

УДК 544.473

СИНТЕЗ Ni-Co-Cr /Al/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ СВЧ ДИАПАЗОНА**Литвишков Ю.Н., Мамедов А.Б., Зейналова Ф.А., Гасанкулиева Н.М.,
Зульфугарова С.М., Алескерова З.М.***Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр. Г.Джавида, 29, e-mail:chem@science.az*

В статье приведены результаты разработки способа получения Ni-Co-Cr-оксидного катализатора на поверхности армированного алюминием γ -Al₂O₃-носителя, проявляющего активность в промышленно-важной реакции деалкилирования толуола с водяным паром и активно поглощающего микроволновое излучение СВЧ-диапазона с частотой 2450 МГц.

Установлено, что процесс формирования Ni-Co-Cr/Al/ γ -Al₂O₃-катализаторов с подобранным оптимальным компонентным составом при использовании термической обработки в СВЧ-поле вполне приемлем для практической реализации, а с точки зрения экономии времени синтеза выгодно отличается от традиционных процессов термической обработки.

Ключевые слова: *деалкилирования толуола, термическая обработка в СВЧ-поле*

Термическое воздействие на вещества органического и неорганического происхождения лежит в основе самых распространенных химико-технологических процессов, в том числе каталитической конверсии углеводородов в ценные продукты нефтехимии.

Однако задачи интенсификации и оптимизации традиционных процессов теплового воздействия с применением обычных источников контактного, конвективного или омического нагрева в значительной степени усложняются в связи с ограниченной теплопроводностью материалов, в особенности, диэлектрических.

В этой связи начавшееся в середине прошедшего века применение более перспективных методов термической обработки объектов в пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве, основанных на поглощении энергии сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля, в последние годы продолжает успешно распространяться в области таких наукоемких технологий, как приготовление твердофазных катализаторов и осуществления каталитических превращений, стимулируемых микроволновым излучением.

Следует отметить, что возможность эффективного осуществления 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 в обрабатываемой технологической среде. При этом максимально достижимая диссипация СВЧ-энергии в объеме каталитической шихты является необходимым условием эффективного энергопотребления при проведении процессов.

В работе [1] нами были приведены результаты по разработке способа получения пористого Al/ γ -Al₂O₃ носителя для катализаторов нанесенного типа активно поглощающего микроволновое излучение СВЧ-диапазона с частотой 2450 МГц, способного в специально подобранном режиме трансформировать энергию СВЧ-поля в теплоту, достаточную для эффективного нагрева каталитической шихты.

Целью данного исследования является подбор условий приготовления Ni-Co-Cr-оксидного катализатора на поверхности армированного алюминием γ -Al₂O₃ - носителя, проявляющего активность в промышленно-важной реакции деалкилирования толуола с водяным паром, и дающего возможность интенсифицировать протекание процесса воздействием электромагнитного СВЧ-излучения.

В соответствие с ранее подобраным компонентным составом Ni-Co-Cr оксидных катализаторов, характеризующихся высокой активностью и избирательностью по бензолу [2], для приготовления образцов поглощающих СВЧ-излучение, Al/ γ -Al₂O₃ – носитель пропитывался (по влагоемкости) растворами нитратов Ni, Co и Cr, и, после декантирования избытка пропиточного раствора последовательно подвергался сушке, термолузу нитратов активных металлов и прокалке в поле СВЧ.

Эксперименты проводились на установке, сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23 л. Термообработка образцов осуществлялась при рабочей частоте 2450 МГц с максимальной входной мощностью генератора излучения 800 Вт. Технические возможности СВЧ-печи позволяли производить как обычную

термообработку образцов электронагреваемой спиралью, так, и программировано варьировать соотношение мощности СВЧ и электронагрева. Во избежании перегрева образцов в резонаторе печи устанавливалась емкость с циркулирующим потоком дистиллированной воды.

На рис.1 представлены результаты влияния варьируемой мощности генератора СВЧ-излучения на динамику изменения температуры образцов Al/ γ -Al₂O₃ носителя, пропитанных растворами нитратов Ni, Co и Cr, при различном отношении активной массы и носителя в пересчете на оксиды. Для сопоставления уровня поглощения СВЧ-излучения, здесь же приведены данные по термообработке пропитанных раствором нитратов металлов образцов неармированного алюминия γ -Al₂O₃– носителя.

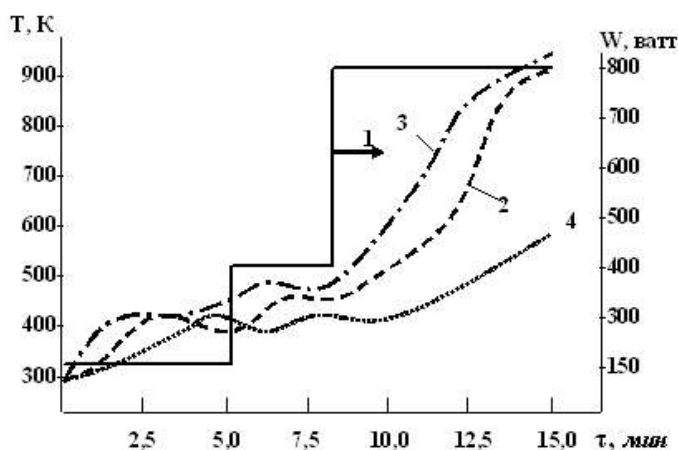


Рис.1. Влияние варьируемой мощности магнетрона (1) на динамику изменения температуры образцов Al/ γ -Al₂O₃–носителя, пропитанных раствором нитратов Ni, Co и Cr из расчета содержания оксидов в матрице носителя 10% (масс.) – (2) и 20% (масс.) – (3) и пропитанного раствором нитратов неармированного γ -Al₂O₃– носителя (4).

Видно, что даже при минимальном (в исследованном диапазоне) значении мощности магнетрона, (W=150Вт) все изначально влажные образцы, из-за высокого уровня диэлектрических потерь интенсивно поглощают СВЧ-излучение. При этом среднемассовая температура шихты проходит через максимум и стабилизируется в области 373-383К, вплоть до полного испарения воды.

С повышением мощности излучателя (400Вт) наблюдается дальнейший рост температуры образцов в диапазоне 473-493К, что сопровождается протеканием процесса термолуза нитратов Ni, Co и Cr с выделением оксидов азота и образованием

оксидных форм металлов. Дальнейшее воздействие СВЧ-излучения, при максимальной мощности 800Вт, приводит к более быстрому нагреву шихты до значений температуры 700-800К, при которых возможны фазовые превращения оксидов никеля, кобальта и хрома с образованием каталитически активных смешанных оксидов – хромитов кобальта и никеля [3].

Для сопоставления характера оксидных соединений, образующихся в качестве предшественников активных форм на поверхности носителя, образцы потенциальных катализаторов, приготовленных в условиях традиционной термообработки и термообработки в поле СВЧ подвергались

термопрограммированному восстановлению (ТПВ).

Как вытекает из данных, представленных на рис. 2, наблюдаемые температурные максимумы поглощения водорода в области восстановления оксидов Cr^(VI) (403-408К) и Co^(II) (523-527К) в фазе хромата кобальта (CoCrO₄); Cr^(III) (593-597К) и Co^(II) (603-608) в фазе хромита кобальта (CoCr₂O₄); Ni^(II) (533-535) в фазе хромата никеля (NiCrO₄); Ni^(II) (623-626) в фазе хро-

мита никеля (NiCr₂O₄); Co^(II) (663К) в закиси-окиси кобальта (Co₃O₄); Ni^(II) (673-675) Cr^(III) (778-783) в оксиде хрома Cr₂O₃ для обоих типов образцов находятся в близком соответствии. Следовательно, в условиях термической обработки образцов потенциальных катализаторов в поле СВЧ возможно формирование активной массы, с фазовым составом идентичным фазовому составу образцов, приготовленных методом традиционной термообработки.

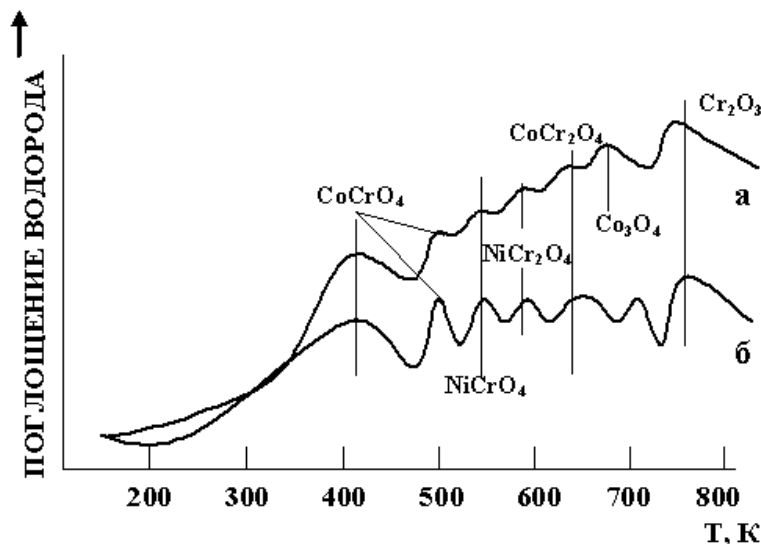


Рис.2 Спектры ТПВ образцов Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃-катализаторов, прошедших термическую обработку в условиях традиционного нагрева (а) и нагрева в поле СВЧ (б)

Влияние компонентного состава Ni-Co-Cr/Al/γ-Al₂O₃-катализаторов dealкилирования толуола с водяным паром на уровень поглощения энергии СВЧ-излучения и трансформации ее в теплоту.

Образец катализатора, (отношение активной массы к носителю, %)	Атомное отношение металлов в активной массе	Мощность СВЧ - нагрева, Вт	Начальная скорость нагрева, °С/Г·мин	Температура каталитической шихты, °С (20г, 3мин. нагрева)
Ni-Co-Cr (10)	1.0:1.0:0.5	400	6.87	435
Ni-Co-Cr (10)	1.0:1.0:1.0	400	7.02	451
Ni-Co-Cr (10)	1.0:1.0:2.0	400	7.10	456
Ni-Co-Cr (10)	1.0:2.0:1.0	400	6.95	477
Ni-Co-Cr (10)	2.0:1.0:1.0	400	6.73	463
Ni-Co-Cr (15)	1.0:1.0:1.0	400	7.68	548
Ni-Co-Cr (20)	1.0:1.0:1.0	400	9.02	655
Ni-Co-Cr (20)	1.0:1.0:1.0	600	9.34	707
Ni-Co-Cr (20)	1.0:1.0:1.0	800	9.65	778
Ni-Co-Cr (20)*	1.0:1.0:1.0	800	2.48	147

* Активная масса катализатора наносилась на поверхность неармированного образца γ-Al₂O₃

В таблице приведены результаты исследования зависимости скорости микроволнового нагрева образцов Ni-Co-Cr/Al/ γ -Al₂O₃-катализаторов деалкилирования толуола с водяным паром от их состава. Установлено, что наиболее значимыми факторами, определяющими интенсивность нагрева образцов в поле СВЧ является соотношение активной массы обладающих полупроводниковыми свойствами оксидов металлов переменной валентности и массы носителя, а также мощность источника СВЧ-излучения. В меньшей степени на скорость нагрева образцов влияет атомное отношение металлов в активной массе катализаторов. Видно также, что скорость нагрева образцов катализаторов с идентичным составом активной массы, нанесенной на поверхность неармированного алюминия алюмооксидного носителя значительно ниже, таковой для образцов Ni-Co-Cr/Al/ γ -Al₂O₃-контактов.

Приведенные результаты дают основание полагать, что процесс формирования Ni-Co-Cr/Al/ γ -Al₂O₃-катализаторов деалкилирования толуола с водяным паром подобранного компонентного состава с использованием термической обработки в СВЧ-поле вполне приемлем для практической реализации, а с точки зрения экономии времени их синтеза выгодно отличается от традиционных процессов термической обработки.

Наблюдаемая высокая скорость нагрева образцов, обусловленная варьированием интенсивности СВЧ-излучения и соотношением массы активных оксидов металлов к массе Al/ γ -Al₂O₃ – носителя свидетельствует о возможности достижения температуры реакции (683-703K) и проведения процесса деалкилирования толуола с водяным паром в условиях непосредственного нагрева каталитической шихты за счет поглощения энергии поля СВЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвишков Ю.Н., Мурадова П.А., Джафарова С.А. и др. Микроволновый синтез Ni-Co/Al₂O₃-катализаторов деалкилирования ароматических углеводородов с водяным паром. // Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку. 28-30 сентября 2010г. С. 64-65.

2. Литвишков Ю.Н. Некоторые особенности формирования активной поверхности биметаллических катализаторов нанесен-

ных на модифицированный борофосфатом оксид алюминия. //Тез. докл. III конференции РФ и стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Ярославль 1996. С. 63-65.

3. Göke Volker, Neuendorf Stephanie, Ponceau Marianne, Schödel Nicole. Verfahren zur trennung der gasförmigen Reaktionsprodukte der Dampf-Dealkylierung. EP 08000686.9 30.07.2008. C10G70/06(2006.01) C07C4/20(2006.01) C07C7/11(2006), Patentblatt 2008/31.

TOLUOLUN SU BUXARI İLƏ DEALKİLLƏŞMƏ REAKSIYASI ÜÇÜN İYT ŞÜALANMA SAHƏSİNDƏ Ni-Co-Cr /Al/Al₂O₃ KATALİZATORUN SİNTEZİ

Yu.N.Litvişkov, Ə.B.Məmmədov, Z.F.Zeynalova, N.M.Həsənquliyeva, S.M.Zülfüqarova, Z.F.Ələskərova

Məqalədə toluolun su buxarı ilə dealkilləşmə reaksiyası üçün Ni-Co-Cr /Al/Al₂O₃ katalizatorun İYT süalanma sahəsində sintezinin nəticələri verilib. Müəyyən edilib ki, İYT süalanma sahəsində katalizatorun termiki işlənməsi praktiki nöqtəyi nəzərdən məqbuldur. Açar sözlər: toluolun dealkilləşməsi, İYT- sahəsində termiki işləmə

SYNTHESIS OF Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃-CATALYSTS OF TOLUENE DEALKYLATION REACTION WITH WATER VAPOR UNDER THE EFFECT OF SHF RANGE

**Y.N.Litvishkov, A.B.Mamedov, F.A.Zeynalova, N.M.Hasangulieva,
S.M.Zulfugarova, Z.F.Aleskerova**

The article provides results of Ni-Co-Cr-oxide catalyst process on the surface of aluminium- armored γ -Al₂O₃ carrier that is active in industrially important reaction of dealkylation of toluene with water vapor and intensively absorbing SHF microwave radiation with 2450 MHz frequency. It has been established that Ni-Co-Cr/Al/ γ -Al₂O₃ catalyst formation process with optimal compound for SHF-field thermal processing is acceptable for practical implementation, and from saving of time standpoint is advantageous as compared with traditional thermal processing.

Key words: dealkylation of toluene, thermal treatment in SHF field