

**О ВЛИЯНИИ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ ВОДЫ
НА ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ
В ПРИСУТСТВИИ Ni-Co-Cr /Al/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРА**

**Мурадова П.А., Зульфугарова С.М., Гасанкулиева Н.М., Шакунова Н.В.,
* Третьяков В.Ф., * Талышинский Р.М., Литвишков Ю.Н.**

*Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева
НАН Азербайджана, AZ1143Баку,
*Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева
РАН (ИНХС РАН) (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.29).
e-mail: muradovaperi@rambler.ru*

Аннотация

В настоящей работе предпринята попытка выявления возможности интенсификации реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализатор путем дополнительного воздействия микроволнового излучения в процессе генерирования водяного пара перед подачей в реакционный аппарат. Установлено, что при деалкилировании толуола 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 целевых реакционных маршрутах деалкилирования.

Ключевые слова: микроволновое излучение, вода, деалкилирование, толуол, катализ, интенсификация процесса

В последние годы с целью интенсификации протекания гетерогенно-каталитических реакций, помимо усовершенствования катализаторов, широкое распространение приобретают технологии, основанные на использовании физических полей различной природы [1-3]. В этой связи весьма перспективным способом стимулирования каталитических процессов представляется воздействие на реакционные системы электромагнитного поля СВЧ диапазона, характеризующееся, в сравнении с традиционными методами термической активации, такими преимуществами, как значительное ускорение превращений, а также равномерное, практически мгновенное пространственное распределение температуры в нагреваемом объекте, при существенно меньших энергетических затратах [4-6].

Практическое применение активирующего влияния микроволнового излучения на систему реакционная среда – катализатор сконцентрировалось как в области воздействия электромагнитного излучения на стадии структурирования катализаторов в процессе их приготовления и, собственно, реализации каталитических превращений, так и предварительной активации компонентов – участников реакции перед контактом с катализаторной шихтой [7-9].

Так, в работе [10] было установлено повышение эффективности процесса дегидрирования этилбензола воздействием СВЧ излучения на воду, применяемую для получения пара – разбавителя реакционной среды. При этом увеличение выхода целевого продукта – стирола в сравнении с показателями процесса без предварительной активации водяного пара составляло 2-13 %.

Возможность интенсификации процесса пиролиза низкооктановой бензиновой фракции в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды была показана в [11]. 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 C_6-C_8 .

Ранее в работе [12] нами была продемонстрирована возможность осуществления реакции гетерогенно-каталитического деалкилирования толуола с водяным паром в условиях нагрева реакционной среды воздействием электромагнитного СВЧ излучения. Использованный в реакции Ni-Co-Cr/ Al_2O_3 /Al- катализатор, синтезированный микроволновой термической обработкой, активно поглощает СВЧ-излучение с частотой 2450 МГц. При этом обеспечивается нагрев реактора с загруженным образцом катализатора до температуры 450 – 475⁰С, достаточный для приемлемой с практической точки зрения конверсии толуола.

В рамках данного исследования нами предпринята попытка выявления возможности интенсификации изучаемой реакции путем дополнительного воздействия микроволнового излучения в процессе генерирования водяного пара перед подачей в реакционный аппарат.

Методика эксперимента

Эксперименты по превращению толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/ Al_2O_3 /Al -катализатора проводились в проточном реакторе, выполненном из кварцевого стекла, на установке, сконструированной на базе многомодульной микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23л.

Рабочая частота генератора излучения – магнетрона составляла 2450 МГц, максимальная входная мощность 1000 Вт. Температура в реакционной зоне измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения $-50 \div 600^{\circ}\text{C}$. Во избежание неожиданного перегрева реактора, в резонаторе печи устанавливалась шунтирующая емкость с циркулирующей дистиллированной водой для снижения выходной мощности излучения.

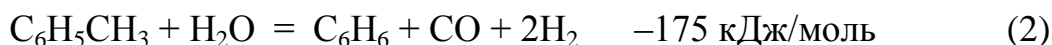
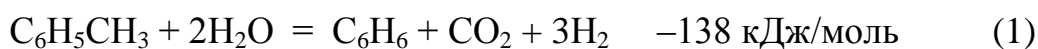
Инфракрасные спектры использованных образцов катализаторов регистрировали на спектрометре ИК-Фурье спектрометре Spectrum One B (Perkin Elmer) в спектральном диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Для приготовления образцов, запрессованных с KBr использовались методики, опубликованные в [13,14].

В отличие от способа проведения реакции, описанного в [12], заключавшемся в совместной дозированной подаче толуола и бидистиллированной воды с помощью калиброванных шприцевых дозаторов непосредственно в головную часть реактора, где сырьевые компоненты испарялись за счет микроволнового разогрева слоя катализатора и теплоты, выделяемой эффективно поглощающей СВЧ-излучение водой, в данном случае расчетные количества воды подавались в расположенный в резонаторе микроволновой печи облучаемый микроволнами змеевик – испаритель и затем, непосредственно в реактор.

Обсуждение результатов

С целью реализации процесса в условиях непрерывной подачи реакционной среды в зону контакта была исследована зависимость времени установления стационарного температурного режима от потребляемой мощности магнетрона, мольного соотношения толуол : вода и объемной скорости потока $V(\text{ч}^{-1}) = U_c / \nu_k$, где U_c (л/ч) – скорость подачи сырья в жидкой фазе, ν_k (л) – объем катализатора.

Установление стационарного значения температуры в зоне реакции определяется балансом теплоты, генерируемой при поглощении энергии поля СВЧ слоем катализатора, с учетом энергозатрат на протекание эндотермических реакций (1) и (2), потери тепла в окружающую среду и оттока теплоты с продуктами реакции на выходе из контактной зоны.



Из приведенной в таблице 1 совокупности варьируемых параметров видно, что в наибольшей степени на значение достигаемой в зоне реакции температуры влияет входная мощность генератора СВЧ-излучения.

Установлено, что при варьировании мощности излучения в диапазоне 300-700 ватт, и фиксированном значении объемной скорости подачи исходных компонентов реакции не удается достичь температуры в контактной зоне выше $370 \pm 10^{\circ}\text{C}$. В этих условиях превращение толуола в бензол не превышает 32-33%.

При увеличении мощности магнетрона от 700 до 1000 ватт становится возможным достижение температуры реакции $400 - 430^{\circ}\text{C}$, при которой происходит интенсивный рост конверсии толуола и достигается приемлемый для практической реализации процесса выход бензола.

Примечательно, что в области высоких значений мощности СВЧ излучения, повышение объема направляемого в реактор сырьевого потока в меньшей степени сказывается на времени достижения стационарного значения температуры, нежели при низком их значении. Наблюдаемые же при этом флуктуации температуры в реакционной зоне, не превышающие 10°C , носят трудно прогнозируемый характер, вероятно, из-за невозможности четкого контроля тепловых потерь в резонаторе печи.

В целом, зависимость выхода бензола от температуры реакции имеет экстремальный характер, и с увеличением температуры за 430°C наблюдается снижение его выхода за счет интенсификации реакции диспропорционирования с образованием изомеров ксилола.

Обращает на себя внимание 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. (опыты №№ 2 и 3).

Этот эффект отчетливо проявляется при сопоставлении представленных на рисунке 1 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 значения условного времени контакта скорость суммарного превращения толуола с водяным паром, генерация которого проводилась путем

Таблица 1.

Влияние мощности микроволнового нагрева и объемной скорости подачи реакционной смеси на температуру в реакционной зоне и выход бензола. Условия: объем катализатора – 50мл, время эксперимента – 15 мин.

№, №	Мощность СВЧ-излучения, <i>Ватт</i>	Объемная скорость подачи толуола, $ч^{-1}$	Мольное отношение толуол: H_2O	Время установления заданной температуры, <i>мин</i>	Температура в контактной зоне, $^{\circ}C$ ($T \pm \Delta T$)	Выход бензола, %
1	300	2,0	1:3	2,50	310±7	4,8
2	400	2,0	1:4	3,30	320±10	8,4
3	400	2,0	1:5	3,75	325±10	16,2
4	600	2,0	1:4	2,20	340±5	20,2
5	700	2,0	1:4	2,20	370±10	32,7
6	800	2,0	1:4	2,25	390±10	53,3
7	1000	2,0	1:4	2,20	410±10	74,7
8	1000	1,5	1:4	2,15	425±5	78,5
9	1000	1,2	1:4	2,00	470±5	63,8
10	1000	3,0	1:4	2,50	475±15	57,2

термической обработки воды микроволновым излучением превышает такую 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:



На рисунке 2 приведена зависимость скорости суммарного превращения толуола, избирательности по бензолу и смеси изомеров ксилола от продолжительности микроволновой активации воды, варьируемой путем изменения объемной скорости прохождения дозируемой воды через змеевик-испаритель при различных значениях мощности магнетрона.

Видно, 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 пропорционально снижается.

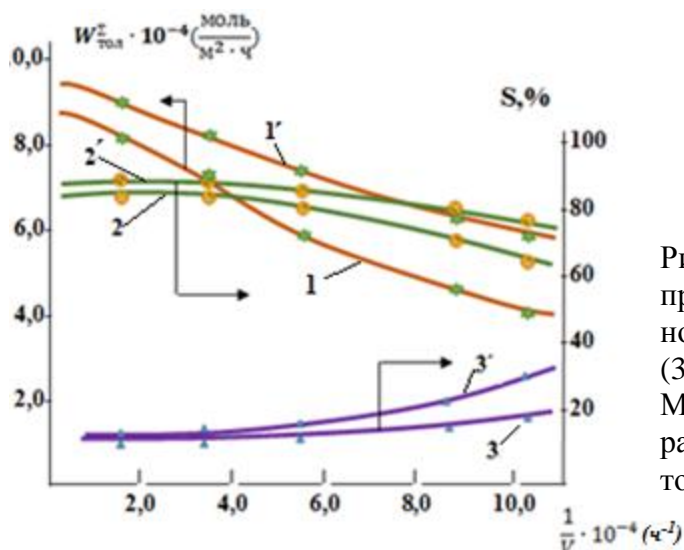


Рис.1. Зависимость скорости суммарного превращения толуола (1,1'), избирательности по бензолу (2,2'), сумме ксилолов (3,3') от условного времени контакта. Мощность магнетрона 1000 ватт, температура 430⁰С, мольное отношение толуол : вода = 1:4.

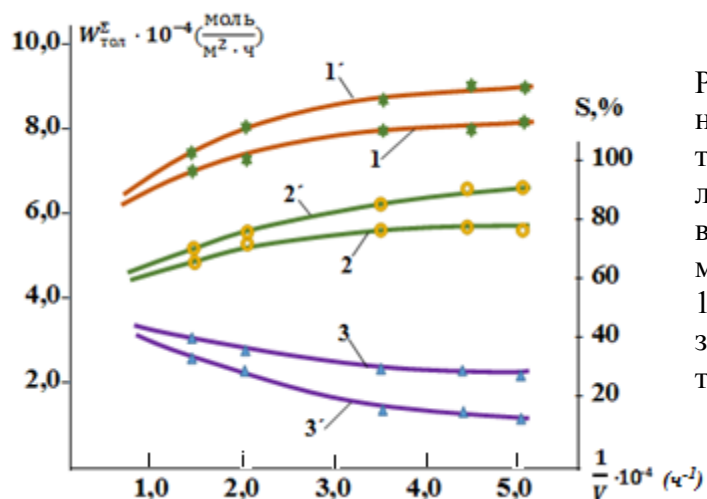


Рис.2. Зависимость скорости суммарного превращения толуола, избирательности по бензолу и сумме ксилолов от времени активации воды. Кривые 1, 2, 3 соответствуют мощности магнетрона 800 ватт, кривые 1', 2', 3' - 1000 ватт. Температура в контактной зоне 430⁰С, мольное отношение толуол : вода = 1:4.

В области 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.

Как видно из рисунка 3, ИК-спектры образцов катализатора, после напуска водяного пара не активированного (А) и активированного (В) СВЧ излучением характеризуются следующими полосами поглощения при 3795-3790, 3720-3710, 3665-3660, 3285-3280 и 3110-3100 см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям терминальных (свободных) гидроксидов различным образом координированных атомами алюминия на поверхности γ -Al₂O₃/Al-матрицы носителя активной массы [15].

В области 2200-1800 см⁻¹ ИК-спектр содержит широкую многокомпонентную полосу поглощения, по-видимому, принадлежащую колебаниям межслоевых Н-связей гидроксидов [16].

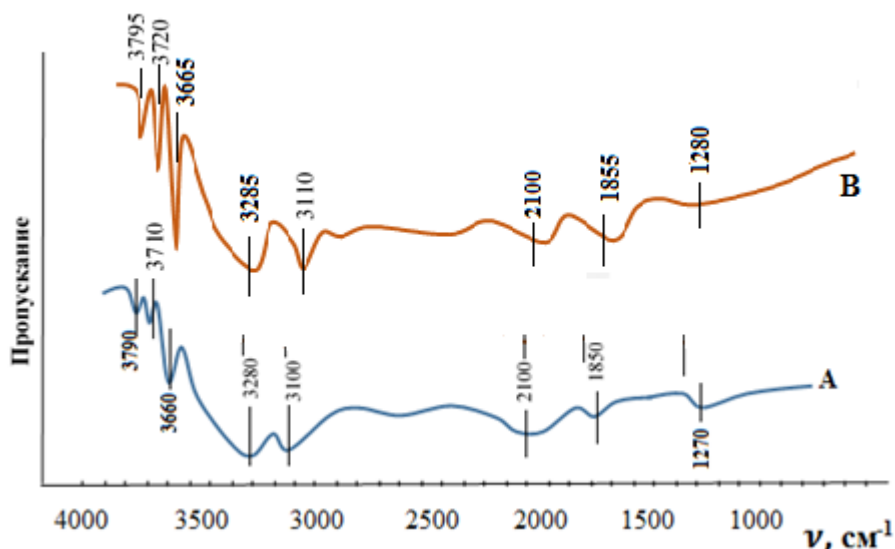


Рис. 3. ИК-спектры образцов Ni-Co-Cr /Al₂O₃/Al-катализатора после напуска водяного пара без предварительной активации (А) и активированной СВЧ излучением мощностью 1000 ватт при условном времени экспозиции 3,5 ч⁻¹ (В).

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 В).

Данный факт может быть интерпретирован интенсификацией процесса активированной диссоциативной адсорбции воды на поверхности образцов катализатора, способствующего увеличению концентрации активированных поверхностных аквакомплексов, взаимодействующих в последующих стадиях с адсорбированными молекулами толуола.

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 (1) и (2).

Литература

1. *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. Haswell) ACS, Washington (DC) 1997, P. 3-53.

2. *Каишковский В.И.* / Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах. // Катализ и нефтехимия, 2003, №11, С.78-84.
3. *Соловецкий Ю.И., Лунин В.В.* / Нетрадиционные способы приготовления и регенерации гетерогенных катализаторов // Хим. пром. 1997. № 6. С. 389–412.
4. *Loupy A., Chatti S., Delamare S. et al.* / Solvent-Free Chelation-Assisted Hydroacylation of Olefin by Rhodium(I) Catalyst under Microwave Irradiation // J. Chem. Soc., Perkin Trans.1. 2002. V. 1. P. 1280–1285.
5. *Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавишуква С.Ю.* Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия, 2003. 203 с.
6. *Litvishkov Yu.N., Tret'yakov V.F., Talyshinsky R.M., Shakunova N.V., Zul'fugarova S.M., Mardanova N.M., and Nagdalieva Yu. R.* / On the possible causes of enhancement of the heterogeneous catalytic liquid-phase oxidation reaction of m-xylene by microwave radiation. // ISSN 09655441, Petroleum Chemistry, 2013, Vol. 53, No. 2, pp. 117–120. © Pleiades Publishing, Ltd., 2013.
7. *Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д.* / Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 435–453.
8. *Литвишков Ю.Н., Гасангулиева Н.М., Зул'фугарова С.М., Мурадова П.А., Шакунова Н.В., Каишай А.М., Марданова Н.М.* / Исследование характеристических параметров СВЧ-поглощающих носителей активной массы катализаторов для реакций, стимулируемых микроволновым излучением. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2015, № 4. с.33-37 (ISSN 0233-5727).
9. *Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А.* / Синтез пористого Al/A1₂O₃-носителя для катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным излучением СВЧ -диапазона. // Катализ в промышленности. №1, 2012, с 69-74.
10. *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.
11. *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.
12. *Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А.* / Микроволновое стимулирование реакции деалкилирова-

ния толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al₂O₃/ Al-катализатора. // Нефтехимия. №3, т.52, 2012, С.211-214.

13. Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия. Методическая разработка. - Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Факультет наук о материалах. Москва 2011, С. 88.

14. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений, Издательство МГУ, 1997. - 88 с.

15. Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Г.Н. / ИК спектры гидроксильного покрова Al₂O₃ // Журнал прикл. спектроскопии. 1979. - Т. 30. - С. 873-877.

16. Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Т.Н.. Оптические методы в адсорбции и катализе. – Изд-во: Иркутск.-1980.- 42. - С. 153.

ABOUT INFLUENCE OF MICROWAVE ACTIVATION OF WATER ON TOLUENE DEALKYLATION-NIE WITH WATER VAPOR IN THE PRESENCE OF Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃ CATALYST

*Muradova P.A., Zulfugarov S.M., NGasankuliev.M., Shakunova N.V.,
* Tretyakov V.F., * Talyshinsky R.M., Litvishkov Yu.N..*

*Institute of a catalysis and inorganic chemistry of the academician M. F. Nagiyev NAN of Azerbaijan, Az1143 Baku, **

Institute of petrochemical synthesis of A.V. Topchiev Russian Academy of Sciences (INHS Russian Academy of Sciences) (Russia, 119991, Moscow, Leninsky Ave, 29).

e-mail: muradovaperi@rambler.ru

Resume

In the study an attempt of the identification possibility of an reaction intensification of toluene dealkylation with water vapor at presence the Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-catalyst of additional influence of microwave radiation by water vapor generation before giving in the reactionary device is made. It is established that at a toluene dealkylation with the water vapor received from the water which is in addition activated by influence of microwave radiation, the general regularities of course of reaction remain. However, thus higher toluene conversion and selectivity on benzene due to increase of the activated molecules number of the adsorbed water participating in target reactionary routes of a dealkylation is reached.

Keywords: microwave radiation, water, dealkylation, toluene, catalysis, process intensification

References

1. 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. Haswell) ACS, Washington (DC) 1997, P. 3-53.
2. Kashkovsky V.I. / Prospects mechanical and microwave chemistry in heterogeneous catalytic processes. // Catalysis and petrochemistry, 2003, No. 11, P.78-84.
3. Solovetskii YU.I., Lunin V.V. Nonconventional ways of preparation and regeneration of heterogeneous catalysts//Chemical pry. 1997. No. 6. P. 389-412.

4. Loupy A., Chatti S., Delamare S. et al. / Solvent-Free Chelation-Assisted Hydroacylation of Olefin by Rhodium(I) Catalyst under Microwave Irradiation // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1.* 2002. V. 1. P. 1280–1285.
5. Rakhmankulov D.L., Bikbulatov I.Kh., Shulaev N.S., Shavshukova S.Yu. Microwave radiation and intensification of chemical processes. M.: Chemistry, 2003. - 203 p.
6. Litvishkov Yu.N., Tret'yakov V.F., Talyshinsky R.M., Shakunova N.V., Zul'fugarova S.M., Mardanova N.M., and Nagdalieva Yu. R. / On the possible causes of enhancement of the heterogeneous catalytic liquid-phase oxidation reaction of m-xylene by microwave radiation. // ISSN 09655441, *Petroleum Chemistry*, 2013, Vol. 53, No. 2, P. 117–120. © Pleiades Publishing, Ltd., 2013.
7. Vanetsev A.S., Tretyakov Yu.D. / Microwave synthesis of individual and multicomponent oxides // *Progress of chemistry*. 2007. T. 76, No. 5. P. 435-453.
8. Litvishkov Yu.N., Gasanguliyeva N.M., Zulfugarov S.M., Muradov P.A., Shakunova N.V., Kashkay A.M., Mardanova N.M / research of the microwave ovens characteristic parameters - the absorbing carriers of active mass of catalysts for the reactions stimulated by microwave radiation. // *Oil processing and petrochemistry*, 2015, No. 4. P.33-37 (ISSN 0233-5727).
9. Litvishkov Yu.N., Tretyakov V.F., Talyshinsky R.M., Efendiev M.R., Guseynova E.M., Shakunova N.V., Muradova P.A. / Synthesis of porous Al/Al₂O₃ carrier for catalysts of the reactions stimulated by the electromagnetic radiation of the microwave oven - range.// *Catalysis in the industry*. No. 1, 2012, P. 69-74.
10. Bikbulatov I.Kh., Daminev R.R., Kuzeev I.R. etc. / Use of electromagnetic superhigh-frequency radiation for catalytic dehydrogenation of hydrocarbons // *Oil processing and petrochemistry*.-2002.-№ 2. – P. 19-24.
11. Yunusova, L.M. Intensification of process of dehydrogenation of ethyl benzene with use of energy of microwaves / L.M. Yunusova, A.G. Liakumovich, R. A. Akhmedyanova, R.S. Yarullin, H.V. Mustafin // *Catalysis in the industry*. - 2010. - No. 2. – P. 39-41.
12. Yakupov A.A., Ekimova A.M., Ziyatdinov A.Sh., Gilmanov H.Kh., Liakumovich A.G., Akhmedjyanova R.A., Yarullin R.S., Mustafin H.V., Müller R.F. / An intensification of process of thermal pyrolysis of hydrocarbons with use of microwave radiation // *Oil processing and petrochemistry*. – 2008. – No. 6. – P. 22 – 24.
13. Litvishkov Yu.N., Tretyakov V.F., Talyshinsky R.M., Efendiyev M.R., Guseynova E.M., Shakunova N.V., Muradov P.A. / Microwave stimulation of reaction in toluene dealkylation with water vapor in the presence of Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-catalyst. // *Petrochemistry*. No. 3, t.52, 2012, P. 211-214.
14. Infrared spectroscopy. Methodical development. - Lomonosov Moscow State University. Faculty of sciences about materials. Moscow 2011, P. 88.
15. Grigoriev A.I., Introduction to oscillatory spectroscopy of inorganic connections, MSU Publishing house, 1997. - 88 p.
16. Trokhimets A.I., Mardilovich P.P., Lysenko G.N / IR spectrums of a hydroxyl cover of Al₂O₃ // *Magazine development spectroscopy*. 1979. - T. 30. – P. 873-877.
17. Trokhimets A.I., Mardilovich P.P., Lysenko T.N. Optical methods in adsorption and catalysis. – Publishing house: Irkutsk.-1980. - 42. - P. 153.