

УДК 541.128.13.

ПРОЦЕСС ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОЛИЗА ТОЛУОЛА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЁННЫХ НА γ - Al_2O_3 , СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ ГЯНДЖИНСКОГО ГЛИНОЗЁМНОГО КОМБИНАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ-ТЕХНОЛОГИИ

**В.Е.Шейнин, З.Ю.Магеррамова, И.А.Гусейнов, Н.И.Гейдарлы,
Т.Ч.Алиева, А.М.Сардарлы**

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида 29

E-mail: itpcht@itpcht.ab.az

Разработаны оксидные катализаторы для процесса окислительного аммолиза толуола с использованием в качестве носителя γ -оксида алюминия, полученного на базе полупродуктов переработки алунитов на Гянджинском глиноземном комбинате. Термообработка как носителя, так и образцов катализатора осуществлена с применением СВЧ-технологии. Изучение фазового состава каталитических систем показало, что увеличение относительного содержания ванадата сурьмы в активной массе приводит к повышению показателей процесса. Причем установлено, что показатели по скоростям и селективности, достигнутые на катализаторах, синтезированных традиционным методом, могут быть получены на разработанных катализаторах, подвергнутых термообработке в электромагнитном поле СВЧ, при значительно более низких температурах, что объясняется ростом концентрации активной фазы – ванадата сурьмы в последних. Исследования показали возможность использования местных ресурсов – глинозема Гянджинского глиноземного комбината в процессе синтеза оксидных катализаторов окислительного аммолиза алкилароматических углеводородов.

Ключевые слова: окислительный аммолиз, толуол, бензонитрил, оксидные катализаторы, оксид алюминия, носитель, алуниты, СВЧ-технология.

Ранее нами синтезированы эффективные катализаторы для таких промышленно-важных процессов, как окислительный аммолиз алкилароматических углеводородов и их функциональнозамещённых соединений [1-4].

Разработанные катализаторы, по своим показателям превосходящие зарубежные аналоги, представляют собой композиции оксидов металлов переменной валентности на γ - Al_2O_3 , ранее производимом в г.Новосибирск (РФ)[5,6]. С целью привлечения местных сырьевых ресурсов для синтеза указанных катализаторов в качестве носителя был использован, в частности, оксид алюминия, полученный на базе полупродуктов переработки алунитов на Гянджинском глиноземном комбинате (ГГК). Процесс

синтеза γ - Al_2O_3 состоял из стадий перевода глинозёма в алюминат натрия, декомпозиции алюмината натрия в аморфную форму гидрогеля оксида алюминия и получения на его основе γ -оксида алюминия с применением нетрадиционного метода термообработки в поле СВЧ.

Образцы γ - Al_2O_3 , полученные таким образом, характеризовались более высокими значениями удельной поверхности, суммарного объёма пор и меньшим разбросом распределения объёма пор по размерам с преобладанием пор среднего размера [7,8].

Образцы оксидных катализаторов, приготовленных пропиткой оксида алюминия солями металлов Bi, V, Sb, подвергали термообработке в поле СВЧ. Пропитка осуществлялась по влагоёмкости

образца. Поскольку соли металлов являются полупроводниками, диэлектрические потери в них под воздействием поля СВЧ достаточно велики, что ведёт к соответствующему разогреву и формированию активных фаз. Как показали данные эксперимента, под воздействием СВЧ нагрева образцов, пропитанных раствором нитратов металлов, даже при невысоких значениях мощности излучения происходит интенсивное его поглощение. При этом температура образцов стабилизируется в области полного испарения воды 100-150° и практически не зависит от мощности излучения. Обезвоживание образцов влечёт за собой снижение количества поглощенной энергии, и возобновление поглощения наступает при увеличении мощности.

Результирующая скорость нагрева определена величиной диэлектрических потерь и зависит от природы используемых солей активных металлов. Наблюдение повышения температуры образцов в области 180-220° связано с термолизом солей Bi, Sb, V и завершением образования оксидных форм. Установлен ряд относительного поглощения энергии СВЧ излучения на стадии формирования оксидов металлов: $V_2O_5 > BiO_3 > Sb_2O_3$.

Показано, что на завершающих стадиях обработки образцов в поле СВЧ достигается температура, при которой происходит образование активных фаз соответствующих оксидов. Данные обстоятельства дали возможность определить интервал оптимального режима воздействия поля СВЧ на образцы соответствующего состава.

Результаты проведённых исследований также показали, что применение СВЧ излучения для нагрева образцов катализаторов значительно сокращает время формирования их активной фазы.

Для разработки катализатора оптимального состава процесса окислительного аммонолиза толуола были синтезированы образцы катализаторов с различным содержанием компонентов. Концентрацию активной массы, нанесённой на носитель, варьировали от 1

до 25 мас.%. Оценку эффективности синтезированных образцов осуществляли сопоставлением данных по суммарной скорости превращения углеводорода, селективности образования нитрила и производительности в стандартных условиях проведения опытов. Последнее позволяет достаточно надёжно оценивать количественные характеристики активности близких по химическому составу контактов. Сопоставлялась также стабильность катализатора - длительность его работы без потери активности.

В процессе окислительного аммонолиза толуола продуктами реакции является бензонитрил и диоксид углерода. Наилучшие результаты показывали катализаторы, приготовленные на основе солей висмута, сурьмы и ванадия. В результате проведенных исследований определены оптимальные концентрации активной массы на носителе, массовые соотношения её отдельных компонентов.

Состав оптимального катализатора масс.% следующий:



Этот состав незначительно отличается от состава катализатора, приготовленного традиционным методом без применения технологии СВЧ. Катализатор обеспечивает селективность по бензонитрилу 98% при конверсии исходного углеводорода 97-98%, производительность ~400^г/л/кат.час. Методом ЭПР- спектроскопии исследовано влияние сурьмы и висмута на состояние ионов ванадия в V- Sb, V-Bi, V-Bi-Sb-оксидных системах. Спектры ЭПР регистрировали при 77 и 300К. Для определения значений g-факторов и констант сверхтонкой структуры в качестве эталонов были использованы ДФПГ и Mn^{2+}/MgO . При определении относительной и абсолютной концентрации парамагнитных ионов применяли ДФПГ и VO_4 соответственно. Результаты исследования показали, что уже на начальной стадии приготовления ванадиевых систем наблюдается восстановление части ионов V^{5+} до V^{4+} . Последние представляют собой ионы VO^{2+} , стабилизированные в квадратных-

пирамидальных полях. Как показали ЭПР-исследования, наличие сурьмы стабилизирует ванадий в степени окисления V^{4+} , а висмут способствует окислению ионов V^{4+} до V^{5+} . Анализ совокупных данных каталитических и ЭПР-исследований показал наличие вполне удовлетворительной корреляции между селективностью образования ароматических нитрилов и концентрацией ионов V^{4+} , в то время как общая активность катализатора пропорциональна концентрации V^{5+} .

Рентгенофлуоресцентный анализ содержания элементов в составе катализатора показал, что в процессе его эксплуатации происходит незначительное изменение концентрации компонентов активной фазы, которое не влияет на его удельную активность. Сопоставление данных ЭПР с данными рентгенофазового анализа указывает на то, что V^{5+} стабилизируется в виде фазы $SbVO_4$. Кривые дифференциально-термического и термогравиметрического анализа образцов катализаторов с различной длительностью использования их в каталитической реакции не имеют заметных различий. На них наблюдаются эндотермические пики, связанные с потерей адсорбционной воды, и в интервале температур 823-1173К наблюдается плавное уменьшение веса (до 1.5%) всех образцов.

Сопоставление интенсивности рентгеновских линий на дифрактограммах образцов, приготовленных традиционным методом и с применением технологии СВЧ-излучения, показало, что последние характеризуются большей интенсивностью линий, приписываемых фазе ванадата сурьмы, как было показано ранее, ответственной за реакцию образования бензонитрила. С целью сопоставления активности катализаторов, синтезированных методом термообработки в поле СВЧ,

с активностью катализаторов, полученных традиционным методом термической обработки, были проведены опыты по изучению кинетических закономерностей реакции окислительного аммонолиза толуола на катализаторе оптимального состава.

Эксперимент выполнен в отсутствие искажающего влияния процессов массо- и теплопереноса в безградиентной системе при постоянной активности катализатора.

Кинетика реакции окислительного аммонолиза толуола на Bi-Sb-V катализаторе, синтезированном с использованием технологии термообработки в поле СВЧ, изучена в температурном интервале 633-713К при начальных парциальных давлениях исходного углеводорода от 0.1 до 8.0кПа, кислорода 1.8-28.0кПа, аммиака от 2.6 до 28.0 кПа и при объёмных скоростях 5570-33440 $ч^{-1}$.

В таблице приведены данные эксперимента по влиянию объёмной скорости на показатели процесса при температуре 693К на традиционных катализаторах и при температуре 643К на катализаторах, термически обработанных в поле СВЧ.

Результаты исследований, представленные в таблице, свидетельствуют практически об идентичности данных, полученных при температуре 693К на традиционном обработанном катализаторе и при температуре 643К на катализаторе, синтезированном с применением СВЧ-технологии.

Изучение кинетики показало, что превращение толуола в бензонитрил и CO_2 протекает по параллельной схеме. Анализ зависимости суммарной скорости превращения толуола от его стационарной концентрации при разных значениях объёмных скоростей показал отсутствие тормозящего влияния продуктов реакции.

Влияние объёмной скорости на кинетику реакции окислительного аммонолиза толуола
 $P^{\circ}_{\text{тол}}=2.56\text{кПа}$, $P^{\circ}\text{NH}_3=25.6\text{кПа}$, $P^{\circ}\text{O}_2=25.6\text{кПа}$

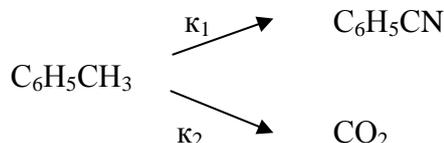
Объёмная скорость, г^{-1}	Конверсия, %	Селективность, %		Суммарная скорость превращения толуола w , ммоль/г ч	Парциальное давление, P_i , кПа				
		БН	CO_2		Тол.	БН	CO_2	NH_3	O_2
Температура 693К. Катализатор термически обработан традиционно									
5570	90.0	95.3	4.7	7.17	0.25	2.19	0.76	23.4	21.3
8360	83.0	95.4	4.6	9.82	0.43	2.02	0.67	23.5	21.6
15200	65.0	95.3	4.7	14.1	0.89	1.58	0.54	24.0	22.5
23880	52.0	95.0	5.0	17.7	1.22	1.26	0.46	24.3	23.1
33440	39.0	95.2	4.8	18.6	1.56	0.94	0.33	24.6	23.7

Температура 643К. Катализатор термически обработан в поле СВЧ

5570	91.4	94.8	4.7	7.24	0.25	2.21	0.77	23.6	21.5
8360	85.1	95.1	4.6	10.03	0.44	2.06	0.68	24.0	21.1
15200	66.0	94.5	4.7	14.37	0.91	1.61	0.55	24.5	22.9
23880	51.2	94.4	5.0	17.3	1.19	1.23	0.45	23.75	22.58
33440	41.1	94.6	4.8	19.5	1.64	0.99	0.34	25.79	24.85

Исходя из совокупности полученных данных, закономерности реакции окислительного аммонолиза толуола на

Bi-Sb-V оксидном катализаторе можно представить следующей схемой и уравнениями:



$$W_{\text{сум}} = K_{\text{сум}} \cdot P^{\circ,0.5}_{\text{тол}}$$

$$W_{\text{бн}} = K_1 \cdot P^{\circ,0.5}_{\text{тол}}$$

$$W_{\text{CO}_2} = K_2 \cdot P^{\circ,0.5}_{\text{тол}}$$

(1) – суммарная скорость превращения толуола

(2) – скорость образования бензонитрила

(3) – скорость превращения толуола в CO_2

Оценка параметров уравнений предложенной кинетической модели осуществляли на РСІ в Windows XP professional с применением методов скользящего допуска и Пауэлла. В качестве критерия минимизации применена функция среднеквадратичных отклонений между экспериментально-наблюдаемыми и рассчитанными по предложенным уравнениям скоростями превращения и образования компонентов реакций. При численных значениях констант.

$$K_1 = 4.54 \cdot 10^9 \cdot e^{-25500/RT}, \text{ ммоль/гч} \cdot \text{кПа}^{0.5}$$

$$K_2 = 20.7 \cdot 10^{13} \cdot e^{-42200/RT}, \text{ ммоль/г} \cdot \text{ч} \cdot \text{кПа}^{0.5}$$

Величина среднеквадратичных отклонений W_1 и W_2 от экспериментальных данных составляет ~ 9%.

Численное значение констант скоростей реакции на Bi-Sb-V катализаторе данного состава, приготовленного традиционным методом, составляет:

$$K_1 = 1.69 \cdot 10^9 \cdot e^{-26400/RT}, \text{ ммоль/г} \cdot \text{ч} \cdot \text{кПа}^{0.5}$$

$$K_2 = 7.76 \cdot 10^{13} \cdot e^{-40100/RT}, \text{ ммоль/г} \cdot \text{ч} \cdot \text{кПа}^{0.5}$$

Из сравнения полученных данных видно, что на обоих катализаторах

примерно одинаковые величины энергий активации. Но величина предэкспоненциального множителя в уравнениях, относящихся к катализатору, приготовленному с использованием технологии СВЧ, приблизительно в 2.7 раз больше. Это показывает, что те же показатели по скоростям и селективности могут быть достигнуты на таком катализаторе при

значительно более низких температурах [см. таблицу]. По-видимому, это можно объяснить резким увеличением величины частотного фактора в уравнении Аррениуса, связанным с ростом концентрации активной фазы ванадата сурьмы в катализаторах, приготовленных с применением технологии СВЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patent i 2004159 Azərbaycan Respublikası. 20.03.2004.
2. Магеррамова З.Ю. Парофазный окислительный аммонолиз толуола и его хлорпроизводных на оксидных катализаторах. Дисс. докт. хим. наук Баку: ИТПХТ НАН Азерб., 1993. 304 с.
3. Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Гусейнов И.А., Гейдарлы Н.И. Окислительный аммонолиз 4-бромтолуола в 4-бромбензонитрил в нестационарном режиме. // Азерб. хим. журнал. 2005. №4. С.19-22.
4. Ризаев Р.Г., Магеррамова З.Ю., Шейнин В.Е., Ахмедов М.М. Окислительный аммонолиз 4-фенокситолуола в 4-феноксibenзонитрил в нестационарном режиме. // Азерб. хим. журнал. 2001. №4. С. 14-18.
5. Мамедов Э.А., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Висловский В.П. Особенности алкилароматических углеводородов на Bi-Sb-V окислительных катализаторах. // Нефтехимия. 1986. т.26. №5. С.654-660.
6. А.С. №1446876 СССР. 1988 г.
7. Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Шакунова Н.В. Влияние сверхвысокочастотного нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия. // Химические проблемы. 2008. №2. С.241-244.
8. Литвишков Ю.Н., Эфендиев М.Р., Гусейнов Э.М., Шакунова Н.В. Микроволновой синтез Ni-Co/Al₂O₃ катализаторов восстановительного аминирования. Сборник статей II Международной Конференции «Техническая химия. От теории к практике». Пермь 17-21 мая 2010г. т. II. С.141-147.

İYT – TEXNOLOQİYASINDAN İSTİFADƏ EDƏRƏK GƏNCƏ QİLTORPAQ KOMBİNATININ YARIMMƏHSULLARINDAN SİNTEZ EDİLMİŞ γ -ALÜMINIUM OKSİDƏ HOPDURULMUŞ OKSİD KATALİZATORLAR ÜZƏRİNDƏ TOLUOLUN OKSİDLƏŞDİRİCİ AMMONOLİZ PROSESİ

V.Y.Şeynin, Z.Y.Məhərrəmovə, İ.A.Hüseynov, N.İ.Heydərlı, T.Ç.Əliyevə, A.M.Sərdarlı

Cəncə Giltorpaq kombinatının məhsulları əsasında alınmış γ -alüminium oksidini daşıyıcı kimi istifadə edərək oksidləşdirici ammonoliz prosesi üçün oksid katalizatorlar işlənilib hazırlanmışdır. Daşıyıcı və katalizator nümunələri ifrat yüksək tezlikli (İYT)-sahəsində termoemaldan keçmişdir. Yeni katalitik sistemlərin faza tərkibinin tədqiqi göstərmişdir ki, sürmə-vanadat fazasının nisbət miqdarı artdıqca reaksiya göstəricilərinin yüksəlməsinə nail olmaq olur. Müəyyən edilmişdir ki, İYT-sahəsində termoemal edilmiş katalizatorların aktivliyinin və selektivliyinin yüksək göstəriciləri ənənəvi üsulla termoemaldan keçmiş katalizatorlara nisbətən aşağı reaksiya temperaturunda alınır.

Açar sözlər: oksidləşdirici ammonoliz, toluol, benzonitрил, oksid katalizatorlar, alüminium oksid, daşıyıcı, alunitlər, İYT-texnologiyası.

**TOLUENE AMMOXIDATION PROCESS ON OXIDE CATALYSTS PUT ON
 γ -ALUMINA SYNTHESIZED FROM BY-PRODUCTS OF GYANJA ALUMINA FACTORY
USING THE SUPER HIGH FREQUENCY TECHNOLOGY**

V.Y.Sheynin, Z.Y.Magerramova, I.A.Huseynov, N.I.Heydarly, T.Ch.Aliyeva, A.M.Sardarly

Highly efficient alumina supported oxide catalysts for the toluene ammoxidation into benzonitrile have been developed using the available local raw material (by-product from the Gyanja aluminum factory) for the preparation of the alumina-carrier as well as the non-traditional heating procedure with the superhigh frequency method. The application of this technology led to better catalysts along with the energy saving effect: the similar catalytic performance was obtained at substantially lower reaction temperature when both the carrier and supported catalysts were treated at the superhigh frequency device. According to the XRD study of the samples, the improvement of their catalytic functions can be explained by the increase of vanadium antimonate, the catalytically active phase, due to the treatment in the magnetic field.

Keywords: ammoxidation, toluene, benzonitrile, oxide catalysts, alumina, support, superhigh frequency.

Поступило в редакцию 22.05.2011