

УДК 577.354.07+66.02

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-КАТАЛИЗАТОРОВ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

© 2019 г. Ю. Н. Литвишков¹, *, П. А. Мурадова¹, В. Ф. Третьяков², С. М. Зульфугарова¹, Р. М. Тальшинский², А. М. Илолов², Н. В. Шакунова¹, Ю. Р. Нагдалиева¹

¹Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН, г. Баку, AZ1143 Азербайджан

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: yuriylit@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.08.2018 г.

После доработки 01.11.2018 г.

Принята к публикации 14.01.2019 г.

Показана возможность интенсификации реакции деалкилирования толуола с водяным паром в присутствии поглощающих микроволновое излучение Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов с наноструктурированным активным компонентом путем воздействия на реакционную среду электромагнитного поля СВЧ. Установлено, что наиболее вероятной причиной, обуславливающей положительный эффект воздействия микроволнового излучения на скорость протекания реакции и избирательность по целевому продукту бензолу, является образование более развитой активной поверхности за счет формирования хромитов Ni и Co в виде равномерно распределенных наноразмерных кластеров с линейными размерами 20–80 нм.

Ключевые слова: СВЧ, катализатор, наноструктура, деалкилирование, толуол, бензол, кластер.

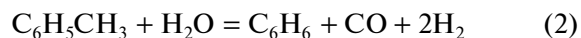
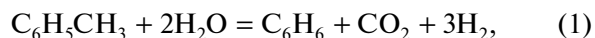
DOI: 10.1134/S2414215819010064

Одним из известных способов интенсификации гетерогенно-каталитических процессов является использование катализаторов с развитой активной поверхностью за счет формирования высокодисперсных, в том числе и наноструктурированных активных компонентов, и равномерным их пространственным распределением на поверхности [1].

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 [2, 3].

В последние годы в лабораторной и производственной практике все более широкое применение находят нетрадиционные способы активации поверхности гетерогенных катализаторов, основанные на использовании различных источников электромагнитного излучения – от микроволнового, до рентгеновского диапазона частот [4–6].

Ранее нами [7] было выявлено стимулирующее влияние воздействия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на протекание промышленно важной реакции деалкилирования толуола с водяным паром:



в присутствии интенсивно поглощающего микроволновое излучение Ni-Co-Cr /Al₂O₃/Al-катализатора, что, в сравнении с традиционными способами теплопередачи, позволило достичь гораздо более высокую производительность по целевому продукту (бензолу) и значительно снизить величину энергозатрат на получение единицы продукции. Показано также, что микроволновая обработка образцов катализатора с идентичным компонентным составом как в стадиях термолиза

нитратов металлов, так и последующего образования оксидов в значительной степени интенсифицирует формирование на поверхности Al₂O₃/Al-носителя фаз кобальтита и хромита никеля, ответственных за избирательность реакции [8].

Сопоставление же кинетических параметров реакции, протекающей в условиях обычного и микроволнового нагрева катализаторной шихты в присутствии катализаторов, приготовленных в условиях традиционной термообработки и термообработки в поле СВЧ, показало, что наиболее вероятной причиной, обуславливающей положительный эффект воздействия СВЧ-поля на скорость и избирательность dealкилирования толуола, является рост величины предэкспоненциального множителя в уравнении аррениусовской зависимости реакционной константы от температуры, которое, в свою очередь, может быть связано с увеличением активной поверхности контактов (степени дисперсности кристаллитов оксидов активных металлов), формирующейся под воздействием микроволнового излучения сверхвысокой частоты.

Для проверки высказанного предположения в данном исследовании предпринята попытка выявления влияния способа термической обработки образцов Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов на формирование дисперсной структуры нанесенных оксидов, изолированных в матрице армированного алюминия алюмооксидного носителя и роли размерных факторов в проявлении каталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализатора готовились методом пропитки (по влагоемкости) интенсивно поглощающего микроволновое излучение (2450 МГц) пористого Al₂O₃/Al-носителя растворами нитратов металлов варьируемой концентрации [9].

Термическая обработка прекурсоров в условиях СВЧ-нагрева проводилась на установке, сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23 л и рабочей частотой магнетрона 2450 МГц. Входная мощность генератора излучения изменялась в диапазоне 200–800 Вт. Технические возможности СВЧ-печи позволяли производить как обычную термообработку образцов теплопередачей от электрической спирали, так и варьировать соотношение мощности СВЧ и электронного нагрева. Температура в реакционной зоне измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения –50–600°C. Во избежание неожиданного перегрева образцов в резонаторе печи устанавливалась шунтирующая емкость с циркулирующей

щей дистиллированной водой. Текстуры характеристики рассчитывали методом БЭТ (проточное измерение изотерм адсорбции азота при температуре 77 К) на приборе Q-Surf M3 фирмы Thermo Electron Corporation.

Исследование микроструктуры носителей, размера и формы кристаллитов нанесенных оксидов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-6460 LV с автоэмиссионным катодом 7500 F фирмы JEOL (Япония) Изображения были получены в режиме низкоэнергетических вторичных электронов.

Описание методики каталитических экспериментов по превращению толуола при воздействии микроволнового излучения с частотой 2450 МГц, а также анализа компонентного состава катализатора приведены в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты влияния варьируемой мощности генератора СВЧ-излучения на динамику изменения температуры образцов γ -Al₂O₃/Al-носителя, пропитанных растворами нитратов Ni, Co и Cr, при различном соотношении с массой 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.

Видно, что даже при минимальном (в исследованном диапазоне) значении мощности магнетрона ($W = 150$ 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 373–383 К, вплоть до полного испарения воды.

С повышением мощности излучателя (400 Вт) наблюдается дальнейший рост температуры образцов в диапазоне 473–493 К, что сопровождается протеканием процесса термолитического разложения нитратов Ni, Co и Cr с выделением оксидов азота и образованием оксидных форм металлов. Дальнейшее воздействие СВЧ-излучения при мощности 800 Вт приводит к более быстрому нагреву шихты до значений температуры 700–800 К, при которых становятся возможными фазовые превращения оксидов никеля, кобальта и хрома с образованием каталитически активных смешанных оксидов — хромитов кобальта и никеля [8].

На рис. 2 представлена гистограмма, иллюстрирующая термотрансформационные свойства образцов Ni-Co-Cr/Al₂O₃/ γ -Al-катализатора и глубину проникновения в их объем СВЧ-излучения.

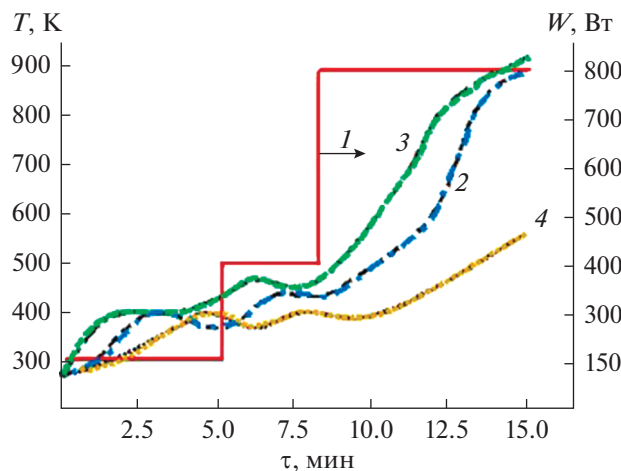


Рис. 1. Влияние варьируемой мощности магнетрона (1) на динамику изменения температуры образцов γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, пропитанного раствором нитратов Ni, Co и Cr из расчета содержания оксидов в матрице носителя 10 мас. % (2) и 20 мас. %, после раздельного нанесения бинарного сочетания нитратов (3) и пропитанного раствором нитратов неармированного γ - Al_2O_3 -носителя (4).

Для сравнения приведены характеристики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя до нанесения активной массы (А).

Видно, что потери исходной мощности излучения для образцов, приготовленных методом одностадийной пропитки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя, незначительно превышают потери в массе самого носителя, образцы же, приготовленные методом раздельной пропитки, несколько превосходят упомянутые образцы по этому параметру.

Уровень потерь мощности СВЧ-излучения ($\Delta P = 950$ Дж/с) в случае образцов, приготовленных методом раздельного нанесения активных компонентов, вполне достаточен, чтобы обеспечить необходимый температурный режим протекания реакции. В той же степени достаточной для обеспечения равномерного (безградиентного) распределения температуры в слое катализатора является глубина проникновения СВЧ-излучения δ (~75 мм).

Рис. 3 иллюстрирует влияние содержания композиции нанесенных оксидов Ni, Co и Cr, в образцах Ni-Co-Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатора (взятых в стехиометрическом соотношении, оптимальном для формирования каталитически активных фаз хромитов кобальта и никеля [8]) и способа его термической обработки на скорость суммарного превращения толуола и избирательность по бензолу.

Видно, что в присутствии катализаторов с идентичным составом активной массы, термическая обработка которых осуществлялась в поле СВЧ, максимум проявляемой активности соответствует более высокому отношению количества

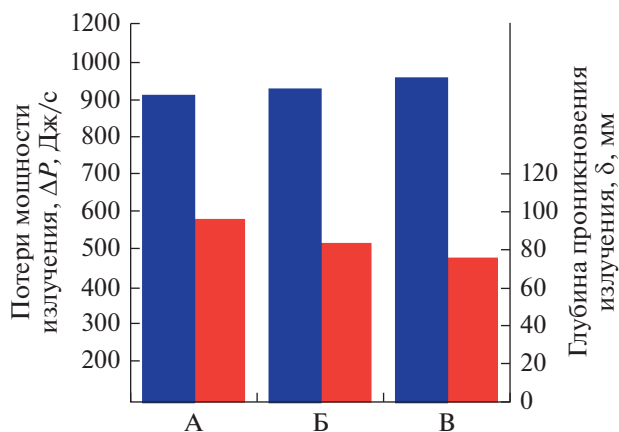


Рис. 2. Термотрансформационные свойства и глубина проникновения СВЧ-излучения: в массу $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя до нанесения активных компонентов (А); катализатора, приготовленного в условиях микроволнового облучения методом одностадийной пропитки носителя нитратами Ni, Co и Cr – (Б); катализатора, приготовленного методом раздельной (ступенчатой) пропитки с дробным разделением компонентов (В). Условия: мощность магнетрона $P_{ВЧ} = 800$ Вт, время экспозиции 2.5 мин.

наносимой композиции оксидов Ni, Co и Cr к массе носителя, а превращение толуола в бензол протекает с гораздо большей скоростью и избирательностью.

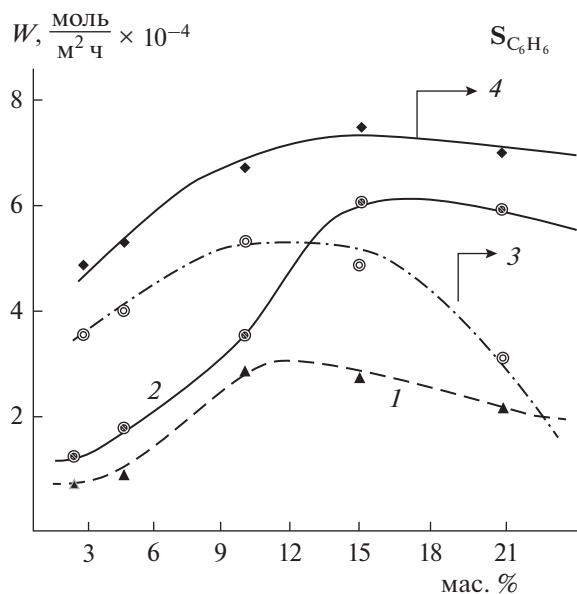


Рис. 3. Зависимость скорости суммарного превращения толуола (1, 2) и избирательности по бензолу (3, 4) в присутствии образцов от соотношения активной массы и носителя в образцах Ni-Co-Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатора, приготовленных в условиях традиционной термической обработки ($T = 758$ К, $\tau = 4$ ч) (1, 3) и под воздействием СВЧ-поля ($W = 700$ В, $\tau = 12$ мин) (2, 4).

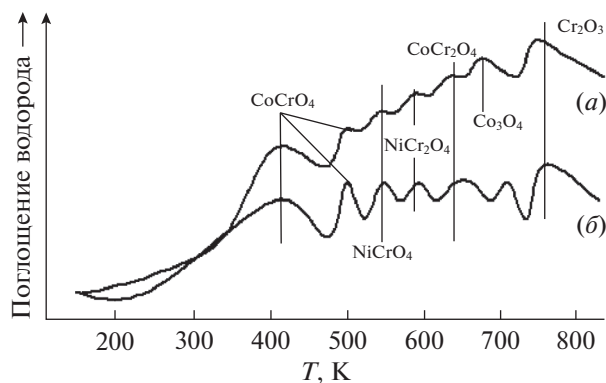


Рис. 4. Спектры ТПВ образцов Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов, прошедших термическую обработку в условиях традиционного нагрева (а) и нагрева в СВЧ-поле (б).

При этом в отличие от образцов, сформированных в условиях традиционной термической обработки, наблюдаемое снижение активности с увеличением содержания композиции оксидов сверх оптимального имеет не столь выраженный характер.

Сопоставление результатов рентгенофазового анализа образцов, термическая обработка которых в процессе приготовления осуществлялась как традиционными способами теплопередачи, так и воздействием микроволнового излучения [8], а также представленных на рис. 4 данных по термопрограммированному восстановлению (ТПВ) их поверхности не выявило различий фазового состава образующихся при термолитизе нитратов металлов оксидных соединений.

Так, температурные максимумы поглощения водорода в области восстановления оксидов Cr(VI) (403–408 К) и Co(II) (523–527 К) в фазе хромата кобальта (CoCrO₄); Cr(III) (593–597 К) и Co(II) (603–608 К) в фазе хромита кобальта (CoCr₂O₄); Ni(II) (533–535 К) в фазе хромата никеля (NiCrO₄); Ni(II) (623–626 К) в фазе хромита никеля (NiCr₂O₄); Co(II) (663 К) в смешанном оксиде Co₃O₄; Ni(II) (673–675 К) Cr(III) (778–783 К) в Cr₂O₃ для обоих типов образцов находятся в близком соответствии.

Следовательно, наблюдаемые различия каталитических характеристик образцов, приготовленных методом традиционной термической обработки и термообработки в СВЧ-поле, не связаны с изменением фазового состава активной массы оксидов.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, текстурные характеристики образцов катализатора, в основном, определяются пористой структурой носителя. При варьировании соотношения активной массы наносимых оксидов и носителя величина удельной поверхности и пористость об-

разцов зависят от способа прокаливания при формировании активной композиции оксидов на Al₂O₃/Al-носителе. Так, в условиях обычного прокаливания катализатора с возрастанием количества наносимых оксидов от 2.5 до 20.0 мас. % удельная поверхность образцов снижается более интенсивно, нежели в условиях микроволнового нагрева. При этом также происходит снижение общего объема пор и перераспределение эффективного диаметра наноразмерных пор с преобладанием макропористой структуры поверхности.

В условиях же микроволновой термообработки преимущественно формируется наноразмерная пористая структура поверхности образцов с преобладанием мезопор.

Примечателен факт некоторого роста удельной поверхности и общего объема пор (в сравнении с характеристиками Al₂O₃/Al-носителя) образцов, подвергаемых СВЧ-нагреву, что может быть связано с пептизацией и дополнительным диспергированием мест локализации наносимых оксидов металлов в алюмооксидной матрице, активно поглощающих микроволновое излучение.

Исследование морфологии образцов Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что в образцах, синтезированных в условиях традиционной термообработки (рис. 5а), на поверхности носителя формируются кристаллиты оксидов активных металлов в виде ассоциатов с достаточно большим разбросом линейных размеров (50–600 нм). Это обусловлено неравномерным нагревом и длительной термической экспозицией образцов, необходимой для формирования в стадиях термолитиза нитратов металлов и последующего твердофазного превращения композиции оксидов в каталитически активные фазы.

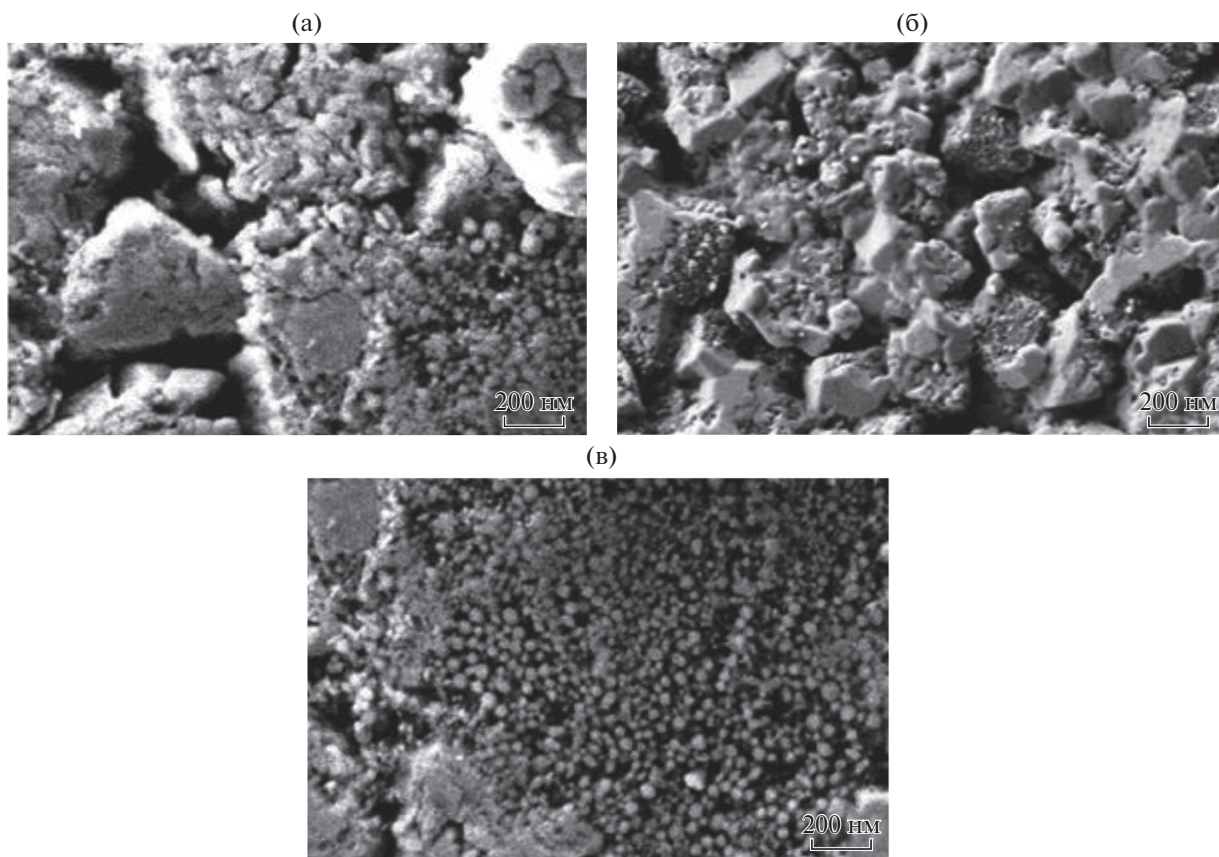
С увеличением количества наносимой на поверхность носителя композиции оксидов наблюдается дальнейшее укрупнение и агломерация частиц активной массы, что приводит к блокировке микропористых участков с развитой поверхностью (рис. 5б), влекущей за собой приведенное в табл. 1 изменение распределения объема пор по размерам, с преобладанием макропор.

На поверхности же образцов, подвергнутых термической обработке в СВЧ-поле, формируются, в основном, высокодисперсные изолированные микрокристаллиты оксидов активных металлов в виде кластеров с линейным размером 20–80 нм, равномерно распределенных по поверхности носителя (рис. 5в).

В данном случае за счет поглощения микроволнового излучения во всем объеме нагреваемого материала достигается высокая однородность температурного поля и, как следствие, однородное спекание микрокристаллитов, что и обеспечивает

Таблица 1. Зависимость текстурных характеристик Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов, от способа термической обработки прекурсоров активной массы оксидов

Соотношение активной массы оксидов и носителя, мас. %	Способ термической обработки (прокалки)		Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Распределение объема пор по размерам, см ³ /г		
	традиционный нагрев T, К/ч	микроволновый нагрев T, К/мин			диаметр пор, нм		
					5–10	10–50	50–200
Носитель	–	–	182	0.58	0.30	0.22	0.06
2.5	748/4.0	–	179	0.56	0.26	0.20	0.10
5.0	748/4.5	–	175	0.55	0.23	0.20	0.12
10.0	748/4.0	–	168	0.53	0.22	0.20	0.11
10.0	823/4.0	–	147	0.48	0.14	0.16	0.18
15.0	748/4.0	–	152	0.52	0.10	0.18	0.24
20.0	748/4.0	–	150	0.50	0.08	0.17	0.25
2.5	–	723/12	194	0.66	0.37	0.24	0.05
5.0	–	723/15	188	0.63	0.34	0.25	0.04
10.0	–	728/10	190	0.65	0.28	0.32	0.05
10.0	–	743/10	187	0.62	0.24	0.35	0.03
15.0	–	723/12	185	0.62	0.21	0.39	0.02
20.0	–	723/12	180	0.60	0.18	0.40	0.02

**Рис. 5.** Электронно-микроскопические снимки образцов Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов, сформированных в условиях обычной термообработки с содержанием активной массы оксидов металлов = 5 мас. %. (а); с содержанием активной массы оксидов металлов = 20 мас. % (б) и в условиях микроволновой термообработки, с содержанием активной массы оксидов металлов = 15 мас. % (в).

получение однородной наноразмерной микро-структуры, а также отсутствие термических напряжений, ограничивающее процесс самоуплотнения микрокристаллитов активных оксидов в более крупных агломератах в условиях реального катализа.

Таким образом, результаты исследования дают основание полагать, что наблюдаемый эффект интенсификации реакции деалкилирования толуола с водяным паром при воздействии микроволнового излучения в присутствии Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов, синтезированных термообработкой в СВЧ-поле, обусловлен образованием более развитой активной поверхности, за счет формирования хромитов Ni и Co в виде равномерно распределенных наноразмерных кластеров с линейными размерами 20–80 нм.

При введении в матрицу поглощающего энергию СВЧ-поля Al₂O₃/Al-носителя, в качестве прекурсоров активной массы, нитратов никеля, кобальта и хрома и последующем воздействии микроволнового излучения, имеет место пептизация сопредельных участков поверхности носителя, способствующая росту удельной поверхности и преимущественному формированию мезопористой структуры катализатора, с эффективным диаметром пор 10–50 нм, увеличивая, тем самым, степень использования активной поверхности.

Образцы же катализаторов, сформированные в условиях традиционного термического воздействия, характеризуются образованием на поверхности носителя грубодисперсных ассоциатов частиц с широким диапазоном линейных размеров — 50–600 нм, которые блокируют доступную для проникновения реагентов активную поверхность, что и обуславливает их относительно низкую активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
2. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. М.: Химия, 1990. 206 с.
3. 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.
4. Шелимов Б.Н. // Российский химический журн. 2000. Т. 44. № 1. С. 57.
5. 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.
6. 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.
7. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. // Нефтехимия. Т. 52. № 3. 2012. С. 211. [Petrol. Chem. 2012. Т. 52. № 3. P. 186.]
8. 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.
9. Литвишков Ю.Н., Мамедов А.Б., Зейналова Ф.А., Гасанкулиева Н.М., Зульфугарова С.М., Алескерова З.М. // Kimya problemleri. 2001. № 1. С. 14.