

Применение микроволнового излучения в нефтехимических процессах

Д. Л. Рахманкулов, С. Ю. Шавшукова, Р. Р. Даминев, И. Х. Бикбулатов

ДИЛЮС ЛУТФУЛЛИЧ РАХМАНКУЛОВ — академик Академии наук Республики Башкортостан, действительный член РАЕН, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ). Область научных интересов: гетероциклические соединения, ацетали, нетрадиционные способы воздействия на вещество, альтернативные виды химического сырья и топлива, история науки и техники.

СВЕТЛАНА ЮРЬЕВНА ШАВШУКОВА — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института малотоннажных химических продуктов и реактивов УГНТУ. Область научных интересов: циклические и линейные ацетали и их гетероаналоги, микроволновое излучение, влияние микроволн на организм человека, история науки и техники.

РУСТЕМ РИФОВИЧ ДАМИНЕВ — доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Общая химическая технология» филиала УГНТУ (г. Стерлитамак). Область научных интересов: новые химические технологии, микроволновое излучение, микроволновая техника, нефтехимия. E-mail: rrdaminev@rambler.ru

ИГОРЬ ХУСНУТОВИЧ БИКБУЛАТОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Экология и рациональное природопользование» филиала УГНТУ (г. Стерлитамак). Область научных интересов: экологическая безопасность химических технологий.

450029 Уфа, ул. Ульяновых, д. 75, УГНТУ, тел.: (347)2798442, 2420853, факс: (347)2431712, E-mail: reaktiv2003@mail.ru

Введение

Микроволновая область спектра электромагнитного излучения с длиной волны от 1 см до 1 м и диапазоном частот от 30 ГГц до 300 МГц расположена между инфракрасной областью и радиочастотами. Впервые этот диапазон частот начали использовать в конце 30-х годов прошлого века в радарных установках для обнаружения самолетов и кораблей противника [1, 2]. Интересен тот факт, что из оборонной промышленности микроволны «пришли» в сферу потребления, минуя науку и промышленность. В 1945 г. американский инженер П. Спенсер, работая на лабораторной радарной установке, случайно обнаружил тепловое действие микроволн, сконструировал первую микроволновую печь и получил первый патент на способ приготовления пищевых продуктов с помощью микроволн [3].

К настоящему времени накоплен большой опыт по использованию микроволнового излучения в различных отраслях промышленности, в науке, технике, медицине и быту [4, 5]. Однако в отечественной литературе этому вопросу посвящено не так много работ, особенно учебно-методического характера, в то время как за рубежом аспекты применения микроволн обсуждаются достаточно активно. В США и ряде других стран ежегодно проводятся конференции по проблемам применения микроволнового излучения (МВИ) в научных исследованиях и

промышленных процессах, издается специализированный журнал «Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy».

Нами в качестве учебных пособий опубликованы две монографии, в которых обобщены и систематизированы достижения в области применения МВИ в органической химии и нефтехимии [6, 7].

При воздействии электромагнитного поля частотой 2450 МГц на вещество полярные или поляризуемые молекулы или ионы ориентируются в соответствии с пульсациями поля. В связи с несоответствием по фазе между колебаниями поля и вращением диполей энергия излучения превращается в кинетическую энергию молекул, происходит разогрев вещества изнутри и во всем объеме в отличие от традиционного нагрева поверхности при теплопередаче. Способность нагреваться под воздействием микроволн характеризуется, в первую очередь, величиной диэлектрической проницаемости вещества ϵ' (табл. 1, 2) [8, 9].

Особенный всплеск исследовательской активности в использовании микроволн в органической химии произошел после публикации в 1986 г. двух статей французских авторов, которые использовали бытовые микроволновые печи для нагрева реакционных смесей и, несмотря на трудности технического характера, наблюдали значительное сокращение продолжительности реакций Дильса—Альдера, Кляйзена, этерификации,

Таблица 1

Диэлектрическая проницаемость растворителей при 25 °С

Растворитель	ϵ'
N-метилформамид	182,4
серная кислота	100,0
вода	78,5
ацетонитрил	37,5
диметилформамид	36,7
метанол	32,6
диэтиленгликоль	31,7
этанол	24,6
ацетон	20,7
пропанол-1	20,1
бутанол-2	18,5
бутанол-1	17,8
пентанол-2	15,4
пентанол-1	13,9
гексанол-1	13,3
уксусная кислота	6,2
этилацетат	6,0
n-пропилацетат	5,6
хлороформ	4,8
пропионовая кислота	3,3
n-ксилол	2,3
1,4-диоксан	2,2
n-гексан	1,9

Таблица 2

Характеристики диэлектриков

Диэлектрик	ϵ'
винипласт	4,0
гетинакс	7,5
капрон	4,5
кварц плавный	3,8
нейлон	4,6
пластмассы Э1-340-02, Э2-330-02, Э8-361-63, Э9-342-73, Э10-342-63, Э11-342-63, Э15-121-02	7,5—9,5
пластмассы Э3-340-65, Э4-100-30, Э5-101-30, Э6-014-30	6—8
плексиглас	2,61
полистирол	2,55
полиэтилен	2,26
сапфир	11,0
слюда	5,4
стекло С5-1	3,8
стекло С63-1	12,0
текстолит	3,67
фарфор	5,7
фреон-215	2,76
фторопласт-4 (тефлон)	2,0
эбонит	2,67
электрофарфор	5,0—8,0
эпоксидный компаунд Д1	4,0

окисления и др. при сравнимых выходах целевых продуктов [10, 11]. В табл. 3 приведены результаты этих реакций в условиях микроволнового и традиционного термического нагрева.

Уфимский государственный нефтяной технический университет имеет большой опыт использования МВИ в промышленных процессах. В конце 1950-х — начале

1960-х годов в вузе интенсивно велись опытно-конструкторские работы по созданию микроволновых установок для отверждения и укрепления грунтов в ответственных местах прокладки нефте- и газопроводов и для укрепления фундаментов зданий. В результате обработки грунта микроволнами он приобретал прочность кирпича или искусственного камня [12, 13].

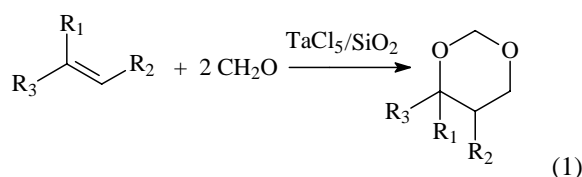
Таблица 3

Влияние микроволнового излучения на скорость некоторых реакций

Реакция	Целевой продукт	Время реакции		Выход, %		Коэффициент ускорения
		МВИ	термич.	МВИ	термич.	
Гидролиз бензамида	C_6H_5COOH	10 мин	1 ч	99	90	6
Окисление толуола	C_6H_5COOH	5 мин	25 мин	40	40	5
Этерификация бензойной кислоты метанолом	$C_6H_5COOCH_3$	5 мин	8 ч	76	74	96
Этерификация бензойной кислоты пропанолом	$C_6H_5COOC_3H_7$	18 мин	7,5 ч	86	89	25
Этерификация бензойной кислоты бутанолом	$C_6H_5COOC_4H_9$	7,5 мин	1 ч	79	82	8
Синтез фенилбензильного эфира	$C_6H_5OCH_2C_6H_5$	3 мин	12 ч	74	72	240

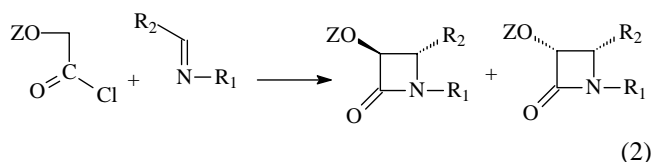
Синтез ацеталей

В УГНТУ исследования по применению энергии микроволн велись в различных направлениях, одно из которых — синтез циклических и линейных ацеталей и их гетероаналогов. Авторами работы [14] были найдены оптимальные условия получения производных 1,3-диоксанов конденсацией олефинов с формальдегидом. Реакционная смесь с катализатором TaCl₅, нанесенным на силикагель, подвергали воздействию МВИ. Реакция завершалась в течение 3—4 мин с выходом 85—90%, в то время как при обычном нагревании требовалось в среднем 10—13 ч для достижения выхода 1,3-диоксанов ~80%.



В работе [15] содержится ряд интересных реакций с использованием катализатора, нанесенного на силикагель, применение МВИ в большинстве случаев привело к интенсификации реакций.

Некоторыми авторами отмечено интересное влияние МВИ на селективность образования изомерных структур. Так, в [16] найдено, что изменение мощности излучения влияет на селективность образования *цис*- и *транс*-1,2-дизамещенных β-лактамов. При низкой мощности излучения преобладает *цис*-форма, при высокой — *транс*-форма β-лактама (табл. 4).



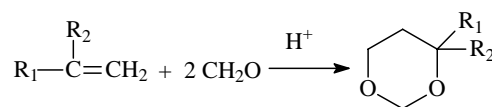
Нами исследованы реакции получения 4-фенил-1,3-диоксана и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана под действием МВИ в двухфазной системе вода—органическая фаза. Найдено, что под действием микроволн реакции

Таблица 4

Изменение соотношения образующихся изомеров β-лактама при варьировании мощности излучения и продолжительности нагрева

Время нагрева, мин	Температура, °С	Выход <i>цис</i> / <i>транс</i> изомеров, %
1	69	16/84
2	75	20/80
3	94	45/55
4	96	45/55
5	112	55/45

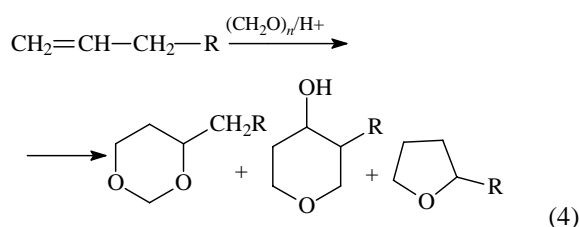
ускоряются в 2—6 раз при температуре кипения реакционной смеси. Возможно, при микроволновом нагреве гетерогенной смеси усиливается массообмен между фазами [17].



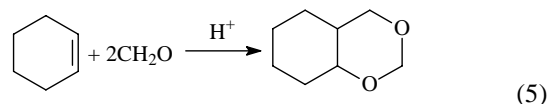
R₁ = H, CH₃

R₂ = Ph

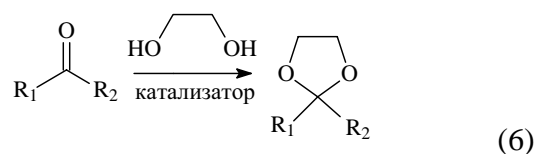
Найдено, что конверсия терминальных олефинов C₇—C₉ и скорость образования продуктов оксиметилирования (соответствующие 1,3-диоксаны, тетрагидропираны и тетрагидрофураны) также в 2—8 раз выше при использовании микроволнового нагрева. Состав продуктов реакции не зависит от способа нагрева [18].



Аналогичные результаты получены и в реакции оксиметилирования циклических олефинов (5), в частности, циклогексена. Конверсия циклогексена в 4,5-тетраметилен-1,3-диоксан ~75% достигается за 35 мин микроволнового нагрева и составляет 85% за 4 ч термического нагрева [18].



Изучен синтез ряда 1,3-диоксоланов конденсацией этиленгликоля с кетонами и альдегидами с использованием микроволнового нагрева и нескольких видов кислых катализаторов. Получены высокие выходы диоксоланов (70—90%). Время реакций в условиях МВИ составляет всего 2 мин [19].



Катализатор: *n*-толуолсульфокислота, FeCl₃, Al₂O₃ (табл. 5).

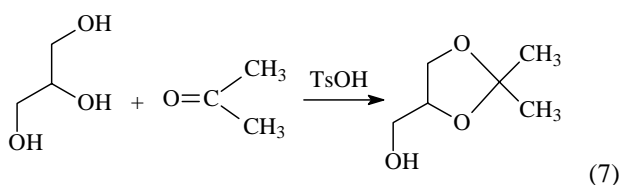
Выход изопропилиденглицерина (2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (TsOH) в проточном микроволновом реакторе при 133 °С за 1—2 мин достигал 84%. Для

Таблица 5

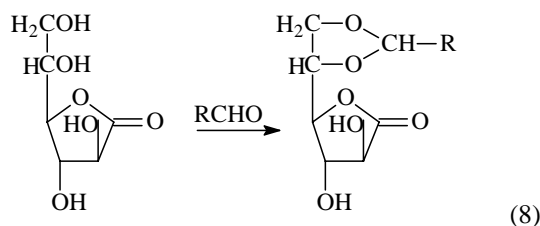
Выходы 1,3-диоксоланов в зависимости от вида заместителя и катализатора

Исходный альдегид (кетон)	Выход 1,3-диоксоланов, %		
	<i>n</i> -толуолсульфокислота	FeCl ₃	Al ₂ O ₃
гептаналь	96	97	75
бензальдегид	81	77	90
<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COCH ₂ Cl	98	88	90
<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄ CHO	90	95	92
PhCH ₂ CH ₂ CHO	88	91	95
<i>n</i> -нитробензальдегид	97	83	96
<i>n</i> -хлорбензальдегид	96	97	91
циклогептанон	88	85	63

получения сравнимого выхода при термическом нагреве необходимо 12—24 ч (табл. 5) [20].



Реакция ацетилирования лактона альдегидами (8) идет при кипячении в диметилформамиде в присутствии серной кислоты, в течение 24—48 ч. В микроволновой системе с использованием монтмориллонита KSF (катализатор KSF, нанесенный на твердый носитель – монтмориллонит) продукт ацетилирования был получен в течение 10 мин с трехкратным выходом [21].



Таким образом, использование МВИ позволяет значительно сократить продолжительность реакций и в ряде случаев повысить выход целевых продуктов. Большим достоинством микроволнового нагрева является низкое содержание или полное отсутствие продуктов полимеризации и уплотнения.

Другим направлением наших исследований является разработка технологий с применением микроволнового нагрева в качестве единственного источника энергии [22—27].

В последние годы нами проводились исследования с целью интенсификации реакций промышленного нефтехимического синтеза: дегидрирования бутана и бутена

до бутадиена, термокаталитического расщепления 4,4-диметил-1,3-диоксана в изопрен, олигомеризации углеводородов и другие. Особенностью расщепления 4,4-диметил-1,3-диоксана в изопрен под воздействием МВИ является возможность проведения реакции без катализатора, что значительно упрощает и ускоряет процесс.

Разработана микроволновая технология получения дегидрированием *n*-бутенов бутадиена-1,3 — основного мономера в синтезе синтетического каучука. Технология основана на том, что через катализатор, являющийся приемником МВИ (2450 МГц), пропускают холодное сырье — 1- и 2-бутены, которые незначительно поглощают излучение. Выделение тепла происходит вследствие поляризации оксидного катализатора. Таким образом, катализатор является приемником микроволн, источником тепловой энергии для реакции дегидрирования и сохраняет функции обычного гетерогенного катализатора. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия протекания процесса для наиболее эффективного промышленного катализатора марки К-16у, при которых выходы бутадиена составляют 20—25% (масс.).

Следует особо подчеркнуть, что воздействие МВИ непосредственно не оказывает заметного влияния на структуру катализатора при температурах, не вызывающих фазовые превращения.

Особенность микроволнового дегидрирования, в отличие от термического, в том, что сырье может подаваться в зону реакции без предварительного нагрева, и это является большим преимуществом, так как значительно снижаются энергозатраты на подготовку сырья, поскольку в гетерогенно-каталитических процессах с применением МВИ основное количество энергии излучения трансформируется в тепло в веществе катализатора.

Конструкция микроволнового реактора

На основании лабораторных исследований было разработано специальное реакционное устройство для осуществления эндотермических процессов с использованием микроволнового нагрева. Схема микроволнового реактора показана на рисунке. Установка включает источник МВИ непрерывного действия с фиксированной частотой колебаний 2450 МГц и регулируемой выходной мощностью 0—5 кВт.

Реактор (резонатор для генератора МВИ) представляет собой вертикальный цилиндрический теплоизолированный сосуд и состоит из трех основных узлов: ввода сырья и МВИ, реакционной зоны и узла вывода продуктов реакции.

Верхняя крышка реактора играет роль излучающей антенны, обеспечивающей равномерное распределение энергии по поперечному сечению реактора. В качестве

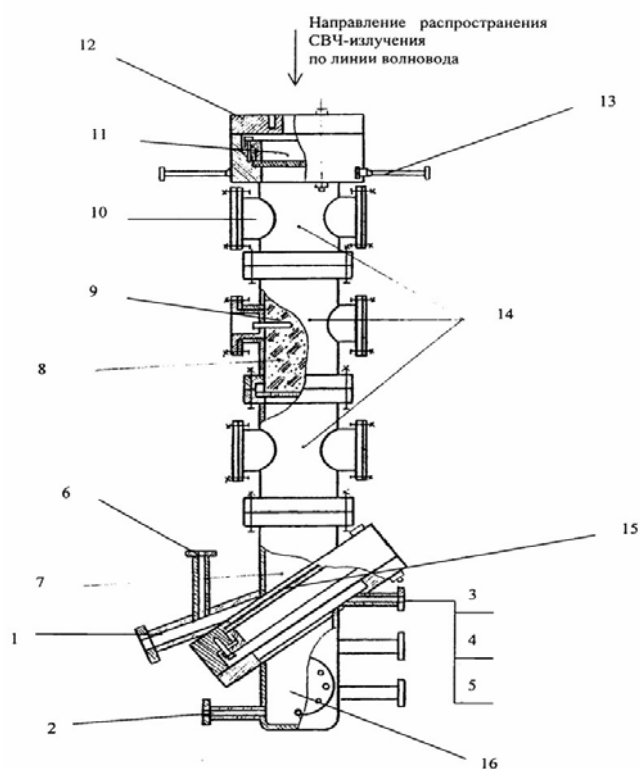


Рис. Реактор для проведения термокатализических процессов:

1 — штуцер для вывода частиц катализатора, 2—5 — штуцеры ввода и вывода воды, 6 — штуцер вывода контактного газа, 7 — узел вывода (верхняя часть), 8 — катализатор, 9 — карман термопары, 10 — люк, 11 — узел ввода, 12 — шайба переходная, 13 — штуцер ввода сырья, 14 — реакционный узел, 15 — фторопластовая крышка согласующей камеры, 16 — узел вывода (согласующая камера).

материала для изготовления реактора предлагается легированная сталь 8X18H10T, устойчивая к действию агрессивных сред в широком интервале температур и обладающая достаточной электропроводностью. Последнее условие необходимо для предотвращения потерь электромагнитной энергии.

В узле ввода устанавливается фторопластовая мембрана, которая обеспечивает герметичность реакционной зоны. Сырье в реакционную камеру вводится тангенциально, выходящий газ отводится снизу. В реакционной камере установлены распределительные решетки для катализатора, изготовленные из проницаемой для микроволн жаропрочной керамики.

В узле вывода продуктов реакции находится согласующая камера для поглощения остаточного МВИ. Остаточное излучение из-за неполного поглощения его веществом катализатора проникает через мембрану согласующей камеры и поглощается водой. Наклонная поверхность согласующей камеры ослабляет прямое отражение МВИ в магнетрон. В согласующей камере собираются измельченные частицы катализатора.

При проектировании согласующей камеры в ее конструкцию были внесены дополнительные элементы для работы с жидкими средами. Камера снабжена люком, посредством штуцеров можно регулировать уровень заполнения камеры жидкостью. На крышке люка вмонтированы приборы контроля и измерения.

К преимуществам реактора относятся возможность работы в широком температурном диапазоне и стойкость к воздействию агрессивных сред. В качестве конструкционного материала реактора выбрана легированная сталь, хорошо зарекомендовавшая себя в нефтехимической промышленности для изготовления различных аппаратов и оборудования.

Благодаря блочной конструкции реакционной зоны возможно изменять размеры реактора, сохраняя нужное соотношение высоты к диаметру. Данное соотношение может варьироваться от минимальных значений до величины 9,75. Изменение соотношения осуществляется удалением или присоединением к конструкции одного или более блоков реакционной зоны.

Реактор принципиально отличается от эксплуатируемых в настоящее время в промышленности реакторов способом подвода энергии в реакционную зону, что значительно снижает энергозатраты, упрощает управление технологическим процессом и повышает КПД установки. Эффективность разработанного микроволнового реактора в 2 раза выше эффективности реактора с термическим нагревом, КПД микроволнового реактора составляет 9,1%, адиабатического промышленного — 4,6%.

Немаловажное значение имеет также преимущество разработанного реактора в экологическом аспекте. При его эксплуатации отсутствуют выбросы газов в атмосферу, которые образуются в большом количестве при сжигании топлива в пароперегревательных печах, сокращается потребление воды, которая используется только в замкнутом цикле для охлаждения магнетрона, циркулятора и в качестве согласующей нагрузки. Общий КПД микроволновой установки в 1,2 раза выше, чем у существующих промышленных установок.

Реактор был использован для проведения других эндотермических процессов, в частности, гидрирования углеводородов (пиперилена, триглицеридов, псевдокумола) на никелевом катализаторе. Разработаны также технологии и устройства для обжига известняка, испарения жидких сред, сушки сыпучих и пастообразных химических продуктов при микроволновом нагреве.

Регенерация катализаторов в электромагнитном поле

Разработка нефтехимических микроволновых процессов требует изучения вопросов, связанных с проведением вспомогательных технологических операций, в частности регенерации катализаторов в электромагнитном поле.

Результаты экспериментальных исследований по регенерации промышленных оксидных катализаторов

под действием МВИ (выжиг отлагающегося углерода) позволяют дать сравнительную характеристику предлагаемого способа. Например, после традиционной регенерации термообработкой промышленного катализатора К-24И с содержанием углерода 1,9% (масс.) выжигается 32%. При использовании МВИ при той же длительности остаток углерода после регенерации составляет 0,9%, т.е. выжигается 53%. Более полная регенерация катализатора К-24И приводит к увеличению его межрегенерационного периода работы на 40 часов, что можно рассматривать как положительный эффект действия МВИ.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что использование микроволнового излучения способствует значительному ускорению нефтехимических процессов, повышает их селективность и выход продуктов, улучшает экологические характеристики промышленных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманкулов Д.Л., Шавишуква С.Ю. История науки и техники, 2007, т. 12, № 3, с. 3—8.
2. Рахманкулов Д. Л., Шавишуква С. Ю. Там же, 2007, т. 12, № 3, с. 92—98.
3. Рахманкулов Д. Л., Шавишуква С. Ю. Там же, 2008, т. 3, № 1.
4. СВЧ-энергетика. Т. 2. Применение энергии сверхвысоких частот в промышленности. Под. ред. Э. Окресса. М.: Мир, 1971, 272 с.
5. СВЧ-энергетика. Т. 3. Применение энергии сверхвысоких частот в медицине, науке и технике. Под. ред. Э. Окресса. М.: Мир, 1971, 250 с.
6. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавишуква С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия, 2003, 220 с.
7. Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Рахманкулов Д.Л. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ диапазона. М.: Химия, 2006, 134 с.
8. Кузнецов Д.В., Раев В.А., Куранов Г.Л., Арапов О.В., Костиков Р.Р. Ж. общей химии, 2005, т. 41, № 12, с. 1757—1787.
9. Сапунов Г.С. Ремонт микроволновых печей. М.: Солон-Р, 2000, 268 с.
10. Gedye R. N., Smith F. E., Westway K. C., Ali H., Baldiseria I., Laberge I., Rausell J. Tetrahedron Lett., 1986, v. 27, № 3, p. 279—282.
11. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. Ibid., 1986, v. 27, № 41, p. 4945—4948.
12. Денисов О.Л., Спектор Ю.И., Бабин Л.А., Гончаров Б.В. Тр. Росс. конф. по механике грунтов и фундаментостроению. Т. 2. СПб., 1995, с. 277.
13. Бабин Л.А., Спектор Ю.И., Смирнов Ю.Ю. и др. Авт. свид. СССР № 1807587, МКИ Н 05 В 6/64. Заявл. 09.08.1989, опубл. 07.04.1993, Бюл. № 13.
14. Chandrasekhar S., Subba Reddy B. V. Synlett, 1998, p. 851.
15. Банерджи А.К., Лайа Мимо М.С., Вера Вегас В.Х. Успехи химии, 2001, т. 10, № 11, с. 1094—1115.
16. Bose A. K., Banik B. K., Manhas M. S. Tetr. lett., 1995, 36, 2.—Р. 213—215.
17. Рахманкулов Д.Л., Шавишуква С.Ю., Латымова Ф.Н., Зорин В.В. Баш. хим. ж., 2003, 10, 2, 5—13.
18. Сюй Бо, Вершинин С.С., Зорин В.В., Мусавилов Р.С., Рахманкулов Д.Л. Там же, 2002, т. 9, № 3, с. 42—44.
19. Moghaddam F.M., Sharifi A. Synth. Commun., 1995, v. 25, № 16, p. 2457—2461.
20. Strauss C.R., Triantor R.W. Austral. J. Chem., 1995, v. 48, p. 1665—1692.
21. Loury A. Rev. spectra analyse, 1993, № 175, Nov/Dec.
22. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев С.Н., Шулаев Н.С. Патент РФ № 2116826, 1998, опубл. Бюл. изобр. № 22.
23. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Кутузов П.И., Арсланова А.Х. Патент РФ № 2117650. Опубл. 20.08.1998. Приор. от 22.03.1996.
24. Бахонин А.В., Кузеев И.Р., Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Рахманкулов Д.Л., Шулаев Н.С., Бахонина Е.И. Баш. хим. ж., 2002, т. 9, № 1, с. 57—62.
25. Бахонин А.В., Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Кузеев И.Р., Шулаев Н.С., Бахонина Е.И., Бухаров В.Р. Нефтепереработка и нефтехимия, 2002, № 2, с. 19—24.
26. Бахонин А.В., Бикбулатов И.Х., Кадыров Р.Р., Каяшев А.И., Шулаев Н.С. Инженерная экология, 2002, № 2, с. 24.
27. Бахонина Е.И., Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Кусакин И.А., Шулаев Н.С. Нефтепереработка и нефтехимия, 2005, № 7, с. 29—31.