

УДК 544.54,544.55

ИССЛЕДОВАНИЕ СТИМУЛИРОВАННОЙ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РЕАКЦИИ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ В ПРИСУТСТВИИ Ni-Co-Cr /Al/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРА

Ю.Н.Литвишков, В.Е.Шейнин, Э.М.Гусейнова, А.И.Аскерова,
Н.М.Марданова, Н.В.Шакунова, П.А.Мурадова

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; itpcht@itpcht.ab.az*

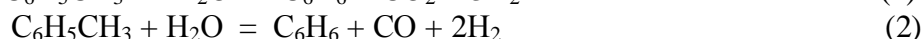
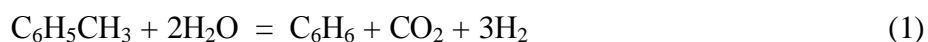
В работе приводятся результаты предпринятой возможности проведения реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃ – катализатора, одновременно выполняющего функцию трансформатора поглощаемой энергии СВЧ-поля в теплоту. Предложенный способ осуществления реакции, в условиях воздействия СВЧ-излучения отличается низкими энергозатратами и отсутствием необходимости предварительного разогрева сырья перед подачей в реакционную зону.

Ключевые слова: деалкилирование толуола, электромагнитное излучение, трансформация СВЧ-энергии, γ-оксид алюминия.

Наблюдаемый в настоящее время возрастающий спрос на бензол обусловлен интенсивным развитием потребляющих его отраслей химической промышленности в производстве полимерных, лакокрасочных материалов, синтетического каучука и прочих видов продукции [1].

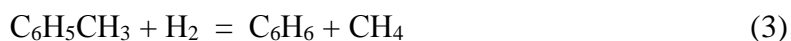
Среди основных процессов получения бензола, базирующихся на переработке целого ряда сырьевых источников

[2,3] - нефти, тяжелые фракции пиролиза прямогонных бензиновых фракций, смолы коксования угля - в плане сырьевого обеспечения представляет промышленный интерес гетерогенно-каталитическое деалкилирование менее дефицитного углеводорода - толуола с водяным паром, протекающее при сочетании реакций, описываемых следующими стехиометрическими уравнениями [4]:



Одним из преимуществ названного процесса является образование значительного количества потенциально утилизируемого водорода, составляющего в зависимости от режимных условий 50-70% (об.),

что повышает эффективность его реализации. За счет образующегося в реакции водорода возможны также вторичные превращения толуола с образованием бензола и метана:



Однако, значительный эндотермический эффект реакций (1) и (2), составляющий, соответственно 138 и 175 кДж/моль, а также затраты тепла на нагрев исходных компонентов характеризуют

процесс как высокоэнергоемкий, для интенсификации которого целесообразно привлечение новых, более перспективных способов энергообмена, например таких, как микроволновый нагрев технологичес-

ких сред различной природы, при котором отсутствует необходимость предварительного разогрева сырья и требуемая температура реакции достигается за счет трансформации поглощенной каталитической шихтой энергии электромагнитного поля в теплоту [5].

В данной работе приводятся результаты исследования возможности осуществления упомянутой выше реакции при нагреве реакционной среды воздействием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Эксперименты по превращению толуола с водяным паром в присутствии Ni-Co-Cr /Al₂O₃/Al -катализатора проводились в проточном реакторе 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 1200 Вт. Температура в реакционной зоне измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения -50 ÷ 600⁰С. Во избежание неожиданного перегрева образцов в резонаторе печи устанавливалась шунтирующая емкость с циркулирующей дистиллированной водой. Исходные компоненты толуол и вода (бидистиллят) подавались с помощью калиброванных шприцевых дозаторов в головную часть реактора, где испарялись за счет микроволнового разогрева слоя катализатора и теплоты, выделяемой эффективно поглощающей СВЧ-излучение водой.

Анализ компонентного состава жидкой фазы катализата осуществлялся газохроматографически (прибор ЛХМ-80 МД, 3-я модель, детектор пламенно-ионизационный колонка $l = 2.4\text{м}$, $d = 3.0\text{мм}$, разделяющая фаза – ПЭГА, 10% на динохроме N). Компоненты газовой фазы разде-

лялись и количественно определялись с использованием неподвижной фазы – “Porapak QS”.

Ранее, в работе [6] нами было установлено, что Ni-Co-Cr /Al₂O₃/Al – катализатор нанесенного типа, синтезированный пропиткой солями активных металлов алюмооксидной матрицы армированной порошком алюминия микронной размерности, активно поглощает СВЧ-излучение с частотой 2450 МГц. При этом, в отсутствии потока реакционной смеси, в зависимости от мощности излучения, происходил нагрев реактора с загруженным образцом катализатора до температуры 550 – 600⁰С, достаточной для приемлемой конверсии толуола.

С целью реализации процесса в условиях непрерывной подачи реакционной среды в зону контакта, без предварительного нагрева компонентов, была исследована зависимость времени установления стационарного температурного режима от потребляемой мощности магнетрона, мольного соотношения толуола и воды и объемной скорости потока $V(\text{ч}^{-1}) = v_{\bar{n}}/v_{\bar{e}}$, где $v_{\bar{n}}(\text{л/ч})$ – скорость подачи сырья в жидкой фазе, $v_{\bar{e}}(\text{л})$ – объем катализатора.

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

Из данных табл.1 видно, что при температуре ниже 370±10⁰С заметного превращения толуола в бензол не наблюдается. В наибольшей степени на значение температуры, достигаемой в зоне реакции, влияет входная мощность генератора СВЧ-излучения.

Влияние мощности микроволнового нагрева и условий подачи реакционной среды на температуру. Условия: объем катализатора – 50 мл, время эксперимента – 15 мин.

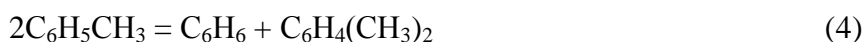
Мощность СВЧ-излучения, <i>Ватт</i>	Объемная скорость подачи реакционной смеси, ч^{-1}	Мольное отношение толуол: H_2O	Время установления заданной температуры, <i>мин</i>	Температура в контактной зоне, $^{\circ}\text{C}$ ($T \pm \Delta T$)	Выход бензола, %
300	2.0	1:3	1.50	350±7	-
400	2.0	1:4	2.30	380±10	5.4
400	2.0	1:5	2.75	370±10	4.2
600	2.0	1:4	1.20	420±5	10.2
700	2.0	1:4	1.20	460±10	12.7
800	2.0	1:4	1.25	500±10	23.3
1000	2.0	1:4	1.20	550±10	44.7
1000	1.5	1:4	1.00	560±5	58.5
1000	1.2	1:4	1.00	570±5	63.8
1000	3.0	1:4	1.50	510±15	47.2
1200	3.0	1:4	1.45	590±15	56.2

При высокой мощности магнетрона увеличение нагрузки на реактор сырьевого потока в меньшей степени сказывается на времени достижения стационарной температуры, нежели при низком ее значении. Увеличение мольного отношения воды к толуолу также сказывается на росте промежутка времени установления теплового баланса в зоне реакции. Наблюдаемые же флуктуации температуры в реакционной зоне носят трудно прогнозируемый характер, вероятно, из-за недостаточно эффективного термостатирования реактора.

Выход же целевого продукта бензола при варьировании температуры и объемной скорости процесса в изученном интервале

характеризуется экстремальной зависимостью.

Исследование влияния условного времени контакта на компонентный состав жидкой фазы катализатора деалкилирования толуола с водяным паром показало (рис.1), что при фиксированных значениях температуры реакции и мольного соотношения $\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2\text{O}$, с ростом степени превращения толуола селективность по целевому продукту – бензолу монотонно снижается. Наблюдаемый при этом рост селективности по сумме изомерных ксилолов связан с увеличением степени превращения толуола по реакционному маршруту диспропорционирования:



Из результатов анализа газовой составляющей катализатора (рис.2) следует, что зависимость выхода водорода, согласно реакциям (1) и (2), от условного времени контакта имеет экстремальный характер с максимумом объемного содержания 60-65%.

Снижение концентрации водорода в контактном газе при возрастании времени контакта, вероятно, обусловлено протеканием вторичной реакции гидродеалкилирования толуола (3).

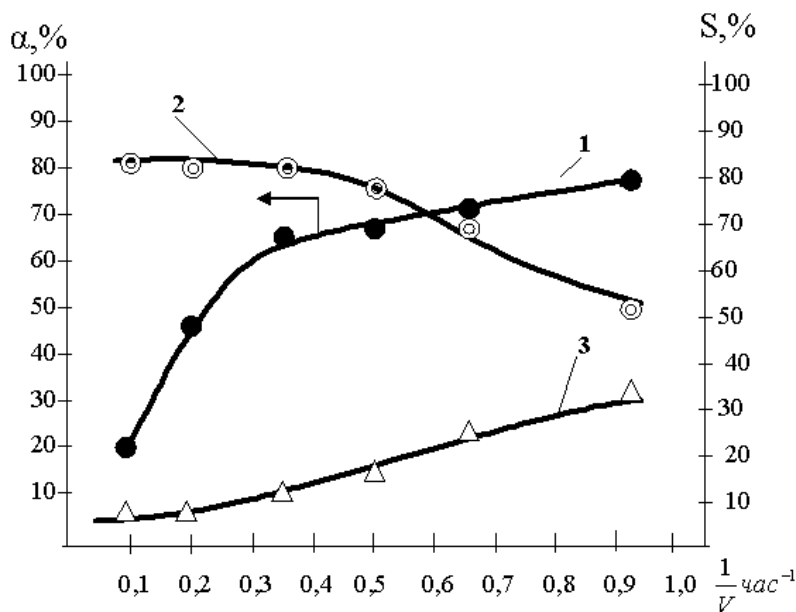


Рис.1. Зависимость степени превращения толуола (1), избирательности по бензолу (2), сумме ксилолов (3) от условного времени контакта. Мощность магнетрона 1000 ватт. Температура 560⁰С, мольное отношение толуол : вода = 1:4

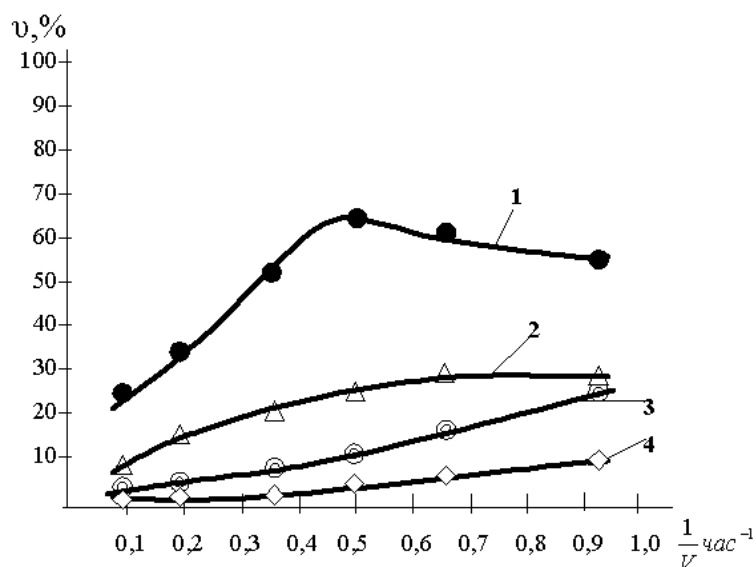


Рис.2. Зависимость содержания водорода (1), диоксида углерода (2), метана (3) и монооксида углерода (4) в газовой фазе катализата (% объемн.) от условного времени контакта. Мощность магнетрона 1000 ватт. Температура 560⁰С, мольное отношение толуол : вода = 1:4

Некоторое приращение содержания в контактном газе метана и снижение концентрации диоксида углерода также свидетельствуют об интенсификации превращения толуола по реакции (3) в области больших времен контакта.

Следует отметить, что качественный и количественный состав катализаторов реакции деалкилирования толуола с водяным паром, стимулированной микроволновым излучением СВЧ-диапазона, практически идентичен составу катализаторов, получаемых в условиях ведения реакции с традиционным нагревом реакционного аппарата [4].

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность осуществления процесса деалкилирования толуола с водяным паром 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 отсутствием необходимости предварительного разогрева сырья перед подачей в контактную зону.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В.З. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия. 1980. 336 с.
2. Беренц А.Д. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия. 1985. 216 с.
3. Залищевский Г.Д., Гайле А.А., Яковлев А.А. и др. Экономическая эффективность комбинированных методов выделения аренов C_6-C_8 из риформатов экстрактивной ректификацией с последующей экстракцией. //Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №9. С. 31-34.
4. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т.2. Под ред. С.К. Огородникова. Л.: Химия. 1978. С. 109-112.
5. Литвишков Ю.Н. СВЧ-технологии в гетерогенном катализе. Материалы Азербайджано-Российского Симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку. 2010.С.30.
6. Литвишков Ю.Н., Мурадова П.А., Джафарова С.А., Нагдалиева Ю.Р., Аскерова А.И. Микроволновый синтез Ni-Co /Al₂O₃-катализаторов деалкилирования алкилароматических углеводородов с водяным паром. Материалы Азербайджано-Российского Симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку 2010. С.64-65.

Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃- KATALİZATORUN İŞTİRAKI İLƏ TOLUOLUN SU BUXARI İLƏ MİKRODALGALI ŞÜALANMA İLƏ STİMULLAŞDIRILAN DEALKİLLƏŞDİRİLMƏ REAKSİYASININ TƏDQIQI

*Y.N.Litvişkov, V.E.Şeynin, N.M.Mərdanova, E.M.Hüseynova,
A.İ.Əsgərova, N.V.Şakunova, P.A.Muradova*

Məqalədə eyni zamanda ifrat yüksək tezlikli (İYT) sahəsi tərəfindən udulan enerjini istiliyə çevirərək transformator funksiyasını yerinə yetirən Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃- katalizatorun iştirakı ilə toluolun su buxarı ilə dealkilləşdirilmə reaksiyasının aparılmasının nəticələri göstərilmişdir. Reaksiyanın İYT-şüalanmanın təsiri şəraitində həyata keçirilməsinin təklif edilən üsulu az enerji məsrəfləri ilə və xammalın reaksiya zonasına verilməsindən əvvəl qızdırılmasının lazım olmaması ilə fərqlənir.

Açar sözlər: toluolun dealkilləşdirilməsi, elektromaqnit şüalanma, İYT-enerjinin çevrilməsi, γ-alüminium oksidi.

RESEARCH OF MICROWAVE RADIATION STIMULATED REACTION OF TOLUENE DEALKYLATION WITH WATER STEAM IN THE PRESENCE OF Ni –Co –Cr/Al/Al₂O₃ CATALYST

*Y.N.Litvishkov, V.E.Sheinin, N.M.Mardanova, E.M.Guseynova,
A.I.Askeroa, N.V.Shakunova, P.A.Muradova*

The paper provides results of the probable reaction of toluene dealkylation with water steam in the presence of Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃ – catalyst, simultaneously functioning as transformer of absorbing energy of UHF-fielding into heat. The offered method of carrying out the reaction in terms of UHF –radiation influence is distinguished by low energy expenses and absence of necessity of preliminary heating up of full before its feed to the reaction zone.

Keywords: *dealkylation toluene, electromagnetic radiation, transformation UHF-energy*

Поступило в редакцию 10.02.2011