.

V.4. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ АРМИРОВАННЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ АЛЮМОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ АКТИВНОЙ МАССЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

С целью приготовления носителей активной массы катализаторов, относящихся к вышеозначенному типу композитов, нами методом гидротермальной обработки свежеосажденного гидрогеля гидроксида алюминия с последующей термической обработкой в поле СВЧ были синтезированы армированные радиопоглощающими (токопроводящими) материалами образцы γ - Al_2O_3 [238].

В качестве частиц армирующих материалов использовался технический углерод (ГОСТ 7885-86), магнетит (Дашкесанское железорудное месторождение, Азербайджан, ГОСТ 16589-86), порошки металлического алюминия марок ПА-1 и ПА-2 (ГОСТ 6058-73) и оксид железа мелкодисперсный марки МДОЖ. Размер частиц находился в пределах 25-100 мкм.

В таблице V.4 приведены результаты определения начальной скорости нагрева образцов носителей и глубины проникновения СВЧ излучения в их состав.

Видно, что наибольшей начальной скоростью нагрева характеризуются образцы матрицы оксида алюминия, армированные техническим углеродом (10%, масс.). Однако по мере экспозиции образцов в воздушной атмосфере, по истечении нескольких минут происходит «выгорание» армирующих частиц углерода, поглощение СВЧ излучения и температура образцов резко снижаются (рис. V.14).

Таблица V. 4

Характеристика образцов армированной матрицы γ -оксида алюминия, подвергаемых воздействию микроволнового излучения с частотой 2,45 ГГц. $P_{вх}$ магнетрона = 800 Вт., время экспозиции 3 мин. В скобках указано содержание армирующей добавки, % (масс.).

№ №	Образец носителя	Потеря мощн. Дж/с.	Скорость нагрева, $^{\circ}C/мин.$	Глубина проникно- вения, см	$S_{уд},$ $м^2/г$	$V_{пор.},$ $см^3$
1	C/ Al_2O_3 (10%)	950	130	40	160	0,52
2	C/ Al_2O_3 (5%)	925	125	45	166	0,54
3	Fe_3O_4/Al_2O_3 (10%)	890	115	50	155	0,58
4	Fe_3O_4/Al_2O_3 (5%)	850	112	55	158	0,60
5	Al/ Al_2O_3 (0,5%)	700	105	60	185	0,62
6	Al/ Al_2O_3 (1,0%)	850	110	55	182	0,60
7	Al/ Al_2O_3 (2,0%)	755	108	55	180	0,60
8	Fe_2O_3/Al_2O_3 (5%)	720	106	55	115	0,42
9	Fe_2O_3/Al_2O_3 (10%)	750	110	50	108	0,38
10	Fe_2O_3/Al_2O_3 (15%)	800	115	50	97	0,26

Отмеченное обстоятельство ограничивает возможность использования данного носителя при изготовлении катализаторов окислительно-восстановительных реакций, но не исключает возможность применения для реакций кислотно-основного катализа, или реакций осуществляемых в отсутствие окислительной атмосферы.

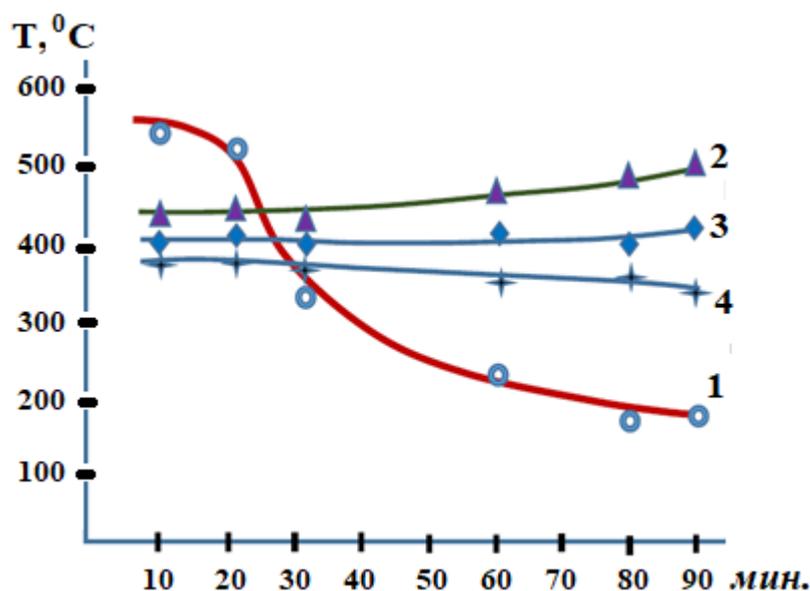


Рис. V.14. Динамика изменения температуры образцов алюмооксидной матрицы армированной мелкодисперсными частицами технического углерода (1), Fe_3O_4 – (2), Fe_2O_3 – (3) и Al – (4) во временном интервале экспозиции в резонаторе печи (10 – 90 минут) при мощности магнетрона 600 ватт.

Образцы алюмооксидной матрицы, армированные магнетитом и оксидом железа Fe^{III} проявляют гораздо более высокую стабильность термотрансформационных свойств при воздействии микроволнового излучения в окислительной атмосфере.

Тем не менее, из-за возможности потенциального проявления каталитических свойств внедренных в матрицу оксида алюминия частиц оксидов железа, данный тип носителей нельзя считать универсальными.

Учитывая изложенное, из числа полученных армированных радиопоглощающими материалами образцов алюмооксидной матрицы, наиболее приемлемыми представляются образцы армированные мелкодисперсным алюминием.

Как уже было отмечено, процесс приготовления армированного микрокристаллитами металлического алюминия алюмооксидного носителя сводился к стадии гидротермальной обработки производимых в промышленном масштабе порошков алюминия в среде гидроксида алюминия и стадиям сушки и прокалики в условиях воздействия СВЧ излучения.

Стадия гидротермальной обработки композиций промышленных марок алюминиевых порошков ПА-1 и ПА-2 (гранулометрический состав, соответственно 45,0-63,0 мкм и 25,0-45,0 мкм по ГОСТ 6058-73) в присутствии гидрогеля свежесаженного гидроксида алюминия осуществлялась в герметизированном, обогреваемом электроспиральной печью автоклаве, выполненном из нержавеющей стали, марки 12X18H10T, рассчитанным на избыточное давление 5 мПа, снабженным образцовым манометром, запорной системами ввода и вывода водяного пара и контроля температуры.

В автоклав загружали водную суспензию расчетного количества свежесозданного гидрогеля гидроксида алюминия - $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получаемого декомпозицией раствора алюмината натрия (NaAlO_2), вырабатываемого Гянджинским Глиноземным комбинатом (АООТ «Азералюминум») и соответствующую навеску алюминиевого порошка. Композицию выдерживали при температуре 473-523К в течение 5-10ч и подвергали дальнейшей термической обработке в электромагнитном поле СВЧ.

В ходе гидротермального синтеза на поверхности алюминиевых кристаллитов происходит образование метастабильных форм оксида алюминия (псевдобёмита и бёмита) по известной реакции [240]:



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

Количество не прореагировавшего алюминия в образцах определяли по аналогии с методикой описанной в [241] волюмометрическим методом по объему водорода, выделяющегося при обработке навески образца 30%-ным раствором NaOH .

Рис. IV.14 иллюстрирует зависимость степени превращения образцов порошков алюминия различного дисперсного состава от времени и температуры гидротермальной обработки.

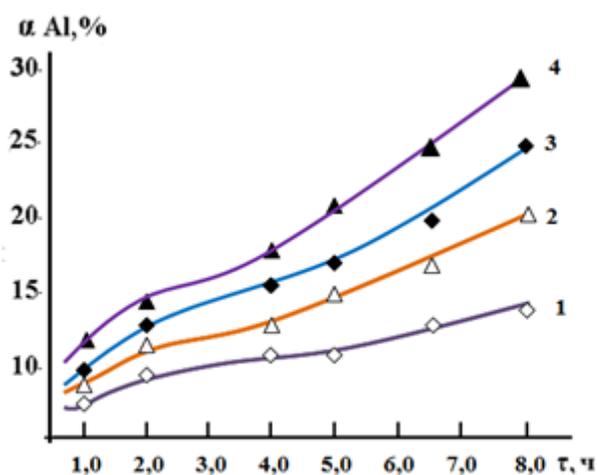


Рис. V.14. Зависимость степени превращения алюминиевых порошков ПА-1 (1,2) и ПА-2 (3,4) от времени гидротермального синтеза. Температура реакции (1,3) – 473К, (2,4) – 523К.

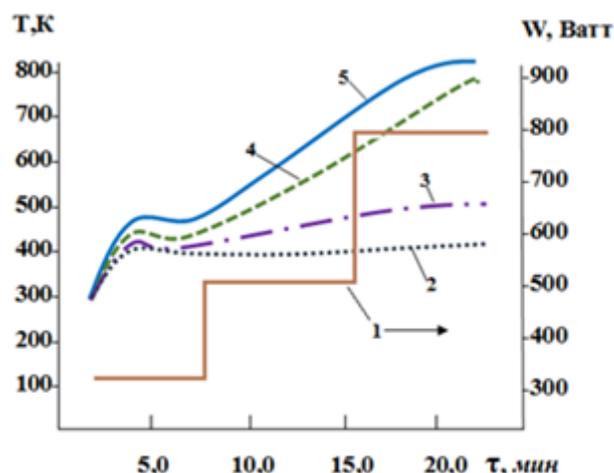


Рис. V.15. Динамика варьирования мощности магнетрона – (1) и изменения температуры гидрогеля $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – (2), композиций $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с порошком ПА-1 ($\alpha = 30\%$) – (3), с порошком ПА-1 ($\alpha = 10\%$) – (4), с порошком ПА-2 ($\alpha = 10\%$) – (5).

Видно, что при сопоставимых условиях протекания реакции (IV.13), образцы порошка с относительно мелким гранулометрическим составом (ПА-2) реагируют более интенсивно, и требуемая степень превращения достигается при относительно меньшем времени синтеза.

Исходя из этих результатов можно ожидать, что в случае армирующих порошков металлического алюминия (ПА-2) удастся путем варьирования условий гидротермальной обработки получить материал сочетающий диэлектрическую матрицу в качестве изолятора и токопроводящие элементы с линейными размерами, приближающимися к размеру «скин-слоя» не отражающие, а поглощающие СВЧ излучение.

Из результатов исследования влияния варьируемой мощности генератора СВЧ-излучения на динамику изменения температуры Al/Al(OH)₃·nH₂O композиций, армированных порошками Al разного дисперсного состава, а также образцов свежееосажденного гидрогеля гидроксида алюминия вытекает (рис IV.15), что все исходные образцы, содержащие свободную воду, из-за высоких диэлектрических потерь (tgδ H₂O при 20⁰C = 0,11), поглощают СВЧ-излучение при относительно невысоком значении мощности.

При этом изменение температуры образцов, в соответствии с уравнением (IV.14) имеет экстремальный характер, и, за счет баланса поглощения и потери тепла, стабилизируется в области значений 373 -383К (до полного испарения воды).

$$\Delta T = \frac{P_{уд} \cdot \tau}{c \cdot d} \quad (V.14)$$

где: $P_{уд}$ – мощность СВЧ-излучения, поглощаемая единицей объема Al/Al(OH)₃·nH₂O композиции (Вт/м³); τ – время воздействия поля (сек.); c – усредненная теплоемкость испытываемых образцов (ккал/град·моль); d – плотность образцов (г/см³).

Образцы, не содержащие включения металлического алюминия, а также образцы с относительно низким его остаточным содержанием после гидротермальной обработки (~1% масс., при $\alpha \geq 30\%$), из-за невысокого значения тангенса угла диэлектрических потерь (для Al₂O₃ tgδ = 1·10⁻⁴) практически не поглощают энергию СВЧ-поля, даже при максимальном значении мощности излучения.

Наличие же кристаллитов алюминия в исходной композиции ~1,5-2,0% масс., при конверсии алюминия в гидротермальном процессе ~10%, способствует росту диэлектрических потерь СВЧ-излучения и трансформации его в теплоту, что сопровождается наблюдаемым ростом среднemasсовой температуры образцов.

Установлено, что с увеличением степени дисперсности кристаллитов алюминиевого порошка, при равных значениях мощности излучения, поглощение энергии СВЧ-поля и скорость нагрева образцов возрастают и проходят через максимум, соответствующий степени превращения алюминия ~ 10% (рис. V.16.).

Это приводит к более быстрому нагреву Al/Al(OH)₃·nH₂O композиций до значений температуры 700-800К, при которых возможны фазовые превращения в объеме шихты, сопровождающиеся элиминированием кристаллизационной воды и образованием фазы оксида алюминия. При этом структурные модификации формирующейся за счет поглощения энергии СВЧ-поля алюмооксидной фазы в значительной степени могут определяться природой смежных с поверхностью алюминиевых включений метастабильных кристаллитов AlOОН·nH₂O.

Данное обстоятельство подтверждается сопоставлением результатов ДТ-анализа специально синтезированных образцов бёмита и псевдобёмита и образцов Al/Al(OH)₃·nH₂O, полученных гидротермальным синтезом с последующей стадией сушки в поле СВЧ (рис. V. 17). ДТГ профили образцов фиксировались на дериватографе модели Q 1500 D (F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey; MOM, Венгрия). Скорость линейного нагрева образцов 7,5 -10,0⁰C/мин.

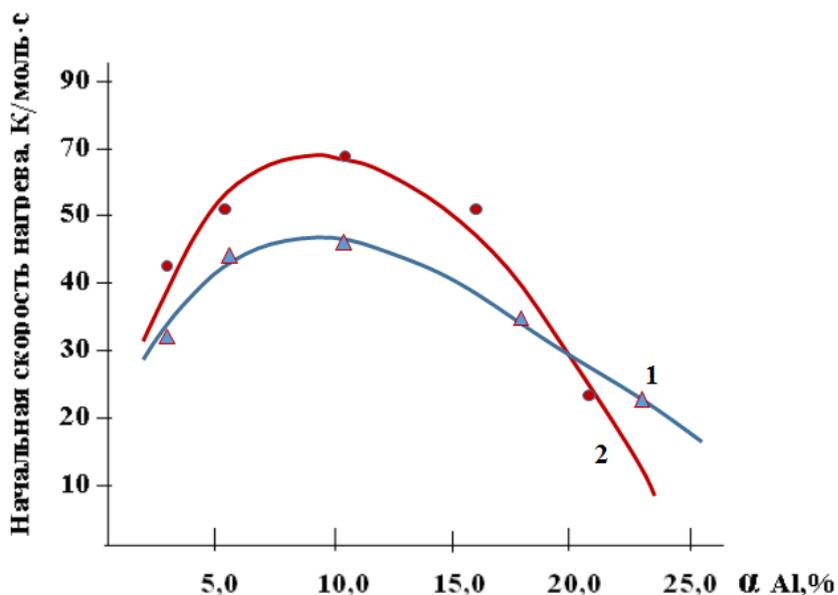


Рис. V. 16. Зависимость начальной скорости нагрева образцов композиций $Al/Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ после стадии сушки от степени превращения кристаллитов Al при гидротермальной обработке. 1 – порошок ПА-1, 2- ПА-2.

Термический анализ (ТГА) проводили в воздушной атмосфере или в атмосфере азота. Навески образцов составляли 120÷250 мг. (погрешность взвешивания ± 0.4 мг). Температуру измеряли термопарой платина–платина-родий (ПП-1) с погрешностью $\pm 2^\circ C$ в интервале температур от 22 до $900^\circ C$.

Наблюдаемое наличие эндо-эффектов в области 413-423К, обусловленных удалением несвязанной воды, а также эндо-эффектов в области 713-783К, указывает на возможное последовательное образование низкотемпературных форм ($\gamma-Al_2O_3$), при дегидратации смеси упомянутых метастабильных форм оксида алюминия переменного состава.

Видно, также, что с увеличением степени дисперсности алюминиевого порошка в образцах имеет место сдвиг эндотермических максимумов в высокотемпературную область фазового перехода бёмит – $\gamma-Al_2O_3$, что может быть связано с преобладанием процесса объемной кристаллизации гидроксида алюминия на зародышевых центрах бёмитной природы, образующихся в процессе гидротермальной обработки порошков алюминия меньшей размерности.

На рис. V.18 приведены рентгеновские дифрактограммы образца $\gamma-Al_2O_3$, полученного в условиях традиционной термической обработки и образца Al/Al_2O_3 матрицы, синтезированной в условиях термообработки в поле СВЧ. Съёмку дифрактограмм проводили на приборе ДРОН-3 по стандартной методике на $CuK\alpha$ отфильтрованном излучении (никелевый фильтр) при напряжении на рентгеновской трубке 30 кВ и силе тока 20 мА. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM.

По совпадению положения рефлексов фазы $\gamma-Al_2O_3$ на дифрактограммах обеих образцов можно заключить, что в условиях микроволнового синтеза Al/Al_2O_3 матрицы формируется фаза гамма-оксида алюминия, идентичная формирующейся в условиях традиционного нагрева.

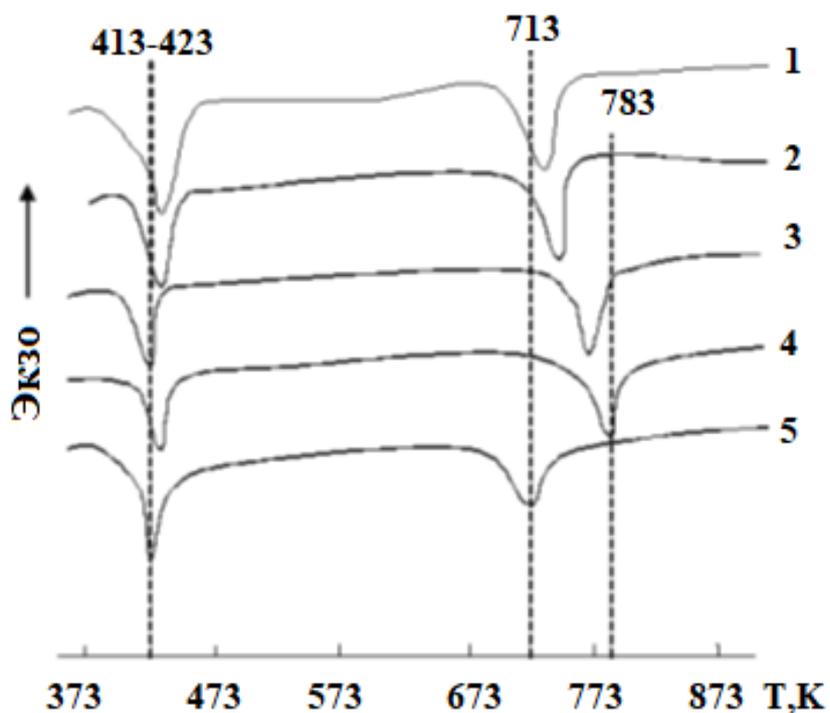


Рис. V.17. ДТГ - профили образцов $Al/Al(OH)_3 \cdot nH_2O$, содержащих алюминиевый порошок ПА-1 (1,0%масс) –1; Смесь порошков ПА-1(0,5%) и ПА-2(0,5% масс) – 2 и порошок ПА-2 (1,0%масс) – 3, подвергнутых сушки в поле СВЧ. 4-образец бёмита; 5-образец псевдобёмита.

Установлено что способ термической обработки образцов $Al/\gamma-Al_2O_3$ -носителей в ходе их синтеза заметно влияет на морфологию поверхности.

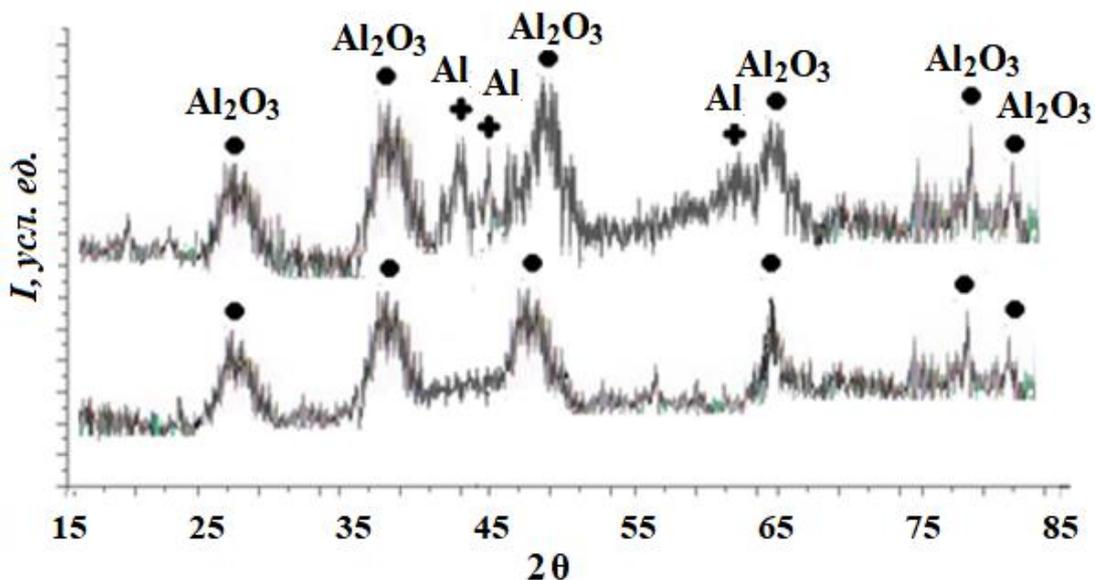


Рис. V.18. Рентгеновские дифрактограммы образца $\gamma-Al_2O_3$ и армированной микрокристаллическим Al $\gamma-Al_2O_3$ – матрицы. + – Al , ● – $\gamma-Al_2O_3$.

На рисунках V.19 и V.20 приведены электронно-микроскопические снимки образцов $Al/\gamma-Al_2O_3$ -носителей, полученных в условиях традиционной термообработки и термического воздействия СВЧ поля с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-6460 LV с автоэмиссионным катодом 7500 F фирмы

JEOL (Япония). Изображения были получены в режиме низкоэнергетических вторичных электронов.

Таблица V. 5.

Данные РФА образцов оксида алюминия, армированных промышленными порошками алюминия ПА-1 и ПА-2, полученных термообработкой в поле СВЧ. (Условия: входная мощность магнетрона 800 Вт, время экспозиции 15 мин.)

Композиция Al/Al ₂ O ₃ (порошок ПА-1, 1,0% масс.)		Композиция Al/Al ₂ O ₃ Смесь порошков ПА-1 (0,5%) и ПА-2(0,5%масс.)		Композиция Al/Al ₂ O ₃ (порошок ПА-2, 1,0% масс.)	
d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I
4,54	3	4,49	7	4,46	7
2,76	54	2,77	52	2,81	52
2,42	56	2,40	53	2,36	53
2,30	28	2,28	27	2,27	27
1,98	74	1,99	55	1,99	55
-	-	1,95	19	1,95	31
1,52	25	1,52	35	1,53	35
1,40	100	1,40	100	1,41	100

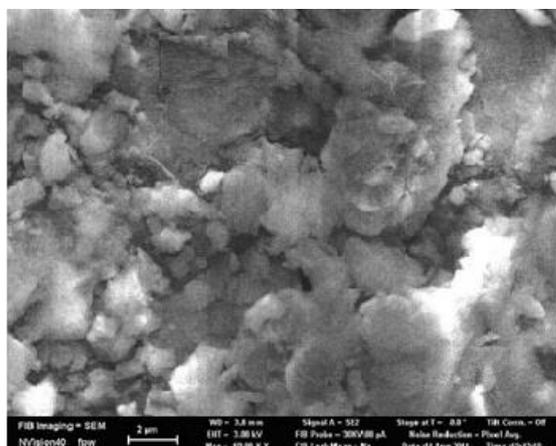


Рис. V.19 Электронно-микроскопический снимок образца Al₂O₃/Al – носителя, полученного термообработкой в условиях традиционной термообработки

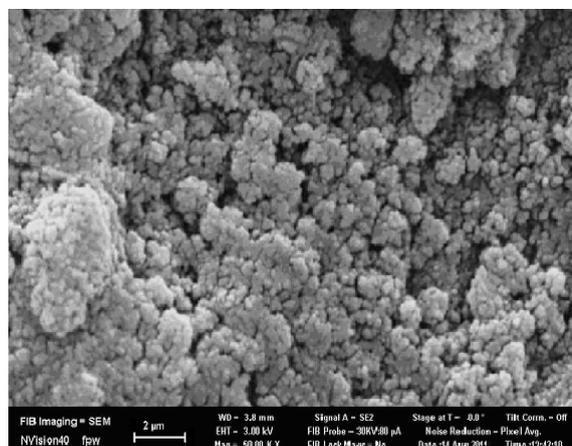


Рис. V.20.Электронно-микроскопический снимок образца Al₂O₃/Al – носителя, полученного термообработкой в поле СВЧ

Видно, что термическая обработка образцов в поле СВЧ приводит к образованию более мелкодисперсной структуры поверхности, рельеф поверхности образцов становится более отчетливым, что в конечном итоге определяет более высокие величины их удельной поверхности и пористости.

Следует отметить, что с возрастанием степени дисперсности алюминиевых порошков ПА-1 < (ПА-1 + ПА-2) < ПА-2 на дифрактограммах образцов Al/Al₂O₃, полученных на их основе, наряду с рефлексами от фазы γ -Al₂O₃ проявляется с возрастающей интенсивностью линия ($d/n = 1,95\text{\AA}$), характерная для хорошо окристаллизованного бёмита [241], отсутствующая в спектре образца композита, полученного с использованием грубодисперсного порошка ПА-1 (табл. V.5).

Данный факт свидетельствует о преимуществе фазовых переходов псевдобемит – бемит – гамма-оксид алюминия при формировании матрицы носителя с участием более мелкодисперсного порошка ПА-2.

В таблице V.6 приведены текстурные характеристики образцов Al/Al₂O₃-носителей, армированных порошками марок ПА-1 и ПА-2, сформированных последующей термообработкой в поле СВЧ. Для оценки эффективности микроволнового синтеза здесь же представлены характеристики образцов гамма-оксида алюминия, полученных традиционной термообработкой электронагревом.

Видно, что при термообработке в поле СВЧ, процессы формирования пористой структуры Al/Al₂O₃-носителей протекают со скоростью, значительно превышающей скорость формирования алюмооксидных матриц в условиях традиционного нагрева.

Видно, также, что с возрастанием степени дисперсности армирующих порошков алюминия, а также с увеличением температуры и времени экспозиции в СВЧ-поле, имеет место снижение удельной поверхности и суммарного объема пор образцов Al/Al₂O₃ композитов.

При этом, также, происходит перераспределение эффективного радиуса пор с образованием пор среднего и большого размера.

Наблюдаемые закономерности согласуются с высказанным предположением о влиянии возможных фазовых переходов (псевдобёмит-бёмит-гамма оксид алюминия) в начальных стадиях приготовления армированных алюминием алюмооксидных носителей на их пористую структуру, формирующуюся в процессе термообработки в поле СВЧ.

На рис. V.21 приведены ИК-спектры образцов армированного микро-кристаллическим алюминием носителя, полученного в описанных выше условиях гидротермальной обработки алюминиевого порошка ПА-2 в среде свежесозданного гидроксида алюминия.

Как видно, в ИК-спектрах образцов обработанных микроволновым излучением в температурном интервале ~250-320⁰С наблюдается наличие валентных полос поглощения ОН групп при 3270 см⁻¹ и 3080 см⁻¹, в области 500-800 см⁻¹, а также 1070см⁻¹ и 1150см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям Al – О и деформационным колебаниям Al – ОН в структурных фрагментах бёмита [242].

Для образцов же, термическая обработка которых в поле СВЧ осуществлялась при более высокой температуре, (в диапазоне 420-440⁰С) наблюдается снижение интенсивности и исчезновение полос отнесенных к валентным колебаниям терминальных гидроксильных групп в структуре бёмита, а появление полос Al – О колебаний решетки в области 900 - 500см⁻¹, свидетельствует об образовании фазы со структурой γ - Al₂O₃, аналогично тому, как это было показано в работе [242].

Отмеченные фазовые превращения бёмит – γ -Al₂O₃ интенсифицируются с увеличением степени дисперсности исходных кристаллитов алюминия, а также степени превращения его в стадии гидротермального окисления.

Таблица V.6.

Текстурные характеристики композиционных Al/Al₂O₃ носителей армированных порошками алюминия различного дисперсного состава, прошедших термообработку в поле СВЧ.

Образец носителя	Условия термообработки в поле СВЧ Т,К/время экспозиции		S _{уд.} (м ² /г)	V _{пор} (см ³ /г)	Распределение объема пор по размерам, (см ³ /г)		
	Сушка	Прокалка			Диаметр пор, нм		
					5-10	10-100	100-1000
Al/Al ₂ O ₃ (ПА-1)	378/10мин	723/12мин	182	0,58	0,30	0,22	0,06
		753/14мин	175	0,57	0,26	0,23	0,08
Al/Al ₂ O ₃ ПА-1+ПА-2	378/10мин	723/12мин	167	0,56	0,28	0,18	0,10
		753/14мин	165	0,56	0,25	0,19	0,12
Al/Al ₂ O ₃ (ПА-2)	378/10мин	723/12мин	158	0,53	0,26	0,16	0,11
		753/14мин	155	0,50	0,23	0,13	0,14
Псевдо-бёмит*	383/2ч	773/4ч	235	0,59	0,41	0,12	0,06
Бёмит*	383/2ч	773/4ч	98	0,43	0,10	0,15	0,18

*Термическая обработка образцов проводилась традиционным нагревом.

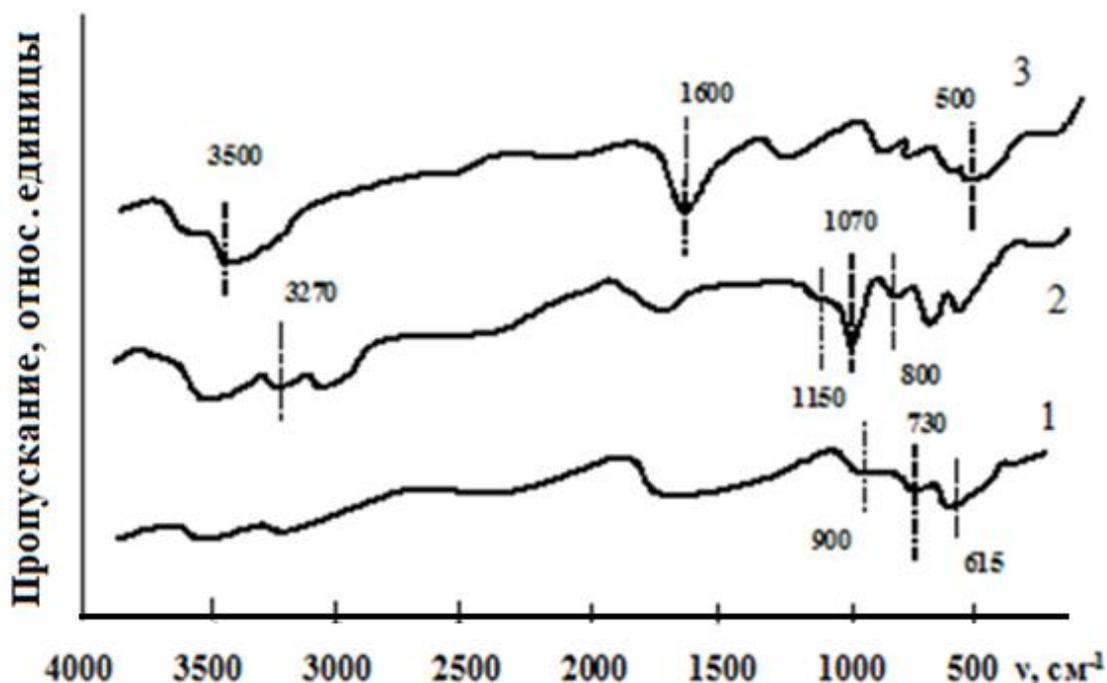


Рис. V.21. ИК-спектры образцов Al₂O₃/Al носителя полученного в условиях гидротермального синтеза и последующей термообработки в поле СВЧ при температуре °С: 1 – 250, 2 – 320, 3 – 440.

При варьировании количества вводимых в алюмооксидную матрицу микрокристаллитов алюминия установлена экстремальная зависимость потери мощности микроволнового излучения в материале композиции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ от объемной концентрации армирующих частиц, с максимумом, соответствующим содержанию алюминия, не превышающему 1% (масс.), (рис. V. 22.). Соответственно, при этом же содержании армирующей добавки глубина проникновения микроволнового излучения при частоте 2,45 ГГц, принимает минимальное значение.

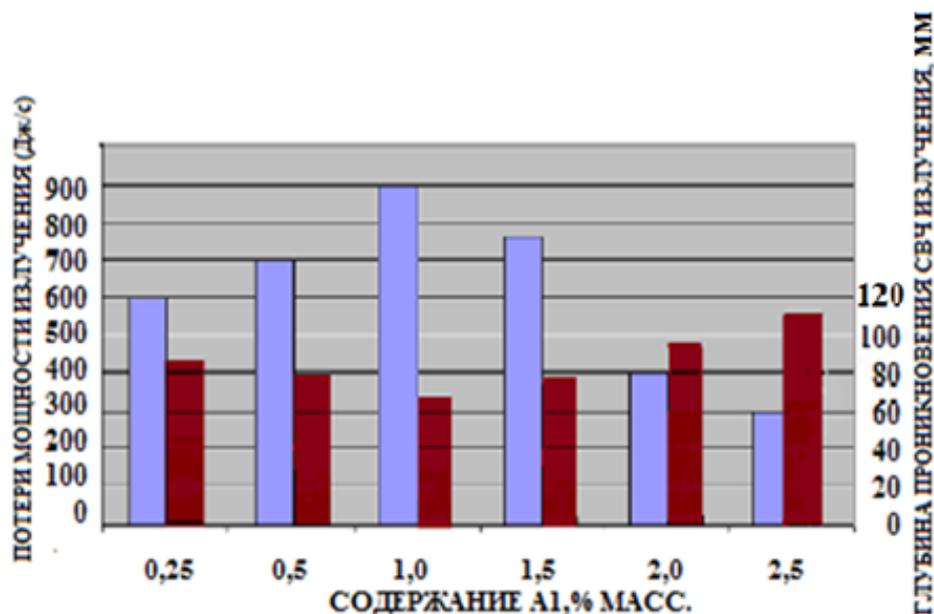


Рис V. 22. Зависимость термотрансформационных свойств композиции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ и глубины проникновения СВЧ излучения в ее массу от объемной концентрации микрокристаллического порошка алюминия ПА-2. Условия: $P_{\text{ВХ}}$ магнетрона = 800 Вт., время экспозиции 2,5 мин.

На рис. V.23 приведены микрофотографии синтезированных образцов алюмооксидных носителей, армированных частицами алюминия, полученные методом отражательной оптической микроскопии с помощью цифрового оптического микроскопа марки "Levenhuk DTX 800 LCD" (КНР) при 70 кратном, а на рис. V.24 при 800 кратном увеличении.

Видно, что при содержании армирующей добавки $\sim 0,25\%$ частицы алюминия слишком сильно дистанцированы друг от друга. По-видимому, такой характер распределения армирующих включений не способствует достижению высокого уровня поглощения микроволнового излучения. В области малых концентраций армирующей добавки порошка Al, формируется объемная структура с достаточно протяженной пространственной изоляцией металлических частиц, и имеет место слабое поглощение энергии поля СВЧ, обусловленное относительно низкой величиной тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \approx 1 \cdot 10^{-4}$), сопоставимой с таковой для неармированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

С увеличением содержания армирующей добавки до 2,0% (масс) и выше, наблюдается агломерация частиц Al, с образованием довольно крупных токопроводящих ассоциатов при отсутствии необходимой степени их изоляции. Подобное распределение

армирующей добавки способствует усилению степени отражения микроволнового излучения, что также сказывается на снижении поглощающей способности образцов.

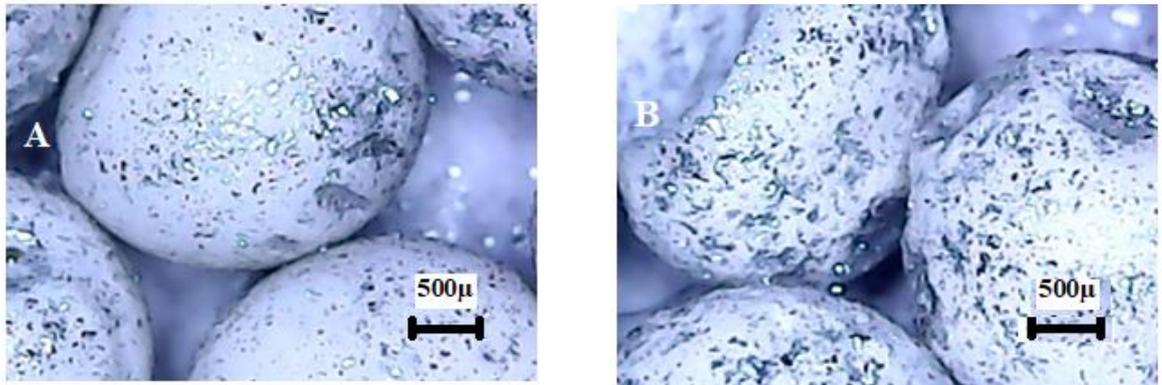


Рис V.23. Микрофотографии образцов γ -Al₂O₃ армированных частицами алюминиевого порошка ПА-2, с содержанием армирующей добавки: А - ~ 1,0%, В - ~ 2,0% (масс). (70 кратное увеличение).

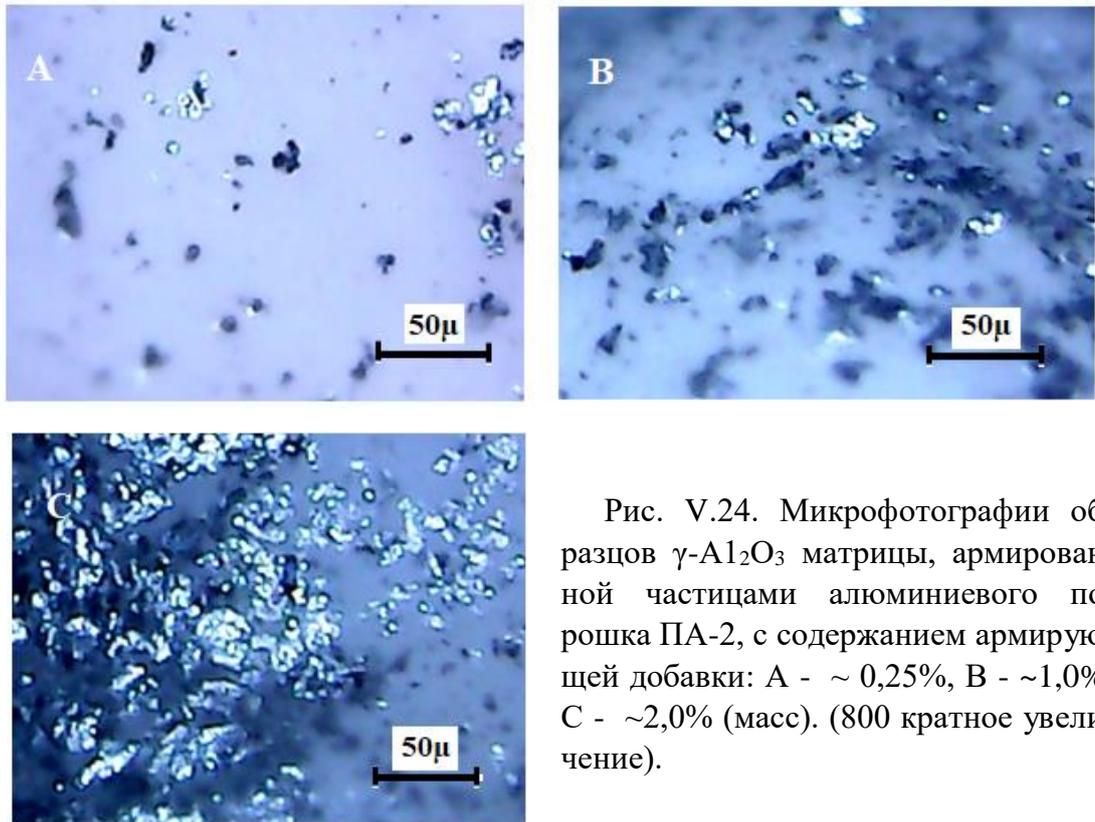


Рис. V.24. Микрофотографии образцов γ -Al₂O₃ матрицы, армированной частицами алюминиевого порошка ПА-2, с содержанием армирующей добавки: А - ~ 0,25%, В - ~ 1,0%, С - ~ 2,0% (масс). (800 кратное увеличение).

Таким образом, имеет место экстремальная зависимость термотрансформационных свойств армированных носителей и глубины проникновения микроволнового излучения от количества армирующей добавки, связанными с различной степенью поглощения и отражения излучения с максимумом, соответствующим ~ 1,0% (масс).

Наблюдаемая зависимость уровня поглощения СВЧ излучения и его способности проникать в глубину исследуемых образцов может быть также объяснена следующим образом.

Как известно, механизм поглощения энергии СВЧ излучения в материалах типа металл-диэлектрик при условии, что потери в диэлектрической составляющей пренебрежимо малы, определяется природой поглощающей способностью мелко дисперсной металлической фазы (при условии размеров кристаллитов металла, соизмеримых с толщиной «скин-слоя»), т.е. ее электропроводностью [243].

Согласно разработанной в [244] топологической модели электрической проводимости гетерогенных композиций материалов со свойствами диэлектриков, армированных токопроводящими элементами, зависимость, связывающую электрическую проводимость композиции (σ), с содержанием дисперсной токопроводящей фазы в области низких концентраций, можно представить как:

$$\sigma \approx \sigma_2 \left[1 + \frac{C}{1 - \sqrt[3]{C}} \right] \quad (V.15)$$

где: σ_2 – электропроводность неармированной алюмооксидной матрицы; C – концентрация дисперсной фазы – частиц алюминия.

Объемная и поверхностная электропроводность образцов армированных различными количествами алюминиевого порошка ПА-2 определялась в соответствии с методическим указанием [245] с помощью измерительной схемы включающей электронный прибор Е6-13А, работающий в режиме измерения постоянного тока.

В связи с тем, что до определенного значения объемной концентрации армирующих частиц металлического алюминия, равномерно распределенных в алюмооксидной матрице, их агрегация не происходит, значение логарифма удельной электрической проводимости гетерогенной системы, интерполируется линейной зависимостью от логарифма величины, равной $(1 + C/1 - \sqrt[3]{C})$ (рис. V.25.).

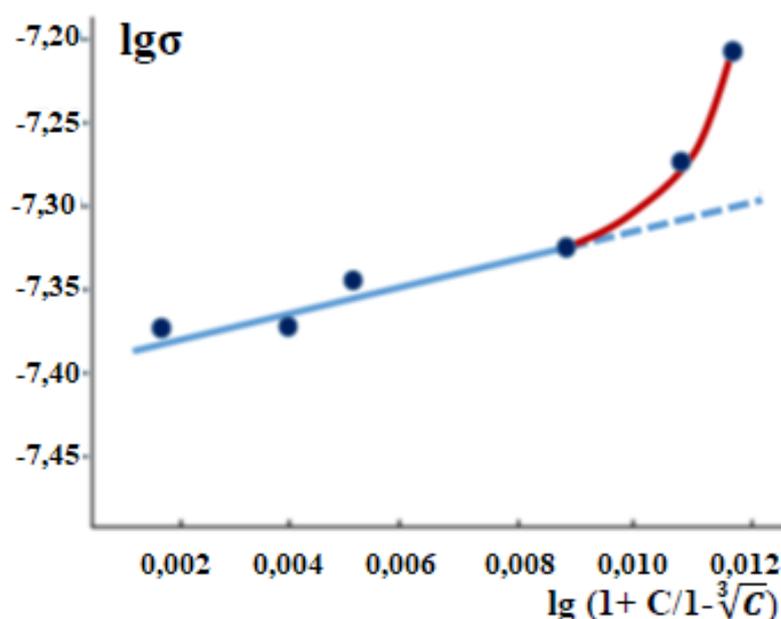


Рис V. 25. Зависимость логарифма удельной электрической проводимости армированной композиции γ - Al_2O_3/Al от концентрации дисперсной фазы, согласно выражению V.15.

Увеличение же содержания армирующих частиц металла в композиции от 2% (масс.) и выше может привести к разрыву изолирующих диэлектрических прослоек и установлению контакта между металлическими частицами по всему объему образцов,

что является причиной отклонения от приведенной линейной зависимости и резкого возрастания проводимости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ носителя.

Следовательно, имеющая место экстремальная зависимость потери мощности микроволнового излучения в армированных образцах связана с инверсией их поглощающей и отражающей СВЧ излучение способности, определяемой изменением электропроводности при агрегации токопроводящих частиц.

Как следствие этого, с повышением концентрации токопроводящих армирующих частиц, происходит снижение поглощения до малых величин и возрастающее отражение СВЧ излучения, аналогичное отражению от массивного металлического образца.

Таким образом, наблюдаемое в области низких концентраций наполнителя увеличение потерь мощности СВЧ излучения при взаимодействии с армированным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителем связано с эффективным поглощением энергии излучения частицами металла, размер которых соизмерим с величиной скин-слоя.

При этом, путем варьирования условий гидротермальной обработки можно направленно изменять степень превращения микрокристаллитов алюминия в соответствии с протеканием реакции (V.13), что в свою очередь дает возможность варьировать их размерные параметры.

Резюмируя данный раздел работы можно прийти к заключению, что методом гидротермальной обработки промышленных порошков алюминия в присутствии гидрогеля гидроксида алюминия с последующим спеканием в поле СВЧ реализована возможность получения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ носителя активной массы катализаторов для реакций стимулированных микроволновым излучением, интенсивно поглощающего энергию СВЧ поля с частотой 2,45 ГГц.

Средняя температура нагрева массы образцов носителя, содержащего в качестве армирующего материала микрокристаллический порошок алюминия ПА-2, достигаемая при воздействии СВЧ-излучения различной интенсивности, сопоставима с температурой, необходимой для протекания намеченных к осуществлению стимулированных микроволновым излучением гетерогенно-каталитических реакций в условиях традиционного нагрева каталитической шихты.

Установлено, что при осуществлении превращений в поле СВЧ без учета потери мощности СВЧ излучения в наносимой на поверхность $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ носителя активной массы потенциальных катализаторов, максимальный линейный размер носителя в каталитической шихте в направлении фронта распространения волн, при $\delta_E = 30$ мм, частоте излучения 2450 мГц и входной мощности магнетрона 800 Вт, не должен превышать 140 мм.

Исследованные текстурные характеристики образцов оксида алюминия, армированных промышленными порошками алюминия ПА-1 и ПА-2, полученных термообработкой в поле СВЧ дают основание полагать, что по таким показателям, как удельная поверхность, объем внутрипористого пространства, разработанные носители активной массы вполне соответствуют требованиям, для приготовления катализаторов нанесенного типа.



ГЛАВА VI. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НАНЕСЕННОГО ТИПА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

VI.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АКТИВНОСТЬ Co-Mn/Al₂O₃/Al - КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКО-ФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ КСИЛОЛОВ.

В большинстве существующих способов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов в соответствующие ароматические кислоты, в качестве катализаторов применяют гомогенные системы (соли, или органические комплексы металлов переменной валентности, в сочетании с иницилирующими радикально-цепной процесс промоторами - бромистыми солями щелочных металлов или аммония), а в качестве растворителей реакционной среды – низкомолекулярные карбоновые кислоты жирного ряда [246-248].

Как известно, использование гомогенных катализаторов создает определенные технологические трудности осуществления процесса, связанные с разделением конечных продуктов и содержащихся в их массе остаточных количеств растворителя, соединений брома и т.п. [249].

Ведение же процессов в присутствии гетерогенных контактов, среди которых наиболее часто упоминаются смешанные оксиды Co и Mn, хотя и позволяет существенно упростить технологию разделения и улучшить степень чистоты выделяемых продуктов, за счет исключения из реакционной среды соответствующих растворителей и бромсодержащих компонентов, но, в то же время, не устраняет трудностей регулирования скорости реакций, протекающих по гетерогенно-гомогенному механизму.

В отличие от традиционных условий термического воздействия на систему реакционная среда – катализатор, при проведении процессов в СВЧ-поле сырье имеет более низкую температуру, поскольку основным элементом реакционной системы, поглощающим излучение и преобразующим энергию СВЧ-поля в теплоту, является собственно гетерогенный катализатор. При этом специфика воздействия микроволнового излучения наиболее рельефно должна проявиться в случае гетерогенно-каталитических жидкофазных процессов превращения углеводородов, для которых, из-за разницы диэлектрических потерь и относительно низкой теплопроводности реакционной среды, на границе раздела фаз твердое тело – жидкость, возможно локальное достижение температуры, превышающей среднemasсовую температуру реакционной системы. Это, в свою очередь, может привести к превалированию гетерогенных реакционных маршрутов над маршрутами гомогенного превращения и изменению соотношения скоростей образования целевых и побочных продуктов.

В работах [250,251] нами была исследована активность Co-Mn/Al₂O₃/Al - катализаторов в реакции жидкофазного окисления м-ксилола в м-толуиловую кислоту, протекающей по радикально-цепному гетерогенно-гомогенному механизму и показано, что в сравнении с массивными образцами, более высокие значения отношения гетерогенной поверхности к объему загружаемого в реактор окисляемого углеводорода (S/V), характерные для катализаторов нанесенного типа, способствуют росту скорости зарождения и продолжения цепей, как в начальный период, так и в период разившейся реакции.

В работе [252], установлено, также, что с ростом удельной поверхности образцов катализаторов нанесенного типа, полученных термообработкой в сверхвысокочастот-

ном поле, при воздействии микроволнового излучения на реакционную систему интенсифицируется его поглощение и при этом наблюдается заметное сокращение времени реакции до достижения максимального выхода целевого продукта – мета-толуиловой кислоты.

С целью реализации возможности осуществления стимулированной микроволновым излучением гетерогенно-каталитической реакции жидкофазного окисления м- и п-ксилолов нами предпринята попытка исследования влияния излучения СВЧ-диапазона на формирование активной поверхности Co-Mn/Al₂O₃/Al- катализаторов, а также выявления возможных причин интенсифицирующего воздействия СВЧ-излучения на их активность.

Образцы катализаторов готовились методом пропитки (по влагоемкости) поглощающего микроволновое излучение (2450 МГц) пористого Al₂O₃/Al носителя [253] растворами нитратов, ацетатов и ацетилацетонатов кобальта и марганца с дальнейшим их термолизом и кальцинацией в условиях электрообогрева, а также воздействия СВЧ-излучения, способствующих образованию каталитически активной фазы кобальтита марганца (MnCo₂O₄) [254].

Текстурные характеристики рассчитывали методом БЭТ (проточное измерение изотерм адсорбции азота при температуре 77 К) на приборе Q-Surf M3 фирмы Thermo Electron Corporation.

Рентгенофазовый анализ и исследование микроструктуры порошкообразных образцов проводили на дифрактометре марки ДРОН-4 с использованием CuKα – излучения (λ=1,54051нм). Дифрактограммы анализировались с использованием базы данных JCPDS. Средние размеры кристаллитов фазы MnCo₂O₄ (областей коге-рентного рассеивания) оценивались по уширению рефлексов на дифрактограммах исходя из формулы Дебая-Шеррера [255]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (VI.1)$$

где D – средний размер кристаллитов, λ – длина волны рентгеновской трубки, β – ширина дифракционного максимума на половине высоты, θ – дифракционный угол, k = 0,9 – поправочный коэффициент.

В таблице VI.1 приведены характеристики образцов катализаторов с равным содержанием активных металлов в матрице носителя – 15% масс (атомное соотношение Co:Mn = 2:1), синтезированных с использованием в качестве прекурсоров – нитратов, ацетатов и ацетилацетонатов Co и Mn в условиях традиционной термообработки (серия А) и термообработки в поле СВЧ (серия Б).

Видно, что независимо от способа термической обработки катализаторов и природы прекурсоров, используемых для формирования активной массы, их текстурные характеристики практически не изменяются и определяются структурой носителя с преобладающим содержанием мезопор.

Тем не менее, при термообработке образцов под воздействием микроволнового излучения наблюдается формирование более мелкодисперсной nano-размерной структуры кристаллитов активной массы.

Этому, вероятно, способствуют сравнительно малые времена экспозиции образцов в поле СВЧ как в процессе термолиза соединений активных металлов, так и образования оксидных фаз, не благоприятствующие росту размера кристаллитов.

Таблица VI.1.

Результаты синтеза образцов Co-Mn/Al₂O₃/Al- катализаторов, жидкофазного окисления м- и п-ксилолов

№ п/п	Прекурсоры синтеза катализаторов	Условия термообработки		S _{уд.} м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Общий объем мезопор, см ³ /г	D _{ср} (нм) Размер кристал. фазы MnCo ₂ O ₄
		Термолиз Т,К/время, мин	Кальцинация, Т,К/ время, мин				
Серия А							
1	Нитраты	593/150	773/240	182	0,57	0,38	250
2	Ацетаты	628/180	753/240	175	0,55	0,41	180
3	Ацетилацет.	573/180	678/270	178	0,56	0,36	120
Серия В							
1	Нитраты	578/12	768/15	187	0,62	0,44	75
2	Ацетаты	578/10	763/18	185	0,58	0,42	60
3	Ацетилацет.	583/10	763/20	183	0,58	0,40	45

Жидкофазное окисление м- и п-ксилолов осуществлялось на установке, совмещающей реакционный узел с внешним контуром циркуляции газового потока (N₂+O₂), сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23 л и варьруемой мощностью генератора излучения 200 – 800 Вт. при рабочей частоте 2450 МГц. Температура в реакционной зоне измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения 223 ÷ 873К.

Отвод избытка теплоты из реакционной зоны осуществлялся отходящим потоком кислородно-азотной смеси. Во избежание неожиданного перегрева реактора в резонаторе печи устанавливалась шунтирующая емкость с циркулирующей дистиллированной водой.

На рисунке VI.1 представлена динамика изменения мощности магнетрона и соответствующей поглощению микроволнового излучения температуры образцов неармированной и армированной микрочастицами алюминия алюмооксидной матрицы, пропитанной растворами нитратов Со и Mn.

Как видно из представленных данных, образцы γ-Al₂O₃/Al, пропитанные растворами нитратов активных металлов, даже при невысоких значениях мощности магнетрона, интенсивно поглощают СВЧ-излучение. При этом температура образцов стабилизируется в области значений 373 -383К (до полного испарения воды).

Обезвоживание образцов влечет за собой снижение количества поглощаемой энергии, и возобновление поглощения наступает при дальнейшем увеличении мощности магнетрона.

Наблюдаемое экстремальное повышение температуры образцов в диапазоне 400 – 500К связано с термолизом нитратов кобальта и марганца в воздушной атмосфере (на выходе из реактора наблюдается образование окрашенных в бурый цвет оксидов азота), завершающимся образованием оксидных форм металлов.

Установлено, что поглощение энергии СВЧ-излучения и трансформация ее в теплоту на стадии формирования оксидов активных металлов, в случае образцов γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, пропитанных смесью нитратов кобальта и марганца, происходит более интенсивно, нежели образцов, обработанных их индивидуальными солями. При этом имеет место спонтанное повышение температуры образцов от ~ 400 до 723K .

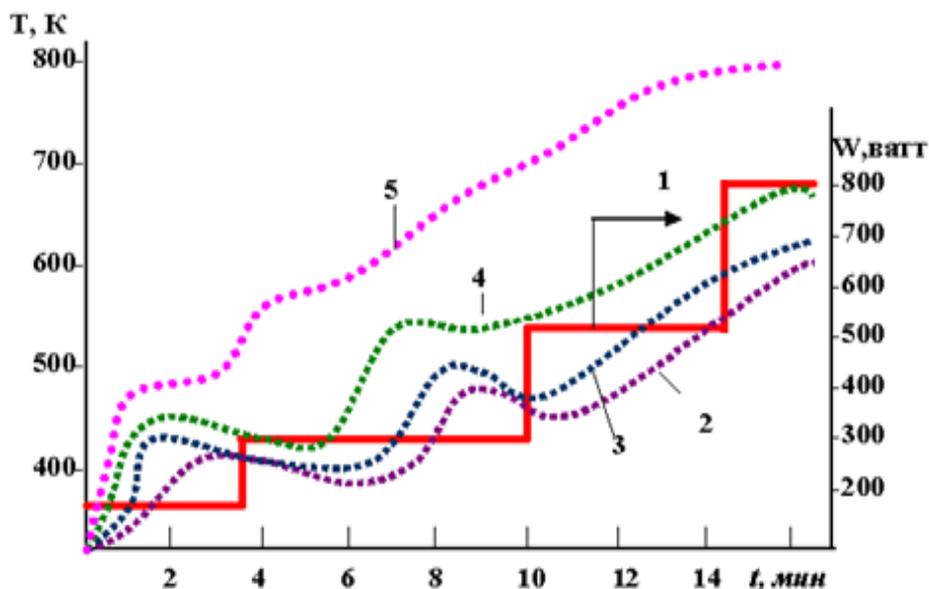


Рис. VI.1. Динамика варьирования мощности магнетрона (1) и изменения температуры образцов Al_2O_3 , пропитанных растворами нитратов кобальта (2), марганца (3) и смесью солей (4), 5-образцов нитратов Co и Mn на $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ за счет поглощения энергии СВЧ-излучения.

Данное обстоятельство, вероятно, связано с процессом формирования в ходе термической обработки фазы кобальтита марганца (MnCo_2O_4) (на основе оксидов кобальта и марганца), максимальное наличие которой соответствует образцам с атомным отношением $\text{Co} : \text{Mn} = 2:1$ (таблица VI.2)

Обращает на себя внимание тот факт, что образцы катализаторов именно с этой стехиометрией металлов проявляют наибольшую активность в реакции жидкофазного окисления ксилолов в целевые продукты - толуиловые кислоты.

При этом, структурирование в виде кобальтовой шпинели бинарных оксидов Co и Mn в процессе термической обработки в поле СВЧ подтверждается сопоставлением данных по рентгенофазовому анализу катализаторов с образцами полученными методом совместного осаждения нитратов и обычной термообработки.

Видно, что характеристики рентгенограмм обеих образцов практически совпадают, и наблюдается удовлетворительное соответствие их фазового состава.

Следует отметить, что завершение процесса фазообразования кобальтита марганца при традиционной термообработке бинарных Co - Mn -катализаторов жидкофазного окисления ксилолов электронагревом происходит при температуре 673 - 723K в течение 6 - 7 час., в то время как формирование каталитически активной фазы MnCo_2O_4 в условиях термообработки в поле СВЧ происходит в течение 30 – 35 мин.

Таблица VI.2.

Фазовый состав бинарных Co-Mn – оксидных катализаторов жидкофазного окисления ксилолов полученных методом обычной термической обработки и термообработки в поле СВЧ. Атомное соотношение Co:Mn = 2:1

Термообработка электрообогревом			Термообработка в поле СВЧ		
d/n, Å	I	Принадлежность линий	d/n, Å	I	Принадлежность линий
4,87	10	Mn ₃ O ₄	4,85	15	Mn ₃ O ₄
2,87	20	Co ₃ O ₄	2,83	23	Co ₃ O ₄
2,69	20	CoMnO ₃	2,69	25	CoMnO ₃
2,60	70	MnCo ₂ O ₄	2,60	72	MnCo ₂ O ₄
2,37	25	MnCo ₂ O ₄	2,39	30	MnCo ₂ O ₄
2,23	45	MnCo ₂ O ₄	2,23	42	MnCo ₂ O ₄
1,77	10	Mn ₃ O ₄	2,27	15	Mn ₃ O ₄
1,70	10	CoMnO ₃	1,75	12	CoMnO ₃
1,53	20	Mn ₃ O ₄	1,53	23	Mn ₃ O ₄
1,27	20	Co ₃ O ₄	1,27	20	Co ₃ O ₄
1,01	25	MnCo ₂ O ₄	1,03	27	MnCo ₂ O ₄

Скорость зарождения свободных радикалов, как в условиях воздействия микроволнового излучения, так и в условиях традиционного нагрева измерялась по скорости поглощения кислорода ($W_{O_2}^{ing}$) в присутствии ингибитора N,N'-ди-β-нафтил-парафенилендиамина ($5,5 \div 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л), расход которого контролировали спектрофотометрически, и вычислялась по формуле, приведенной в [256]:

$$W_{ing} = \frac{2\Delta[InH]}{S \cdot \tau_{ing}} \quad (VI.2)$$

где: W_{ing} – скорость расходования ингибитора (моль/м²·мин), $\Delta[InH]$ - количество израсходованного ингибитора (моль), S – площадь образца катализатора (м²), 2 – стехиометрический коэффициент ингибирования, τ_{ing} - отрезок времени (мин) на оси абсцисс при экстраполяции кривой в координатах $1/W_{O_2}^{ing} - \tau$ (рис. VI.2.).

За начало новой временной координаты принимался момент введения ингибитора (отмечено пунктирной стрелкой). Установлено, что введение ингибитора в начальный момент реакции не приводит к полному торможению поглощения кислорода, причем, этот факт не является следствием недостаточной эффективности используемого ингибитора, а связан с наличием не ингибируемых гетерогенно-каталитических маршрутов превращения м-ксилола. Полагая, что в условиях неразвившейся цепной реакции процесс образования свободных радикалов определяется стадией гетерогенно-каталитического инициирования цепей, представляется возможным оценить ее скорость в виде разницы скорости поглощения кислорода в присутствии ингибитора ($W_{O_2}^{ing}$) и скорости ингибирования цепей W_{ing} :

$$W_R = W_{O_2}^{ing} - W_{ing} \quad (VI.3)$$

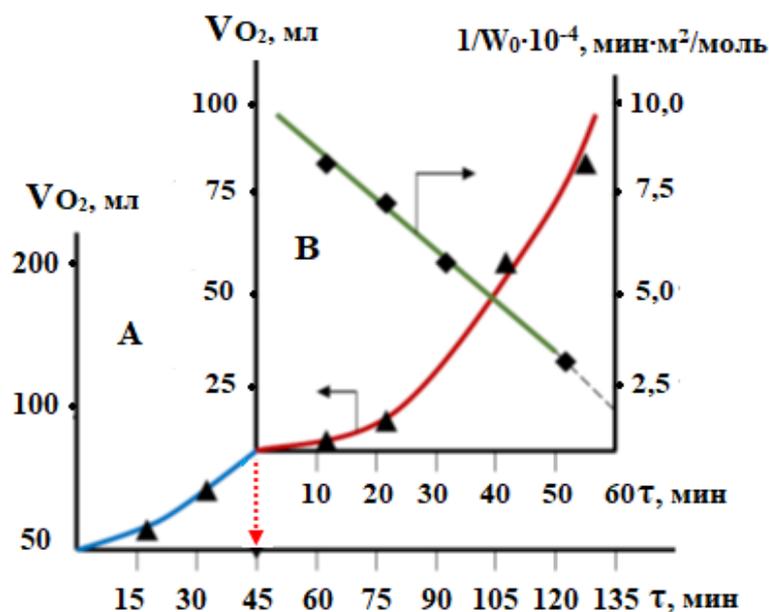


Рис. VI.2. Кинетика поглощения кислорода в отсутствии ингибитора (А), при введении ($5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) N,N'-ди-β-нафтил-*пара*-фениленди-амина, (В) (Время введения ингибитора отмечено стрелкой) и обратная величина скорости поглощения кислорода в присутствии Co-Mn/Al₂O₃/Al- катализатора. Мощность магнетрона 600 Вт. Средне-массовая т-ра 413К, величина отношения поверхности катализатора к объему углеводородной фазы (S/V) = $3 \cdot 10^6$ м⁻¹.

Рисунок VI.3 иллюстрирует симбатную зависимость скорости гетерогенной стадии инициирования цепного процесса окисления м-ксилола и скорости нагрева реакционной системы за счет поглощения энергии микроволнового излучения гетерогенными катализаторами и трансформации ее в теплоту. При этом, образцы Co-Mn/Al₂O₃/Al- катализатора, приготовленные на базе ацетилацетонатов активных металлов превосходят образцы полученные на основе нитратов и ацетатов одноименных металлов по названным показателям.

Сопоставление данных рис. VI.3 и таблицы VI.1 дает основание предполагать, что более интенсивное поглощение энергии СВЧ - излучения образцами катализатора, приготовленными на основе ацетилацетонатов Co и Mn, и, соответственно более высокие значения скорости инициирования радикалов в их присутствии обусловлены наличием мелкодисперсной нано-размерной структуры кристаллитов активной массы.

На рис. VI.4 представлена зависимость начальной скорости гетерогенно-каталитического инициирования цепей от концентрации растворенного кислорода и катализатора при окислении м-ксилола в условиях его конверсии не превышающей 8-10%, когда изменением концентрации углеводорода на кинетику радикально-цепного процесса можно пренебречь.

Видно, что при фиксированных значениях установившейся среднemasсовой температуры в реакционном аппарате, количества вводимого катализатора и концентрации кислорода величина начальной скорости гетерогенно-каталитического зарождения свободных радикалов (W_R) в условиях поглощения микроволнового излучения превышает таковую в условиях традиционного термического воздействия. Причем, с увеличением температуры реакции, достигаемой за счет увеличения мощности магнетрона, разница

значений скорости инициирования свободных радикалов становится более ощутимой (рис. VI.5).

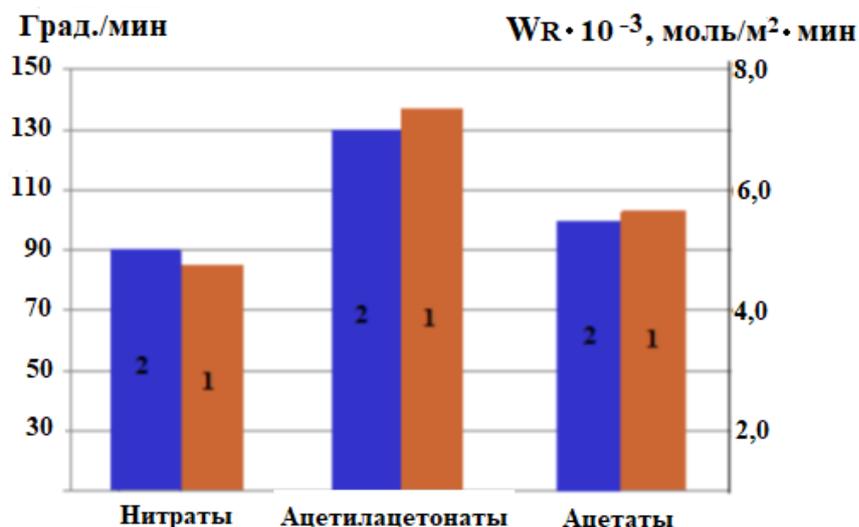


Рис. VI.3. Зависимость скорости гетерогенно-каталитического инициирования свободных радикалов (1) и скорости нагрева реакционной системы (2) от природы катализаторов поглощающих СВЧ-излучение.

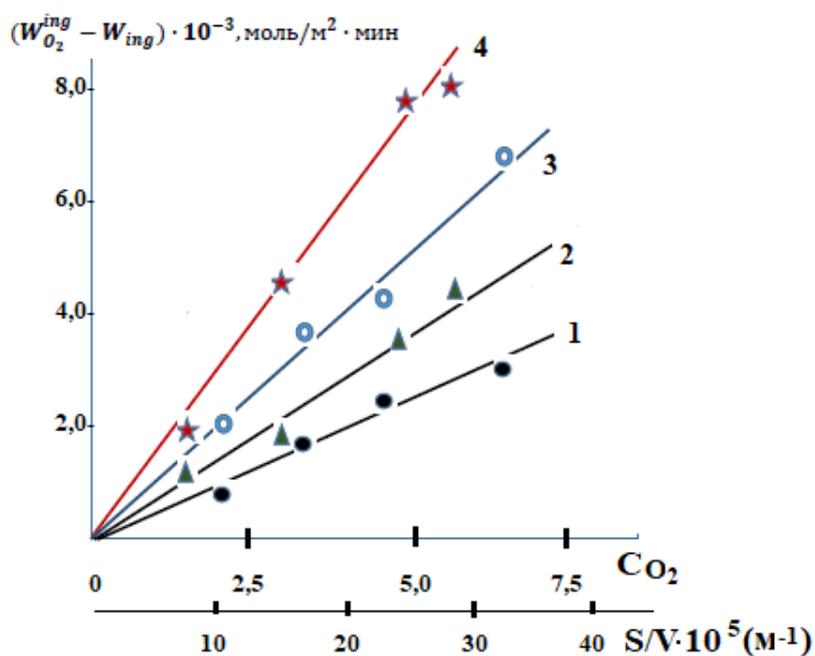
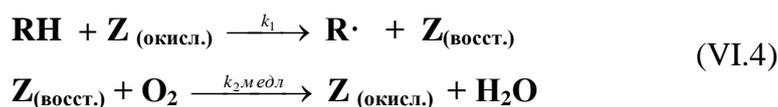


Рис VI.4 Зависимость начальной скорости гетерогенно-каталитического инициирования цепей на поверхности Co-Mn/Al₂O₃/Al- катализатора от концентрации кислорода при $S/V = 3 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ и количества вводимого катализатора при $C_{O_2} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, в условиях нагрева реактора электрической спиралью (1,3) и воздействия микроволнового излучения мощностью 600 Вт. (2,4). Среднемассовая температура: $413 \pm 2 \text{ К}$.

Наблюдаемую пропорциональность W_R концентрации кислорода и количеству вводимого катализатора можно объяснить следующей схемой образования свободных радикалов при взаимодействии м-ксилола с активными центрами на гетерогенной поверхности катализатора (стадия 2 предполагается медленной):



Где $\text{Z}_{(\text{окисл.})}$ – окисленный центр, $\text{Z}_{(\text{восст.})}$ – восстановленный центр на поверхности катализатора.

Согласно приведенной схеме, скорость генерирования свободных радикалов гетерогенной поверхностью в ее квазистационарном состоянии может быть приравнена скорости образования реокисленных центров $\text{Z}_{(\text{окисл.})}$:

$$W_{R\cdot} = \frac{dR\cdot}{d\tau} = k_1[\text{RH}] \cdot \Theta_{\text{окисл}} = \frac{dZ_{\text{окисл}}}{d\tau} = k_2 \cdot \Theta_{\text{восст}} [\text{O}_2] - k_1[\text{RH}] \cdot \Theta_{\text{окисл}} \quad (\text{VI.5})$$

где $[\text{RH}]$ – начальная концентрация м-ксилола (моль/л); $[\text{O}_2]$ – концентрация растворенного кислорода (10^{-3} моль/л); k_1 и k_2 – константы скоростей восстановления и реокисления активных центров; $\Theta_{\text{окисл}}$ и $\Theta_{\text{восст}}$ – концентрации окисленных и восстановленных центров на поверхности катализатора, нормированные к единице:

$$\Theta_{\text{окисл}} + \Theta_{\text{восст}} = 1; \quad (\text{VI.6})$$

Решая уравнение (V.5) относительно $\Theta_{\text{окисл}}$ при несложных преобразованиях получим следующее выражение удельной скорости иницирования свободных радикалов, нормированной к единице поверхности загруженного катализатора:

$$W_{R\cdot} = \frac{dR\cdot}{d\tau} = \frac{k_1[\text{RH}] \cdot k_2[\text{O}_2]}{k_1[\text{RH}] + k_2[\text{O}_2]} \quad (\text{VI.7})$$

В условиях эксперимента, когда $k_1[\text{RH}] \gg k_2[\text{O}_2]$, получаем:

$$W_{R\cdot} = \frac{dR\cdot}{d\tau} = k_2[\text{O}_2] = k_R \cdot C_{\text{O}_2} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (\text{VI.8})$$

где k_R – может быть рассмотрена как константа удельной скорости гетерогенного зарождения м-ксилильных радикалов, E_a – энергия активации, k_0 – предэкспоненциальный множитель.

В табл. VI.3 приведены значения кинетических параметров стадии гетерогенного зарождения м-ксилильных радикалов, для случая традиционного нагрева реактора и термического воздействия СВЧ-излучения, рассчитанных из аррениусовской зависимости k_R от температуры на базе массивов экспериментальных данных, аппроксимированных уравнением (VI.8).

Видно, что значения констант удельной скорости гетерогенного зарождения м-ксилильных радикалов в случае воздействия на реакционную систему микроволновым излучением превышают таковые для нагрева традиционным способом, причем с ростом температуры реакции, разница в величинах констант резко возрастает.

Примечательно, что значения энергии активации зарождения свободных радикалов для обоих способов энергетического воздействия практически не изменяются. Это

свидетельствует об отсутствии «нетермического» эффекта активации процесса генерирования м-ксилильных радикалов из-за относительно низкой энергии кванта СВЧ-излучения, по сравнению с энергией разрыва связи С – Н в молекуле ксилола [257].

Аналогичная зависимость кинетических параметров стадии гетерогенного зарождения п-ксилильных радикалов наблюдается при сопоставлении способов энергетического воздействия на гетерогенно-каталитическое окисление п-ксилола (таблица VI.4).

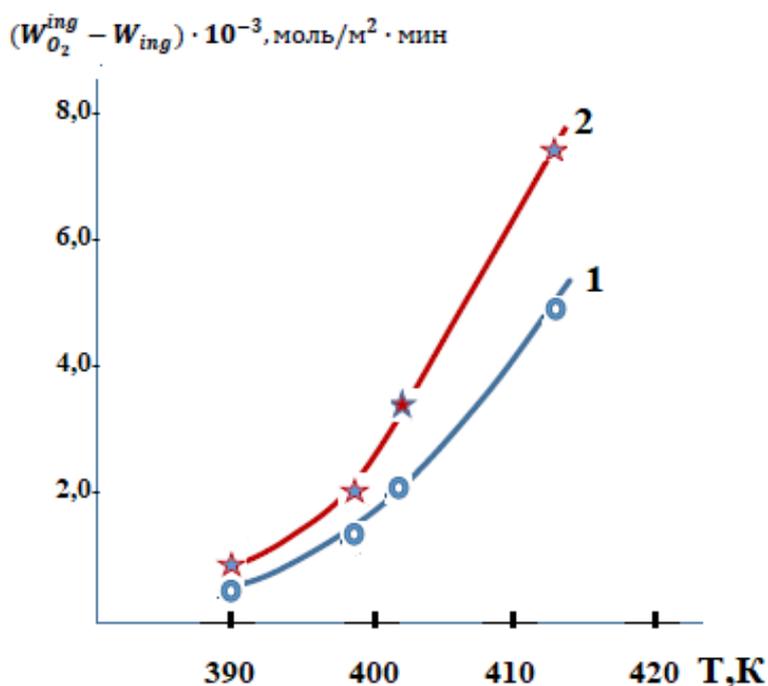


Рис VI.5. Зависимость начальной скорости гетерогенно-каталитического инициирования цепей на поверхности Co-Mn/ Al₂O₃/Al- катализатора от среднемассовой температуры, при концентрации кислорода, $C_{O_2} = 6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, и количества вводимого катализатора $S/V = 3 \cdot 10^6$ м⁻¹ в условиях нагрева реактора электрической спиралью (1) и воздействия микроволнового излучения, при входной мощности, соответственно, 200, 320, 480, 640 Вт (2).

Таблица VI.3.

Кинетические параметры стадии гетерогенного зарождения м-ксилильных радикалов при различных способах энергетического воздействия на реакцию систему

Параметры	Нагрев электроспиралью				Воздействие поля СВЧ			
	388	398	403	413	388	398	403	413
Среднемассовая температура, К	388	398	403	413	388	398	403	413
k_R , м/мин	1,15	2,31	3,69	7,23	2,84	5,23	7,15	18,53
E актив., КДж/моль	122,5				121,8			
lg k_0	16,3				19,7			

В то же время значения предэкспоненциального множителя в уравнении VI.8, вычисленные для СВЧ стимулированного гетерогенно-каталитического жидкофазного

окисления ксилолов превышают значения таковых для реакций, осуществляемых в условиях традиционного нагрева, что может быть связано с интенсификацией диффузии кислорода к активным центрам на поверхности гетерогенного катализатора, принимающим участие в стадии зарождения свободных радикалов (вторая стадия в схеме VI.4).

Таблица VI.4.

Кинетические параметры стадии гетерогенного зарождения п-ксилильных радикалов при различных способах энергетического воздействия на реакцию систему

Параметры	Нагрев электроспиралью				Воздействие поля СВЧ			
	Среднемассовая температура, К	388	398	403	413	388	398	403
k_R , л/мин	1,27	2,46	3,78	7,54	3,24	5,38	7,78	18,83
E актив., Кдж/моль	118,5				115,3			
lg k_0	15,8				18,2			

Как и следовало ожидать, величины энергии активации стадии зарождения п-ксилильных радикалов как в случае проведения реакции в условиях традиционного нагрева, так и термического воздействия СВЧ излучения оказались меньше, нежели при превращении м-ксилола. Это вероятно связано с меньшим значением энергии разрыва связи С – Н в молекуле п-ксилола, что и определяет более высокую его реакцию способность.

Принимая во внимание то обстоятельство, что из-за разницы диэлектрических потерь в массе гетерогенного катализатора и объеме окисляемых мета- и параксилолов, можно допустить возникновение на межфазной границе окисляемый углеводород – катализатор участков локального перегрева, температура которых может превышать измеряемую среднемассовую температуру в объеме реакционного пространства [258].

Данный факт, вследствие снижения значения экспоненты в приведенном уравнении (VI.8), также может являться реальной причиной наблюдаемого увеличения удельной скорости инициирования свободных радикалов при воздействии микроволнового излучения на процесс гетерогенно-каталитического окисления м- и п-ксилола, а в условиях разившейся реакции – сокращения времени достижения максимального выхода толуиловых кислот, ранее установленного нами в работе [252].



ГЛАВА VII. МИКРОВОЛНОВОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО АЦИЛИРОВАНИЯ ДИЭТИЛАМИНА М-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ.

VII.1. СИНТЕЗ Zn-B-P/ γ -Al₂O₃/Al –КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ.

Реакция гетерогенно-каталитического прямого ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой является перспективным промышленным способом получения N,N-диэтилтолуамида (ДЭТА) – репеллента нового поколения для борьбы с кровососущими насекомыми, а также чешуекрылыми и членистоногими разрушителями изделий из природных и искусственных материалов [259].

В патентной и технической литературе последних лет были опубликованы эффективные способы получения N-ацилдизамещенных диэтиламина прямым ацилированием диэтиламина бензойной и м-толуиловой кислотами в присутствии специально синтезированных для этой цели гетерогенных катализаторов кислотного-основной природы, в том числе разработанных в нашей лаборатории [260-265].

Являясь типичным представителем реакций кислотного-основного типа, прямое ацилирование диэтиламина представляет также удобную модель для исследования механизма кислотного-основного катализа, основанного на корреляциях активности с кислотными характеристиками поверхности гетерогенных катализаторов.

В этой связи, а также сообразно поставленной задаче – распространения применения СВЧ технологий для интенсификации как окислительно-восстановительных, так и кислотных реакций, нами была реализована попытка микроволнового синтеза поглощающего энергию СВЧ излучения Zn-B-P-оксидного катализатора на поверхности армированного алюминия Al/ γ -Al₂O₃ – носителя.

В соответствие с подобранным оптимальным компонентным составом Zn-B-P/ γ -Al₂O₃ катализаторов ацилирования диэтиламина, характеризующихся высокой активностью и избирательностью по диэтилтолуамиду при протекании реакции в условиях традиционного нагрева [263], для приготовления образцов поглощающих СВЧ-излучение, Al/ γ -Al₂O₃– носитель пропитывался (по влагоемкости) водными растворами борной, фосфорной кислот и нитрата цинка соответствующих концентраций, и после декантирования избытка пропиточного раствора, последовательно подвергался сушке, термолузу и прокалке в поле СВЧ. Массивные образцы Zn-B-P-оксидных катализаторов готовились упариванием водных растворов азотнокислого цинка, борной и фосфорной кислот с последующей термической обработкой сухого остатка.

Термообработка (сушка и спекание) образцов осуществлялась на установке, сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23л. при рабочей частоте излучения 2450 МГц и варьировании входной мощности генератора излучения в диапазоне 200–800 Вт.

Эксперименты по превращению м-толуиловой кислоты и диэтиламина в условиях воздействия СВЧ излучения проводились в проточном реакторе на установке, собранной на базе многомодульной микроволновой печи марки NE – 1064F (Panasonic) с объемом резонатора 14 л. Рабочая частота генератора излучения – магнетрона составляла 2450 МГц, максимальная входная мощность – 1200 Вт. Температура катализаторной шихты измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения -50÷600⁰С.

Исследования кислотности поверхности катализаторов проводились на двух детекторной установке, по термодесорбции аммиака, собранной на базе газового хроматографа марки ЛХМ -8МД .

Общую поверхностную кислотность образцов оценивали в предположении о однокислотной адсорбции аммиака по количеству хемосорбированных молекул, десорбция которых практически завершалась при подъеме температуры в колонке с катализатором до 400–420⁰С. Количество кислотных центров, распределенных по соответствующим максимумам на термодесорбционном спектре – N_i (единиц/м²), рассчитывалось из значений площадей под $T(\max_i)$ по формуле:

$$N_i = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot S_{T\max i} \cdot V}{22400 \cdot S_{уд} \cdot G \cdot \Sigma S_{T\max i}} \quad (\text{VII. 1})$$

где: $6 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; $(T\max_i)$ – площадь под термодесорбционным пиком с соответствующим $T\max_i$ (мм²); $S_{уд}$ – удельная поверхность образца (м²/г); V – количество аммиака (мл), при НТД, соответствующее площади пика $S(T\max_i)$; $\Sigma S(T\max_i)$ – суммарная площадь пиков термодесорбционной кривой (включая пик насыщения), мм²; G – навеска катализатора; 22400 – молярный объем NH₃.

Как уже было отмечено в предыдущих главах работы, эффективное осуществление гетерогенно-каталитических реакций в СВЧ-поле, требует от реакционной системы сочетание каталитических свойств, проявляемых твердотельными контактами, со способностью катализаторов трансформировать энергию микроволнового излучения в теплоту, достаточную для протекания реакции в заданном температурном режиме. При этом максимально достижимая диссипация СВЧ-энергии в объеме каталитической шихты является необходимым условием для снижения потребления энергии при проведении процессов.

На рис. VII.1 представлены результаты влияния варьруемой мощности магнетрона на динамику изменения температуры поглощающих микроволновое излучение образцов Al/γ-Al₂O₃ носителя (см. главу V, раздел V.4) пропитанных водными растворами нитрата цинка, борной и фосфорной кислот, при различном отношении активной массы и носителя в пересчете на оксиды.

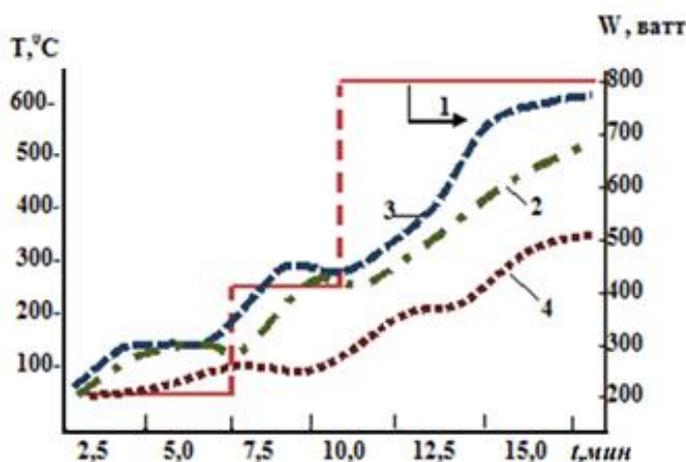


Рис. VII.1. Влияние мощности СВЧ излучения (1) на динамику изменения температуры образцов Al/γ-Al₂O₃-носителя, пропитанных растворами нитрата Zn, H₃BO₃ и H₃PO₄ в количестве 10% (масс.) – (2) и 20% (масс.) – (3) из расчета на оксиды и образца неармированного γ-Al₂O₃ – носителя, пропитанного раствором активных компонентов в количестве 20% (масс.) из расчета на оксиды– (4).

Для сопоставления уровня поглощения СВЧ излучения, здесь же приведены данные по СВЧ термообработке пропитанных раствором нитратов металлов образцов неармированного алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – носителя.

Видно, что при минимальном (в исследованном диапазоне) значении мощности магнетрона, ($W=200\text{Вт}$) все изначально влажные образцы, из-за высокого уровня диэлектрических потерь интенсивно поглощают СВЧ излучение. При этом среднемаховая температура шихты проходит через максимум и стабилизируется в области $100\text{--}115^\circ\text{C}$, вплоть до полного испарения воды.

Примечательно, что в случае пропитанных раствором активных компонентов армированных мелкодисперсным алюминием образцов носителя, процесс сушки протекает с гораздо большей интенсивностью.

С повышением мощности излучателя ($W=400\text{Вт}$), рост температуры образцов с активной массой, нанесенной на поверхность армированного носителя значительно опережает рост температуры образцов, на неармированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В этом случае процесс термолитиза нитрата цинка с выделением оксидов азота наблюдается уже по истечении 7-7,5 мин. с начала экспозиции в диапазоне температуры $250\text{--}300^\circ\text{C}$.

Дальнейшее воздействие СВЧ излучения, при максимальной мощности 800Вт , приводит к более быстрому нагреву шихты до температурной области $580\text{--}600^\circ\text{C}$, в которой реализуется возможность образования каталитически активных фаз: борофосфата цинка, (посредством последовательности стадий дегидратации борной и ортофосфорной кислот в метаборную и метафосфорную кислоты и их взаимодействия с оксидом цинка), а также пирофосфата и бората цинка [264]:



В противоположность армированным, неармированные образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – носителя, вследствие относительно низких диэлектрических потерь даже при длительной экспозиции с максимальной в изученном диапазоне мощностью магнетрона – 800Вт , не способны к поглощению энергии СВЧ излучения достаточной для достижения температуры превращения оксида цинка борной и фосфорной кислот по реакциям (VI. 2 – VI. 4) в каталитически активные фазы.

На рис. VII. 2 приведены дифрактограммы образцов активной массы катализаторов, приготовленных в условиях воздействия микроволнового излучения и традиционного электронагрева. Мольное отношение компонентов (из расчета на оксиды ZnO , B_2O_3 , P_2O_5) составляло 1 : 2 : 1.

Видно, что фазовый состав образцов активной массы катализаторов сформированных термообработкой прекурсоров: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_3 , H_3PO_4 , микроволновым излучением (а) и традиционным нагревом в муфельной электропечи (б) практически совпадает.

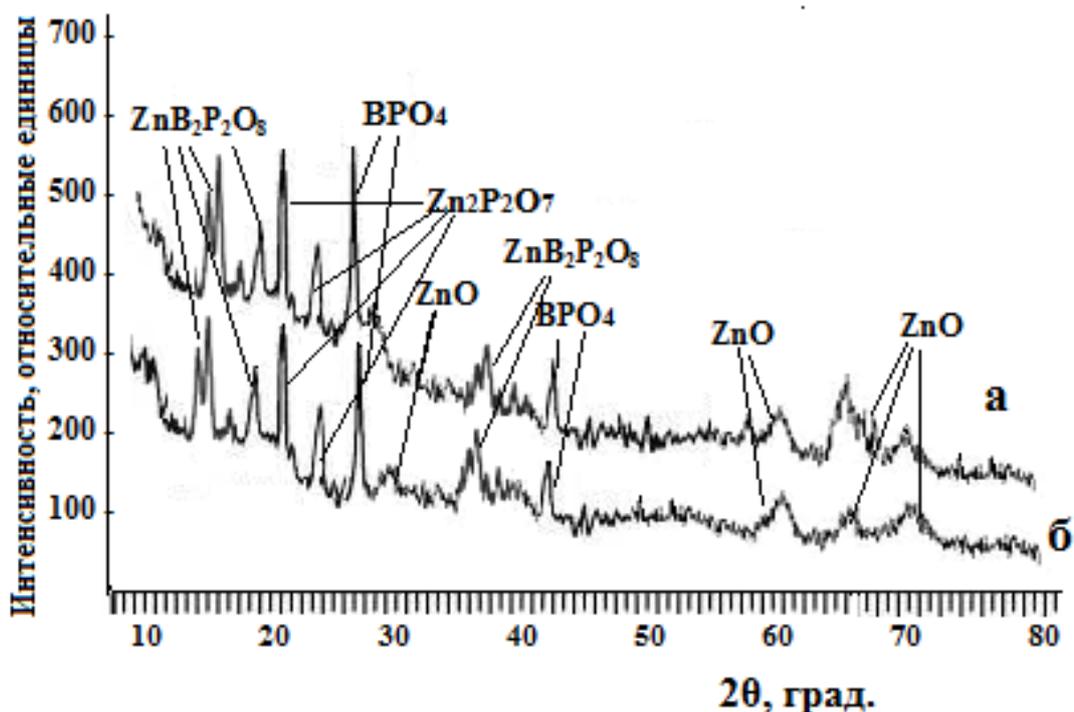


Рис. VII.2. Дифрактограммы образцов активной массы катализаторов реакции ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой, приготовленных в условиях воздействия микроволнового излучения (а) и традиционного электронагрева (б). Мольное отношение компонентов (из расчета на оксиды ZnO, B₂O₃, P₂O₅) = 1 : 2 : 1.

Следовательно, термической обработкой образцов потенциальных катализаторов реакции ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в поле СВЧ возможно осуществить формирование активной массы, с фазовым составом идентичным фазовому составу образцов, приготовленных методом традиционной термообработки.

В таблице VII.1 сопоставлены характеристики синтезированных катализаторов с идентичным составом активной массы (мольное соотношение, в пересчете на оксиды ZnO, B₂O₃, P₂O₅, равное 1:2:1), нанесенной на поверхность промышленного γ -Al₂O₃ – носителя, марки А-1, (Гост 8136-76) и армированного микрокристаллическим алюминием Al/ γ -Al₂O₃–носителя, сформированного термообработкой в поле СВЧ (см. III главу работы).

Таблица VII.1

Текстульные характеристики и кислотность нанесенных Zn-B-P-оксидных катализаторов ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой.

Образец катализатора	Условия термообработки, °C/время, ч.				S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Распределение объема пор по размерам, нм			Кисл. N _Σ · 10 ¹⁹ , ед/м ²
	Электронагрев		СВЧ излучение				5-10	10-10 ²	10 ² -10 ³	
	Сушка	Прокал.	Сушка	Прокал.						
Zn-B-P/ γ -Al ₂ O ₃ /Al	-	-	100-120 0,2	450-470 0,25	192	0,65	0,20	0,37	0,08	1,8
Zn-B-P/ γ -Al ₂ O ₃	100-120 2	450-480 4	-	-	175	0,53	0,16	0,26	0,11	1,2

Видно, что образцы катализатора, термическая обработка которых осуществлялась в поле СВЧ, характеризуются более развитой поверхностью и пористостью с преобладанием пор радиуса 10-100 нм, что соответствует общепринятым представлениям о порах среднего размера.

Формированию Zn-B-P/ γ -Al₂O₃/Al образцов с приведенными характеристиками способствует относительно малое время их экспозиции в поле СВЧ, в отличие от длительного времени прокалики Zn-B-P/ γ -Al₂O₃ катализаторов в условиях традиционного нагрева при котором, возможно, имеет место укрупнение размеров кристаллитов активной массы, блокирующих внутри пористое пространство матрицы носителя.

Об образовании более развитой активной поверхности Zn-B-P-оксидных катализаторов нанесенных на армированный γ -Al₂O₃ носитель, полученный в условиях воздействия микроволнового излучения, также свидетельствует большее количество кислотных центров, определяемых по количеству десорбированного аммиака.

Как было отмечено ранее (см. II главу), для исследования кислотной характеристики поверхности катализаторов нами был разработан новый метод, основанный на стимулируемой СВЧ излучением термодесорбции с поверхности исследуемых образцов адсорбированного аммиака [125].

Установлено, (рис. VII.3) что в спектрах термодесорбции (ТПД) аммиака, с поверхности Zn-B-P/ γ -Al₂O₃ – катализатора, осуществляемой традиционным методом программированного нагрева колонки (А), проявляются три десорбционных максимума, изменяющие положение на температурной координате в зависимости от условий эксперимента: T_{max1} (93-113⁰С); T_{max2} (180-215⁰С); T_{max3} (276-320⁰С).

Наблюдаемые максимумы соответствуют десорбции аммиака с поверхностных кислотных центров, условно ранжированных как «слабокислотные», «умеренные» и «сильнокислотные»

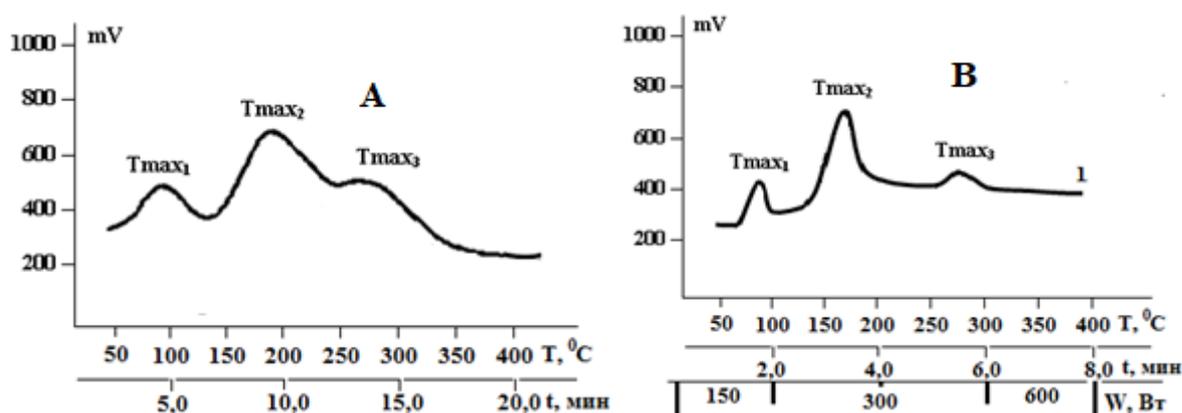


Рис. VII.3. Термодесорбционные спектры аммиака с поверхности Zn-B-P/ γ -Al₂O₃/Al – катализатора полученные в условиях традиционного нагрева (А) и в условиях СВЧ нагрева (В) при варьировании мощности излучения в пределах 150÷600 ватт. Содержание нанесенной активной массы 15%. Начальная температура адсорбции NH₃ 50⁰С, скорость нагрева образцов, β = 20-50⁰С/мин.

Аналогично, в термодесорбционном спектре, полученном в условиях воздействия микроволнового излучения (В) наблюдается три пика, максимумы которых на темпе-

ратурной координате сдвинуты в низкотемпературную область: T_{max_1} (86-108⁰C); T_{max_2} (173-202⁰C); T_{max_3} (270-312⁰C).

При этом наибольшее значение относительного сдвига регистрируется для пиков с T_{max_2} отнесенных к десорбции аммиака с центров «умеренной» кислотности (табл. VII.2).

Таблица VII.2

Сопоставление характеристик кислотности поверхности образцов Zn-B-P/ γ -Al₂O₃/Al катализаторов, определенных по термодесорбционным спектрам аммиака в условиях традиционного нагрева (образцы №№ 1-4) и микроволнового облучения при варьировании мощности 150-600 Вт (образцы 5-8). В скобках указано относительное содержание активной массы, %) Начальная температура адсорбции NH₃ – 50-55⁰C.

№ №	Содержание активной массы	Температура T_{max_i}			Кислотность, соответствующая T_{max_i} (ед/м ²)			ΣN_i (ед/м ²)
		T_{max_1}	T_{max_2}	T_{max_3}	N ₁	N ₂	N ₃	
1	(5,0%)	93	180	276	$4,9 \cdot 10^{18}$	$6,9 \cdot 10^{18}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	$1,50 \cdot 10^{19}$
2	(10,0%)	96	195	285	$5,5 \cdot 10^{18}$	$8,3 \cdot 10^{18}$	$5,2 \cdot 10^{18}$	$1,90 \cdot 10^{19}$
3	(15,0%)	104	207	297	$7,3 \cdot 10^{18}$	$9,7 \cdot 10^{18}$	$6,8 \cdot 10^{18}$	$2,38 \cdot 10^{19}$
4	(20,0%)	113	215	320	$8,6 \cdot 10^{18}$	$1,02 \cdot 10^{19}$	$7,4 \cdot 10^{18}$	$2,62 \cdot 10^{19}$
5	(5,0%)	86	173	270	$5,2 \cdot 10^{18}$	$7,4 \cdot 10^{18}$	$2,6 \cdot 10^{18}$	$1,52 \cdot 10^{19}$
6	(10,0%)	93	184	278	$5,8 \cdot 10^{18}$	$8,7 \cdot 10^{18}$	$4,8 \cdot 10^{18}$	$19,3 \cdot 10^{19}$
7	(15,0%)	97	193	293	$7,6 \cdot 10^{18}$	$1,05 \cdot 10^{19}$	$5,5 \cdot 10^{18}$	$2,36 \cdot 10^{19}$
8	(20,0%)	108	202	312	$8,8 \cdot 10^{18}$	$1,26 \cdot 10^{19}$	$6,7 \cdot 10^{18}$	$2,81 \cdot 10^{19}$
9	(15,0%)*	-	-	-	-	-	-	$2,37 \cdot 10^{19}$

*Суммарная кислотность образца измерена методом индикаторного титрования н-бутил-амином (взято из работы [266]).

Это может быть связано со спецификой воздействия микроволнового излучения на десорбцию молекул аммиака с соответствующих участков поверхности, так называемым нетепловым эффектом, рассмотренным во второй главе (схема II.31).

Из параметров спектров ТПД аммиака (с поверхности исследованных образцов катализаторов, приведенных в таблицах 1 и 2) следует, что с увеличением содержания активной массы, как в условиях традиционного подъема температуры, так и при воздействии СВЧ излучения, максимумы пиков десорбции всех групп кислотных центров сдвигаются относительно своего исходного положения в высокотемпературную область.

При этом, в случае образцов Zn-B-P/ γ -Al₂O₃/Al – катализатора, с увеличением содержания активной массы превалирует относительное увеличение концентрации центров умеренной кислотности, в то время, как для SO₄/ZrO₂/ γ -Al₂O₃ образцов происходит наибольшее приращение числа сильнокислотных поверхностных центров.

Однако, отличительной особенностью воздействия СВЧ поля на процесс термодесорбции аммиака является то, что при переходе от традиционного способа подъема температуры адсорбционной колонки к воздействию микроволнового излучения, независимо от природы нанесенной активной массы катализаторов, процесс десорбции аммиака начинается и завершается в области относительно низких значений температуры.

Этот факт, а также значительно меньшее время, затрачиваемое на полное завершение экспериментов в условиях воздействия микроволнового излучения, свидетельствуют об относительно меньшей энергоемкости предложенного метода термического воздействия на процесс десорбции.

Установленное же близкое соответствие величин суммарной концентрации кислотных центров на поверхности исследуемых катализаторов, определенной методами индикаторного титрования н-бутиламином и микроволновой термодесорбции аммиака, характеризует предложенный нами способ микроволновой термодесорбции, как надежный и экспрессный метод исследования поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов, который может быть рекомендован для лабораторных исследований.

С целью более детального выяснения роли поверхностных кислотных центров в активации компонентов реакции и характера их взаимодействия были предприняты попытки ИК-спектрального исследования системы реакция среда - катализатор.

На рис. VII.4 представлены фрагменты ИК-спектров образцов Zn-B-P/ γ -Al₂O₃/Al - катализаторов в области волновых чисел 3800 – 3000 см⁻¹ до и после адсорбции на его поверхности диэтиламина.

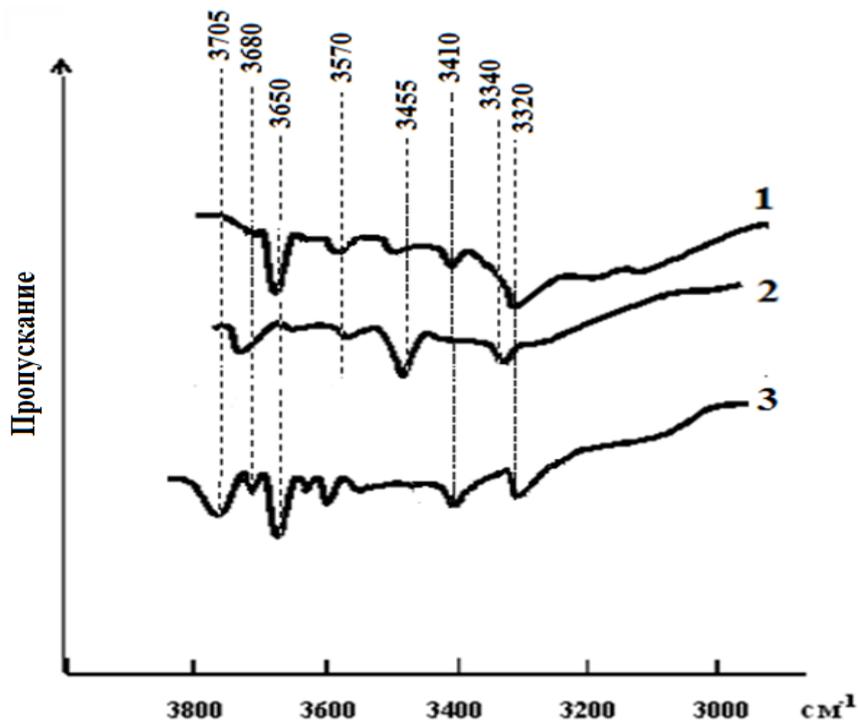


Рис. VII.4. Фрагменты ИК- спектров образцов Zn-B-P/ γ -Al₂O₃/Al - катализаторов в области волновых чисел 3800 – 3000 см⁻¹. (1) – исходный образец; (2) – образец после адсорбции диэтиламина; (3) – образец после десорбции диэтиламина.

Видно, что в ИК-спектре образца, оттренированного под воздействием СВЧ излучения 600 ватт в течение 15 минут, имеют место полосы поглощения в области 3320, 3410, 3570 и 3650 см⁻¹ которые можно отнести к валентным колебаниям терминальных (свободных) гидроксильных групп различного образом координированных атомами фосфора и бора на поверхности образца Zn-B-P/γ-Al₂O₃/Al - катализатора и квалифицировать, как «бренстедовские» кислотные центры (спектр 1).

При адсорбции на поверхности исходного образца диэтиламина в количестве 0,1 ммоль/м² (спектр 2) происходит его взаимодействие с названными центрами, о чем свидетельствует исчезновение полос поглощения при 3320, 3410 и 3650 см⁻¹ и возникновения полос с волновыми числами 3340 и 3455 см⁻¹, характерных для протонированных ионов четвертичного аммониевого основания (R_n NH⁺) [267].

После десорбции диэтиламина с поверхности образца катализатора, при его нагреве в токе азота при воздействии СВЧ излучения, мощностью 800 ватт в течение 20 мин, что соответствует температуре образца 380-400⁰С, качественный характер ИК-спектра совпадает с ИК спектром исходного образца, и вновь проявляются характеристические полосы поглощения при 3320, 3410, 3570 и 3650 см⁻¹, отнесенные к терминальным гидроксильным группам (спектр 3), что связано с регенерацией поверхностных «бренстедовских» кислотных центров на поверхности образца.

На рис. VII.6 приведены фрагменты ИК-спектров образцов Zn-B-P/γ-Al₂O₃/Al - катализаторов в области волновых чисел 400-900 см⁻¹.

Спектр (1) является дополнением к высокочастотному фрагменту ИК-спектра (1), приведенного на рис. VII.5, относящегося к образцу Zn-B-P/γ-Al₂O₃/Al - катализатора оттренированного под воздействием СВЧ излучения 600 ватт в течение 15 минут.

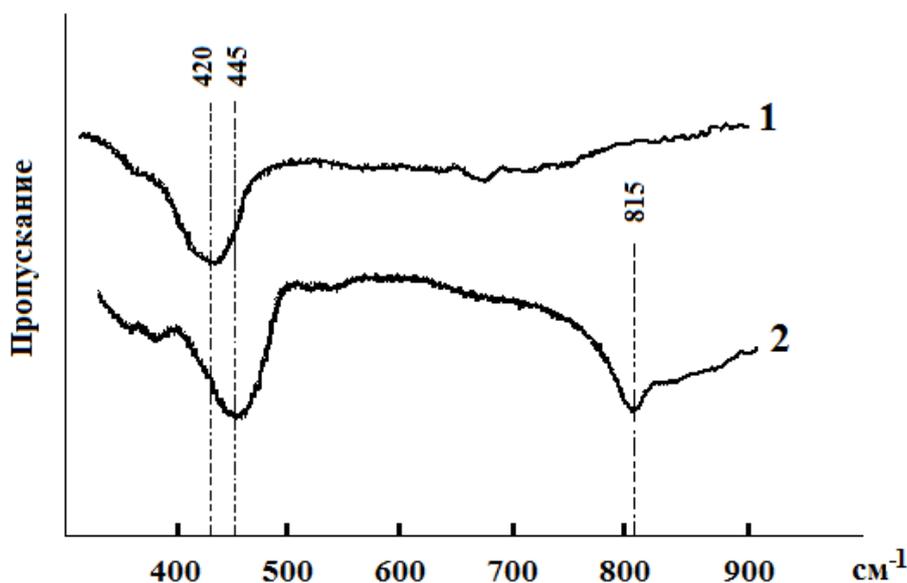


Рис. VII.5 Фрагменты ИК-спектров образцов Zn-B-P/γ-Al₂O₃/Al - катализаторов в области волновых чисел 400 – 900 см⁻¹. (1) – исходный образец; (2) – образец после адсорбции м-толуиловой кислоты;

На представленном фрагменте спектра полоса поглощения при 420 см⁻¹ может быть отнесена к валентному колебанию связи Zn – O в поверхностных центрах, вероятно относящихся к центрам, обладающим основными свойствами.

После адсорбции на поверхности катализатора м-толуиловой кислоты из раствора гексахлорбутадиена в ИК-спектре образца (спектр 2) наблюдается высокочастотный сдвиг полосы поглощения при 420 см^{-1} и появления полосы поглощения при 445 см^{-1} .

Одновременно с этим в спектре (2) возникает полоса поглощения при 815 см^{-1} , которая может быть отнесена к деформационному колебанию гидроксильной группы в координационной сфере цинка ($\text{Zn} - \text{O}-\text{H}$), вероятно возникающей за счет протонирования (ZnO^+) молекулами м-толуиловой кислоты при их диссоциативной адсорбции [268].

Приведенные результаты дают основание предполагать, что стадии адсорбционного взаимодействия диэтиламина и м-толуиловой кислоты с образцами $\text{Zn-B-P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – катализаторов, приготовленными под воздействием микроволнового излучения, также как и с образцами, приготовленными в условиях традиционной термической обработки имеют общий «слитный» механизм, с образованием активированного комплекса, изображенного на рис. VII.6.

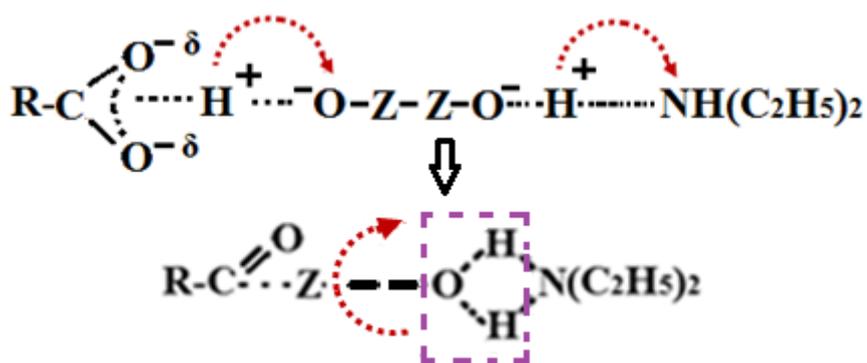


Рис. VII.6. Активированный комплекс, образующийся по предполагаемому «слитному» механизму ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой.

Формирование ионизированных субстратов в обозначенном комплексе при одновременном взаимодействии молекул м-толуиловой кислоты и диэтиламина с кислотными центрами на поверхности $\text{Zn-B-P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – катализатора по всей вероятности способствует их пространственному сближению и, как следствие этого, увеличению скорости стадии дегидратации с образованием целевого диэтиламида м-толуиловой кислоты.

Как уже упоминалось, эффективное осуществление гетерогенно-каталитических реакций в СВЧ-поле, наряду с каталитическими свойствами, проявляемыми твердотельными контактами, в значительной мере определяется достаточным для протекания процесса количеством тепла, выделяемого при трансформации СВЧ-энергии поглощаемой реакционной системой. При этом максимально достижимая диссипация СВЧ-энергии в объеме каталитической шихты является необходимым условием эффективного энергопотребления при проведении процессов

На рис. VII.7. приведена зависимость, измеренной по описанной в работе [217] методике, способности синтезированных в условиях термообработки в поле СВЧ катализаторов к поглощению энергии микроволнового излучения и глубины его проникновения от компонентного состава образцов.

При этом, температура каталитической шихты наряду с прямым измерением может быть рассчитана из определяемой экспериментально величины поглощенной мощности микроволнового излучения:

$$\Delta T = \frac{P_{уд} \cdot \tau}{c \cdot d} \quad (\text{VII.6})$$

где: $P_{уд}$ – мощность излучения, поглощенного единицей объема образца ($\text{Дж}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$); τ – время воздействия излучения (с); c – теплоемкость образца ($\text{Дж}/\text{град} \cdot \text{г}$); d – удельный вес образца ($\text{г}/\text{см}^3$).

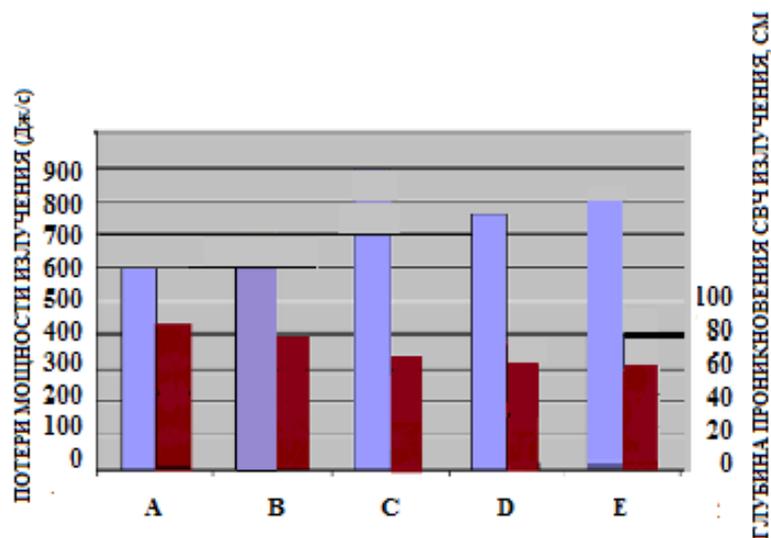


Рис. VII.7. Зависимость термотрансформационных свойств Zn-B-P/ Al_2O_3 / Al – катализаторов и глубины проникновения СВЧ излучения в массу образцов (навеска 50г.) от их состава. (A) – Al_2O_3 / Al -носитель; (B) – BPO_4 / Al_2O_3 / Al ; (C) – $\text{ZnO} \cdot \text{BPO}_4$ / Al_2O_3 / Al (ZnO , 2,0%); (D) – $\text{ZnO} \cdot \text{BPO}_4$ / Al_2O_3 / Al (ZnO 3,0%); (E) – $\text{ZnO} \cdot \text{BPO}_4$ / Al_2O_3 / Al (ZnO 5,0%). Условия: $P_{\text{ВХ}}$ магнетрона = 800вт., время экспозиции 2,5 мин.

Видно, что уровень поглощения микроволнового излучения борофосфатсодержащими образцами нанесенными на поверхность γ - Al_2O_3 / Al – носителя и глубина проникновения излучения в их массу практически не отличаются от с таковых, для армированного микрокристаллическим алюминием алюмооксидного носителя.

Модифицирование BPO_4 / Al_2O_3 / Al образцов оксидом цинка в исследованных пределах его содержания (2,0 – 5,0 % масс.) приводит к росту количества поглощаемой энергии СВЧ излучения и трансформации ее в теплоту, достаточную для поддержания температурного режима стационарного протекания реакции (320 - 420°C) при мощности магнетрона 400-800 ватт.

Таким образом, приведенные результаты дают основание полагать, что процесс формирования Zn-B-P/ γ - Al_2O_3 / Al -катализатора ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой подобранного компонентного состава с использованием термической обработки в СВЧ-поле вполне приемлем для практической реализации, а с точки зрения экономии энергии и времени синтеза выгодно отличается от процесса приготовления в традиционных условиях термической обработки.

VII.2. СТИМУЛИРОВАННОЕ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ АЦИЛИРОВАНИЕ ДИЭТИЛАМИНА М-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИ- СУТСТВИИ Zn-B-P/Al₂O₃/Al-КАТАЛИЗАТОРА

С целью реализации процесса в условиях непрерывной подачи реакционной среды в зону контакта без предварительного нагрева компонентов исследована зависимость времени установления стационарного температурного режима ($\tau_{ст}$, мин) от потребляемой мощности магнетрона (W , ватт) мольного соотношения м-толуиловая кислота : диэтиламин и условного времени контакта $\tau(\chi) = \nu_k / V_c$, где ν_k – объем катализатора (л); V_c – скорость подачи сырья (л).

Зависимость температуры в контактной зоне реактора, в установившемся стационарном состоянии реакционной системы, от мощности микроволнового излучения при различных значениях условного времени контакта (отношения объема каталитической шихты к объему подаваемой смеси реагентов) приведена на рис. VI.8.

Видно, что с увеличением условного времени контакта, при фиксированных значениях мощности магнетрона, достигается более высокая температура в контактной зоне реактора. При этом, с повышением мощности излучения, время установления стационарного (по температуре) состояния существенно сокращается.

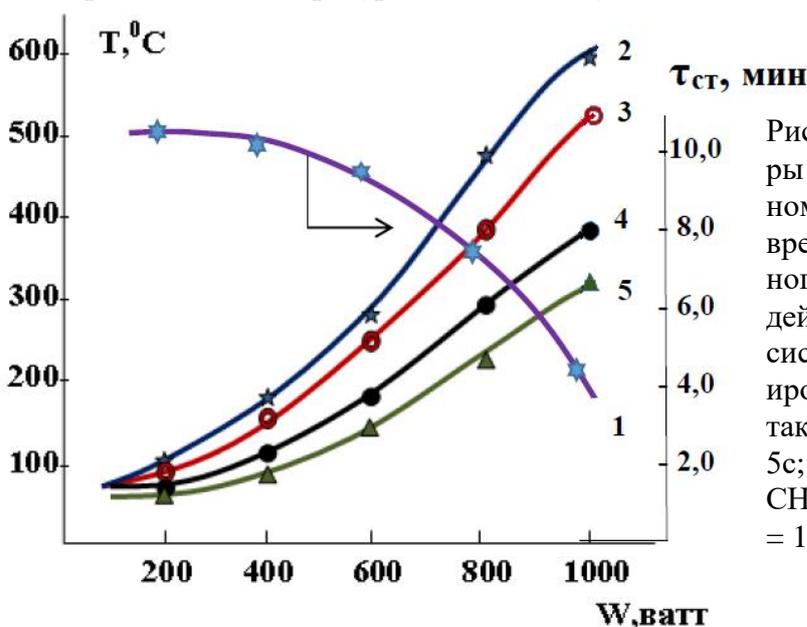
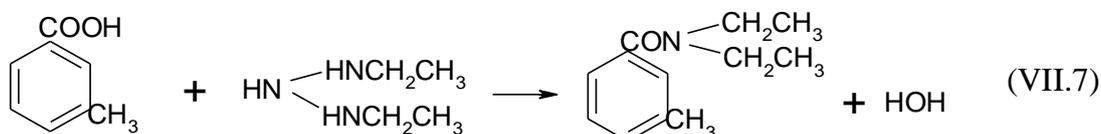


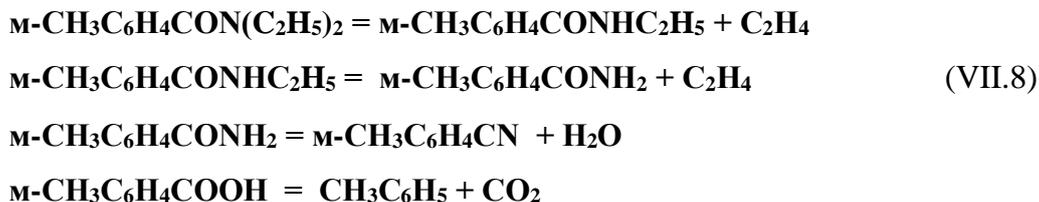
Рис. VII.8. Зависимость температуры в установившемся стационарном режиме протекания реакции и времени установления стационарного режима (1) от мощности воздействующего на реакционную систему СВЧ излучения, при варьировании условного времени контакта. 2 – $\tau = 10\text{с}$; 2 – $\tau = 7\text{с}$; 3 – $\tau = 5\text{с}$; 4 – $\tau = 2\text{с}$, мольное отношение $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} : \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:2:4$.

Установлено, что в изученном диапазоне варьирования мощности микроволнового излучения, условного времени контакта и мольного отношения м-толуиловой кислоты и диэтиламина доминирующим направлением превращения м-толуиловой кислоты является N-ацилирование диэтиламина с образованием целевого продукта N,N-диэтиламида м-толуиловой кислоты.

Образование в числе продуктов моноэтилтолуамида, м-толуамида, м-толуонитрила и толуола свидетельствует о протекании наряду с целевой реакцией ацилирования диэтиламина:



побочных реакций консекутивного элиминирования этилена от молекул диэтилтолуамида и дегидратации толуамида, а также декарбоксилирования м-толуиловой кислоты, описываемых следующими стехиометрическими уравнениями:



О приведенной последовательности образования побочных продуктов свидетельствует наличие в составе газообразной части катализата соответствующих приведенным стехиометрическим уравнениям количеств этилена и диоксида углерода, фиксируемых хроматографически.

На рис. VII.9 приведена зависимость степени превращения м-толуиловой кислоты и избирательности по целевому и побочным продуктам ацилирования N,N-диэтиламина от температуры в контактной зоне, фиксированные значения которой обеспечивались как путем варьирования мощности микроволнового излучения в диапазоне 400-800 ватт, так и теплопотерь в объеме резонатора за счет изменения объемной скорости подачи реакционной смеси. Постоянство условного времени контакта при этом сохранялось постоянным, и компенсировалось соответствующим объемом загружаемого катализатора.

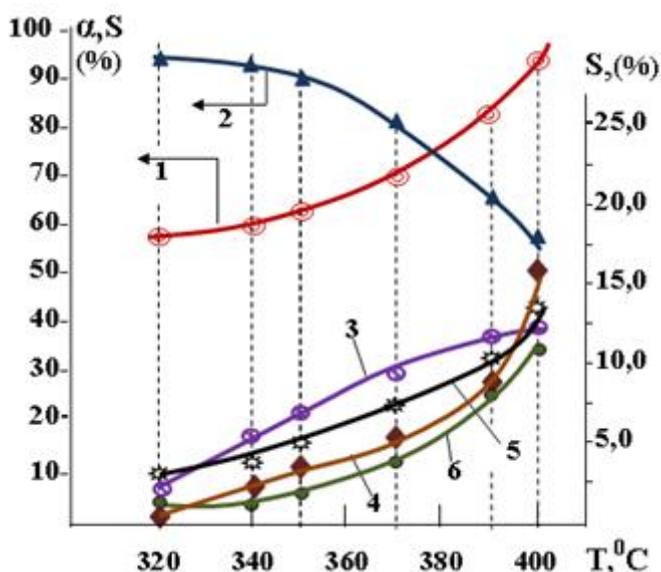


Рис VII.9. Зависимость степени превращения м-толуиловой кислоты и избирательности по продуктам ацилирования диэтиламина в присутствии Zn-B-P/Al₂O₃/Al – катализатора от температуры реакции. 1 – конверсия м-толуиловой кислоты. Избирательность по N,N- диэтил-толуамиду – 2; по моноэтилтолуамиду – 3; по толуамиду – 4; по толуолу – 5; по толунитрилу – 6. Условия: мощность магнетрона в диапазоне 400 - 800 ватт, мольное соотношение м-CH₃C₆H₄COOH: HN(C₂H₅)₂: H₂O = 1 : 2 : 4, условное время контакта - 5с.

Установлено, что с повышением температуры реакции в исследованном диапазоне 320-400⁰С, при непрерывном росте конверсии м-толуиловой кислоты имеет место спад

избирательности по целевому продукту – диэтилтолуамиду, обусловленный интенсификацией последовательности упомянутых выше реакций (VII.6). При возрастании температуры реакции свыше 370°C наблюдается более интенсивное снижение избирательности по ДЭТА, что с точки зрения выхода целевого продукта не компенсируется ростом конверсии м-толуиловой кислоты.

Аналогично, наблюдается спад избирательности по диэтилтолуамиду при увеличении условного времени контакта свыше 7с. (рис. VII. 10).

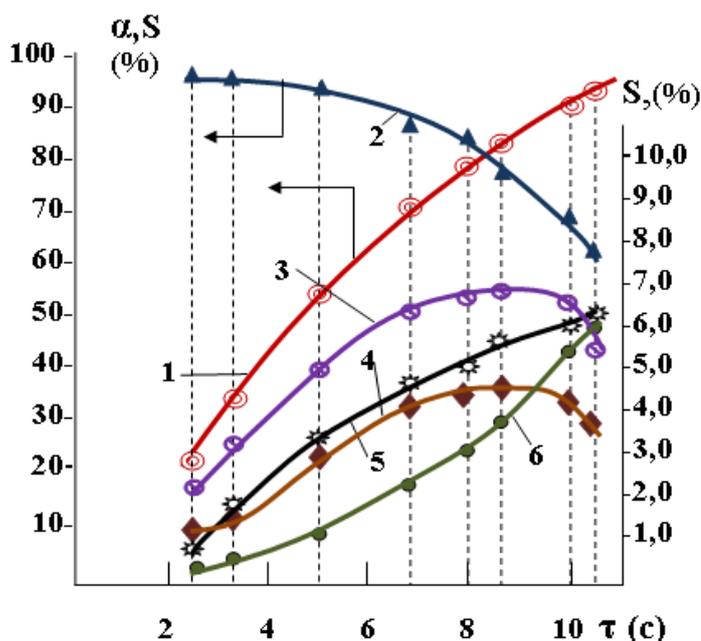


Рис. VII.10. Зависимость степени превращения м-толуиловой кислоты и избирательности по продуктам ацилирования диэтиламина в присутствии $\text{Zn-B-P/Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – катализатора от времени контакта. 1 – конверсия м-толуиловой кислоты. Избирательность по N,N-ди-этилтолуамиду – 2; по моноэтилтолуамиду – 3; по толуамиду – 4; по толуолу – 5; по толунитрилу – 6. Условия: мощность магнетрона 800 ватт, температура реакции в стационарном режиме $360\pm 10^{\circ}\text{C}$, мольное соотношение м- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}:\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2:\text{H}_2\text{O}=1:2:4$.

Обозначенное время контакта с реакционной средой при мольном соотношении реагентов м- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}:\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2=1:2$ и температуре $365\text{-}370^{\circ}\text{C}$, достигаемой поглощением микроволнового излучения мощностью 600-800 ватт, по-видимому, являются оптимальными условиями проведения реакции в присутствии $\text{Zn-B-P/Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – катализатора, синтезированного термической обработкой в поле СВЧ, с достижением приемлемой для практической цели избирательности по ДЭТА ~84% и конверсии м-толуиловой кислоты 70-72%.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность реализации процесса ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в термическом режиме, формирующемся в реакционной зоне за счет трансформации катализаторной шихтой энергии СВЧ-электромагнитного излучения.

Разрабатываемый способ осуществления реакции, в условиях воздействия СВЧ-излучения также выгодно отличается от существующих, проводимых в условиях традиционного термического воздействия, отсутствием необходимости предварительного разогрева сырья перед подачей в контактную зону.

VII.3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТИМУЛИРОВАННОЙ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ДИЭТИЛАМИНА М-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ Zn-B-P/Al₂O₃/Al – КАТАЛИЗАТОРА.

Так как в процессе активации молекул термический эффект воздействия микроволнового излучения преобладает над нетермическим, то для описания кинетических закономерностей реакций, стимулируемых микроволнами, вполне приемлемы методы формальной кинетики. Т.е. скорость реакции может быть представлена зависимостью от температуры реакционной среды и концентрации реагентов:

$$W_i = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(C_i) \quad (\text{VII.9})$$

В данном разделе работы кинетические закономерности стимулированных микроволновым излучением гетерогенно-каталитических реакций рассмотрены на примере ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой.

С целью определения функциональной зависимости наблюдаемых значений скоростей превращения м-толуиловой кислоты и диэтиламина, а также накопления продуктов реакции в стационарных условиях от парциального давления реагентов, были реализованы серии экспериментов по варьированию условного времени контакта в диапазоне 2,0 – 10,0 с. в области температур 250 – 450⁰С и мольных соотношений CH₃C₆H₄COOH : HN(C₂H₅)₂ : H₂O = 1:2-4:2-3,

Установлено, что при фиксированных параметрах микроволнового излучения, с увеличением условного времени контакта в области высокой конверсии м-толуиловой кислоты), наблюдается резкое возрастание скорости образования моноэтилтолуамида, толуамида, и толунитрила, (рис. VII.11.), что соответствует последовательным превращениям м-толуиловой кислоты, описываемым стехиометрическими уравнениями (VI.6-7).

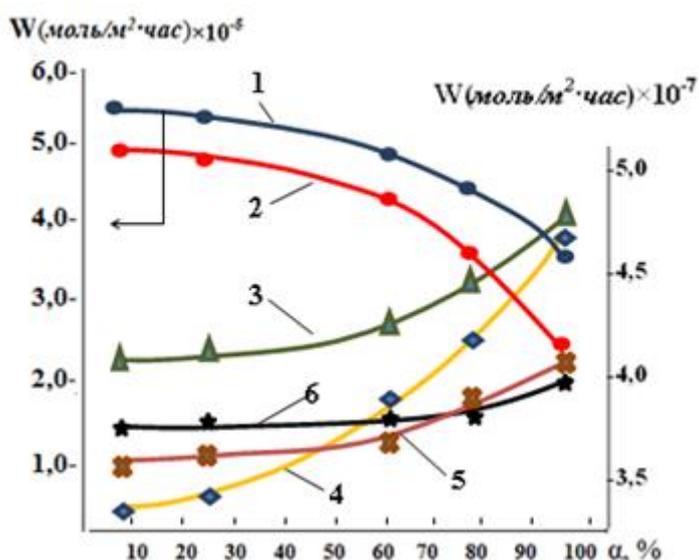


Рис. VII.11. Зависимость скорости суммарного превращения м-толуиловой кислоты (1), образования ДЭТА (2), моноэтилтолуамида (3), толуамида (4), толунитрила (5) и толуола (6) от степени превращения м-толуиловой кислоты. Мощность магнетрона 800 ватт. Мольное отношение CH₃C₆H₄COOH : HN(C₂H₅)₂ : H₂O = 1:3:2.

Согласно постулированной схеме превращения м-толуиловой кислоты и диэтиламина в изученных условиях, реакция может быть описана пятью независимыми (базисными) маршрутами. С учетом выражения для эффективной константы скорости по соответствующему реакционному маршруту:

$$k_{\text{ЭФФ}}^{N_i} = \sigma_i \cdot k_{N_i} \cdot K_i, \quad (\text{VII.10})$$

где k_{N_i} – константа скорости лимитирующей стадии в маршруте N_i ; K_i – константа адсорбционного равновесия i – компонента; σ_i – стехиометрические коэффициенты по реакционным маршрутам, и предположения о изотермах адсорбции компонентов реакции Ленгмюровского типа, уравнения для наблюдаемых скоростей расходования, образования и накопления ключевых компонентов реакции N-ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в присутствии Zn-B-P/Al₂O₃/Al – катализатора могут быть представлены как:

$$\begin{aligned} -W_{\text{МТК}}^{\Sigma} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^1 \cdot P_{\text{МТК}} \cdot P_{\text{ДЭА}}}{1 + K_{\text{МТК}} \cdot P_{\text{МТК}} + K_{\text{ДЭА}} \cdot P_{\text{ДЭА}}} + \frac{k_{\text{ЭФФ}}^5 \cdot P_{\text{МТК}}}{1 + K_{\text{МТК}} \cdot P_{\text{МТК}}} \\ W_{\text{ДЭТА}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^1 \cdot P_{\text{МТК}} \cdot P_{\text{ДЭА}}}{1 + K_{\text{МТК}} \cdot P_{\text{МТК}} + K_{\text{ДЭА}} \cdot P_{\text{ДЭА}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^2 \cdot P_{\text{ДЭТА}}}{1 + K_{\text{ДЭТА}} \cdot P_{\text{ДЭТА}}} \\ W_{\text{МЭТА}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^2 \cdot P_{\text{ДЭТА}}}{1 + K_{\text{ДЭТА}} \cdot P_{\text{ДЭТА}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^3 \cdot P_{\text{МЭТА}}}{1 + K_{\text{МЭТА}} \cdot P_{\text{МЭТА}}}; \quad (\text{VII.11}) \\ W_{\text{ТА}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^3 \cdot P_{\text{МЭТА}}}{1 + K_{\text{МЭТА}} \cdot P_{\text{МЭТА}}} - \frac{k_{\text{ЭФФ}}^4 \cdot P_{\text{ТА}}}{1 + K_{\text{ТА}} \cdot P_{\text{ТА}}} \\ W_{\text{ТН}} &= \frac{k_{\text{ЭФФ}}^4 \cdot P_{\text{ТА}}}{1 + K_{\text{ТА}} \cdot P_{\text{ТА}}}; \quad W_{\text{ТОЛ}} = \frac{k_{\text{ЭФФ}}^5 \cdot P_{\text{МТК}}}{1 + K_{\text{МТК}} \cdot P_{\text{МТК}}} \end{aligned}$$

где: $W_{\text{МТК}}^{\Sigma}$ – скорость суммарного превращения м-толуиловой кислоты, $W_{\text{ДЭТА}}$ – скорость накопления диэтиламида м-толуиловой кислоты, $W_{\text{МЭТА}}$ – скорость накопления м-моноэтиламида м-толуиловой кислоты, $W_{\text{ТА}}$ – скорость накопления м-толуамида, $W_{\text{ТН}}$ – скорость образования м-толунитрила, $W_{\text{ТОЛ}}$ – скорость образования толуола.

Результаты расчета параметров кинетической модели приведены в таблице VII.3.

Для итоговой оценки эффективности воздействия поля СВЧ на протекание реакции, в таблице VII.4. сопоставлены взятые из работы [266] кинетические параметры реакции ацилирования диэтиламина осуществленной в условиях обычного нагрева в присутствии катализатора, также приготовленного в условиях традиционной термообработки прекурсоров (А), реакции, осуществленной в условиях традиционного нагрева реактора в присутствии катализатора идентичного состава, приготовленного при воздействии СВЧ излучения (В) и реакции, проводимой в поле СВЧ, в присутствии катализатора, также приготовленного термообработкой в поле СВЧ (С).

Из представленных результатов видно, что протекание реакции при стимулирующем влиянии микроволнового излучения, а также в условиях традиционного нагрева, в присутствии образцов катализатора, приготовленных термической обработкой в поле СВЧ характеризуется более высоким значением скорости суммарного превращения м-толуиловой кислоты, при сопоставимых значения избирательности по целевому продукту.

Таблица VII.3.
Результаты расчета параметров кинетической модели

Константы	Размерность	$\lg k_0$	E кДж/моль	Q кДж /моль
$k_{ЭФФ}^1$	$\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}^2}$	8,485	108,7	-
$k_{ЭФФ}^2$	$\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}}$	9,245	112,4	-
$k_{ЭФФ}^3$	$\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}}$	10,126	121,5	-
$k_{ЭФФ}^4$	$\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}}$	11,218	132,8	-
$k_{ЭФФ}^5$	$\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}}$	11,432	133,7	-
$K_{МТК}$	атм^{-1}	-1,233	-	42,2
$K_{ДЭТА}$	атм^{-1}	-1,456	-	38,6
$K_{МЭТА}$	атм^{-1}	-1,376	-	47,3
$K_{ТА}$	атм^{-1}	-1,543	-	36,2

Этот факт, по всей вероятности, связан с формированием более развитой активной поверхности образцов катализаторов, приготавливаемых в условиях термообработки в поле СВЧ, что подтверждается относительно большими значениями предэкспоненциальных множителей в кинетических уравнениях реакций, протекающих в присутствии данных катализаторов.

Следует отметить, что подбор гетерогенных контактов для реакций стимулируемых микроволновым излучением является многокритериальной задачей, успешное решение которой связано с анализом обобщенных показателей проявляемых свойств и их зависимости от условий экспериментов.

Для выявления и оценки таких показателей нами предложено использование обобщенной функции желательности Е.К. Харрингтона, дающей возможность оценки частных проявлений исследуемых объектов, в виде наглядно сопоставляемых безразмерных величин [269].

Графическое изображение обобщенной функции желательности Харрингтона для вычисления обобщенных показателей стимулированной микроволновым излучением реакции ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в присутствии синтезированных катализаторов представлено на (рис. VII.12).

В таблице VI.5 приведены полученные в оптимальных условиях экспериментальные значения натуральных частных откликов: проявляемой активности синтезированных катализаторов (W_{Σ} , моль/м²·ч), избирательности по диэтилтолуамиду ($S_{ДЭТА}$, %), потери мощности СВЧ излучения (ΔP , Дж/с), скорости нагрева образцов (β , °С/мин) и глубины проникновения излучения в катализаторную шихту (δ , см), а также значение обобщенного коэффициента желательности (D), определяемого по формуле (IV.18).

Как видно из данных таблицы VII.5, совокупность приведенных разно-размерных частных показателей адекватно отражается рассчитанными значениями обобщенного

безразмерного коэффициента желательности (D), и позволяет более объективно оценить возможности сравниваемых величин.

Согласно экспертным оценкам, активность катализаторов, синтезированных в условиях микроволнового воздействия и испытанных также в условиях микроволнового нагрева (С) квалифицируются как «очень хорошие», образцы, полученные в условиях микроволнового термического воздействия и испытанные в условиях традиционного нагрева квалифицируются как «хорошие» (В), образцы же синтезированные и испытанные в традиционных условиях нагрева (А), подлежат квалификации «удовлетворительно» (табл. VII.6).

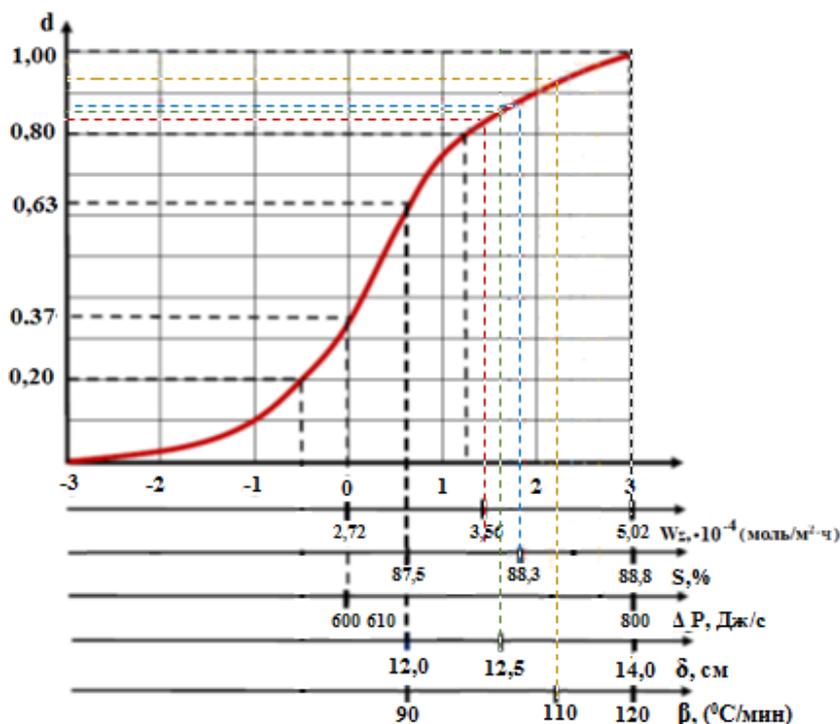


Рис VII.12. Иллюстрация обобщенной функции желательности Харрингтона, использованной для вычисления безразмерных оценочных показателей (D) при сравнении эффективности синтезированных различными методами термической обработки $\text{ZnBPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ – катализаторов реакции ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой стимулируемой микроволновым излучением.

Таблица VII.4.

Сопоставление показателей процесса ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в присутствии катализатора полученного и испытанного при традиционном нагреве реактора и приготовленного и испытанного в условиях СВЧ нагрева.

Параметры процесса	СВЧ-технология	Патент АР № Р 980068
Катализатор	$\text{ZnBPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	$\text{ZnBPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$
Температура, $^\circ\text{C}$	370	370
Усл. Время контакта, с	3,6	8,0
МТК : ДЭА : H_2O	1:2:2	1:2:3
Конверсия	95,3	90,5
Селективность по ДЭТА	87,5	88,3

Таблица VII.5.

Экспериментальные значения частных откликов при оценке эффективности $ZnBPO_4/Al_2O_3/Al$ – катализаторов синтезированных в условиях традиционной термической обработки и обработки микроволновым излучением.

№ №	ОБРАЗЦЫ КАТАЛИЗАТОРОВ	ЧАСТНЫЕ ОТКЛИКИ, Y_i					D_i
		W_{Σ} моль/м ² ·ч	$S_{по}$ ДЭТА %	ΔP Дж/с	β , °C/мин	δ , см	
1	$ZnBPO_4/Al_2O_3/Al$ (А)	$2,72 \cdot 10^{-4}$	88,3	600	90	14,0	0,54
2	$ZnBPO_4/Al_2O_3/Al$ (Б)	$4,46 \cdot 10^{-4}$	88,8	610	110	12,5	0,71
3	$ZnBPO_4/Al_2O_3/Al$ (С)	$5,02 \cdot 10^{-4}$	87,5	800	120	12,0	0,80

Таблица VII.6.

Квалификационная характеристика объектов исследования

ЭКСПЕРТНАЯ ОЦЕНКА	D_i
Очень хорошо	1,0-0,8
Хорошо	0,8-0,63
Удовлетворительно	0,63-0,37
Плохо	0,37-0,20
Очень плохо	<0,20

Как вытекает из приведенных в таблицах VII.4- VII.6 данных, способ получения N,N-диэтиламида м-толуиловой кислоты (ДЭТА) по реакции стимулированного СВЧ излучением ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой, осуществляемый в присутствии $ZnBPO_4/Al_2O_3/Al$ – катализатора, приготовленного в условиях микроволновой термообработки выгодно отличается от ранее разработанного в лаборатории способа, реализуемого при традиционном нагреве, как по значению достигаемой конверсии исходных компонентов (95,3 против 90,5%), при относительно меньшем времени контакта (3,6 против 8,0с.), а, также, отсутствием необходимости предварительного разогрева сырья перед подачей в контактную зону.

Таким образом продемонстрированная целесообразность применения функции Харрингтона в качестве обобщенной характеристики эффективности микроволнового стимулирования гетерогенно-каталитических реакций может быть успешно распространена и на более широкий круг аналогичных процессов.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предпосылкой для прогнозирования каталитических систем для высокоселективных химических процессов является общая теория гетерогенного катализа. Однако, в настоящее время, в силу разнообразия механизмов каталитических процессов, в теориях катализа отсутствуют конкретные рекомендации для выбора эффективного катализатора.

Это привело к тому, что катализаторы большинства известных процессов продолжают выбирать исходя из результатов дорогостоящих эмпирических исследований. В связи с этим необходимо отметить, что такое положение в теории и практике гетерогенного катализа сложилось благодаря одностороннему подходу при разработке принципов подбора катализатора и повышения эффективности промышленных гетерогенно-каталитических процессов, преимущественно основанному на химической концепции катализа.

Для того чтобы понять механизм взаимодействия реагирующих молекул с катализатором необходимо многостороннее изучение явления катализа на атомно-молекулярном уровне с учетом резонансных и волновых явлений, протекающих при энергетическом обмене между катализатором и реагирующими молекулами.

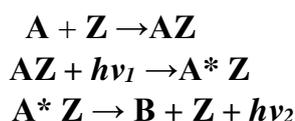
Долгое время в теории катализа развивались две взаимоисключающие гипотезы об источнике активации в химических превращениях. Согласно первой, «концепции бильярдных шаров», при повышении температуры возрастает средняя кинетическая энергия молекул, в результате чего увеличивается доля активных столкновений, что приводит к возрастанию скорости реакции.

Сторонники же физической, «радиационной» концепции, выдвигали гипотезы, о необходимости для активации и дальнейшего химического превращения молекул поглощения энергии в форме **кванта электромагнитного излучения** с определенным набором волновых характеристик.

Начало развитию подобных представлений в катализе положили труды Альберта Эйнштейна по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики (1901–1955 гг.).

В 1916 г. немецкий физико-химик Траутц высказал предположение, что химическая реакционная способность молекулы зависит от поглощения излучения, принадлежащего инфракрасной области. Французский физик Жан Перрен в работе «Свет и химические реакции» (1926г.) предположил, что обмен между веществом и «лучистой энергией» осуществляется с помощью осцилляторов в молекулярных системах.

Причем, реагирующие вещества, взаимодействуя с поверхностью катализатора, и поглощая излучение высокой частоты (ν_1), превращается в продукт реакции, что сопровождается вторичным излучением (ν_2) более низкой частоты. В случае каталитической реакции это выражается следующей схемой:



где **A** – реагент, **Z** – катализатор, **A*Z** – активированный излучением промежуточный комплекс, **B** – продукт реакции, **h** – постоянная Планка.

Если плотность поглощаемой энергии излучения имеет слишком малую величину, то вещество не будет реагировать, несмотря на высокую концентрацию.

Проведенные последующие экспериментальные исследования позволили установить высокую специфичность направления протекания реакции в зависимости от состава катализаторов и интенсивности излучаемых им электромагнитных волн.

Высокая направленность и избирательность действия «лучистой» энергии объясняется, во-первых, постулатом П. Бора, согласно которому при переходе из стационарного состояния в возбужденное атомы поглощают и излучают энергию квантами, а, во-вторых, утверждением, что все атомы и молекулы способны поглощать и излучать только тот диапазон электромагнитных волн, который соответствует их собственному спектру поглощения.

В 1928 г. величайший американский химик XX столетия, нобелевский лауреат Лайнус Полинг, объединивший квантовую физику и химию, установил, что между атомами в молекуле имеется два вида взаимодействия: энергия кулоновских сил и энергия резонанса. Именно сочетание этих взаимодействий и определяет тенденцию образования ионной или ковалентной связи в молекулах вещества.

Используя известные к тому времени результаты практических исследований и теоретических воззрений на природу химической связи и химического превращения закономерности Иван Евграфович Ададулов, выдвинул идею о том, что основной причиной каталитической активности является энергия, обратимо поглощаемая и излучаемая катализатором и вызывающая, в зависимости от интенсивности и частоты электромагнитных волн, химическое превращение веществ.

При этом, для выбора химического состава катализатора, проявляющего максимальную избирательную активность, необходимо совпадение одной или нескольких линий в инфракрасном спектре поглощения превращаемых фрагментов молекулы и в ИК-спектре излучения катализатора.

Поскольку все атомы и молекулы поглощают только те электромагнитные волны, которые способны излучать, то в результате достигается высокая специфичность каталитического действия. Причем для каждой конкретной каталитической реакции Ададулов предположил наличие температурного оптимума, определяемого из закона смещения частот электромагнитного излучения Вина (см. гл. IV, рис. IV.2), определяющего причину разнообразия направлений реакций, протекающих на одном и том же катализаторе, но при различных температурах.

На основании работ Александра Ильича Бродского и собственных заключений И.Е. Ададулов установил, что сдвиг интенсивности излучения в коротковолновую часть спектра с увеличением температуры, происходит тем быстрее, чем меньше порядковый номер элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

Адекватность предложенных принципов подбора катализатора по длинам волн доказывалась подбором компонентного состава катализаторов для известных процессов получения серной кислоты контактным окислением двуокиси серы и азотной кислоты контактным окислением аммиака.

Изучая, также, явления адсорбции кислорода поверхностью ряда цеолитсодержащих катализаторов Ададулов установил, что испускаемые катализатором волны поглощаются реагирующими молекулами, переводят путем их поляризации на новый энергетический уровень и делают их реакционно-способными.

Тем самым автор высказывает возможность существования каталитических активных центров, но в то же время является сторонником идеи о превращении реагирующих молекул вне поверхности катализатора непосредственно в реакционном пространстве.

Как было отмечено нами в IV главе работы, радиационная теория катализа объясняет качественную равнозначность результатов гетерогенно-каталитических превращений, осуществляемых как в условиях традиционного термического воздействия на реакционную систему, так и внешнего воздействия электромагнитного излучения. Однако, для успешного практического воплощения положений этой теории, необходимо наличие доступных и эффективных источников когерентного излучения.

В качестве подобного избирательного источника энергии может быть предложено когерентное лазерное излучение, которое воздействует на группы атомов реагентов селективно, в результате чего проходит конкретная реакция. Если катализатор способен выполнять функцию переносчика лазерного излучения с фиксируемыми параметрами, то его эффективность и избирательность по определенным направлениям превращения молекул может быть обеспечена.

Альтернативным источником внешнего воздействия на каталитическую реакционную систему, как уже упоминалось, может быть микроволновое излучение, варьирование параметрами которого обеспечивается уже освоенными на практике техническими устройствами.

Микроволновое (СВЧ) излучение является одним из эффективных и перспективных способов энергетического воздействия на технологические среды, который может быть положен в основу создания нового поколения ресурсосберегающих и экологически безопасных процессов химической технологии.

Использование микроволнового излучения в качестве источника энергии при осуществлении химических, в том числе гетерогенно-каталитических реакций позволяет значительно ускорить их протекание, повысить производительность и избирательность катализаторов, а также упростить технологические схемы, исключив из аппаратного оформления агрегаты, связанные с подготовкой теплоносителей.

При традиционном нагреве объекта передача теплоты происходит за счет теплопроводности, конвекции и теплового излучения и всегда связана с температурным градиентом. Нагрев же объекта микроволновым излучением обусловлен взаимодействием этого излучения с молекулами, их ассоциатами или ионизированными формами одновременно по всему объему облучаемого материала.

Анализ большого количества реакций, индуцированных СВЧ-излучением, позволяет сделать вывод о том, что СВЧ снимают только кинетические ограничения реакций, не изменяя термодинамических параметров.

На сегодняшний день не обнаружено реакций, стимулированных СВЧ-излучением, которые не протекали бы в обычных условиях. Однако СВЧ-нагрев значительно отличается от обычного тем, что он обуславливает дипольную поляризацию молекул, что в принципе может приводить к необычным эффектам. В то же время величина кванта энергии, соответствующая сантиметровому, миллиметровому и субмиллиметровому диапазонам СВЧ, соизмерима разнице энергий близко расположенных энергетических уровней атомов и молекул, что является хорошей предпосылкой для их активации. Это обстоятельство играет определяющую роль, поскольку реализация резонансного взаимодействия СВЧ-энергии с веществом будет стимулировать промежуточное взаимодействие твердого тела с реагирующими компонентами через их активированное состояние. Определив в каждом конкретном случае свои резонансные частоты, можно обеспечить существенные геометрические и энергетические изменения молекул вещества вплоть до изменения (как граничный случай) его физико-химических свойств.

Образующееся при этом некоторое переходное состояние, отличное по свойствам от исходного, является предпосылкой для развития нового реакционного пути при осуществлении какого-либо химического процесса.

Эти и другие специфические эффекты, возникающие при взаимодействии электромагнитного излучения СВЧ диапазона с веществом вызывают большой интерес к изучению и прикладному использованию этих эффектов.

Возрос также интерес и к новым нетрадиционным технологиям каталитических процессов, в которых используется микроволновое излучение, в частности, к осуществлению эндотермических гетерофазных каталитических реакций.

До настоящего времени широкое применение СВЧ-технологий в промышленном масштабе было ограничено высокой стоимостью генераторов электромагнитного излучения. Однако, известные успехи в разработке генераторов СВЧ излучения – магнетронов и гиротронов большой мощности позволили преодолеть и это препятствие для полупромышленной и промышленной реализации результатов лабораторных исследований стимулируемых микроволновым излучением реакций.

На основании обзора работ в области теории и практического использования микроволновой (СВЧ) технологии в гетерогенном катализе, а также на основании собственных исследований можно сделать следующее заключение:

1. Каталитическая активность и избирательность твердофазных катализаторов в тех или иных гетерогенно-каталитических реакциях не возникает в результате влияния только СВЧ излучения, а должна проявляться, как и в случае традиционного, термического воздействия на систему катализатор – реакционная среда, в результате оптимального компонентного, фазового состава и текстурных характеристик катализаторов.

2. Избирательность воздействия микроволнового излучения связана с тем, что разные вещества способны по-разному поглощать энергию СВЧ поля. В ряде случаев это дает возможность нагревать систему реагентов неравномерно, например, только катализатор или даже только его активный компонент. При этом среднemasсовая 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.

3. Наиболее эффективно энергию СВЧ-поля поглощают вещества – диэлектрики (полупроводники) в твердом агрегатном состоянии. При проведении химико-технологических процессов в СВЧ-поле с использованием твердых веществ ими будет привноситься в процесс основное количество тепловой энергии.

4. В отличие от традиционных способов нагрева, из-за проникновения СВЧ -волны в глубь объекта происходит преобразование СВЧ-энергии не на поверхности, а в объеме, и поэтому можно добиться более интенсивного нарастания температуры реакционной среды при большей равномерности нагрева.

5. Отсутствие теплоносителя обеспечивает беспримесность процесса и безынерционность регулирования температуры, а варьированием частоты, можно избирательно осуществлять нагрев различных компонентов и областей облучаемой среды.

6. Воздействие микроволнового излучения на объекты создает возможность концентрирования энергии СВЧ-поля в массе твердого вещества без ограничения верхнего температурного предела, тем самым создает перспективу для осуществления неравновесных процессов. При этом перспективно аккумулировать и передавать тепло через твердую технологическую среду, участвующую в процессе как в виде инертной, так и в

виде каталитически-активной массы. В первую очередь, это имеет значение для высокотемпературных эндотермических процессов.

Следуя обозначенной цели данной работы, внимание было сосредоточено на объектах практического приложения проведенных нами исследований микроволнового стимулирования гетерогенно-каталитических реакций, а именно, – жидкофазном окислении ксилолов в толуиловые кислоты и ацилирование диэтиламина м-толуиловой кислотой, которые наряду с решением поставленных научно-исследовательских задач, выполняемых на лабораторном уровне, представляют, также, интерес для промышленной реализации.

Примечательно, что упомянутые реакции относятся к двум основным классам гетерогенного катализа – окислительно-восстановительному и кислотно-основному.

Как было отмечено в предшествующих материалах данной работы, успешное проведение гетерогенно-каталитических реакций в электромагнитном поле СВЧ, без привлечения традиционных способов термического воздействия, помимо проявляемой катализаторами активности, в значительной степени определяется достаточным для протекания процесса количеством тепла, выделяемого при поглощении и трансформации энергии СВЧ-излучения используемыми катализаторами.

Данное обстоятельство приобретает особую важность при проведении эндотермических реакций, так, как под воздействием энергии СВЧ излучения, из-за низких диэлектрических потерь, разогрев превращаемых соединений и продуктов реакции (за исключением сильно полярных реагентов), практически не происходит.

В связи с тем, что основной составной частью гетерогенных катализаторов нанесенного типа является матрица инертных носителей, (оксид алюминия, силикагели и цеолиты различных модификаций, и т.п.), со свойствами диэлектриков слабо поглощающих микроволновое излучение, в первую очередь, представлялось необходимым повышение их способности поглощать энергию СВЧ поля и трансформировать ее в теплоту.

С целью выявления поглощающей СВЧ излучение способности и способности трансформировать электромагнитную энергию и в теплоту известных промышленных носителей испытаниям были подвергнуты силикагели различных марок, оксид алюминия, цеолиты и образцы оксида алюминия, синтезированные в лаборатории.

Одним из важных в прикладном и практическом отношении результатов этого этапа исследований явилась впервые продемонстрированная принципиальная возможность получения на базе глинозема, вырабатываемого Гянджинским Глиноземным комбинатом, в условиях термообработки $Al(OH)_3$ в поле СВЧ, – γ -алюмооксидной матрицы, характеризующейся достаточно развитой поверхностью и пористостью, с преобладанием пор среднего размера, весьма приемлемого для последующего формирования активной массы потенциальных катализаторов нанесенного типа.

Однако выявленная невысокая способность исследованных носителей к поглощению электромагнитного СВЧ излучения с разрешенной для промышленного использования частотой (2,45 ГГц) предопределила постановку последующих исследований по синтезу поглощающих излучение носителей на основе армированных композитов, в которых мелкодисперсные металлические, либо другие электропроводящие частицы распределены в пористой диэлектрической матрице.

В качестве частиц армирующих материалов использовался технический углерод, магнетит Дашкесанского железорудного месторождения, порошки металлического

алюминия марки ПА-1 и ПА-2 и пигментный диоксид титана, с размером частиц в пределе 50-200 мкм.

Установлено, что из числа синтезированных образцов армированных носителей, наиболее приемлемыми для разрабатываемых катализаторов представляются образцы γ - Al_2O_3 армированные микрокристаллитами металлического алюминия.

Нами впервые был предложен способ гидротермального окисления промышленных мелкодисперсных порошков алюминия в присутствии объемной фазы $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, с последующей термообработкой в поле СВЧ для получения армированных $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ композитов, эффективно поглощающих электромагнитное излучение СВЧ-диапазона с частотой 2,45 ГГц.

В качестве практического приложения этих исследований нами разработана последовательность технологических стадий приготовления универсального $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ носителя активной массы катализаторов для реакций, стимулируемых СВЧ излучением.

Причем, независимо от уровня поглощения микроволновой энергии активной массой катализаторов, за счет использования эффективно поглощающего излучение армированного носителя, можно в перспективе существенно расширить круг реакций, осуществляемых в поле СВЧ.

С 1995 г. число публикаций по вопросу применения СВЧ технологий при осуществлении гетерогенно-каталитических реакций существенно возросло. Несмотря на то, что первыми объектами исследований были нанесенные металлические катализаторы, на сегодняшний день усилия исследователей, в основном, сфокусированы на использовании смешанных оксидов благодаря их высокой каталитической активности и высокой способности к поглощению энергии электромагнитного излучения.

Как уже отмечалось, применительно к катализу СВЧ-технологии могут быть использованы как для приготовления и предварительной активации катализаторов, так и непосредственно для осуществления каталитического процесса.

Эффекты, возникающие при проведении превращений под воздействием электромагнитного излучения сверхвысокой частоты, зачастую неверно связывают только как с использованием более эффективных способов нагрева.

Многочисленные исследования по микроволновому стимулированию химических реакций опровергают этот сложившийся стереотип и расширяют представление о воздействии СВЧ излучения как совокупности тепловых и нетепловых эффектов, которые трудно, или невозможно воспроизвести в условиях традиционного термического воздействия.

Так, На основе потенциального проявления резонансного эффекта при внешнем воздействии СВЧ излучения на адсорбированные на поверхности катализаторов полярные молекулы с высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь, нами был предложен новый метод исследования поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов, основанный на термодесорбции с поверхности исследуемых образцов адсорбированного аммиака.

Технические возможности метода продемонстрированы на примере исследования кислотности поверхности образцов $\text{Zn-B-P}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатора ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой и сульфатированного $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатора димеризации гексена-1.

В отличие от известного метода измерения поверхностной кислотности термодесорбцией аммиака, осуществляемого с помощью традиционных источников нагрева,

предложенный метод выгодно отличается равномерным нагревом всего объема поглощающих излучение образцов, высокой скоростью и избирательностью нагрева, отсутствием градиента температуры, и тем самым способствует экспрессному и результативному проведению экспериментов.

Возможность распространения стимулирующего влияния СВЧ технологии на протекание реакций кислотного типа была продемонстрирована в седьмой главе работы применительно промышленно важной реакции ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в присутствии $Zn-B-P/\gamma-Al_2O_3/Al$ - катализатора.

В этом случае, из-за отсутствия эффективного поглощения микроволнового излучения нанесенной активной массы катализатора, в наибольшей степени проявилась способность разработанного нами универсального $\gamma-Al_2O_3/Al$ носителя влиять на эффективность микроволнового нагрева каталитической шихты до требуемых значений реакционной температуры.

Формированию $Zn-B-P/\gamma-Al_2O_3/Al$ образцов с развитой активной поверхностью способствует относительно малое время их экспозиции в поле СВЧ, в отличие от длительного времени прокаливания $Zn-B-P/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в условиях традиционного нагрева при котором имеет место укрупнение размеров кристаллитов активной массы, блокирующих внутри пористое пространство матрицы носителя.

Об образовании более развитой активной поверхности $Zn-B-P$ -оксидных катализаторов нанесенных на армированный $\gamma-Al_2O_3$ носитель, полученный в условиях воздействия микроволнового излучения, также свидетельствует большее количество кислотных центров, определяемых термодесорбционным методом по количеству десорбированного аммиака.

Установлена корреляционная зависимость скорости образования диэтиламида м-толуиловой кислоты от количества кислотных центров умеренной силы, поверхностная концентрация которых определяется как варьированием соотношения активной массы катализатора и носителя, так и параметрами СВЧ излучения.

Изученные кинетические закономерности реакции, а также ИК-спектральное исследование адсорбированных молекул диэтиламина и м-толуиловой кислоты на поверхности $Zn-B-P/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов дают основание полагать, что стадии адсорбционного взаимодействия диэтиламина и м-толуиловой кислоты с образцами $Zn-B-P/\gamma-Al_2O_3/Al$ – катализаторов, приготовленными под воздействием микроволнового излучения, также как и с образцами, приготовленными в условиях традиционной термической обработки имеют общий «слитный» механизм, с образованием реакционно-способного активированного комплекса.

Формирование ионизированных субстратов в обозначенном комплексе при одновременном взаимодействии молекул м-толуиловой кислоты и диэтиламина с кислотными центрами на поверхности $Zn-B-P/\gamma-Al_2O_3/Al$ – катализатора по всей вероятности способствует их пространственному сближению и, как следствие этого, увеличению скорости стадии дегидратации с образованием целевого диэтиламида м-толуиловой кислоты.

В заключение следует еще раз констатировать, что воздействие СВЧ излучения на протекание гетерогенно-каталитических реакций снимает только возникающие кинетические ограничения, не влияя на их термодинамические параметры.

К настоящему времени не выявлено реакций стимулированных СВЧ излучением, которые не протекали бы в условиях традиционного термического воздействия.

Тем не менее, микроволновый нагрев значительно отличается от обычного нагрева тем, что он обуславливает дипольную и объемную поляризацию составных фрагментов твердофазных катализаторов, что в принципе может приводить к необычным (нетепловым) эффектам проявляемой ими активности.

Это обстоятельство может играть определяющую роль, поскольку реализация резонансного механизма взаимодействия СВЧ энергии с веществом будет стимулировать промежуточное взаимодействие твердого тела с реагирующими компонентами через их активированное состояние.

Образующееся при этом соответствующее переходное состояние, отличное по свойствам от исходного, может являться предпосылкой для развития нового энергетически более выгодного реакционного пути при осуществлении какого-либо конкретного химического процесса.

Резюмируя таким образом совокупность приведенных в настоящей работе экспериментальных данных и их обсуждение, иллюстрирующих достоинства и преимущества применения СВЧ технологии в гетерогенном катализе, можно с уверенностью полагать, что в перспективе эта область химической технологии, несомненно, будет расширяться, вовлекая все новые объекты своего приложения



ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Р. Пирс. Теория и расчёт электронных пучков. — М., 2012. — 217 с.
2. Блохин М.А. Рентгеновское излучение // Физическая энциклопедия: [в 5 т.] / Гл. ред. А. Прохоров. — М.: Большая российская энциклопедия, 1994. — Т. 4:
3. Д. П. Гречухин. Гамма-излучение// Физическая энциклопедия: [в 5 т.] / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Советская энциклопедия (тт. 1—2); Большая Российская энциклопедия (тт. 3—5), 1988—1999.
4. Резерфорд, Э. Радиоактивность. // Избранные научные труды / Отв. ред. Г.Н.Флеров. Сост. и ред. перевода Ю.М.Ципенюк.. — М.: Наука, 1971.
5. Мурзин С. В. Введение в физику космических лучей. — М.: Атомиздат. — 1979.
6. Храмов Ю.А. Виллар Поль Ульриш // Физики: Биографический справочник / Под ред. Ахиезера А.И. — Изд. 2-е, испр. и дополн. — М.: Наука, 1983. — С. 63. — 400 с.
7. Емельянов В. М. Стандартная модель и её расширения. — М.: Физматлит, 2007. — 584 с.
8. Луи де Бройль. Революция в физике (Новая физика и кванты). — 2-е изд. — М: Атомиздат, 1965. — 232 с.
9. Максвелл Дж. К. Избранные сочинения по теории электромагнитного поля. — М.: ГИТТЛ, 1952. — 687 с.
10. Слюсар, В. Метаматериалы в электронной технике. История и основные принципы. // Электроника: наука, технология, бизнес. — 2009. — № 7. — С. 70–79.
11. В. М. Агранович, Ю. Н. Гартштейн. Пространственная дисперсия и отрицательное преломление света // УФН. — 2006. — Октябрь (т. 176). — С. 1051–1068.
12. Детлаф А. А., Яворский Б. М. Курс физики. — 5-е изд. — М.: АСАДЕМА, 2005. — 720 с.
13. Тагиров Э. А. Фотон // Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. Прохоров А.М.— М.: Советская энциклопедия, 1983. — С. 826. — 928 с.
14. Einstein A. (1905). “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt (trans. A Heuristic Model of the Creation and Transformation of Light)”. *Annalen der Physik*. **17**: 132—148.
15. Einstein A. (1909). “Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung (trans. The Development of Our Views on the Composition and Essence of Radiation)”. *Physikalische Zeitschrift*. **10**: 817—825.
16. Einstein A. (1916). “Zur Quantentheorie der Strahlung”. *Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft zu Zürich*. **16**: 47. Также *Physikalische Zeitschrift*, **18**, 121—128 (1917).
17. М. А. Ельяшевич. Тепловое излучение // Физическая энциклопедия: [в 5 т.] / Гл. ред. Прохоров А.М. — М.: Советская энциклопедия (тт. 1—2); Большая Российская энциклопедия (тт. 3—5), 1988—1999.
18. Артур Комптон. Рассеяние рентгеновских лучей как частиц // Эйнштейновский сборник 1986—1990. — М., Наука, 1990.
19. Борн, М. Атомная физика. — М.: "Мир", 1965. — С. 389.
20. Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы. — 3-е изд. — М.: Атомиздат, 1969. — 189 с.
21. Бете Г., Моррисон Ф. Элементарная теория ядра. — М: Иностранная литература, 1958. — С. 207—209. — 352 с.

22. Д.И. Вайсбурд. Общая физика. Нетрадиционный курс. С. 33-34, 62-63. lib.tpu.ru и Издательство Томского политехнического университета (2010 год)
23. Клаудер Дж., Сударшан Э. Основы квантовой оптики. Пер. с англ. М.: Мир, 1970.
24. Карлов Н.В. Квантовая электроника. // Физика микромира: Маленькая энциклопедия. — М.: СЭ, 1980. — С. 200—217.
25. Сэм М. Ф. Лазеры и их применения // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 6. — С. 92-98.
26. Сивухин Д. В. Оптика // Общий курс физики. — 3-е изд., стереот. — М.: Физматлит, 2005. — Т. 4. — 792 с.
27. Шееле Карл Вильгельм // Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / под ред. А.М. Прохорова — 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1969.
28. Ламберт И. Г. Феноменология, или Учение о видимости (пер. К. А. Волковой) // Историко-философский ежегодник. М.: Наука, 2006. с. 105—113.
29. Григорьев Б. А., Цветков Ф. Ф. Тепломассообмен: Учеб. пособие — 2-е изд. — М.: МЭИ, 2005.
30. <https://utmagazine.ru/posts/18108-svet-mozhet-stat-osnovnoy-formoy-peredachi-temlovoy-energii>.
31. Polder D, Van Hove M Phys. Rev. B 4 3303 (1971).
32. Левин М Л, Полевой В Г, Рытов С М ЖЭТФ 79 2087 (1980).
33. Loomis J J, Maris H J Phys. Rev. B 50 18517 (1994).
34. Pendry J B / . Phys.: Condens. Matter 11 6621 (1999).
35. Volokitin A I, Persson B N J Phys. Rev. B 63 205404 (2001); Phys. Low-Dim. Struct. (5/6) 151 (2001).
36. Volokitin A I, Persson B N J Phys. Rev. B 69 045417 (2004).
37. Volokitin A I, Persson B N J Письма в ЖЭТФ 78 926 (2003).
38. Рытов С М Теория электрических флуктуации и теплового излучения (М.: Изд-во АН СССР, 1953).
39. Левин М Л, Рытов С М Теория равновесных тепловых флуктуации в электродинамике (М.: Наука, 1967).
40. Rytov S M, Kravtsov Yu A, Tatarskii V I Principles of Statistical Radiophysics Vol. 3, 2nd ed. (New York: Springer, 1989).
41. Volokitin A I, Persson B N J Phys. Rev. Lett. 91 106101 (2003)
42. Бессонов Л. А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. — 11-е издание. — М.: Гардарики, 2007.
43. Волокитин А.И. Сила фрикционного увлечения Казимира между SiO₂ зондом и покрытой графеном SiO₂ подложкой. Письма в ЖЭТФ, 2016, том 104, выпуск 7, С. 534–539.
44. S. Kuehn, R. Loring, J. Marohn, Physics Review Letters, 96, 156103 (20 April 2006).
45. Литвишков Ю.Н. Корпускулярно-континуальная концепция химического взаимодействия. Издание 2-е, дополненное. Кёльн. 2019. —167 с.
46. Бараш Ю. С. Силы Ван-дер-Ваальса. — М.: Наука, 1988. — 344 с.
47. Каплан И. Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчёты и модельные потенциал. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 400 с.
48. Джеммер М. Эволюция понятий квантовой механики. — М.: Наука, 1985.

49. Тилли Д. Р., Тилли Дж. Сверхтекучесть и сверхпроводимость. — М.: Мир, 1977. — 304 с.
50. Давыдов А. С. Квантовая механика. — Наука, 1973. — С. 334.
51. Масунов А.Э., Зоркий П.М. //Журнал структурной химии. 1992. Т.33, №3. С. 105-118.
52. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. — 312 с.
53. Храмов Ю.А. Томсон Джозеф Джон (Thomson Joseph John) // Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера — Изд. 2-е, испр. и дополн. — М.: Наука, 1983. — С. 263. — 400 с.
54. Ельяшевич М.А. Абсолютно чёрное тело // Физическая энциклопедия в 5 томах / Главный редактор А. М. Прохоров.. — М.: Советская энциклопедия., 1988.
55. Надежин Д. К. Кирхгофа закон излучения Советская энциклопедия,1986. — С. 300. — 783 с.
56. Wien, W. Über die Energieverteilung im Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers / W. Wien // Annalen der Physik und Chemie. - 1895. - V. 294. - P. 662-669.
57. Елецкий А. В. Химический лазер // Физическая энциклопедия : [в 5 т.] / Гл. ред. А. М. Прохоров.
58. D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst “Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry” in: Microwave Enhanced Chemistry (Eds.:H. M. Kingston, St. J. Haswell) ACS, Washington (DC) **1997**, 3-53.
59. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия, 2003. – 220с.
60. 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. – 144с.
61. Ванецев А. С., Третьяков Ю. Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 435–453.
62. Литвишков Ю. Н., Мурадова П. А., Третьяков В. Ф., Зульфугарова С. М., Талышинский Р. М., Илолов А. М., Шакунова Н. В., Нагдалиева Ю. Р. Микроволновый синтез Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов с наноструктурированным активным компонентом и их активность в реакции деалкилирования толуола с водяным паром.// Наногетерогенный катализ, 2019, том 4, № 1, с. 64–69
63. Шелимов Б.Н. // Российский химический журн. 2000. Т. 44. № 1. С. 57.
64. Прибытков А.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С., Тарасов А.Л., Стахеев А.Ю., Кустов Л.М., Тельнов А.В., Голубева В.Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 5. С. 788.
65. Активация катализаторов синтеза углеродных наноматериалов: монография / Буракова Е.А., Бураков А.Е., Ткачев А.Г. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 110 с.
66. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. М.: Химия, 1990. 206 с.
67. Марков П.В., Прибытков А.С., Брагина Г.О., Толкачев Н.Н., Стахеев А.Ю., Кустов Л.М., Голубева В.Н., Тельнов А.В. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 804.
68. Бикбулатов И. Х., Даминев Р. Р., Шулаев Н. С., Кусакин И. А. Особенности проведения гетерогенно-каталитических процессов под действием микроволн // Башкирский химический журнал. 2006. Том 13. № 3, с.19-21.

69. Кустов Л.М., Синев И.М. СВЧ-активация катализаторов и каталитических процессов // Журнал физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 10. – С. 1835–1856.
70. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ излучения. М.: Наука, 1982. – 165 с.
71. Willert-Porada. M. Wärmebehandlung und Sintern keramischer Materialien im Mikrowellenfeld-termische und nichttermische Effekte. In: M. Willert-Porada (Hrsg.), Mikrowelleneinsatz in den Materialwissenschaften, der chemischen Verfahrenstechnik und in der Festkörperchemie, Shaker Verlag, Aachen (1998), s. 98-143.
72. Казанцева Н. Е., Рывкина Н. Г., Чмутин И. А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысококачественного диапазона // Радиотехника и электроника. – №48. Выпуск 2. – 2003. – с. 196-209.
73. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х. Применение микроволнового излучения в нефтехимических процессах. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LI, №4. С. 136-141.
74. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. Синтез пористого Al/Al₂O₃-носителя для катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным излучением СВЧ-диапазона. // Катализ в промышленности. №1, 2012, с 69-74.
75. Литвишков Ю.Н. СВЧ-технологии в гетерогенном катализе. Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием. «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 28-30.09. -2010г. KL14.– С.30.
76. https://ru.wikipedia.org/wiki/Спенсер_Перси_ЛеБарон.
77. Милованов О.С., Собенин Н.П. Техника сверхвысоких частот. М.: Атомиздат, 1980.
78. P.A. Muradova, V.F. Tretyakov, S.M. Zulfugarova, R.M. Talishinskiy, Yu.N. Litvishkov Synthesis of Zn-B-P/Al/Al₂O₃-Acylation Catalyst Diethylamino M-Toluic Acid under Exposure to Radiation of Microwave Range. International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS) ISSN: 2394-3661, Volume-2, Issue-12, December 2015
79. (J.D.Ford, D.C.T. Pei. J. Microwave Power Elektromagnetic Energy, 2. (2), 61. (1967).
80. Сивухин Д. В. Оптика // Общий курс физики. 3-е изд., стереот. – М.: Физматлит, 2005. –Т. 4. – 792 с.
81. Кудряшов Ю. Б., Перов Ю. Ф. Рубин А. Б. Радиационная биофизика: радиочастотные и микроволновые электромагнитные излучения. Учебник для ВУЗов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 184 с.
82. Казанцева Н. Е., Рывкина Н. Г., Чмутин И. А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысококачественного диапазона // Радиотехника и электроника. – №48., Выпуск 2. – 2003. – с. 196-209.
83. Батыгин В. Н., Метелкин И.И., Решетников А.М., Вакуумно-плотная керамика и ее спай с металлами, М., 1973;
84. Физический Энциклопедический словарь. Диэлектрическая проницаемость. Стр. 179 /М.: «Советская энциклопедия», 1983.С.928
85. Ванецев А. С., Третьяков Ю. Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 435–453.
86. Park K. Y., Lee S. E., Kim C. G., Han J. H. Fabrication and electromagnetic characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structures// Composites science and technology. №66., Выпуск 3. — 2006. — с. 576-584.

87. Ванецев А.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез ферритов лития, меди, кобальта и никеля // Доклады Академии Наук «Химия». 2002. Т. 387. № 5. С. 640-642.
88. Yan S. J., Zhen L., Xu C. Y., Jiang J. T., Shao W. Z. Microwave absorption properties of FeNi₃ submicrometre spheres and SiO₂ FeNi₃ core-shell structures // Journal of Physics D: Applied Physics. — №43., Выпуск 24. — 2010. — с. 245003.
89. Завьялов, А. С. Измерения параметров материалов на сверхвысоких частотах / А. С. Завьялов, Г. Е. Дунаевский. Томск : Изд-во Томск. ун-та, 1985.
90. Бухарин Е.Н., Власов А.С., Алексеев А.А. Новые высокотеплопроводные объемные СВЧ поглотители. Электронная техника. Сер. Материалы.- Вып.6(235) - 1988.- с. 66-70.
91. Рез И. С., Поплавко Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. — М.: Радио и связь, 1989. — 288 с.
92. Леванюк А. П. Клаузиуса – Моссоти уравнение // Физическая энциклопедия / Гл. ред. Прохоров А.М. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — С. 373-374. — 704 с.
93. Лоренца-Лоренца формула // Физическая энциклопедия/ Гл. ред. Прохоров А.М. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — С. 611. — 704 с.
94. Поярков К.Б., Гаврилкин С.М., Бацанов С.С. О поляризации ионных кристаллов // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 11. С. 2185-2186.
95. Богородицкий Н.П., Таирова Д.А., Сорокин В.С. Роль свободных носителей заряда в образовании электретоного состояния в поликристаллических диэлектриках // ФТТ. — 1964. — Т.6, вып.8. — С.2301-2306
96. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М., Электротехнические материалы: Учебник для вузов – 7-е изд., перераб. И доп. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
97. Mingos M. P., Baghurst D. R.: Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry, Chem. Soc. Rev. 20 (1991), S. 1-47.
98. Воропаев В.И., Костромин В.В., Попов М.Ф. Использование волноводно-диэлектрического и объемного цилиндрического резонаторов для измерения параметров диэлектриков на СВЧ // Материалы VII Международной конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения» (АПЭП-2004). Т. 3. Новосибирск, 2004. С. 188–193
99. Егоров В.Н., Костромин В.В., Романов Б.С. Влияние ионизирующего облучения на диэлектрические свойства щелочно-галогидных кристаллов на СВЧ // Научно-технический сборник «Радиационная стойкость электронных систем. Стойкость-2006». М.: МИФИ. Вып. 9. С. 173–174.
100. Браун В., Диэлектрики, пер. с англ., М., 1961.
101. Н.П. Богородицкий и др. Электротехнические материалы. Издательство <Энергия>, Л., 1977 г.
102. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники: Учебник / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. - 5-е изд., стер. - СПб: Лань, 2003. - 368 с.
103. Сорокин В.С., Антипов Б.Л., Лазарева Н.П. Материалы и элементы электронной техники, в 2-х томах. Активные диэлектрики, магнитные материалы, элементы электронной техники.-СПб.: Академия, 2006.-384с.
104. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов – М.: Энергия, 1973.- 328с.
105. Леванюк А. П. Диэлектрики // Физическая энциклопедия/ Гл. ред. Прохоров А.М. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — С. 694—698. — 704 с.

106. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. — М.: Высшая школа, 1977. — 448 с.
107. Справочник по электротехническим материалам в 3 т. Т.1; / под общей редакцией Ю.В. Корницкого. 3-е изд., перераб. — Л.: Энергоатомиздат, 1988. — 728 с.
108. Chen, L. F.; Ong, C. K.; Neo, C. P.; Varadan, V. V. und Varadan, V. K.: *Mikrowave Electronics Measurment and Materials Characterization England, National University of Singapore, China, Pennsylvania State University, USA, 1. Auflage, ISBN-10 0-470-84492-2, John Wiley & Sohn Ltd West Sussex 2004*
109. Emmerich, Rudolf: *Physikalische Grundlagen der Mikrowellentechnik Pfnztal, Deutschland, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Workshop Angewandte Mikrowellen und Plasmatechnologie, Pfnztal, 12. - 13.10.2006, Vortrag von Dr. Rudolf Emmerich vom Fraunhoferinstitut für Chemische Technologie in Pfnztal.*
110. Кашковский В.И. Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах. // Катализ и нефтехимия, 2003, №11. — С 78-84.
111. Jullien S. C., Delmotte M., Loupy A., Jullien H. Symposium Microwave and High Frequency, Nice (France), 1991. — Vol. II. — P. 397–400.
112. Binner P., Hassine N., Cross T. J. *Mat. Sci.* — 1995. — № 30. — P. 5389– 5393.
113. Miklavc, A. *Chem. Phys. Chem.* — 2001. — № 2. — P. 552– 555.
114. Lewis D. A., Summers J. D., Ward T. C., McGrath J. E. *J. Polym. Sci.* — 1992. — № 30A. — P. 1647–1653.
115. Bogdal D., Lukasiewicz M., Pielichowski J., Miciak A., Bednarz S. *Tetrahedron.* — 2003. — № 59. — P. 649– 653.
116. Bliznets, I. V.; Vasil'ev, A. A.; Shorshnev, S. V.; Stepanov, A. E.; Lukyanov, S. M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2571.
117. Lukyanov, S. M.; Bliznets, I. V.; Shorshnev, S. V.; Aleksandrov, G. G.; Stepanov, A. E.; Vasil'ev, A. A. *Tetrahedron* **2006**, 62, 1849.
118. Юнусова, Л.М. Интенсификация процесса дегидрирования этилбензола с применением энергии микроволн / Л.М. Юнусова, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова, Р.С. Яруллин, Х.В. Мустафин // Катализ в промышленности. - 2010. - №2. - С. 39-41.
119. Якупов А.А., Екимова А.М., Зиятдинов А.Ш., Гильманов Х.Х., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Яруллин Р.С., Мустафин Х.В., Мюллер Р.Ф. / Интенсификация процесса термического пиролиза углеводородов с использованием микроволнового излучения // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — №6. — С.22 – 24.
120. Мурадова П.А., Зульфугарова С.М., Гасанкулиева Н.М., Шакунова Н.В. Литвишков Ю.Н. О влиянии микроволновой активации воды на деалкилирование толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃-катализатора. // Нефтегазохимия, 2016, №3, С. 22-24.
121. Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н.. Оптические методы в адсорбции и катализе. — Изд-во: Иркутск.-1980.- 42. - С. 153.
122. Инфракрасная спектроскопия. Методическая разработка. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Факультет наук о материалах. М. 2011. с 88.
123. P.A.Muradova, S.M.Zulfugarova, M.R.Efendiyev, N.V.Shakunova, E.M.Guseynova and Yu.N.Litvishkov. Kinetics Stimulate Microwave Radiation Acylation Reaction of Diethylamine M-Toluic Acid in the Presence of Zn-B-P/Al₂O₃/Al Catalyst P.A.Muradova,

S.M.Zulfugarova, M.R.Efendiyev, N.V.Shakunova, E.M.Guseynova and Yu.N.Litvishkov.// Elixir Appl. Chem. 96 (2016) 41416-41419.

124. Журавлева Л.В. Электроматериаловедение. - М.: Изд. Центр. «Академия»; ИРПО. 2000 – 312с.

125. Зульфугарова С.М., Аскеров А.Г., Гасанкулиева Н.М., Шакунова Н.В., Алескерова З.Ф., Литвишков Ю.Н., Талышинский Р.М. Новый метод исследования поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов термодесорбцией аммиака под воздействием электромагнитного СВЧ излучения. //НефтеГазоХимия. 2117, №1, с.54-59.

126. Аверьянов Д.Н. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под воздействием микроволнового излучения/Д.Н. Аверьянов, А.В. Батраков, Я.Д. Самуилов и др.//Журн. общ. химии.- 2008. -Вып.10.-С.1684-1688.

127. В.Ф Каблов, Н.А. Кейбал, Д.А. Провоторова и др. Влияние микроволнового излучения на прочностные свойства эластомерных композиций на основе неопределенных каучуков. // Современные проблемы науки и образования. – РАЕ.-М,2014.-№5;

128. Морозов О.Г., Самигуллин Р.Р., Насыбуллин А.Р. Микроволновые технологии в процессах переработки и утилизации бытовых полимерных отходов/ Известия Самарского центра Российской академии наук. Т.12, №493). 2010.- С.580-582

129. Женжурин И. А. Эффективность микроволновой обработки глинистых композиций при подборе шихты в технологии керамики. //Строительные материалы №4. 2014 – С.60-65.

130. Прохина А.В., Шаповалов Н.А., Латыпова М.М. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты // Современные наукоемкие технологии. – 2011. – № 1 – С. 135-136.

131. Шахин И.Х., Шапорев В.П. Обработка природного карбоната кальция в СВЧ печи при воздействии поля бегущей электромагнитной волны//Интегрированные технологии и энергосбережение. - Харьков: НТУ "ХПИ". - 2004. -№2. - С.96-107.

132. Rai, S. Effect of water's microwave power density memory on fungal spore germination [text] / S. Rai, U. P. Singh, G. D. Mishra, S. P. Singh // Electromagnetic Biology and Medicine. — 1994. —Vol. 13., №3.— P. 247-252.

133. Rai, S. Additional evidence of stable EMF-induced changes in water revealed by fungal spore germination [text] / S. Rai, U. P. Singh, G. D. Mishra, S. P. Singh // Electromagnetic Biology and Medicine. — 1994. —Vol. 13., №3.— P. 253-259.

134. Gandhi, O.P. The ANSI radio frequency safety standard: its rationale and some problems [text] / O.P. Gandhi // Engineering in Medicine and Biology Magazine. —Vol. 6., №1. — 1987. — с. 22-25.

135. Mishra, T. Effect of low power microwave radiation on microorganisms and other life forms [text] / T. Mishra, P. Kushwah, K. Dholiya, V. Kothari // Advances in Microwave and Wireless Technology. — 2013. —Vol. 1., №1.— P. 4-11.

136. Culkin, K.A. Destruction of Escherichia coli and Salmonella typhimurium in microwave-cooked soups [Food contamination] [text] / K.A. Culkin, D.Y.C. Fung // Journal of Milk and Food Technology.— 1975. —Vol. 38., №1. — P. 3-11.

137. Singh S.P., Rai S., Rai A.K., Tiwari S.P., Singh S.S., Abraham, J. *Athermal physiological effects of microwaves on a cyanobacterium Nostoc muscorum: evidence for EM-memory bits in water* // Medical and Biological Engineering and Computing. – 1994. №32. Вып.2 – с. 175-180.

138. Ray S., Behari J. *Physiological changes in rats after exposure to low levels of microwaves* // Radiation research. — №123., Выпуск 2. — 1990. — с. 199-202.
139. Григорьев О.А. Электромагнитные поля и здоровье человека. Состояние проблемы // Энергия. 1999. - № 5.
140. Павлов А.Н. Воздействие электромагнитных излучений на жизнедеятельность: Учебное пособие. М., Гелиос АРВ, 2002. 224 с.
141. Бинги В.Н., Савин А.В. Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические системы // Успехи физических наук. 2003. -Т. 173.-№3.-С. 265-300.
142. Бецкий О.В., Девятков Н.Д., Кислов В.В. Миллиметровые волны низкой интенсивности в медицине и биологии // Вопросы физической метрологии. Вестн. Поволжск. отдел, метрол. акад. России. Вып. 1. 1999. С. 44 -81.
143. Бецкий О.В., Лебедева Н.Н. Современные представления о механизмах воздействия низкоинтенсивных миллиметровых волн на биологические объекты // Миллиметровые волны в биологии и медицине. 2001. - №3. -С. 5-19.
144. Малеев В.Я., Кашпур В.А. Взаимодействие миллиметровых волн с водными растворами нуклеиновых кислот и их компонентов // Эффекты нетеплового воздействия миллиметрового излучения на биологические объекты: Сб./ Под ред. Н.Д. Девяткова. М., 1983. - 220 с.
145. Бородин И.Ф., Шарков Г.А., Горин А.Д. Применение СВЧ-энергии в сельском хозяйстве. М., ВНИИТЭИагропром, 1987. 55 с.
146. Взаимодействие физических полей с живым веществом: Монография / Нефедов Е.И., Протопопов А.А., Семенцов А.Н., Яшин А.А.; Под общей редакцией Хадарцева А.А. Тула: Изд-во ТулГУ, 1995. - 179 с.
147. Жуковский А.П., Резункова О.П., Сорвин С.В., Добролеж О.В., Жуковский М.А. О биохимическом механизме воздействия миллиметровых излучений на биологические процессы // Миллиметровые волны в биологии и медицине. 1993. - №2. - с. 36 - 42.
148. Gedue R.N., Smith F.E., Westway K.C., Ali H., Baldisera L., Labere L., Rausell J. *Tetrahedron Lett.*, 1986, v. 27, № 3, p.279-282.
149. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. et al. // *Tetr. lett.*— 1986.— V. 27, № 41.— P.4945.
150. А.В. Аржанников, Т.Д. Ахметов, В.В. Болдырев, В.П. Исупов, П.В. Калинин, С.А. Кузнецов, К.И. Меклер, С.Л. Синицкий, Е.В. Старикова, В.Д. Степанов. Стенд для исследования превращения веществ при быстром СВЧ нагреве. Тезисы докладов XXXI Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС, г.Звенигород, 16-20 февраля 2004 г., с.229.
151. М.С. Дмитриев, А.Д. Коляскин, В.Ф. Петрунин, В.В. Попов СВЧ-установка для получения нанокристаллов оксидов металлов. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010. С 1-3.
152. Даминев Р.Р. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы в электродинамических реакторах. Докт. дисс. —Уфа: УГНТУ, 2006. —260 с.
153. Кулешов В.Н., Удалов Н.Н., Богачев В.М. и др. Генерирование колебаний и формирование радиосигналов. — М.: МЭИ, 2008. — 416 с.
154. Пат. РФ № 100867. Сверхвысокочастотное устройство для термообработки объемных диэлектрических материалов / М.В. Нефедов, В.Н. Нефедов, А.В. Мамонтов, С.Г. Алякринский, В.А. Чугасова, И.М. Савченко, бюл. № 36 от 27.12. 2010.
155. СВЧ-устройство для термообработки гранулированных материалов - патент на изобретение РФ 2204221.

156. Устройство для СВЧ-нагрева - патент на изобретение РФ 2069036.
157. Установка для сушки дисперсного материала в активном гидродинамическом режиме с СВЧ энергоподводом. Патент RU(11) 2 312 280 опубл.10.12.2007 бюлл.№ 34.
158. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Шулаев С.Н. Разработка и использование сверхвысокочастотных реакторов для создания малоотходных технологий. / В сб. научных трудов Экологические проблемы промышленных зон Урала. Магнитогорск: МГМА, 1998, с.3-9.
159. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Шулаев С.Н. Патент на изобретение No.2116826 Сверхвысокочастотный каталитический реактор для эндотермических гетерофазных реакций. *БИ*. 1998. №22.
160. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Шулаева Е.А., Феоктистов Л.Р. Моделирование процесса дегидрирования бутенов в электродинамическом каталитическом реакторе// *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.24. №1. С. 99–104.
161. Шулаев Н.С., Шулаева Е.А. Электродинамические реакторы для процессов гетерофазного катализа // *Научные достижения биологии, химии, физики: сб. ст. по матер. VI междунар. науч.-практ. конф.* – Новосибирск: СибАК, 2012.
162. Моделирование процесса дегидрирования бутенов в электродинамическом каталитическом реакторе / Е. А. Шулаева [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т. 24. № 1. С. 99—104.
- 163.Проценко В.Ф., Гончаренко В.М. Устройство для СВЧ-термообработки диэлектрических материалов с высоким темпом нагрева. Авт. св. СССР № 1582364, кл. H05B 6/78, 1988.
- 164.Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Кузеев И.Р. и др. Реактор для проведения эндотермических процессов под действием СВЧ-излучения / // *Башкирский химический журнал*. -2002. -Т.9, №1. -С.57-62.
165. Бикбулатов И. Х., Даминев Р. Р., Шулаев Н. С., Кусакин И. А. Особенности проведения гетерогенно-каталитических процессов под действием микроволн // *Башкирский химический журнал*. 2006. Том 13. № 3, с.19-21.
166. D.R. Killelea, Campbell V.L., Shuman N.S., Utz A.L. Bond-Selective Control of a Heterogeneously Catalyzed Reaction. *Science*. **2008**. P.790-793.
167. Рахманкулов Д.Л. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов: монография. М.: *Химия*. **2003**. 220с.
168. Даминев Р.Р. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона: монография. М.: *Химия*. **2006**. 144с.
169. Колесников В.Г. Электроника: Энциклопедический словарь. М.: *Сов. Энциклопедия*. **1991**. 688с.
170. Литвишков Ю.Н. Корпускулярно-континуальная концепция химического взаимодействия. Монография, www.epubli.de., Кёльн, 2019., 167с.
171. Ададунов, И.Е. Зависимость между совпадающей длиной волны катализатора, абсолютной температурой начала реакции и направлением реакции // *Журнал физической химии*. - 1931. - Т.2. - №1. - С.142-146.
172. Козловцев В.А., Максименко И.Ю., Навроцкий В.А., Навроцкий А.В. Пат. 2349381 Российская Федерация, МПК В 01 J 37/00. Способ подбора состава катализатора. *ГОУ ВПО ВолгГТУ*. **2009**.

173. Михеева Э.П. Влияние электрического поля на хемосорбционные и каталитические свойства полупроводниковых катализаторов. *Успехи химии*. **1989**. Вып.6. С.881-907.
174. Ильин Б.В. Природа адсорбционных сил. М.: Гостехиздат. **1952**. 124с.
175. Король Э.Н. Физические основы полевой масс спектроскопии. Киев: Наук, думка. **1978**. С.82.
176. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы с использованием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. *Нефтегазовое дело*. **2006**. 24с.
177. Прохина А.В., Шаповалов Н.А. Латыпова М.М. Модификация поверхности глинистых материалов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты. *Современные наукоемкие технологии*. **2011**. №1. С.135-136.
178. Пекара А. Новый облик оптики. Пер. с польского под ред. Р.В. Хохлова. М.: «Сов. радио». **1973**. 264с.
179. Блох А.Г., Журавлев Ю.А., Рыжков Л.Н. Теплообмен излучением: Справочник. М.: Энергоатомиздат. **1991**. 432с.
180. Косевич А. М., Физическая механика реальных кристаллов, К., 1981.
181. Архангельский Ю. С., Девяткин И. И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов.– Саратов: изд. Саратов. гос. унив, 1983.–140 с.
182. Mingos D. M. P., Baghurst D. R. "Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry" in: Microwave Enhanced Chemistry (Eds.:H. M. Kingston, St. J. Has-well) ACS, Washington (DC) **1997**, 3-53.
183. Wan JKS, Kriz JF (1985) Hydrodesulphurization of hydro cracked pitch. US patent 4545879
184. Кустов Л.М., Синев И.М. СВЧ-активация катализаторов и каталитических процессов // Журнал физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 10. – С. 1835–1856.
185. Williams G., Thomas D.K. Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical relaxation of materials / Novocontrol Application Note Dielectrics 3. Schaumburg G. (Ed.) – Germany: Novocontrol GmbH, 1998. 29 p.;
186. Vázquez E., Prato M. Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications // Acs Nano. — №3., Выпуск 12. — 2009. — с. 3819-3824.
187. Chabinsky I. J. Application of Microwave Energy, Past, Present and Future "Brave New World" // Microwave Processing of Materials. — №124. — 1988. — с. 17-32.
188. Richard D. R., Smith D. Present and Future Uses of Microwave Power // MRS Proceedings. — №189. — 1990. — с. 383-390.
189. Zhang X., Hayward D.O., Mingos D.M.P. Microwave Dielectric Heating Behavior of Supported MoS₂ and Pt Catalysts // Industrial & engineering chemistry research. — №40., Выпуск 13. — 2001. — с. 2810-2817.
190. Синев И.М. СВЧ активация реакций каталитического окисления субстратов C₁-C₂. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Химическая кинетика и катализ. Москва, 2008г.
191. Fry, P.R. Fatigue Crack Growth Behaviour of Tungsten Carbide- Cobalt Hardmetals / P.R. Fry and G.G. Garrett. // Journal of Materials Science. - 1988. - № 7. - Vol. 23: -P. 2325-2338.
192. Janney M.A., Kimrey H.D. Microwave Sintering of Alumina at 28 GHz in Ceramic Powder Science II (ed. by G.L. Messing). – Westerville, Ohio: Am. Ceram. Soc. – 1988. – P. 919–924.

193. Thostenson E.T. Chou T.W. Microwave processing: fundamentals and applications // *Composites: Part A* 30. – 1999. – P. 1055–1071.
194. Sunga, J. S.; Choo, K. Y.; Kima, T. H.; Tarasov, A. L.; Soldatov, A. V. & Kustov, L. M. (2008), 'Comparative study on dehydrogenation of bulky, branched and polycondensed naphthenes for hydrogen storage in microwave and thermal modes', *International journal of hydrogen energy* 33 (15), 4116-4121.
195. Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р. СВЧ-сушка катализатора дегидрирования // *Достижения науки за последние годы. Новые разработки: сборник научных докладов (Варшава, 28–30 дек. 2012 г.)*. Варшава, 2013. – С. 65–66.
196. Leadbeater, N. E.; Pillsbury, S. J.; Shanahan, E. & Williams, V. A. (2005), 'An assessment of the technique of simultaneous cooling in conjunction with microwave heating or organic synthesis', *Tetrahedron* 61, 3565-3585.
197. Зверева И. А., Чурагулов Б. Р., Иванов В. К., Баранчиков А.Е., Шапорев А.С., Миссюль А. Б. Способ получения фотокатализатора на основе нано-кристаллического диоксида титана. Патент РФ, RU 2301705 С1 от 27.06.2007.
198. *Microwave processing of materials* / by Dale F. Stein // Washington: National Academy Press, 1994. - P. 150.
199. Николаенко И.В., Штин А.П., Швейкин Г.П. Получение оксидов титана и циркония путем взаимодействия СВЧ излучения с их гидроксидами // *Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 2007*. – С. 87-89.
200. Швейкин, Г.П. Способ получения ультра-нанодисперсного порошка оксида переходного металла или смеси оксидов переходных металлов / Г.П. Швейкин, И.В. Николаенко // Патент № 2337791 от 10 ноября 2008.
201. Морозов И.В., Федорова А.А., Боталин А.И., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н. Способ получения оксидных катализаторов с использованием микроволнового излучения. Патент РФ, RU 2301705 С1 от 27.06.2007.
202. Мескин П.Е. Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков на основе оксидов титана, циркония, гафния с использованием ультразвукового и микроволнового воздействий. Автореф. канд. дис. М., 2007. 28с.
203. Thiebaut JM, Roussy G, Medjram MS, Garin F, Seyfried L, Maire G. Durable changes of the catalytic properties of aluminasupported platinum induced by microwave irradiation. *Catal Lett* 1993; 21: 133 – 138.
204. Gregory B. Dudley, Ranko Richert and Stiegman A.E. On the existence of and mechanism for microwave-specific reaction rate enhancement. *Chem. Sci.*, 2015, 6, p. 2144-2152
205. Tanner D.D., Kandanarachchi P., Ding Q. et al. The catalytic conversion of C1-Cn hydrocarbons to olefins and hydrogen: microwave-assisted C-C and C-H bond activation. *Energy & Fuels*. 2001, Vol. 15, pp. 197-204.
206. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. - М.: Металлургия, 1979. - 470 с.
207. Шабельская Н.П., Власенко А.И., Сулима С.И., Сулима Е.В. изучение процессов формирования структуры ферритов-хромитов переходных элементов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2015. – № 8-1. – С. 99-103;
208. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: Изд-во Моск. Ун-та: Наука, 2006. – 400 с.

209. Получение и исследование шпинели $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Отчёт по десятидневному практикуму», А. Павленко, М. Шестакова. М.: Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006.
210. Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co // Известия Томского политехнического ун-та, 2012. Т.321, №3, С.11-16.
211. Schwertmann U., Cornell R.M. Iron oxides in the laboratory. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH., 1991. – 138 p.
212. Young Tae Lee, C.S. Yoon, Yun Sung Lee, Yang-Kook Sun. Synthesis and structural changes of $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}$: material prepared by a solid-state method// Journal of Power Sources, 134 (2004) 88-94.
213. Кацнельсон Л.М., Кербель Б.М. Непрерывный твердофазный синтез ультра-и наноструктурных порошков оксидных материалов для производства высококачественной функциональной керамики. // Цветные металлы, 2012.– №1.– С.70–74.
214. Притулов А.М., Усманов Р.У., Гальцева О.В., Кондратюк А.А., Безуглов В.В., Сербин В.И. Влияние степени компактирования порошковой смеси реагентов на твердофазовый синтез пентаферрита лития//Известия вузов. Физика, 2007. – т.50 – № 2. – стр. 82–86.
215. Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Третьяков Ю. Д., “Сонохимический синтез неорганических материалов”, Усп. Хим., 76:2 (2007)
216. P.A. Muradova, V.F. Tretyakov, S.M. Zulfugarova, R.M. Talishinskiy, Yu.N. Litvishkov. Synthesis of Zn-B-P/Al/ Al_2O_3 -Acylation Catalyst Diethylamino M-Toluic Acid under Exposure to Radiation of Microwave Range International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS) ISSN: 2394-3661, Volume-2, Issue-12, December 2015. P.24-26.
217. Литвишков Ю.Н., Гасангулиева Н.М., Зульфугарова С.М., Мурадова П.А., Шакунова Н.В., Кашкай А.М., Марданова Н.М. Исследование характеристических параметров СВЧ-поглощающих носителей активной массы катализаторов для реакций, стимулируемых микроволновым излучением. //Нефтепереработка и нефтехимия, Москва. 2015, № 4. с.33-37 (issn 0233-5727).
218. Ванецев. А.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д.. Микроволновой синтез ферритов лития, меди, кобальта и никеля. М.: ДАН, Химия, т. 387, № 5, 2002, стр. 640 -642.
219. Soloman, M.A. Effect of carbon black on the mechanical and dielectric properties of rubber ferrite composites containing barium ferrite [text] / M. A. Soloman, P. Kurian, M. R. Anantharaman, P. A. Joy // Journal of applied polymer science. — 2003. — Vol.89., №3.— P. 769-778.
220. Ю. Н. Литвишков, С. М. Зульфугарова, З. Ф. Алескерова, Н. М. Гасангулиева, Н. В. Шакунова, А. Г. Аскеров. Микроволновый синтез ферритов (Co, Ni, Cu,,Zn).//Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 5.
221. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Под ред. С. Б. Брандта. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195с.
222. Абызов А.М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «ДИФРЕЙ». Учебное пособие./ А.М. Абызов – СПб:СПб ГТИ (ТУ), 2008 – 95с.
223. “Use of the Powder Diffraction File”, JCPDS - International Centre for Diffraction Data, Edited by R.Jenkins, R.Anderson and G.J.McCarthy, 1991.

224. Новосадова Е.Б., Дригибка Я.Г., Пашкова Е.В. Поли- и монокристаллические марганец-цинковые ферритовые материалы // Марганецсодержащие ферриты: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1986. С. 18.
225. Шабельская Н.П., Ульянов А.К., Таланов В.М. Кинетика образования ферритов-хромитов цинка // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2005. – № 1. – С. 59–62.
226. Ванецев А.С., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез ферритов $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ и $Mn_{0.33}Ni_{0.33}Zn_{0.33}Fe_2O_4$ // Хим. Технология. 2003. № 6. С. 8-10.
227. Vilecka I., Eiser P., Niederberger M. Kinetic and Thermodynamic Aspects in the Microwave-Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles in Benzyl Alcohol. ACS Nano 03/2009; 3(2):467-77. DOI:10.1021/nn800842b · 12.03 Impact Factor.
228. 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.
229. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. /Под ред. Слинкина А.А. М.: Химия. 1991. С.75.
230. Тригорлый С.В. Численное моделирование и оптимизация процессов сверх-высокочастотной термообработки диэлектриков. // Прикладная механика и техническая физика. 2000. Т. 41. № 3. с. 112-119.
231. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. Фараджев Г.М. Влияние СВЧ нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия.// Химические проблемы. № 2, 2008, с. 241-243.
232. Шакунова Н.В., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Нагдалиева Ю.Р., Литвишков Ю.Н. Al-каркасные модули с развитым алюмооксидным покрытием – носители активной массы катализаторов жидкофазного окисления. Материалы научной конференции, посвященной 100 – летнему юбилею член-корр. Академии Наук Азербайджана Г.Х. Эфендиева. Баку 2007г., с.128-130.
233. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. Синтез пористого Al/Al₂O₃–носителя для катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным излучением СВЧ-диапазона // Нанотехнологии наука и производство, №1 (10) 2011, с 5-11.
234. Гасангулиева Н.М., Нагдалиева Ю.Р., Мамедов А.Б., Шакунова Н.В., Аскеров А.Г., Литвишков Ю.Н. Влияние химического состава и условий синтеза металлсиликатной матрицы на активность цеолитсодержащих катализаторов в процессе пиролиза бензина. // Нефтепереработка и Нефтехимия №7, 2014, с. 23-26.
235. Литвишков Ю.Н., Эфендиев М. Р., Гусейнова Э. М., Шакунова Н. В., Мурадова П.А. Синтез пористого Al/Al₂O₃– носителя катализатора, стимулируемый электромагнитным излучением СВЧ-диапазона // Азербайджанский Химический Журнал №3, 2011 с.29-34.
236. Varma R.S. Microwave Technology–Chemical Synthesis, Applications. In: Kirk_OthmerEncyclopedic of Chemical Technology. N.Y.: J. Wiley&Sons, 2003.
237. Тихов С.Ф., Зайковский В.И., Фенелонов В.Б., Потапова Ю.В., Коломийчук В.Н., Садыков В.А. Пористая металлокерамика Al₂O₃/Al, полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях с последующей термической дегидратацией. Кинетика и катализ. 2000г., Т. 41, № 6, стр. 916-924.

238. Литвишков Ю.Н., Гасанкулиева Н.М., Зульфугарова С.М., Мурадова П.А., Шакунова Н.В., Кашкай А.М., Марданова Н.М. Исследование характеристических параметров СВЧ-поглощающих носителей активной массы катализаторов для реакций стимулированных микроволновым излучением // Нефтепереработка и нефтехимия №4, 2015, с.33-37.
239. Андреева В.А. "Основы физико-химии и технологии композитов", М.: ИРЖР, 2001.1192 с.
240. Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л. Механизм терморазложения бемита и модель строения оксида алюминия. Кинетика и катализ. Т.30, вып.1, 1989., с 69-76.
241. Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.И. Реальная структура метастабильных форм оксида алюминия. // Кинетика и катализ, 2000, т. 41, №1, с.137-141.
242. Иванова А.С., Литвак Г.С., Мороз Э.М. Влияние режимов термической обработки на процессы дегидратации гидроксида алюминия. // Известия СО РАН, сер. хим., 1990, вып.5, с.62-69.
243. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы поглощающие СВЧ-излучения. М.: Наука, 1982.
244. Лопанов А.Н. Топологическая модель электрической проводимости гетерогенной системы. // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии. Белгород: БГТУ им. В.Г.Шухова – 2007. С.163-166.
245. Касаткин Г.С., Федотов В.В., Исследование электропроводности твердых диэлектриков: Методологические указания к лабораторным работам.– М.: МИИТ, 2007.– 20 с.
246. Ситтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970, 300 с.
247. Овчинников В.И., Наземок В.Ф., Симонова Т.А. Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира. М.: Химия, 1982, 232 с.
248. Кенигсберг Т.П., Скаковский Е.Д., Арико Н.Г., Мицкевич Н.И. Роль комплексообразования в окислительных превращениях метилбензолов и уксусной кислоты в условиях металлбромидного катализа. Кинетика и катализ 1990, т.31, вып.5, с. 1135-1141.
249. Иванов А.М., Щуран Е.В., Иванов И.А. Кинетика и катализ жидкофазного окисления метилбензолов в области больших конверсий. В сб. Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели жидкофазных реакций. Черноголовка 1985, с. 83-90.
250. Шакунова Н.В., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Фараджев Г.М. Литвишков Ю.Н. Некоторые закономерности жидкофазного окисления м-ксилола в присутствии Со-Mn/Al₂O₃/Al-каркасных катализаторов// Ж. Нефтепереработка и Нефтехимия №12, 2005г., с.21-23.
251. Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Шакунова Н.В., Алескерова З.Ф. Зарождение и продолжение цепей в условиях развившейся реакции жидкофазного окисления м-ксилола в присутствии Со-Mn/Al₂O₃/Al-каркасного катализатора Азерб. Хим. Журн. 2006, №1, с. 26-28.
252. Литвишков Ю.Н., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Марданова Н.М. Гетерогенно-каталитическое жидкофазное окисление м- и п-ксилола в электромагнитном поле СВЧ-диапазона. Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием. «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 28-30.09. 2010г. РР-,55, с.214-215.
253. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. Синтез пористого Al/Al₂O₃-носителя катализато-

- ра, стимулируемый электромагнитным излучением СВЧ-диапазона. // Нанотехнологии. Наука и производство, 1 (10), 2011, С. 5- 10.
254. Шакунова Н.В., Нагдалиева Ю.Р., Дадашева Ш.А., Джафарова С.А., Зульфугарова С.М., Марданова Н.М., Литвишков Ю.Н. Направления превращений м-толуилового альдегида при жидкофазном окислении в присутствии Co-Mn/Al₂O₃/Al-каркасного катализатора. // Ж. Химические проблемы. -№4. – 2006г. – С.651-655.
255. Андреева В. Д. Специальные методы рентгенографии и электронно-микроскопического исследования материалов / Андреева В. Д., Новиков В. Е., Боричева И. К., Спешилова А. Б.– СПб.: Издательство политехнического университета, 2008. – 98 с.
256. Метод определения перекисного числа (гидроперекисей и пероксидов). Национальный стандарт российской федерации ГОСТ Р 53024-2008. Стандартиформ 2009.
257. «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
258. Бердоносков С.С., Бердонослова Д.Г., Знаменская И.В. Микроволновое излучение в химической практике // Хим. технология. 2000. № 3. – С. 2-8.
259. Мозжухина Т.Н., де Веки А.В., Кульчицкая Т.Ю., Саватеева Т.Н. Каталитический способ получения N,N-диэтилтолуамида. //Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1994. №1. С. 20-23.
260. Ditzen M., Pelegrino M., Vosshall L.B. Insect odorant receptors are molecular targets of the insect repellent DEET // Science. 28 March 2008. V. 319.P. 1838-1842.
261. Hellestad, Vanessa J., Witthuhn, Bruce A. in Cell Biology and Toxicology The insect repellent DEET (N,N-diethyl-3-methylbenzamide) increases the of glutathione S-transferase in cultured mosquito cells. In Cell Biology and Toxicology 2010. V.37. P 123-134.
262. Xianghao Ren, Jin-Soo Chang, Jin Wook Lee, Sung-Jo Kim, Jung Sun Heo. The effect of environmental micropollutant (DEET) on the expression of cell cycle and apoptosis regulatory proteins in human cells. Biotechnology and Bioprocess Engineering, April 2011, Volume 16, Issue 2. pp 400-406.
263. Литвишков Ю.Н. Эфендиев М.Р. Кулиева Х.Я. Способ получения N, N-замещенных амидов карбоновых кислот Патент Азерб. Респ. № Р 980068 от 21.10.1998 г.
264. Литвишков Ю.Н., Ризаев Р.Г., Эфендиев М.Р., Кулиева Х.Я. Способ получения N,N-диалкилбензамидов. А.С. 1365663 (СССР) от 08.09.1987 г.
265. Шейн С.М.; Макшанова Н.П.; Помогаева Л.С.; Баранецкая Г.Т.; Тулупов Н.С.; Балабанов В.Ю.; Тарасова Н.В. Способ получения N,N-диэтилметатолауамида Пат. 2057118 RU. С07С233/65, С07С231/02. 27.03.1996
266. Литвишков Ю.Н., Ризаев Р.Г., Эфендиев М.Р., Кулиева Х.Я. Исследование кислотности и активности Zn-V-P-оксидных катализаторов ацилирования диэтиламина ароматическими кислотами. Депонировано во ВИНТИ Центр. № 1842 29.06.1992 г.
267. Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. с- 254.
268. Мурадова П.А., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Нагдалиева Ю.Р., Литвишков Ю.Н. Стимулированное СВЧ- излучением ацилирование диэтиламина м-толуиловой кислотой в присутствии Zn-V-P/Al₂O₃/Al катализатора. Материалы Республиканской конференции посвященной 90-летию юбилею академика Т.Н. Шахтактинского. Баку, 22 октябрь, с.26.
269. Пичкалев А. В. Обобщенная функция желательности Харрингтона для сравнительного анализа технических средств // Исследования Научограда. – 2012. № 1. С. 25– 28.

ОГЛАВЛЕНИЕ

АННОТАЦИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Взаимодействие электромагнитного излучения с конденсированными средами	8
I.1. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом	11
I.2. Взаимодействие неионизирующего излучения с веществом	19
I.3. взаимодействие теплового излучения с веществом	24
ГЛАВА II. Взаимодействие электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона с веществом	40
II.1. Классификация механизмов поляризации диэлектриков в электромагнитном поле СВЧ диапазона	50
II.2. Нетермические эффекты взаимодействия микроволнового излучения с конденсированными средами	58
ГЛАВА III. Аппаратурное оформление СВЧ технологий в химических лабораториях и производстве	68
III. 1. Лабораторные микроволновые установки для химических экспериментов	68
III. 2. Промышленные микроволновые установки для термической обработки материалов	78
ГЛАВА IV. Основные положения радиационной теории катализа	85
ГЛАВА V. Использование энергии СВЧ излучения при синтезе твердофазных катализаторов	93
V.1. Микроволновый синтез гетерогенных катализаторов	95
V.2. Микроволновый синтез массивных гетерогенных катализаторов на примере получения ферритов Co, Ni, Cu и Zn	99
V.3. Микроволновый синтез алюмооксидного носителя активной массы гетерогенных катализаторов	108

V.4. Микроволновый синтез армированных токопроводящими материалами алюмооксидных носителей активной массы катализаторов	115
ГЛАВА VI. некоторые особенности синтеза и активность гетерогенных ката- лизаторов нанесенного типа под воздействием микроволнового излучения	128
VI.1. Приготовление и активность Co-Mn/Al₂O₃/Al - катализаторов жидкофаз- ного окисления ксилолов	128
ГЛАВА VII. Микроволновое стимулирование протекания гетерогенно-катали- тического ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой	138
VII.1. Синтез Zn-B-P/γ-Al₂O₃/Al –катализатора реакции при термическом воз- действии СВЧ излучения	138
VII.2. Стимулированное микроволновым излучением ацилирование диэтил- амина м-толуиловой кислотой в присутствии Zn-B-P/Al₂O₃/Al катализатора	148
VII.3. Кинетические закономерности стимулированной микроволновым излучением реакции ацилирования диэтил- амина м-толуиловой кислотой в присутствии Zn-B-P/Al₂O₃/Al – катализатора	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	156
ЛИТЕРАТУРА	164
ОГЛАВЛЕНИЕ	179



Юрий Николаевич Литвишков - азербайджанский химик, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Национальной Академии Наук Азербайджана по специальности физическая химия, химическая кинетика и катализ. Является автором трех монографий, более 370 научных трудов, в том числе 80 изобретений в области разработки новых, эффективных катализаторов для промышленно-важных

процессов окислительного аммонолиза ароматических и алифатических углеводородов в газовой и жидкой фазах, восстановительного аминирования ряда кислородсодержащих ароматических и алифатических соединений, совместного глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода, деалкилирования толуола с водяным паром, жидкофазного окисления ароматических углеводородов в карбоновые кислоты, прямого ацилирования ароматических и алифатических аминов карбоновыми кислотами и др.

В настоящее время занимается разработкой научных основ получения поглощающих микроволновое электромагнитное излучение гетерогенных катализаторов и СВЧ-технологий гетерогенного катализа реакций, осуществляемых при стимулирующем воздействии сверхвысокочастотного поля.

Разработанный на основе исследованных реакций ряд промышленных азотсодержащих биоцидов внедрен в промышленном масштабе в качестве присадок к изоляционным покрытиям магистральных газопроводов, повышающих их биостойкость при биокоррозионном воздействии почвенных организмов.

