

УДК 577.354.07+66.02

## КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ Zn–B–P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ В СТИМУЛИРОВАННОЙ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ДИЭТИЛАМИНА *m*-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2017 г. П. А. Мурадова<sup>1</sup>, С. М. Зулфугарова<sup>1</sup>, В. Ф. Третьяков<sup>2</sup>, Р. М. Тальшинский<sup>2</sup>, Н. М. Гасанкулиева<sup>1</sup>, Ю. Н. Литвишков<sup>2</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: yuriylit@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.05.2017 г.

Методами термодесорбции аммиака, адсорбции зондов и ИК-спектроскопии исследованы кислотно-основные свойства Zn–B–P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-катализаторов реакции прямого ацилирования N,N-диэтиламина *m*-толуиловой кислотой, синтез и испытание которых проводились в условиях термического воздействия СВЧ-излучения. Выявлена корреляция проявляемой активности поглощающих микроволновое излучение катализаторов в целевой реакции образования N,N-диэтиламида *m*-толуиловой кислоты и концентрации кислотных центров “средней” силы на поверхности образцов. Показано, что основной причиной, обуславливающей более высокую активность Zn–B–P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-катализаторов, приготовленных в условиях термического воздействия поля СВЧ, является формирование более развитой активной поверхности, характеризующейся преобладающим количеством кислотных центров “средней силы”.

**Ключевые слова:** микроволновое излучение, ацилирование, диэтиламин, *m*-толуиловая кислота, N,N-диэтилтолуамид, гетерогенный катализатор, поверхностная кислотность, СВЧ-стимулирование, активность.

DOI: 10.7868/S0028242117060090

N,N-Диэтиламин *m*-толуиловой кислоты (ДЭТА) относится к классу эффективных инсекторепеллентов избирательного действия против кровососущих насекомых и чешуекрылых разрушителей материалов и изделий [1, 2]. Распространенный способ получения ДЭТА основан на реакции ацилирования диэтиламина галоидангидридом *m*-толуиловой кислоты, синтезируемым в предшествующей ацилированию стадии галоидированием *m*-толуиловой кислоты тионилхлоридом, фосгеном или хлоридами фосфора [3, 4]. Данный способ имеет ряд недостатков, таких, как использование высокотоксичных и коррозионно-агрессивных продуктов галоидирования, периодичность и продолжительность процесса, а также низкие значения технико-экономических показателей (выход ДЭТА не превышает 75–80% на взятую кислоту).

В этой связи способ прямого каталитического ацилирования диэтиламина *m*-толуиловой кислотой представляет несомненный интерес для промышленного процесса производства N,N-диэтилтолуамида и может быть осуществлен как в периодическом режиме, так и в непрерывном [5–7].

Ранее [8] нами была показана принципиальная возможность осуществления стимулированной микроволновым излучением реакции прямого ацилирования диэтиламина *m*-толуиловой кислотой в присутствии поглощающих энергию СВЧ-поля Zn–B–P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-катализаторов кислотной природы. Было установлено, что по своим технологическим показателям, в том числе и затратам энергии, предложенный способ выгодно отличается от способа, осуществляемого в присутствии Zn–B–P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов с идентичным составом активной массы, приготовленных и испытанных в условиях традиционного нагрева.

С целью выяснения обстоятельств, обуславливающих более высокую активность Zn–B–P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов, синтез и испытание которых проводились в условиях воздействия СВЧ-излучения, в данной работе приводятся результаты исследования их кислотно-основных характеристик и выявления корреляций с проявляемой активностью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление поглощающих микроволновое излучение образцов армированного мелкодисперсным алюминием алюмооксидного носителя и последующая термообработка нанесенных на его поверхность прекурсоров активной массы цинкборфосфатных катализаторов ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , ортофосфорной и борной кислот) проводили на установке, сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23 л [9].

Термообработку (сушку и спекание) образцов осуществляли при рабочей частоте излучения 2450 МГц и варьировании входной мощности генератора излучения в диапазоне 200–800 Вт. Образцы катализаторов, получаемые в условиях традиционной термической обработки, после пропитки (по влагоемкости) носителя ( $\gamma-Al_2O_3$ ) раствором нитрата цинка, ортофосфорной и борной кислот, подвергали сушке при температуре 110–120°C в течение 2 ч и прокаливанию в муфельной печи при температуре 450–480°C в течение 4 ч [16].

Эксперименты по превращению *m*-толуиловой кислоты и диэтиламина в условиях воздействия СВЧ-излучения проводили в проточном реакторе, выполненном из оптически прозрачного кварцевого стекла  $d_{\text{вн}} = 25$  мм,  $h = 50$  мм на установке, сконструированной на базе многомодульной микроволновой печи марки NE-1064F (Panasonic) с объемом резонатора 14 л. Рабочая частота генератора излучения – магнетрона составляла 2450 МГц, максимальная входная мощность – 1200 Вт. Температуру катализаторной шихты измеряли с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения от –50 до +600°C.

Во избежание перегрева реактора за счет избыточного поглощения СВЧ излучения, в резонаторе печи устанавливали шунтирующую емкость с циркулирующей дистиллированной водой. Для облегчения дозировки реакционной смеси в контактную зону, последняя подавалась в головную часть реактора в виде насыщенного водного раствора диэтиламмониевой соли *m*-толуиловой кислоты.

Анализ компонентного состава жидкой части катализата осуществляли методом ГХ (прибор ЛХМ-80 МД, 3-я модель, детектор пламенно-ионизационный, колонка  $l = 2.4$  м,  $d = 3.0$  мм, разделяющая фаза – Силикон SE-30 10% на хезосорбе AWHMD, фракция 0.35–0.5 мм, внутренний стандарт – *n*-октиловый спирт). В качестве разделительной фазы для газообразных продуктов – этилена и  $CO_2$  использовали ТГНМ на ИНЗ-600.

Исследования кислотности поверхности катализаторов проводили по термодесорбции аммиака

на двухдетекторной установке, собранной на базе газового хроматографа марки ЛХМ-8МД [10]. Температуру адсорбции аммиака ( $T_{\text{Ад}}$ ) варьировали в пределах:  $T_{\text{Ад}} = 20\text{--}50^\circ\text{C}$ ; дозировка адсорбированного  $NH_3$  составляла 0.1–0.5 ммоль. После насыщения аммиаком поверхности катализаторов при фиксированной температуре адсорбции, что определялось по появлению аммиака, детектируемого на выходе из колонки с образцами, осуществляли его десорбцию в условиях программированного линейного подъема температуры. Скорость программированного нагрева образцов катализаторов ( $\beta$ ) варьировали в пределах:  $\beta = 10\text{--}20^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Общую поверхностную кислотность образцов оценивали в предположении об одноцентровой адсорбции аммиака по количеству хемосорбированных молекул, десорбция которых практически завершалась при подъеме температуры в колонке с катализатором до 400–420°C.

Суммарное количество кислотных центров:  $N_\Sigma$  (единиц/м<sup>2</sup>) рассчитывали из значений площади под десорбционными кривыми по формуле:

$$N_\Sigma = \frac{6.02 \times 10^{23} \sum T_{\text{max}_i}}{22400 S_{\text{уд}} G}, \quad (1)$$

где  $6.02 \times 10^{23}$  – число Авогадро,  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность образцов катализатора (м<sup>2</sup>/г),  $G$  – навеска катализатора (г);  $\sum T_{\text{max}_i}$  – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой (мм<sup>2</sup>), пропорциональная десорбированному объему газообразного аммиака  $V$  (мл, при температуре 0°C и давлении 760 мм. рт. ст.). Количество молей десорбированного аммиака вычисляли как  $V/22400$ , где 22400 (мл) – объем 1 М  $NH_3$ .

ИК-спектры использованных образцов катализаторов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum One B (Perkin Elmer) в спектральном диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Для приготовления образцов, запрессованных с KBr, использовали методики, опубликованные в [11, 12].

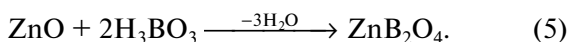
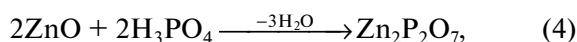
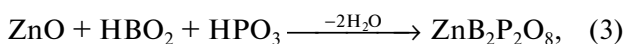
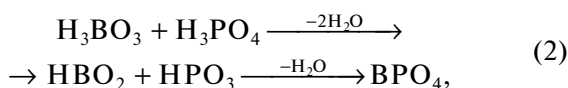
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты влияния варьруемой мощности магнетрона на динамику изменения температуры поглощающих микроволновое излучение образцов  $Al/\gamma-Al_2O_3$  носителя [9], пропитанных водными растворами нитрата цинка, борной и фосфорной кислот, при различном отношении активной массы и носителя в пересчете на оксиды. Для сопоставления уровня поглощения СВЧ-излучения здесь же приведены данные по СВЧ-термообработке пропитанных раствором нитратов металлов образцов неармированного алюминия  $\gamma-Al_2O_3$ -носителя.

Видно, что при минимальном (в исследованном диапазоне) значении мощности магнетрона ( $W = 200$  Вт) 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  $100\text{--}115^\circ\text{C}$ , вплоть до полного испарения воды. Примечательно, что в случае пропитанных раствором активных компонентов армированных мелкодисперсным алюминием образцов носителя, процесс сушки протекает с гораздо большей интенсивностью.

С повышением мощности излучателя ( $W = 400$  Вт), рост температуры образцов с активной массой, нанесенной на поверхность армированного носителя, значительно опережает рост температуры образцов на неармированном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В этом случае процесс термолитиза нитрата цинка с выделением оксидов азота наблюдается уже по истечении  $7\text{--}7.5$  мин с начала экспозиции в диапазоне температуры  $250\text{--}300^\circ\text{C}$ .

Дальнейшее воздействие СВЧ-излучения при максимальной мощности  $800$  Вт приводит к более быстрому нагреву шихты до температурной области  $580\text{--}600^\circ\text{C}$ , в которой реализуется возможность образования каталитически активных фаз: борофосфата цинка, (посредством последовательности стадий дегидратации борной и ортофосфорной кислот в метаборную и метафосфорную кислоты и их взаимодействия с оксидом цинка), а также пирофосфата и бората цинка [13]:



Формирование активной массы  $\text{Zn}\text{--}\text{B}\text{--}\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализаторов в поле СВЧ происходит при относительно малом времени их экспозиции, в отличие от более длительного времени термической обработки образцов в условиях традиционного нагрева.

Учитывая выявленный высокий уровень поглощения энергии СВЧ-поля образцами  $\text{Zn}\text{--}\text{B}\text{--}\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализаторов с содержанием активной массы  $20\%$  (из расчета на оксиды), последние были использованы при проведении дальнейших экспериментов.

Об образовании более развитой активной поверхности  $\text{Zn}\text{--}\text{B}\text{--}\text{P}$ -оксидных катализаторов, нанесенных на армированный мелкодисперсным алюминием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  носитель, полученный в условиях воздействия микроволнового излучения, также свидетельствует большее количество

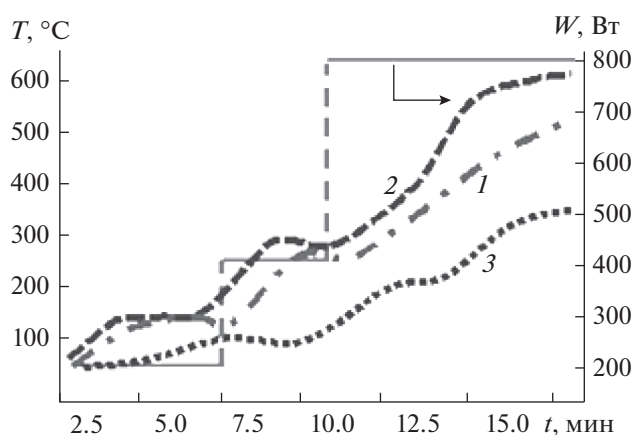


Рис. 1. Влияние мощности СВЧ-излучения ( $W$ , Вт) на динамику изменения температуры образцов  $\text{Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя, пропитанных растворами нитрата  $\text{Zn}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в количестве: 1 –  $10$  мас. %; 2 –  $20$  мас. %, 3 – образец неармированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя, пропитанного раствором тех же активных компонентов в количестве  $20$  мас. % (из расчета на оксиды).

кислотных центров, определяемых по количеству десорбированного аммиака (табл. 1).

В ТПД-спектрах аммиака, адсорбированного на поверхности  $\text{Zn}\text{--}\text{B}\text{--}\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, синтезированного в условиях традиционной термообработки, и образца  $\text{Zn}\text{--}\text{B}\text{--}\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатора, приготовленного при воздействии поля СВЧ, проявляются три десорбционных максимума, изменяющие положение на температурной координате в зависимости от условий эксперимента (температуры адсорбции и дозировки  $\text{NH}_3$ , скорости программированного нагрева). Наблюдаемые максимумы,  $^\circ\text{C}$ :  $T_{\text{max1}}$  ( $125, 145$ );  $T_{\text{max2}}$  ( $185, 220$ );  $T_{\text{max3}}$  ( $260, 305$ ) соответствуют десорбции аммиака с поверхностных кислотных центров, условно ранжированных как “слабые” (I), “средней силы” (II) и “сильнокислотные” (III) (рис. 2).

Примечательно, что концентрационные максимумы  $\text{NH}_3$ , десорбируемого с поверхности образцов катализаторов, сочетающих в активной массе оксиды  $\text{Zn}$ ,  $\text{B}$  и  $\text{P}$ , расположены в относительно низкотемпературных областях, нежели образцов собственно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя:  $T_{\text{max1}}$  ( $145^\circ\text{C}$ );  $T_{\text{max2}}$  ( $220^\circ\text{C}$ );  $T_{\text{max3}}$  ( $305^\circ\text{C}$ ).

Это свидетельствует о наличии более слабых кислотных центров и кислотных центров средней силы на поверхности образцов, содержащих в наносимой активной массе композиции оксидов цинка, бора и фосфора. Что же касается образцов, приготовленных в условиях воздействия СВЧ-излучения, то последние, наряду с повышенной суммарной кислотностью, характеризу-

**Таблица 1.** Сопоставление характеристик кислотности поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя и борофосфатсодержащих катализаторов, вычисленных по термодесорбционным спектрам аммиака

№	Образец носителя (катализатора)	$T_{\max i}$			Количество кислотных центров, соответствующее $T_{\max i}$ , ед./м <sup>2</sup>			$\Sigma N_i \times 10^{19}$ ед./м <sup>2</sup>
		I	II	III	$N_1$	$N_2$	$N_3$	
1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	145	220	305	$4.9 \times 10^{18}$	$6.9 \times 10^{18}$	$7.2 \times 10^{18}$	1.9
2	Zn–В–P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ * (20% активн. массы)	125	185	260	$6.5 \times 10^{18}$	$6.3 \times 10^{18}$	$5.2 \times 10^{18}$	1.8
3	Zn–В–P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (20% активн. массы) с СВЧ-обработкой	125	185	260	$9.3 \times 10^{18}$	$1.7 \times 10^{19}$	$4.8 \times 10^{18}$	3.1

\* Образец, приготовленный в условиях традиционной термообработки.

ются более высоким содержанием центров “средней” силы в сравнении с образцами, полученными в условиях традиционной термообработки (табл. 1).

На рис. 3 представлены фрагменты ИК-спектров образцов катализаторов Zn–В–P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  в области волновых чисел  $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  до и после адсорбции на его поверхности диэтиламина. Видно, что в спектрах образцов, оттренированных под воздействием СВЧ-излучения 600 Вт в течение 15 мин, проявляются полосы поглощения в области  $3320, 3410, 3570$  и  $3650\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям терминальных (свободных) гидроксильных групп, различным образом координированных атомами фосфора и бора на поверхности образца Zn–В–

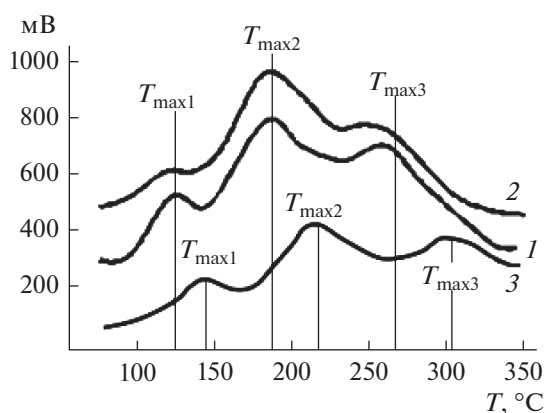
P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатора, и квалифицировать их как “бренстедовские” кислотные центры (спектр 1).

При адсорбции на поверхности исходного образца диэтиламина в количестве  $0.1\text{ ммоль/м}^2$  (спектр 2) происходит его взаимодействие с названными центрами, о чем свидетельствует исчезновение полос поглощения при  $3320, 3410$  и  $3650\text{ см}^{-1}$  и возникновение полос с волновыми числами  $3340$  и  $3455\text{ см}^{-1}$ , характерными для протонированных ионов четвертичного аммониевого основания  $[(R_n)_2NH_2^+]$  [14].

После десорбции диэтиламина с поверхности образца катализатора, при его нагреве в токе азота при воздействии СВЧ-излучения мощностью  $800\text{ Вт}$  в течение  $20\text{ мин}$ , что соответствует температуре образца  $380\text{--}400^\circ\text{C}$ , качественный характер ИК-спектра совпадает с ИК-спектром исходного образца, в котором проявляются характеристические полосы поглощения при  $3320, 3410, 3570$  и  $3650\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к терминальным гидроксильным группам (спектр 3), что связано с регенерацией поверхностных “бренстедовских” кислотных центров на поверхности образца.

На рис. 4 приведены фрагменты ИК-спектров образцов Zn–В–P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализаторов в области волновых чисел  $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ . Спектр (1) является дополнением к высокочастотному фрагменту ИК-спектра (1), приведенного на рис. 2, относящегося к образцу Zn–В–P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатора, оттренированного под воздействием СВЧ-излучения  $600\text{ Вт}$  в течение  $15\text{ мин}$ . На представленном фрагменте спектра полоса поглощения при  $420\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентному колебанию связи Zn–O в поверхностных центрах, вероятно относящихся к центрам, обладающим основными свойствами.

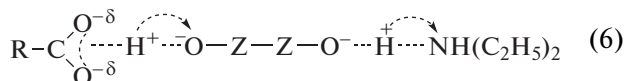
После адсорбции на поверхности катализатора *m*-толуиловой кислоты из раствора гексахлорбутадиена в ИК-спектре образца (спектр 2) наблю-



**Рис. 2.** Термодесорбционные спектры аммиака с поверхности Zn–В–P/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализаторов: 1 – образец, приготовленный в условиях традиционной термической обработки; 2 – образец, полученный при воздействии поля СВЧ с мощностью магнетрона  $600\text{ Вт}$  и времени выдержки  $15\text{ мин}$ ; 3 – образец  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -носителя. Начальная температура десорбции  $\text{NH}_3$   $50^\circ\text{C}$ , скорость программированного нагрева образцов  $\beta = 20^\circ\text{C/мин}$ .

дается высокочастотный сдвиг полосы поглощения при  $420\text{ см}^{-1}$  и появление полосы поглощения при  $445\text{ см}^{-1}$ . Одновременно с этим в спектре (2) возникает полоса поглощения при  $815\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к деформационному колебанию гидроксильной группы в координационной сфере цинка ( $\text{Zn}\cdots\text{O}-\text{H}$ ), вероятно возникающей за счет протонирования поверхностных центров ( $\text{ZnO}^-$ ) молекулами *m*-толуиловой кислоты при их диссоциативной адсорбции [15].

Приведенные результаты дают основание предполагать, что активация взаимодействующих субстратов — диэтиламина и *m*-толуиловой кислоты в присутствии образцов  $\text{Zn}-\text{B}-\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализаторов, приготовленных как под воздействием микроволнового излучения, также, как и образцов, приготовленных в условиях традиционной термической обработки [10], имеет общий “слитный” механизм с образованием активированного промежуточного комплекса, который схематически может быть представлен следующим образом:



Формирование ионизированных субстратов в обозначенном комплексе при одновременном взаимодействии молекул *m*-толуиловой кислоты и диэтиламина с кислотно-основными центрами на поверхности  $\text{Zn}-\text{B}-\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализатора, по всей вероятности, способствует их пространственному сближению и, как следствие этого, увеличению скорости стадии дегидратации с образованием целевого диэтиламида *m*-толуиловой кислоты.

Рис. 5 иллюстрирует корреляционную зависимость скорости образования *N,N*-диэтиламида *m*-толуиловой кислоты (ДЭТА) от поверхностной концентрации кислотных центров “средней” силы в присутствии катализаторов, различающихся соотношением активных компонентов и носителя (мас. %), что свидетельствует об участии в образовании активированного комплекса (6) поверхностных центров “средней” силы.

На рис. 6 приведена зависимость степени превращения *m*-толуиловой кислоты и избирательности по целевому и побочным продуктам ацилирования *N,N*-диэтиламина от температуры в контактной зоне, фиксированные значения которой обеспечивались как путем варьирования мощности микроволнового излучения в диапазоне  $400\text{--}800\text{ Вт}$ , так и теплопотерь в объеме резонатора за счет изменения объемной скорости подачи реакционной смеси.

Постоянство условного времени контакта ( $\sim 3\text{ с}$ ) при этом сохранялось и компенсировалось соответствующим объемом загружаемого катализатора.

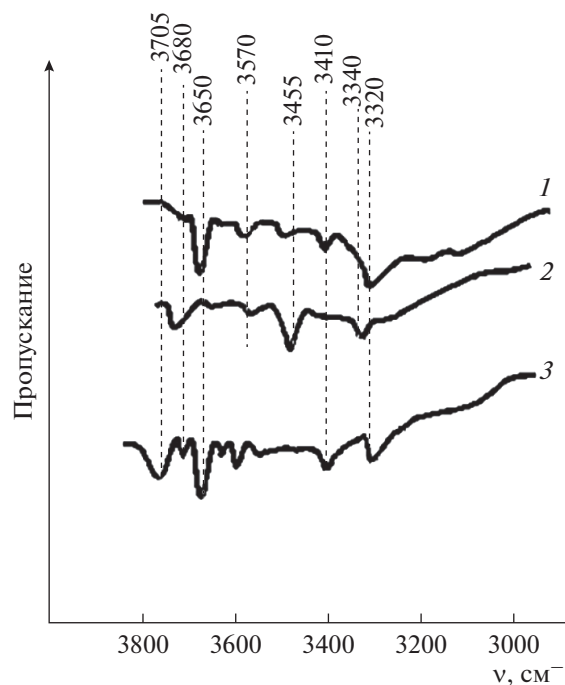


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров образцов  $\text{Zn}-\text{B}-\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализаторов в области волновых чисел  $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ : 1 — исходный образец; 2 — образец после адсорбции диэтиламина; 3 — образец после десорбции диэтиламина.

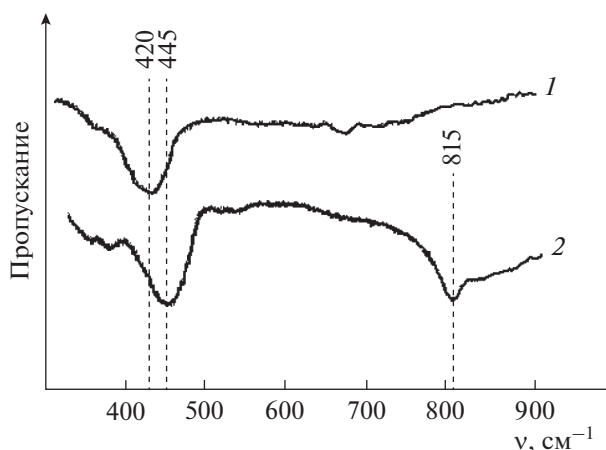
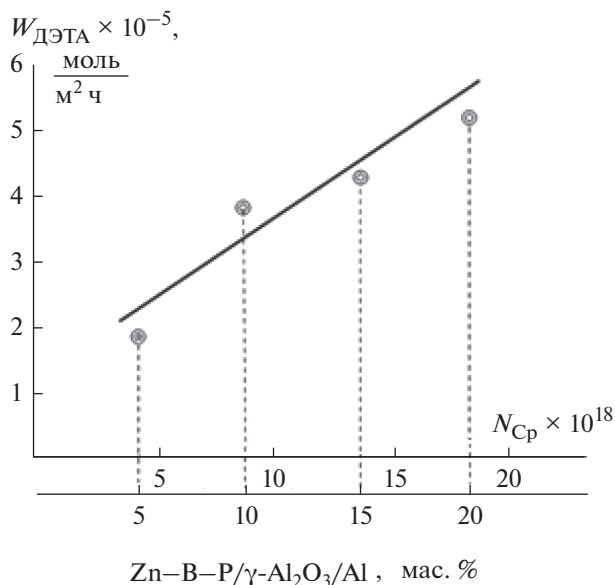


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров образцов  $\text{Zn}-\text{B}-\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -катализаторов в области волновых чисел  $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ : 1 — исходный образец; 2 — образец после адсорбции *m*-толуиловой кислоты.

Установлено, что с повышением температуры в исследованном диапазоне  $320\text{--}400^\circ\text{C}$ , при непрерывном росте конверсии *m*-толуиловой кислоты имеет место спад избирательности по целевому продукту — диэтилтолуамиду, обусловленный интенсификацией последовательного его превращения в побочные продукты: моноэтил-*m*-толуамид, *m*-толуамид и *m*-толунитрил. При



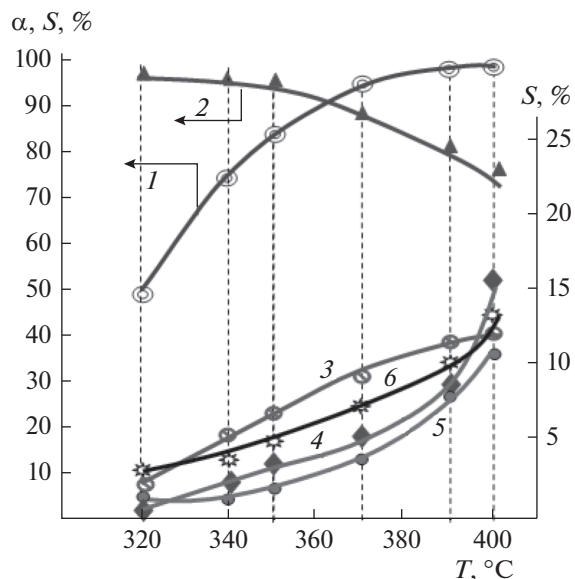
**Рис. 5.** Корреляционная зависимость скорости образования ДЭТА в реакции ацилирования диэтиламина *m*-толуиловой кислотой в присутствии Zn–B–P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-катализаторов от концентрации кислотных центров “средней” силы на их поверхности. Условия реакции: входная мощность магнетрона 800 Вт,  $T = 370 \pm 5^\circ\text{C}$ , мольное соотношение  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 4$ , условное время контакта 3.6 с.

возрастании температуры реакции свыше  $370^\circ\text{C}$  наблюдается более интенсивное снижение избирательности по ДЭТА, что с точки зрения выхода целевого продукта не компенсируется ростом конверсии *m*-толуиловой кислоты.

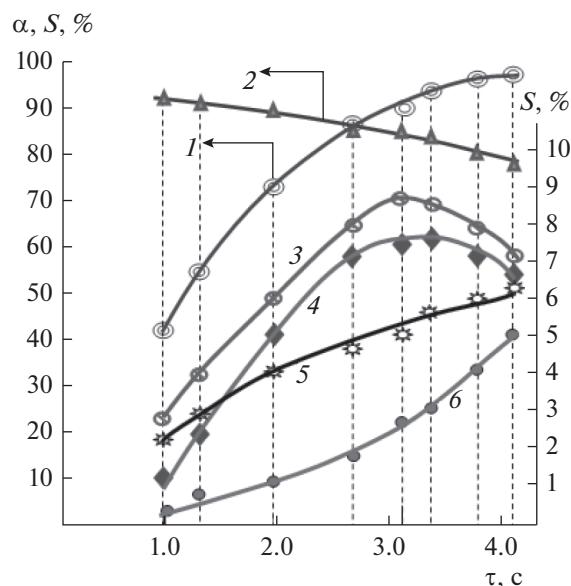
Аналогично, наблюдается спад избирательности по диэтилтолуамиду при увеличении условного времени контакта свыше 4 с (рис. 7).

Обозначенное условное время контакта с реакционной средой (~3 с) при мольном соотношении реагентов  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} : \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 1 : 2$  и температуре  $365\text{--}370^\circ\text{C}$ , достигаемой поглощением микроволнового излучения мощностью 600–800 Вт, по-видимому, являются оптимальными условиями проведения реакции в присутствии Zn–B–P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-катализатора, синтезированного термической обработкой в поле СВЧ, с достижением приемлемой для практической цели избирательности по ДЭТА ~85–88% и конверсии *m*-толуиловой кислоты 90–95%.

Для итоговой оценки эффективности воздействия поля СВЧ на протекание реакции, в табл. 2 сопоставлены взятые из работы [16] показатели реакции ацилирования диэтиламина, проведенной в условиях традиционного нагрева реактора в присутствии катализатора, приготовленного также в условиях традиционной термообработки (столбец А).



**Рис. 6.** Зависимость степени превращения *m*-толуиловой кислоты и избирательности по продуктам ацилирования диэтиламина в присутствии Zn–B–P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-катализатора от температуры реакции: (1) конверсия *m*-толуиловой кислоты. Избирательность по N,N-диэтилтолуамиду (кривая 2), по моноэтилтолуамиду (3), по толуамиду (4), по толуолу (5), по толунитрилу (6). Условия: мощность магнетрона в диапазоне 400–800 Вт, мольное соотношение  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} : \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 4$ , условное время контакта ~ 3 с.



**Рис. 7.** Зависимость степени превращения *m*-толуиловой кислоты и избирательности по продуктам ацилирования диэтиламина в присутствии Zn–B–P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-катализатора от времени контакта: конверсия *m*-толуиловой кислоты (1); избирательность по N,N-диэтилтолуамиду (2); по моноэтилтолуамиду (3); по толуамиду (4); по толуолу (5); по толунитрилу (6). Условия: мощность магнетрона 800 Вт, температура реакции в стационарном режиме  $360 \pm 10^\circ\text{C}$ , мольное соотношение  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} : \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 4$ .

**Таблица 2.** Сопоставление параметров реакции ацилирования диэтиламина *m*-толуиловой кислотой, протекающей в условиях традиционного и СВЧ нагрева, в присутствии образцов катализатора, полученных при различных способах термического воздействия

Показатели	А	В	С
Температура реакции, °С	370	370	370
Условное время контакта, с	8.0	6.5	3.6
Скорость суммарного превращения в оптимальных условиях, моль/м <sup>2</sup> ч	$2.72 \times 10^{-5}$	$3.56 \times 10^{-5}$	$5.02 \times 10^{-5}$
Избирательность по диэтилтолуамиду, %	88.3	88.8	87.4

В столбце (В) приведены показатели реакции, полученные при традиционном нагреве реактора в присутствии образца катализатора, приготовленного в условиях микроволнового термического воздействия. В столбец (С) включены результаты реакции, протекающей при стимулирующем влиянии микроволнового излучения в присутствии катализаторов, приготовленных в условиях микроволновой термообработки.

Видно, что протекание реакции при стимулирующем влиянии микроволнового излучения, а также проводимое в условиях традиционного нагрева, в присутствии образцов катализатора, приготовленных термической обработкой в поле СВЧ, характеризуется более высоким значением скорости суммарного превращения *m*-толуиловой кислоты, при сопоставимых значениях избирательности по целевому продукту.

Таким образом, на основании совокупности полученных результатов можно прийти к выводу, что основной причиной, обуславливающей более высокую активность Zn–В–Р/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-катализаторов, приготовленных в условиях термического воздействия поля СВЧ, в стимулируемой микроволновым излучением реакции ацилирования диэтиламина *m*-толуиловой кислотой, является формирование более развитой активной поверхности, характеризующейся преобладающим количеством кислотных центров “средней” силы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайрулина Х.Х., Тимофеевская Л.А., Говорченков В.И. Клинические изучения репеллентов, полученных из ДЭТА / В сб.: Совершенствование производства товаров бытовой химии. М., 1984. С. 95.
2. Ditzgen M., Pelegrino M., Vosshall L.B. // Science. 2008. V. 319. P. 1838.
3. Лейтман Я.И., Певзнер М.С. // Ж. прикл. химии. 1963. Т. 36. № 3. С. 632.
4. Taketosi N., Masatome I. // Pat. 3825596 US. 1974. // РЖХим. 1975. 130422П.
5. Hull E.H. // Pat. 4133833 US. 1979.
6. Мозжухина Т.Н., де Веки А.В., Кульчицкая Т.Ю., Саватеева Т.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. М.: ЦНИИТЭНефтехим., 1994. № 1. С. 20.
7. Литвишков Ю.Н., Ризаев Р.Г., Эфендиев М.Р., Кулиева Х.Я. // А.С. 1365663 (СССР) от 08.09.1987 г.
8. Muradova P.A., Tretyakov V.F., Zulfugarova S.M., Talishinskiy R.M., Litvishkov Yu.N. // J. of Engineering and Applied Sciences (IJEAS) ISSN: 2394–3661. V. 2, Is.12. December 2015. P. 24.
9. Литвишков Ю.Н., Гасангулиева Н.М., Зулфугарова С.М., Мурадова П.А., Шакунова Н.В. Каишай А.М., Марданова Н.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 4. С. 33. (ISSN 0233-5727).
10. Литвишков Ю.Н., Ризаев Р.Г., Эфендиев М.Р., Кулиева Х.Я. Исследование кислотности Zn–В–Р-оксидных катализаторов ацилирования диэтиламина ароматическими кислотами. Депонировано во ВИНТИ Центр. № 1842 29.06.1992.
11. Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия. Методическая разработка. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Факультет наук о материалах. Москва, 2011. С. 88.
12. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений, Издательство МГУ, 1997. 88 с.
13. Паукишис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
14. Паукишис Е.А., Юрченко Э.Н. // Успехи химии. 1983. Т. LII. Вып. 3. С. 426.
15. Мурадова П.А., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Нагдалиева Ю.Р., Литвишков Ю.Н. Материалы Республиканской конференции, посвященной 90-летию юбилею академика Т.Н. Шахтахтинского. Баку. 2015, 22 октября. С. 26.
16. Литвишков Ю.Н., Эфендиев М.Р., Кулиева Х.Я. // Азербайджанский химический журнал. 2000. № 3. С. 23.