

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт Геологии и нефтегазового дела имени К.Турысова

Кафедра «Химической и биохимической инженерии»

Тәжиева Ақыл Асылқызы

Катализаторы дегидрирования на основе природных цеолитов  
и их физико-химические свойства

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

7М07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турсыова

УДК 665.622.43.046.6-52 (043)


На правах рукописи


Тәжиева Ақыл Асылқызы


**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание академической степени магистра


Название диссертации	«Катализаторы дегидрирования на основе природных цеолитов и их физико-химические свойства»
Направление подготовки	7М07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений

Научный руководитель  
Кандидат химических наук,  
 Керимкулова А.Ж.  
подпись  
" 25 " 05 2022 г.

Рецензент  
Кандидат химических наук,  
 Рахметуллаева Р.К.  
подпись  
" 25 " 05 2022 г.

Нормоконтроль  
Кандидат химических наук,  
 Керимкулова А.Ж.  
подпись  
" 25 " 05 2022 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой  
«Химическая и биохимическая инженерия»  
Доктор Ph.D.  
 Амитова А.А.  
подпись  
" 31 " 05 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.  
Сатпаева

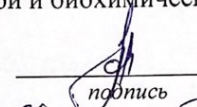
Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турысова

Кафедра «Химической и биохимической инженерии»

7М07109– Химическая инженерия углеводородных соединений

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующий кафедрой  
«Химической и биохимической инженерии»  
Доктор Ph.D.  
Амитова А.А.

  
«30» \_\_\_\_\_ 2022 г.

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение магистерской диссертации**

Обучающемуся Тәжиева Ақыл Асылқызы

Тема: «Катализаторы дегидрирования на основе природных цеолитов и их физико-химические свойства»

Утверждена приказом Ректора Университета № 2021 –М от «3» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной диссертации: «30» мая 2022 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: материалы практики, отчеты о научно-исследовательской работе, научно-техническая и патентно-информационная литература  
Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) теоретические основы процесса дегидрирования этилбензола в стирол;
- б) каталитические системы, используемые в процессе дегидрирования;
- в) факторы влияния на активность катализатора;
- г) сравнительный анализ каталитических систем;

Рекомендуемая основная литература:

1. Дементьева Е.В. Способ регулирования ферритных фаз в железоксидном катализаторе дегидрирования в условиях промышленного синтеза/Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук/Казань. – 2009.




2. Емекеев А.А. Модифицирование железоксидных катализаторов реакции дегидрирования этилбензола/ Москва. – 2008.

**ГРАФИК**  
подготовки магистерской диссертации

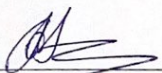
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	01.09.2020-31.12.2020	
Экспериментальная часть	01.01.2021-31.12.2021	
Результаты и их обсуждения	01.01.2022-01.04.2022	
Охрана труда	01.04.2022-15.04.2022	
Заключение	01.04.2022-15.04.2022	

**Подписи**

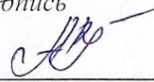
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Технологическая часть	Ассистент проф Керимкулова А.Ж.	20.05.22	
Экономическая часть	Ассистент проф Керимкулова А.Ж.	20.05.22	
Нормоконтролер	Ассистент проф Керимкулова А.Ж.	20.05.22	

Научный руководитель

  
\_\_\_\_\_ Керимкулова А.Ж.  
*подпись*

Задание принял к исполнению обучающийся

  
\_\_\_\_\_ Тэжиева А.А.  
*подпись*

Дата «1» сентября 2020 г.

## АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация на тему «Катализаторы дегидрирования на основе природных цеолитов и их физико-химические свойства»

Диссертация состоит из 42 страниц, 16 рисунков, 4 таблиц, 38 литературных источников.

Ключевые слова: катализатор, дегидрирование, модификатор, этилбензол, стирол, селективность.

Основной целью является изучение условий процесса, катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол, модифицирование каталитической системы и анализ эффективности модификаций.

Актуальность исследования состоит в том, что на сегодняшний день нет однозначных технологических рекомендаций по составу каталитической системы дегидрирования этилбензола в стирол. Создание катализаторов и технологии получения стирола позволит наладить в Казахстане процессы глубокой переработки ароматических соединений (бензол, п-ксилол, этилбензол), производство которых налажены в Атырауском нефтеперерабатывающем заводе в 2017 году.

## АҢДАТПА

«Табиғи цеолиттер негізіндегі дегидрлеу катализаторлары және олардың физико-химиялық қасиеттері» тақырыбындағы магистрлік диссертация.

Диссертация 42 беттен, 16 суреттен, 4 кестеден, 38 әдебиеттен тұрады.

Түйін сөздер: катализатор, дегидрлеу, модификатор, этилбензол, стирол, селективтілік.

Негізгі мақсат – этилбензолды стиролға дейін дегидрлеу процесінің шарттарын, катализаторларын зерттеу, каталитикалық жүйені модификациялау және модификациялардың тиімділігін талдау.

Зерттеудің өзектілігі бүгінгі күні этилбензолды стиролға дейін дегидрлеудің каталитикалық жүйесінің құрамы бойынша біржақты технологиялық ұсыныстардың жоқтығында. Катализаторлар мен стиролды алу технологиясын құру Қазақстанда 2017 жылы Атырау мұнай өңдеу зауытында өндірісі іске қосылған ароматты қосылыстарды (бензол, р-ксилол, этилбензол) терең өңдеу процестерін құруға мүмкіндік береді.

## **ABSTRACT**

Master's thesis on the topic "Dehydrogenation catalysts based on natural zeolites and their physical and chemical properties"

The dissertation consists of 42 pages, 16 figures, 4 tables, 38 references.

Key words: catalyst, dehydrogenation, modifier, ethylbenzene, styrene, selectivity.

The main goal is to study the process conditions, catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, modify the catalytic system and analyze the effectiveness of modifications.

The relevance of the study lies in the fact that today there are no unambiguous technological recommendations on the composition of the catalytic system for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. The creation of catalysts and technology for the production of styrene will allow Kazakhstan to establish processes for the deep processing of aromatic compounds (benzene, p-xylene, ethylbenzene), the production of which was launched at the Atyrau refinery in 2017.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	9
1 Литературный обзор.....	11
1.1 Основные этапы развития процесса дегидрирования этилбензола.....	11
1.2 Технологическая схема дегидрирования этилбензола.....	12
1.3 Состояние и перспективы развития процесса дегидрирования этилбензола в стирол на гетерогенных катализаторах.....	14
2 Экспериментальная часть.....	18
2.1 Лабораторная установка и ее принцип работы.....	18
2.2 Сырье и объекты исследования.....	19
2.3 Предварительная подготовка катализатора.....	19
2.4 Регенерация катализатора.....	19
2.5 Контроль продуктов реакции.....	20
3 Результаты и обсуждения.....	21
3.1 Исследование активности железо-, калий-, хромоксидных катализаторов в процессе дегидрирования этилбензола в стирол.....	21
3.2 Влияние $ZrO_2$ в составе базового катализатора К-1 на каталитическое дегидрирование этилбензола в стирол.....	24
3.3 Влияние $Nb_2O_5$ в составе базового катализатора К-1 на каталитическое дегидрирование этилбензола в стирол.....	28
3.4 Сравнительный анализ катализаторов К-1, К-2, К-3 при дегидрировании этилбензола.....	33
4 Безопасность жизнедеятельности и охрана труда.....	38
Заключение.....	39
Список использованной литературы.....	40



## ВВЕДЕНИЕ

В промышленности на мировом уровне стирол и материалы, из которых производят стирол, являются важным синтетическим продуктом. На их основе производят разнообразные пластмассы, синтетический каучук, теплоизоляционные, отделочные, сантехнические и другие строительные материалы, клеи, пленки и т.д. Производство стирола и полистирола ранее во времена СССР на казахстанском АО «АКПО» проводилось на зарубежных катализаторах фирмы «Гирдлер», затем на катализаторах марки К-24 и К-28, выпускаемых на российском Салаватском химкомбинате. После распада СССР поставки катализаторов прекратились.

В изученной литературе отсутствуют данные о разработках в этой области казахстанских ученых, поэтому разработка отечественного катализатора дегидрирования этилбензола для ранее созданного на Актауском заводе пластмасс промышленного производства стирола является актуальной задачей. Промышленная реализация процесса дегидрирования этилбензола в стирол и получения полистирола несомненно принесет ощутимый экономический эффект.

Актуальной для Казахстана задачей является разработка новых катализаторов и технологий, позволяющих повысить селективность в условиях ресурсо- и энергосбережения.

**Цель работы** – изучение условий процесса, катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол, модифицирование каталитической системы и анализ эффективности модификаций.

Для достижения цели работы в данной магистерской диссертации поставлены следующие задачи:

- 1) анализ и обобщение материалов по состоянию проблемы разработок катализаторов дегидрирования этилбензола;
- 2) анализ и оценка результатов имеющихся патентных данных по разработке катализаторов дегидрирования этилбензола;
- 3) модифицирование базового катализатора оксидами церия и ниобия;
- 4) результаты проведения опыта дегидрирования этилбензола на лабораторной установке с модифицированными катализаторами;
- 5) исследование химического состава полученных продуктов в результате дегидрирования;
- 6) сравнительный анализ конверсии этилбензола и выхода стирола;
- 7) обоснование и разработка рекомендаций по использованию подходящего состава катализатора.

**Научная и практическая значимость работ** по технологии катализатора дегидрирования этилбензола в стирол связана с потребностью в новых катализаторах этого процесса, способных работать более длительное время без регенерации. Это позволит снизить себестоимость конечного продукта – стирола, который играет важную роль как сырье для создаваемого в Казахстане производства полимеров. Конкретным

потребителем продукции является предприятия, выпускающие готовые полимерные материалы. Действующие мощности завода пластмасс в г. Актау составляли 250 тыс. тонн в год. Рынок реализации результатов проекта достаточно велик, т.к. объемы строительства и потребности в строительных материалах на основе полистирола в Казахстане постоянно растут.

**Новизна и перспективность исследований** в рамках магистерской диссертации состоит в создании и изучении новых составов эффективного катализатора окислительного дегидрирования этилбензола в стирол, определении оптимальных условий процесса.

## 1 Литературный обзор

Стирол представляется одним из преимущественно крупнотоннажных продуктов нефтехимической индустрии. На сегодняшний день мировая мощность производства стирола составляет 30 млн. т/год [1].

Полимер стирола был одним из первых синтетических высокомолекулярных соединений. Отличные характеристики полимеров и сополимеров привели к интенсивному развитию химии стирола и созданию в 1930-1940-х годах производственных методов его производства [2].

Более 90% мирового производства стирола получают дегидрированием этилбензола. В промышленности получение этилбензола происходит алкилированием в присутствии безводного хлорида алюминия. Однако, в связи с отрицательным воздействием хлорида алюминия на протекание реакции дегидрирования, был разработан метод алкилирования бензола в присутствии катализаторов на основе фторида бора [3].

На сегодняшний день известны способы получения стирола путем окисления этилбензола. Реакция протекает в присутствии марганецсодержащих и железоксидных катализаторов при температуре 580-630°C [4].

### 1.1 Основные этапы развития процесса дегидрирования этилбензола

На сегодняшний день идет поиск и исследование новых методов получения стирола дегидрированием этилбензола. При таких исследованиях увеличение выхода продуктов увеличивается хотя бы на 1% [2-5].

За последние 30-40 лет промышленности дегидрирования ЭБ в стирол прошла многие пути. Рассмотрим, некоторые из них.

В 1970-х годах в Научно-исследовательском институте мономеров в городе Воронеж (НИИМ «Воронежсинтезкаучук») был предложен более активный цинковый катализатор. В это же время Ярославский научно-исследовательский институт мономеров (НИИМ «Ярсинтез») впервые изготовили железоксидный катализатор, состоящий из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который был промотирован оксидом калия и хрома. Вышеперечисленные катализаторы работали в течение длительного времени, не требуя регенерации в присутствии водяного пара. Они также используются в промышленности по настоящее время (таблица 1) [1].

Зарубежными исследованиями было установлено, что железоксидные катализаторы представляют собой сложную комбинацию, составляющую несколько фаз: гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), моноферрит калия ( $\text{KFeO}_2$ ), полиферрит калия ( $\text{K}^{1+}_x\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_{17}$ ), а также различные промоты в твердом виде [7]. Реакционная среда постоянно взаимодействует с каталитической системой, реакция протекает по типу окисление-восстановление, происходит постоянный непрерывный обмен электролитами.

Таблица 1 – Основные производители и марки катализаторов дегидрирования

Производитель	Марка катализатора
ОАО НИИМ «Ярсинтез»	К-24ИМ, К-24ПМ, К-28, К-28МХ, К-32, КДЭ-1
ОАО НИИМ «Воронежсинтезкаучук»	КС-4, КМС

## 1.2 Технологическая схема дегидрирования этилбензола

В промышленности дегидрирование этилбензола в стирол протекает в двухступенчатом адиабатическом реакторе [3]. Процесс состоит из трех этапов: подготовка сырья, сам процесс дегидрирования этилбензола, сжижение продуктов дегидрирования (рисунок 1).

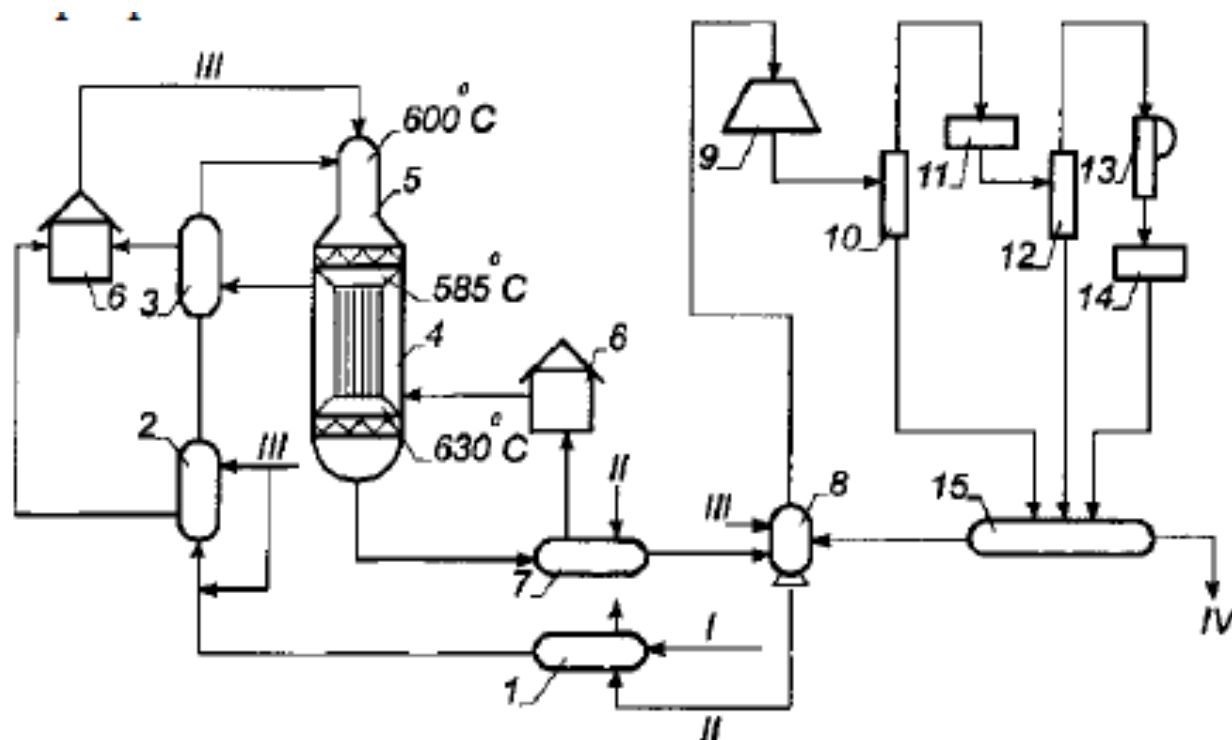


Рисунок 1 – Технологическая схема дегидрирования этилбензола: 1 – теплообменник, 2 – испаритель, 3 – перегреватель, 4 – межступенчатый перегреватель, 5 – реактор, 6 – пароперегревательная печь, 7 - котел-утилизатор, 8 - пенный аппарат, 9 – воздушный конденсатор, 10—12 – сепараторы, 13 — компрессор, 14 — рассольный конденсатор, 15 — отстойник; потоки: I — этилбензол; II — водный конденсат; III — пар; IV — печное масло на ректификацию

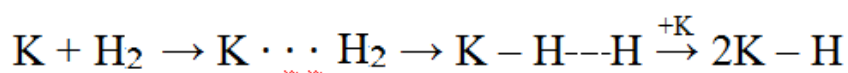
Сырье в виде этилбензола и водяной пар нагреваются в верхней части реактора 5 до 550°C и 630°C соответственно. В реакторе 5 находятся верхний и нижний слой катализатора. Нагретая парогазовая смесь проходит через верхний слой катализатора в реакторе, в результате чего протекает эндотермическая реакция с снижением температуры продуктов реакции до

585°C. В реакторе находится встроенный межступенчатый теплообменник-перегреватель 4, в который поступают продукты реакции, нагреваясь до 630°C. Далее они поступают во второй нижний слой катализатора в реакторе 5. После реакторного блока продукты реакции поступают в котел-утилизатор 7. Продукты реакции, поступая в котел-утилизатор, охлаждаются до 180°C, отдают свое тепло через пароперегревательную печь 6 в межступенчатый перегреватель 4. Продукты поступают в пенный аппарат 8, туда же поступает нижний слой отстойника 15, где отслаиваются продукты сжижения. Смесь пара и газа из пенного аппарата поступает в воздушный конденсатор, имея температуру 120°C. Смесь пара и жидкости переходит в сепаратор 10, здесь конденсат отделяется от несконденсированных продуктов. Несконденсированные продукты поступают в следующие сепараторы 11, 12. Те продукты, которые не были сконденсированы через сжатие в компрессоре 13, поступают в рассольный конденсат 14 для окончательной конденсации. Конденсаты из сепараторов 10, 11, 12 и конденсатора 14 переходят на отстаивание 15. Здесь выделяется печное масло из верхнего углеводородного слоя, которое дальше отправляется на ректификацию [3].

Реакция, которая протекает в данной технологической схеме дегидрирования этилбензола, выглядит следующим образом [7]:

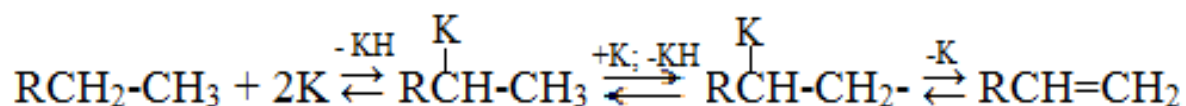


Процесс относится к типу гомолитических превращений, близких к гетерогенно-каталитическим реакциям окисления. Хемосорбция реагентов происходит на активных центрах катализатора, где за счет электронных переходов связи в адсорбированной молекуле ослабевают и, в следствие, разрываются совсем. После физической адсорбции происходит ослабление связей или диссоциация:



Хемосорбированные частицы, находящиеся на соседних активных центрах, или же хемосорбированная частица и физическая адсорбированная молекула из общей молекулы вещества взаимодействуют между собой.

В равновесных реакциях дегидрирования каждая стадия является обратимой:



### 1.3 Состояние и перспективы развития процесса дегидрирования этилбензола в стирол на гетерогенных катализаторах

Была изучена технология получения катализаторов, применяемых в этом процессе. Анализ литературных данных показал, что в большинстве случаев дегидрирование этилбензола проводят на железоксидных катализаторах, имеющие многокомпонентный состав. В виде сырья для катализаторов используются гидроксиды и оксиды железа, в виде промоторов используются соединения различных металлов, оксиды редкоземельных и щелочных металлов [5]. В качестве связующего агента используются портландцемент, алюминат или сульфат калия [11].

Сегодня на рынке существуют катализаторы дегидрирования этилбензола марки «Girdler», немецкой фирмы «Catalysts Division of Chemetron Corp.». Его состав:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 83,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 12,  $\text{CrO}_3$  – 2,  $\text{SiO}_2$  – 3 % масс [8]. Данный катализатор используется в промышленности, конверсия этилбензола составляет 56% при селективности по целевому продукту 87,9%.

Известен немецкий катализатор У-87, работающий при температуре 873°C, способный достичь селективности по стиролу 91%, конверсии этилбензола 55% [8]. Американский катализатор Shell-105 активируется в интервале температур 853-913°C, при котором конверсия этилбензола равна 40% [8].

Японская компания «Nissan Gridler Catalyst Co.» разработала катализатор на основе оксида железа, калия, селена, молибдена и магния [33]. Данный катализатор позволяет снизить температуру процесса до 580°C, при конверсии этилбензола 40-45%.

Установлено, что карбонат кальция в составе катализатора заметно повышает селективность по стиролу [35]. Проведены опыты на катализаторе состава: оксид железа – 26,46%, алюминат кальция – 10,43%, оксид молибдена (IV) – 0,87%, оксид церия – 10,43%, карбонат кальция – 39,1%, дихромат калия – 0,87%, сульфат кальция – 2,61%, карбонат кальция – 10,43%, гидроксид натрия – 1,8%, при температуре 580-590°C. Конверсия этилбензола равна 48%, селективность по стиролу 84% [34].

Авторами [36] работ была исследована каталитическая система  $\text{TiO}_2$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{ZrO}_2$ . Показан выход стирола около 51% при температуре 680°C. В работе отмечается активность оксида церия, обусловленная подавлением кислотных центров носителя.

Реакция дегидрирования этилбензола в стирол протекает при высоких температурах, с связи с чем к катализатору предъявляются требования по отношению его термостабильности. Такое свойство достигается за счет добавление в состав катализатора оксидов хрома, формируют, сушат и активируют при 800°C [9].

Для повышения выхода стирола компания «Amoco Corp.» запатентовала многостадийное дегидрирование этилбензола в каскаде из трех трубчатых реакторов в присутствии водяного пара и оксидного катализатора, содержащего, % (масс.): Fe 80-90, K 8-15, Cr 1-3, V 0-1 [6].

Предложено проводить окислительное дегидрирование этилбензола при мольном соотношении  $\text{CO}_2$ :этилбензол= (50-70):1 и температуре 700°C. При использовании в качестве катализатора оксида железа, промотированного 20-30%  $\text{LiNO}_3$ , выход стирола составлял 35-40% при селективности по стирулу 92% [37].

При окислительном дегидрировании этилбензола в кипящем слое катализатора состава, % (масс.):  $\text{K}_2\text{O}$  – 12,5%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 10%,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 25%,  $\text{TiO}_2$  – 52,5%, конверсия этилбензола составляет 98%, выход стирола 32% [38].

В других российских источниках присутствуют исследования о сравнении некоторых катализаторов разных производителей, используемых в дегидрировании этилбензола в стирол [12]. Соли калия, церия, магния, кальция и молибдена смешивали методом мокрого смешения, высушивали при 110°C и с помощью гидравлического пресса придавали им форму таблеток. Готовые таблетки прокачивали при 750°C. Содержание железа в таких каталитических системах составляло около 98-99%, кальция 0,2-0,3%, серы 0,1-0,3%, церия 0,1%, молибдена 0,2-0,3%. Конверсия этилбензола в присутствии данных катализаторов достигала 69%, селективность 90% [12].

Эффективность работы катализатора зависит от содержания и природы каталитически активного компонента, наличия модифицирующих добавок и технологии изготовления катализатора. Добавки к оксиду железа выполняют определенную роль в формировании свойств катализаторов. Так, например, в работе Качалова Д.В. [13] показано, что соединения церия и молибдена заметно увеличивают скорость электронного обмена  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$ , тем самым способствуя окислительно-восстановительному механизму катализа.

Дементьевой Е.В. при изучении влияния оксида церия на формирование активной фазы замечено, что оксид церия препятствует образованию полиферритов калия и при топохимической реакции гематита с карбонатом калия формируются преимущественно моноферриты калия. Автор предполагает, что введение соединений церия приводит к диспергированию полиферритной фазы и вторичных частиц (агломератов) катализатора, сопровождающиеся увеличением удельной поверхности [14].

Авторы работы [15] показали, что модифицирование оксида алюминия добавками  $\text{ZrO}_2$  и/или  $\text{CeO}_2$  привело к значительному увеличению активности Cr-содержащих катализаторов.

Хром, входящий в состав каталитической системы, способен активно адсорбировать водород. Этим обусловлена его функциональность при дегидрировании этилбензола [31]. Однако элементный хром термически нестабилен, при повышении температуры выше 350°C он переходит в неактивный  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Благодаря оксиду железа в составе, оксид хрома стабилизируется. Несмотря на токсичность оксида хрома, использование в технологии дегидрирования железохромовых катализаторов является экономически выгодным решением, оправдывающееся низкой себестоимостью таких катализаторов [31].

Однако, использование оксида железа в качестве носителя имеет ряд недостатков. К примеру,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  катализирует крекинг, закоксовывается из-за своей кислотности. В этой связи в состав каталитической реакции вводят щелочные ионы, которые способны отравлять нежелательные кислотные центры. [32].

Из литературы известно, что щелочные металлы, как K, Rb и Cs, повышают активность и селективность катализаторов. Щелочные катионы стабилизируют структуру носителя, снижают поверхностную кислотность, увеличивают число активных участков хрома. Кроме того, щелочные металлы образуют в окислительных условиях  $\text{Cr}^{6+}$ , приводящие к образованию  $\text{Cr}^{3+}$  в восстановительной среде [32].

А.А. Емекеев с соавторами [8] исследовали влияние оксидных соединений железа, а также щелочных металлов, редкоземельных элементов и переходных металлов переменной валентности на каталитическую активность в реакции дегидрирования этилбензола в стирол. Введение в состав катализатора соединений церия или молибдена приводит к возрастанию селективности процесса до 88,0-90,7% и относительно небольшому росту конверсии этилбензола при использовании железоцерийоксидной (Fe-Ce-O) системы.

В некоторых источниках [17] описывается изменение фазового состава, в результате образования соли KCl на катализаторах Fe-Cr-K, так как при работе на хлорсодержащем сырье (до 0,1%) хлор взаимодействует с калием, в результате чего снижается активность катализатора. Резкое падение стабильности активности катализаторов вызвано различием содержания соединений калия в составе катализатора. Поэтому авторами [17] сделан вывод: соединения калия могут оказывать не только промотирующие действия, но и в зависимости от его содержания в составе, оказывать негативное воздействие на каталитическую активность.

Существует ряд других факторов, оказывающих обратное влияние на стабильность и активность катализатора – температура и скорость подачи сырья [20]. Для достижения максимального выхода стирола и конверсии этилбензола предложено проведение процесса при 630°C и объемной скорости подачи сырья от 6 до 14 г/ч [16]. Однако ряд исследований показал, что увеличение объемной скорости подачи сырья не приводит к эффективным показателям в следствии образовании продуктов dealкилирования – бензола и толуола, а также быстрой коксуемости катализатора [18]. Сделан вывод, что обычный режим – 0,5-2,0 г/ч является оптимальным вариантом [18].

Из обзора литературных и патентных данных следует, что катализаторы дегидрирования весьма многочисленны и разнообразны по химическому составу. Число их постоянно пополняется. Известна дегидрирующая активность оксида железа и оксида цинка. Но до настоящего времени практически не найдено более активных катализаторов, чем



железохромовокалиевые. Разнообразны способы их приготовления, предлагается введение добавок различного назначения.

Изучается влияние химического состава, промотирующих добавок, способов приготовления, условий обработки и эксплуатации на каталитические свойства гетерогенных катализаторов дегидрирования. Однако отчетливо просматривается тенденция использования для этих процессов зарубежных катализаторов. В литературе отсутствуют данные о разработках в этой области казахстанских ученых, поэтому разработка отечественного катализатора дегидрирования этилбензола для ранее созданного на Актауском заводе пластмасс промышленного производства стирола является актуальной задачей. Этилбензол получают на Актауском заводе каталитическим жидкофазным алкилированием бензола этиленом в присутствии протонных и апротонных кислотных катализаторов [18]. Промышленная реализация процесса дегидрирования этилбензола в стирол и получения полистирола несомненно принесет ощутимый экономический эффект.

Актуальной для Казахстана задачей является разработка новых катализаторов и технологий, позволяющих повысить селективность в условиях ресурсо- и энергосбережения.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Лабораторная установка и ее принцип работы

Экспериментальная часть исследования катализаторов дегидрирования этилбензола проводилась на лабораторной установке с реактором проточного типа на неподвижном слое катализатора в газовой среде в присутствии азота (рисунок 2).

В начале работы открывают баллон азота (5), включают подачу газа через редуктор (6), скорость подачи азота составляет 12,4 л/час, включают обогрев печи (2) и охлаждение конденсата обратным холодильником (4). Разогревают катализатор до нужной температуры реакции, выключают подачу азота и выдерживают катализатор при температуре реакции для его активации в течении 2-х часов. Температуру в реакторе регистрируют при помощи термопары (9) и вольтметра (8). После активации катализатора специальной системой дозированной подачи жидкости (10) подают этилбензол в реактор со скоростью 1,53 г/час. Продукты реакции улавливаются в приемной колбе (3), куда жидкость стекает после конденсации в обратном холодильнике (4).

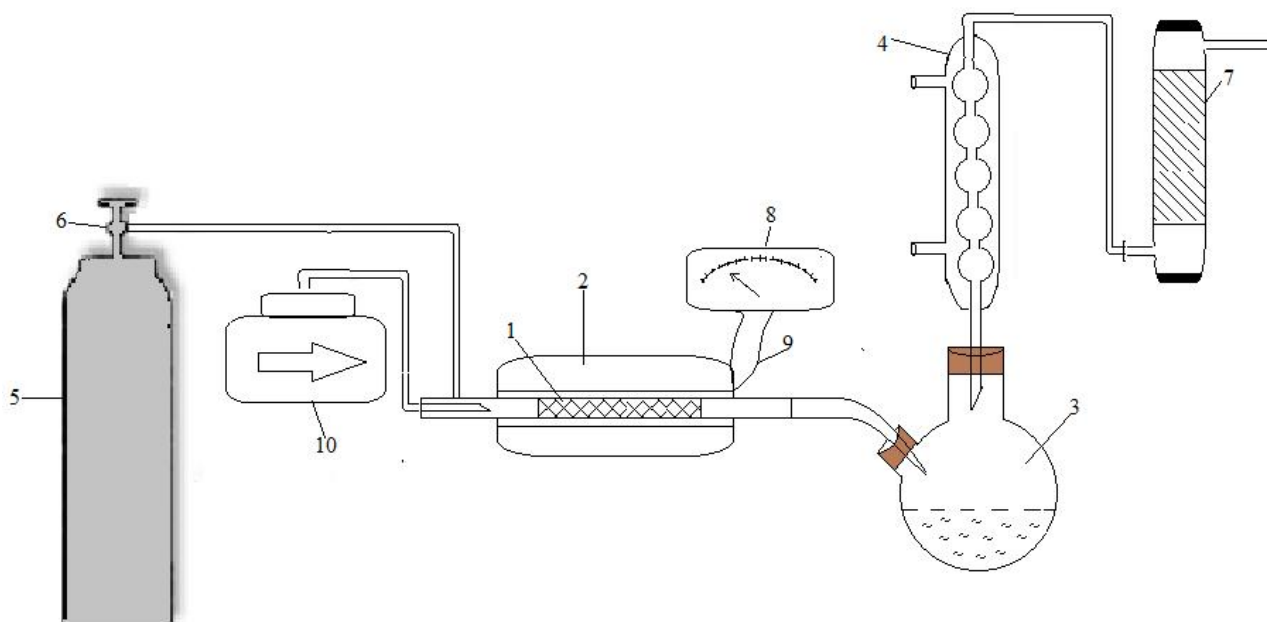


Рисунок 2 – Схема установки дегидрирования: 1 – проточный реактор, 2 – печь, подогреватель, 3 – приемник, 4 – холодильник, 5 – баллон с азотом, 6 – редуктор, 7 – вывод  $\text{H}_2$ , 8 – вольтметр, 9 – термопара, 10 – система дозированной подачи реагентов

## 2.2 Сырье и объекты исследования

В виде сырья для получения стирола процессом дегидрирования использовался химический чистый этилбензол. Температура кипения этилбензола 136°C [21].

Процесс дегидрирования этилбензола в стирол проводился на трех катализаторах при различных температурах процесса. Приготовлены и исследованы следующие каталитические системы 85% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10% K<sub>2</sub>O – 5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее, катализатор К-1); 80% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10% K<sub>2</sub>O – 5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5% ZrO<sub>2</sub> (далее, катализатор К-2) и 80% Fe<sub>2</sub>O – 10% K<sub>2</sub>O – 5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (далее, катализатор К-3). Например, для приготовления 100 г Fe-Cr-K катализатора (К-1) используется 85 г Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определенной влажности (15-20%), смешивается с 10 г K<sub>2</sub>O, и 5 г Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученная пастообразная масса гранулируется методом экструзии, сушится при 100-110°C, затем прокаливается при 600-650°C в течение 2 ч. В качестве связующей и порообразующей добавки использовался портландцемент при замешивании 2-4%. При модифицировании катализатора соотношение компонентов изменялось и добавлялись модифицирующие добавки.

Температура изменялась от 550 до 650°C, скорость подачи этилбензола составляла 1,53 г/час, скорость подачи азота 12,4 г/час, объем катализатора 0,01 л.

## 2.3 Предварительная подготовка катализатора

Исследовательская деятельность по изучению дегидрирования этилбензола в стирол проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении.

При дегидрировании этилбензола наряду с основной реакцией, протекают побочные реакции, продукты которых закоксовывают катализатор, катализатор требует регенерации [22].

## 2.4 Регенерация катализатора

В процессе дегидрировании через определенные периоды снижает свою каталитическую активность в результате отложений кокса на поверхности катализатора [22]. Отложившийся на катализаторе кокс регенерируют выжиганием и используют повторно.

Перед регенерацией катализатор продувается азотом, далее – воздухом при температуре 400°C в течение 4 часов. После этого реактор вновь продувается азотом, затем окисленная часть поверхности катализатора восстанавливается азотом при температуре 400°C.

## **2.5 Контроль продуктов реакции**

Контроль за составом продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии на приборе «Agilent 6980N Network Gas Chromatograph». Регистрация сигналов осуществлялась на масс-селективном детекторе этого же производителя марки «5975C inert MSD».

### 3 Результаты и обсуждения

#### 3.1 Исследование активности железо-, калий-, хромоксидных катализаторов в процессе дегидрирования этилбензола в стирол

Из обзора литературных данных следует, что при добавлении в каталитическую систему дегидрирования оксидов хрома процесс можно вести при повышенных температурах, что характеризует его высокую термостабильность [23]. В качестве носителя используется оксид железа. Оксид железа стабилизирует каталитическую систему и увеличивает его активность при дегидрировании [24]. Оксид калия выступает в качестве промотора, уменьшая его коксообразоваемость [26]. Обзор литературных данных показал, что все эти добавки присутствуют в катализаторах дегидрирования, различается лишь процентным содержанием хрома и видами промоторов [26]. Достоинством железооксидных катализаторов является то, что они обладают высокой удельной поверхностью, процесс можно проводить при высоких температурах в присутствии водяного пара, одновременно высокая температура не влияет на активность катализатора [27].

Исходя из литературных данных, для получения представления о поведении вышеназванных компонентов в каталитической системе, были проведены эксперименты по дегидрированию этилбензола в стирол в присутствии каталитической системы состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 85%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 10%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 5% (далее К-1). Многокомпонентная система была приготовлена путем смешения исходных оксидов железа, калия и хрома.

В химической технологии за технологические параметры процесса принято применять значения выход целевого продукта, селективность катализатора по целевому продукту и конверсия исходного вещества. В таблице 2 приведены результаты дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии базового катализатора К-1 в различных условиях опыта в инертной среде. Температура реакции изменялась от 550 до 650°C. Скорость подачи сырья составляла 1,53 г/час. Скорость подачи азота 12,4 г/час, объем катализатора 0,01 л.

Таблица 2 – Результаты дегидрирования этилбензола в стирол на базовом катализаторе К-1 при температуре 550-650°C

Катализатор	Температура, °С	Выход продуктов, %				Конверсия этилбензола, %	Селективность по стиrolу, %
		Бензол	Толуол	Этилбензол	Стирол		
85% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10% K <sub>2</sub> O – 5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	6,53	5,89	24,84	61,37	68,01	82,26
	600	6,70	11,47	8,61	64,69	91,39	70,95
	650	12,13	17,14	3,93	46	96,07	47,8

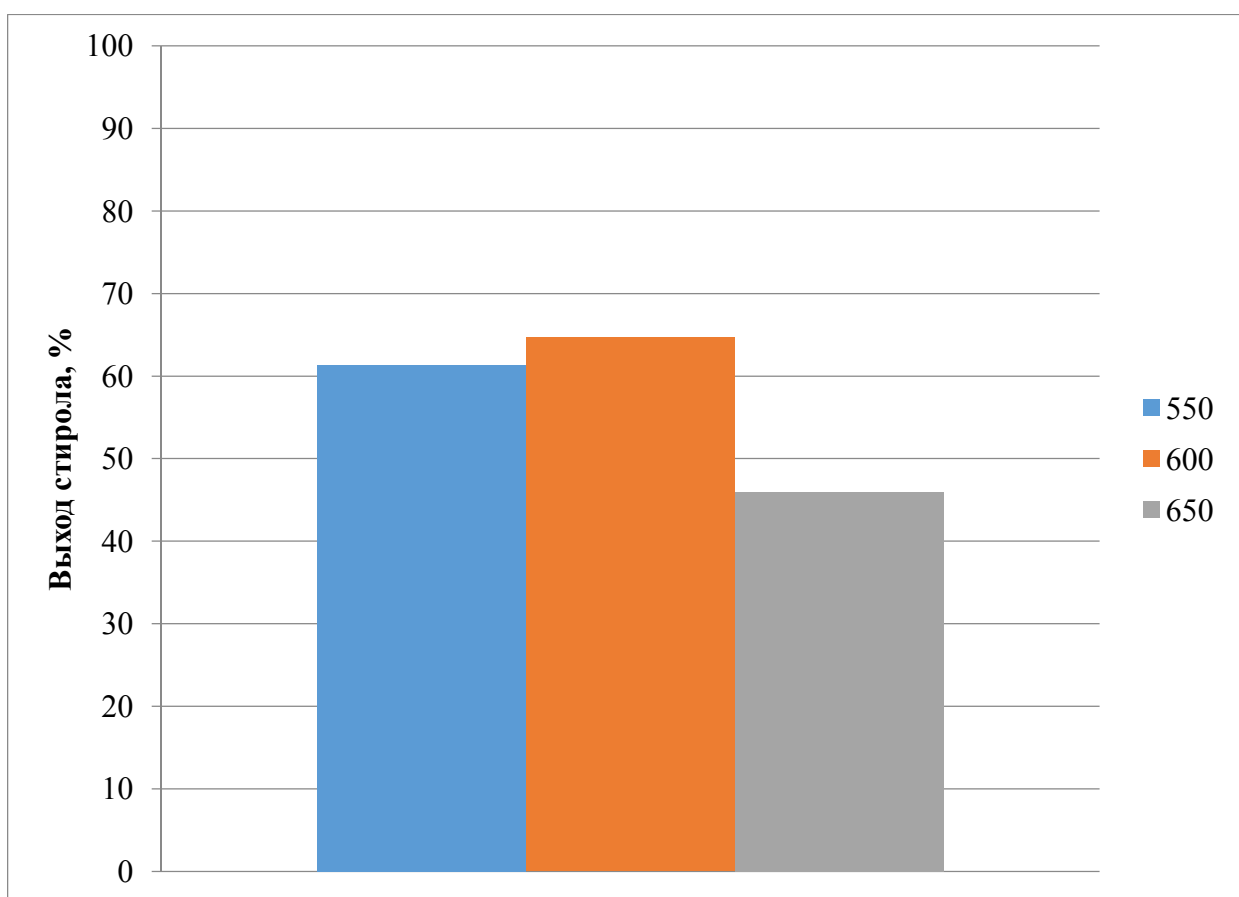


Рисунок 3 – Диаграмма выхода целевого продукта при дегидрировании этилбензола в стирол в присутствии базового катализатора К-1

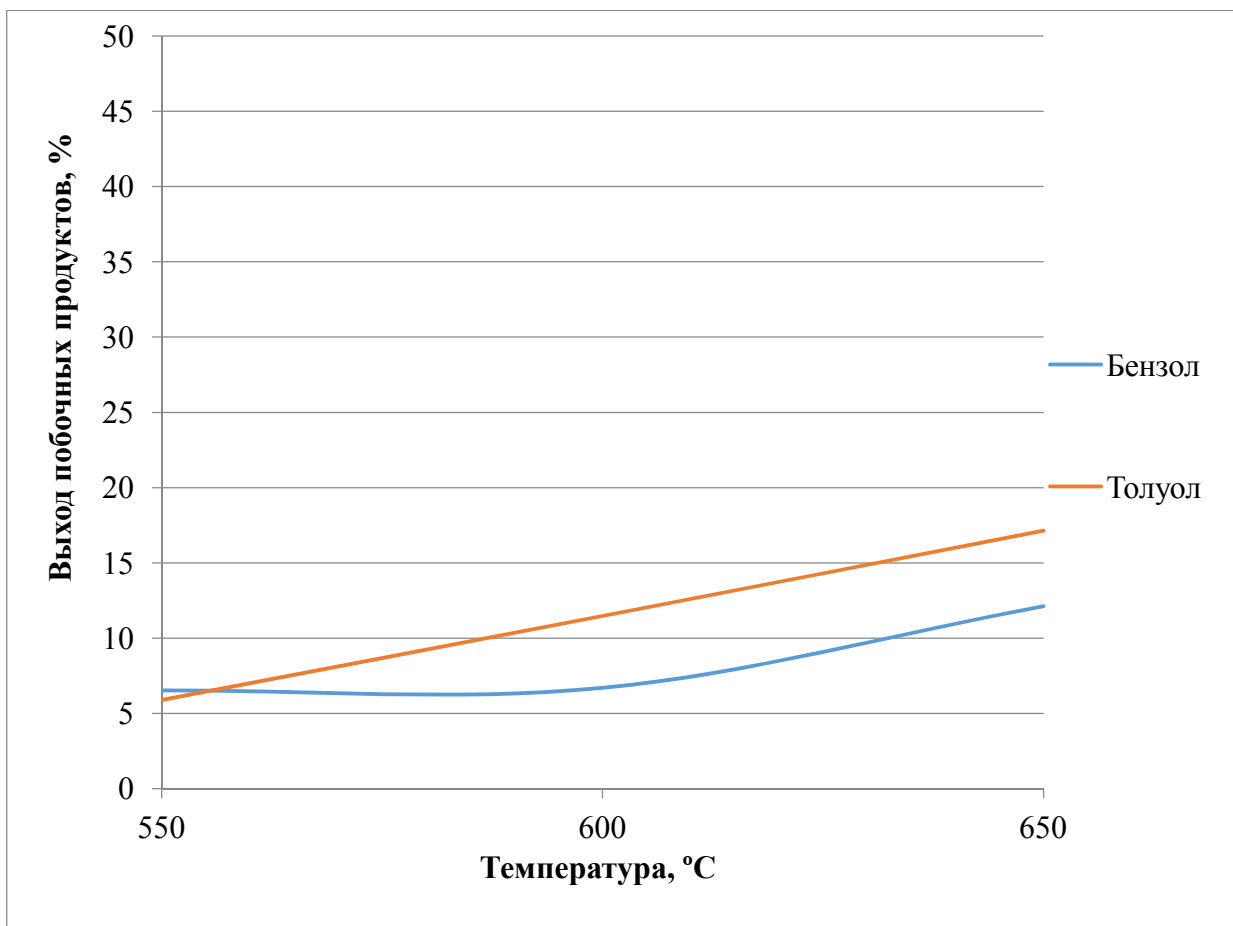


Рисунок 4 – Выход побочных продуктов дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии базового катализатора К-1

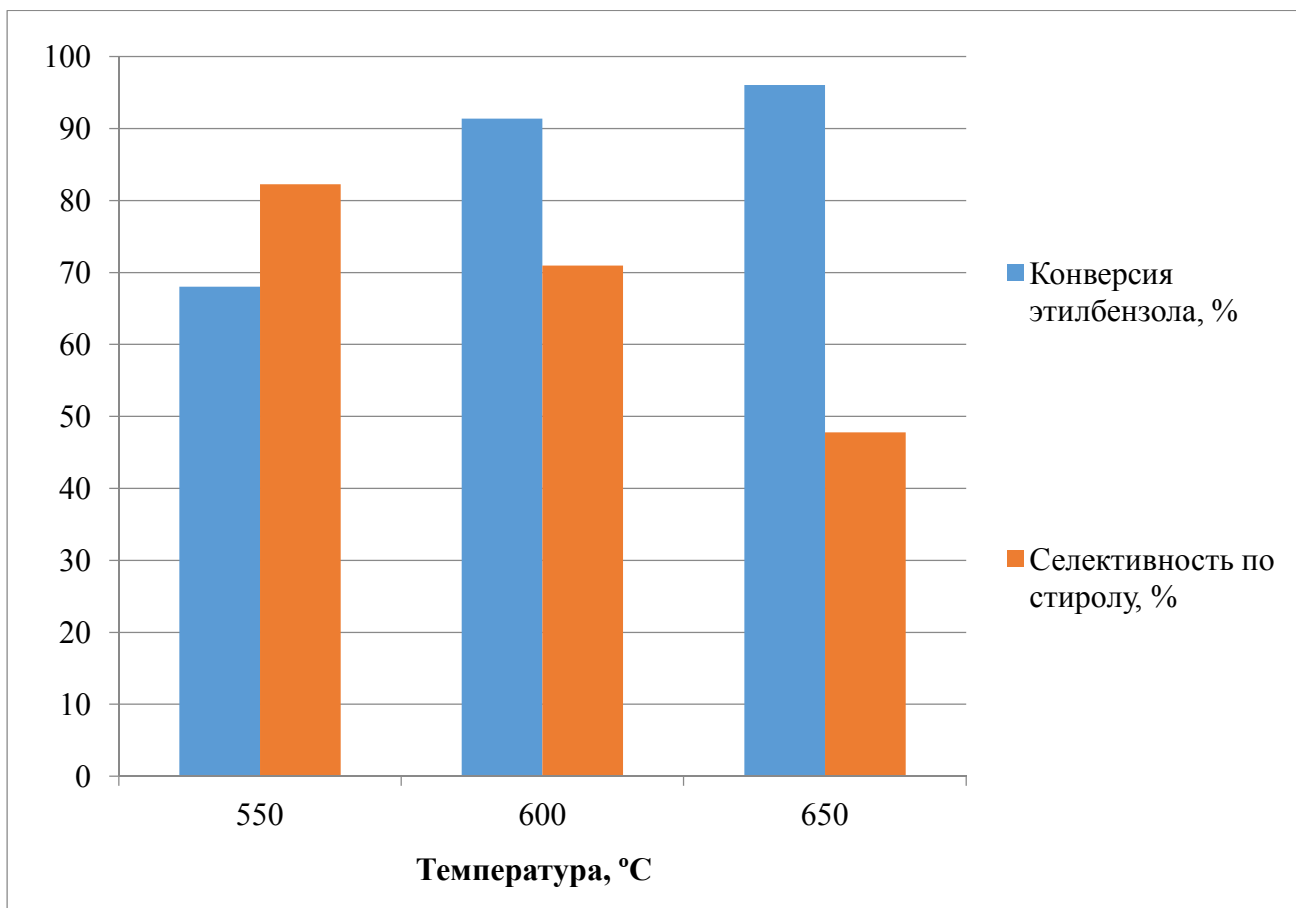


Рисунок 5 – Показатели активности базового катализатора К-1

Как видно из рисунков 3-5, максимальный выход стирола на катализаторе К-1 достигается при 600°C – 64,7%, максимальная конверсия при 650°C – 96,1%. При дегидрировании этилбензола наряду с основной реакцией, протекают побочные реакции, выходом которых являются бензол и стирол [28]. Стоит отметить, что при проведении опыта на катализаторе К-1 присутствует закономерность: с повышением температуры увеличивается выход нежелательных продуктов. Селективность по отношению к стиролу в свою очередь уменьшается по мере увеличения температуры, наивысший показатель селективности зарегистрирован при температуре 550°C, равный 82,3%.

### 3.2 Влияние $ZrO_2$ в составе базового катализатора К-1 на каталитическое дегидрирование этилбензола в стирол

Целью данной главы диссертации является изучение влияния оксида циркония на выход целевого продукта и селективности по стиролу в реакции дегидрирования этилбензола.

В таблице 3 представлены данные по дегидрированию этилбензола при катализаторе К-2, модифицированный  $ZrO_2$ . Состав катализатора К-2 – 80%  $Fe_2O_3$  – 10%  $K_2O$  – 5%  $Cr_2O_3$  – 5%  $ZrO_2$ .



Таблица 3 – Результаты дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии катализатора К-2

Катализатор	Температура, °С	Выход продуктов, %				Конверсия этилбензола, %	Селективность по стиrolу, %
		Бензол	Толуол	Этилбензол	Стирол		
80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10% K <sub>2</sub> O – 5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5% ZrO <sub>2</sub>	550	4,4	4,7	40,6	56,6	59,4	95,4
	600	9,42	13,43	27,67	47,43	72,33	67,08
	650	26,3	25,18	6,92	35,02	92,88	37,58

На рисунке 6 представлены данные по влиянию ZrO<sub>2</sub> на выход стирола при 550, 600 и 650°С. Из рисунка 6 видно, что во всех изученных температурах опыта выход целевого продукта не превышает 60%. Наивысший показатель выхода стирола отмечается при 550°С, равный 56,6%. Причем, как видно из рисунка 8, селективность процесса по стиrolу резко понижается при увеличении температуры процесса, наивысший показатель селективности по стиrolу 95,4% зарегистрирован при температуре 550°С. Однако, конверсия этилбензола возрастает с повышением температуры, достигает 92,9% при 650°С. Конверсия этилбензола и выход целевого продукта напрямую связаны с выходом побочных продуктов. Так, на рисунке 7 отмечается заметный рост выхода бензола и толуола с возрастанием температуры процесса. Выход бензола и толуола достигает 26,3% и 25,2% соответственно.

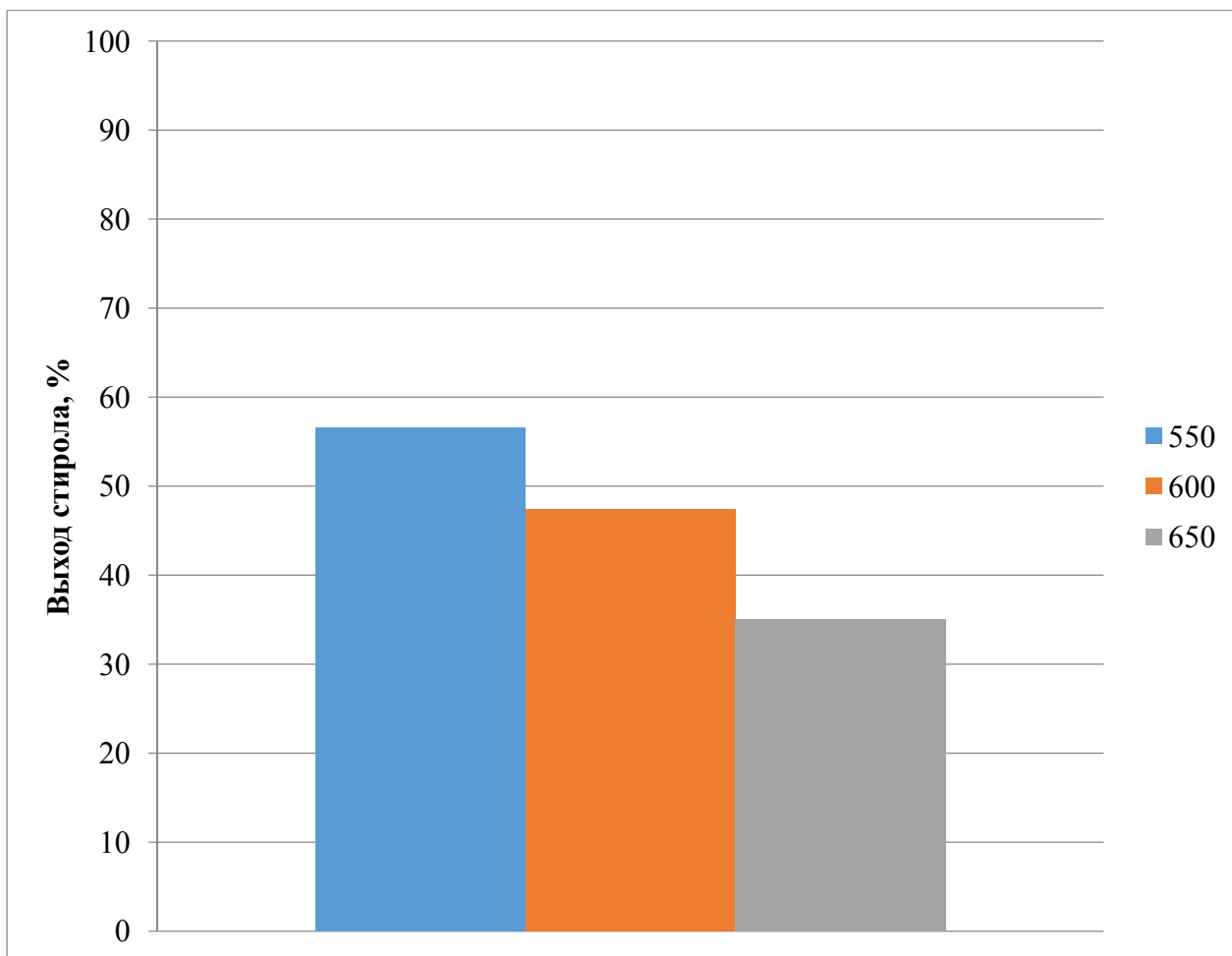


Рисунок 6 – Диаграмма выхода целевого продукта при дегидрировании этилбензола в стирол в присутствии катализатора К-2

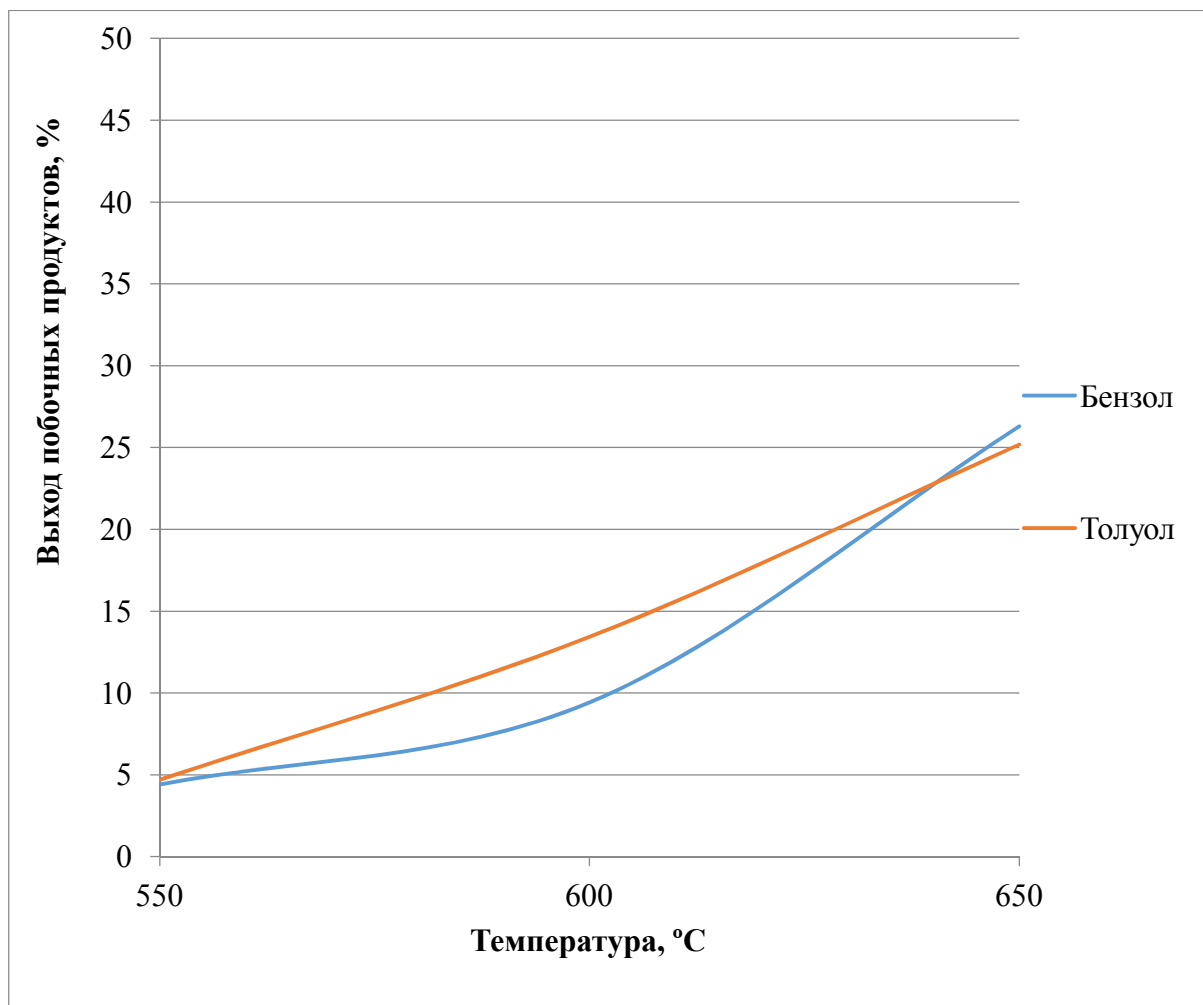


Рисунок 7 – Выход побочных продуктов дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии катализатора К-2

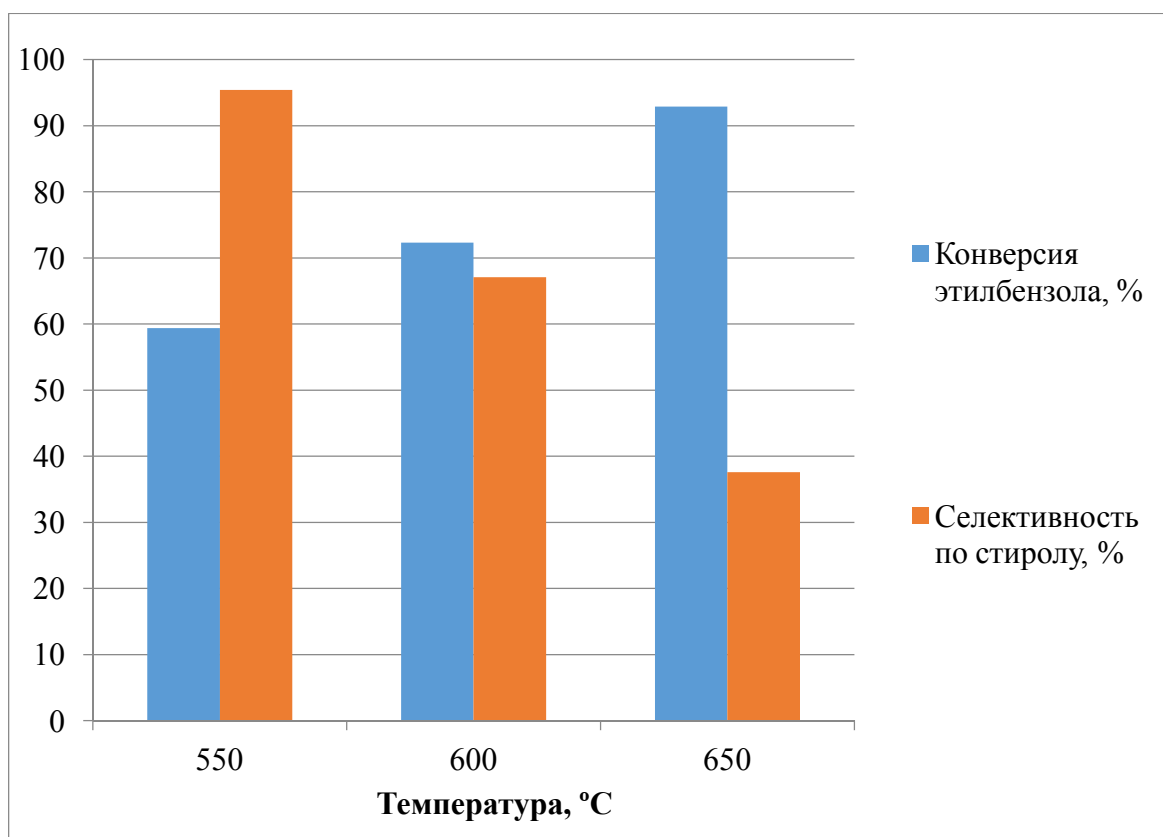


Рисунок 8 – Показатели активности катализатора К-2

### 3.3 Влияние $Nb_2O_5$ в составе базового катализатора К-1 на каталитическое дегидрирование этилбензола в стирол

Обзор литературной базы показал, что железооксидные катализаторы дегидрирования имеют многообразный состав и разные методы синтеза [22]. Сырьем для приготовления каталитической системы дегидрирования выступает оксид железа, промотированный добавками различных металлов [30], щелочных и редкоземельных металлов. В данной главе поставлена цель – изучить влияние на каталитическую активность и выход целевого продукта при дегидрировании этилбензола добавки  $Nb_2O_5$ .

В качестве каталитической системы был синтезирован катализатор К-3 состава: 80%  $Fe_2O_3$  – 10%  $K_2O$  – 5%  $Cr_2O_3$  – 5%  $Nb_2O_5$ . В таблице 4 показаны результаты дегидрирования этилбензола на катализаторе К-3.

Таблица 4 – Результаты дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии катализатора К-3

Катализатор	Температура, °С	Выход продуктов, %				Конверсия этилбензола, %	Селективность по стиrolу, %
		Бензол	Толуол	Этилбензол	Стирол		
80% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10% K <sub>2</sub> O – 5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	550	1,37	3,9	-	40,83	73,7	55,17
	600	2,17	5,53	-	50	91,3	55,23
	650	7,63	18,9	-	46,37	93,2	50,33

На рисунке 9 представлена диаграмма выхода целевого продукта при дегидрировании этилбензола на катализаторе, модифицированный Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выход целевого продукта с добавлением Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не превышает 50%, максимальный выход продукта зарегистрирован при 600°С. Однако, показатель выхода побочных продуктов увеличивается с повышением температуры. При достижении 650°С выход бензола и толуола резко достиг 7,6% и 18,9% соответственно, из начальных 1,4% и 3,9% при 550°С (рисунок 10). Соразмерно выходу целевых и побочных продуктов при одинаковых температурах, конверсия этилбензола также возрастает с повышением температуры реакционной среды. Так, конверсия этилбензола равна 93,2% при 650°С (рисунок 11). Селективность по стиrolу в данной реакции колеблется от 50,3% до 55,2%. Высший пик показателя селективности приходится на 550°С (рисунок 11).

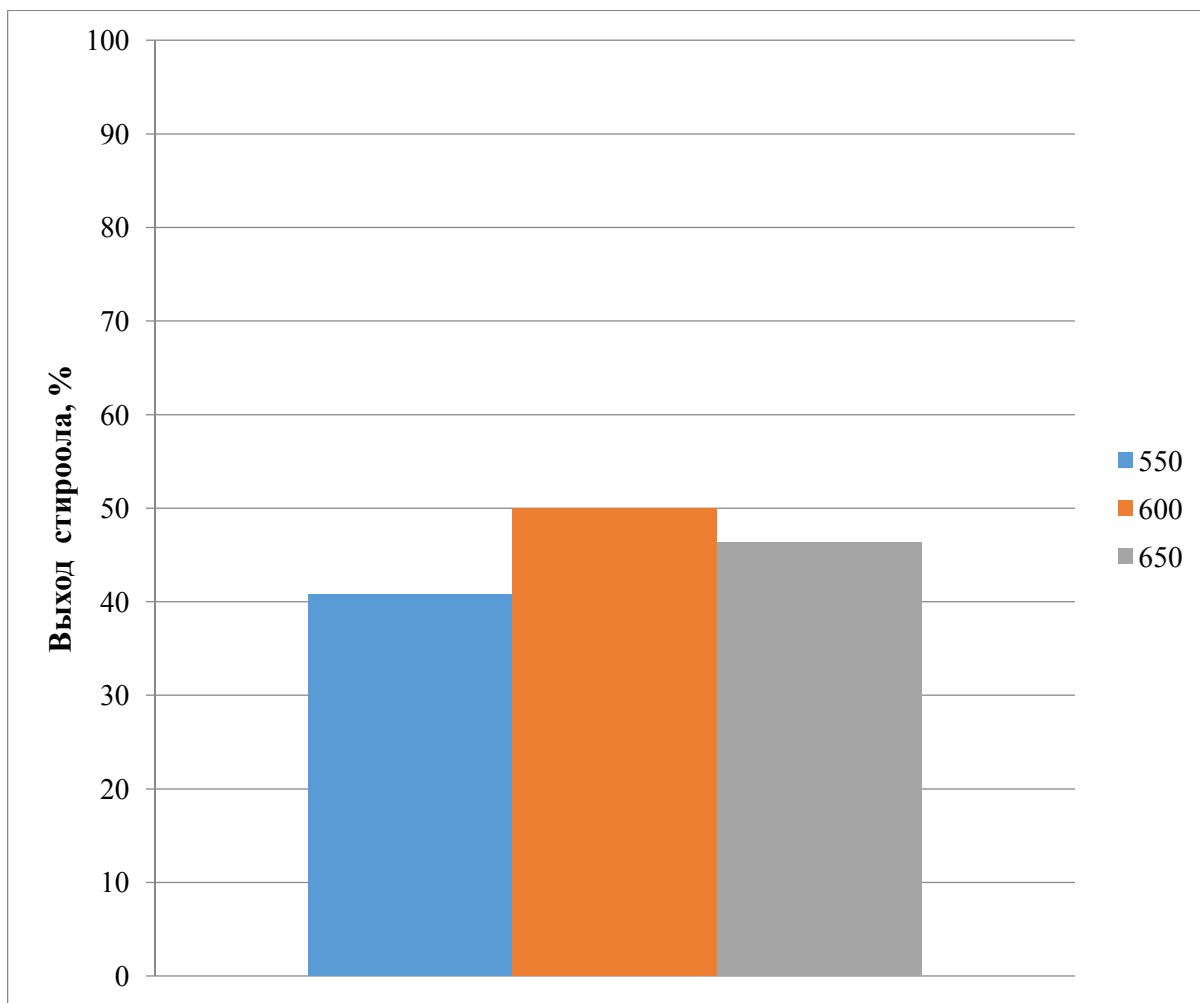


Рисунок 9 – Диаграмма выхода целевого продукта при дегидрировании этилбензола в стирол в присутствии катализатора К-3

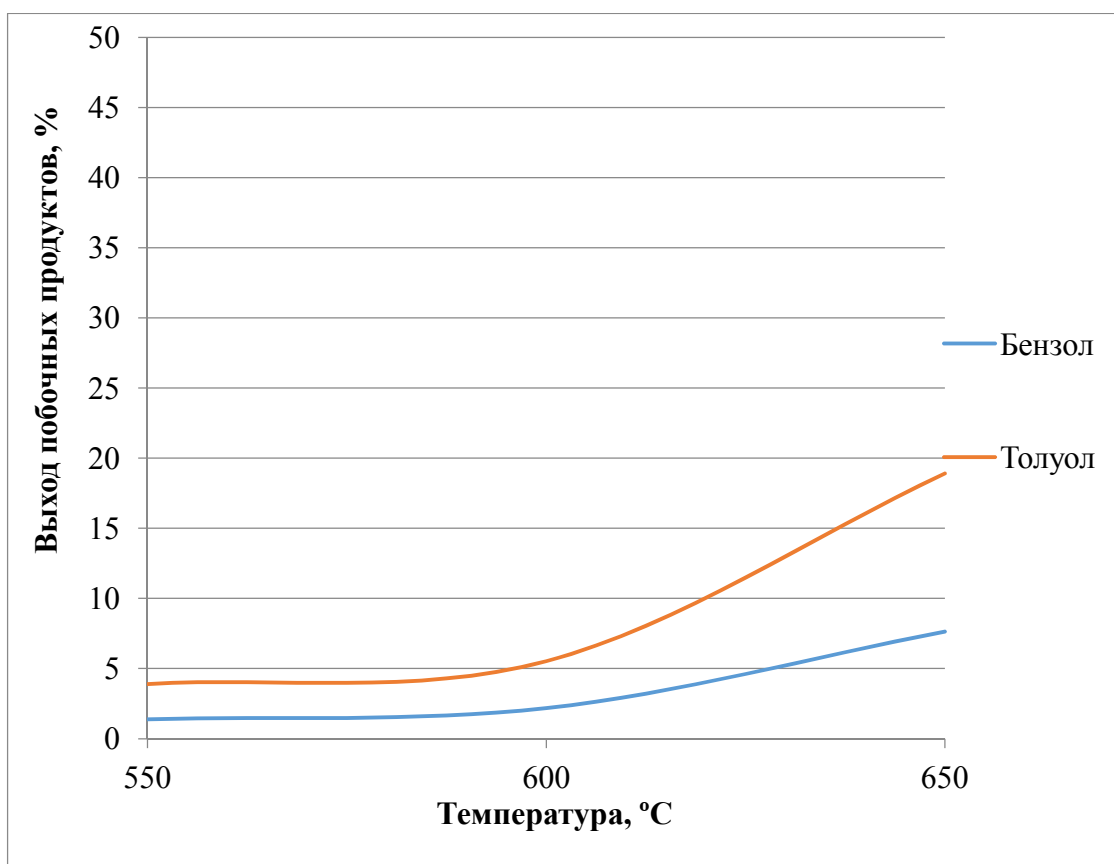


Рисунок 10 – Выход побочных продуктов дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии катализатора К-3

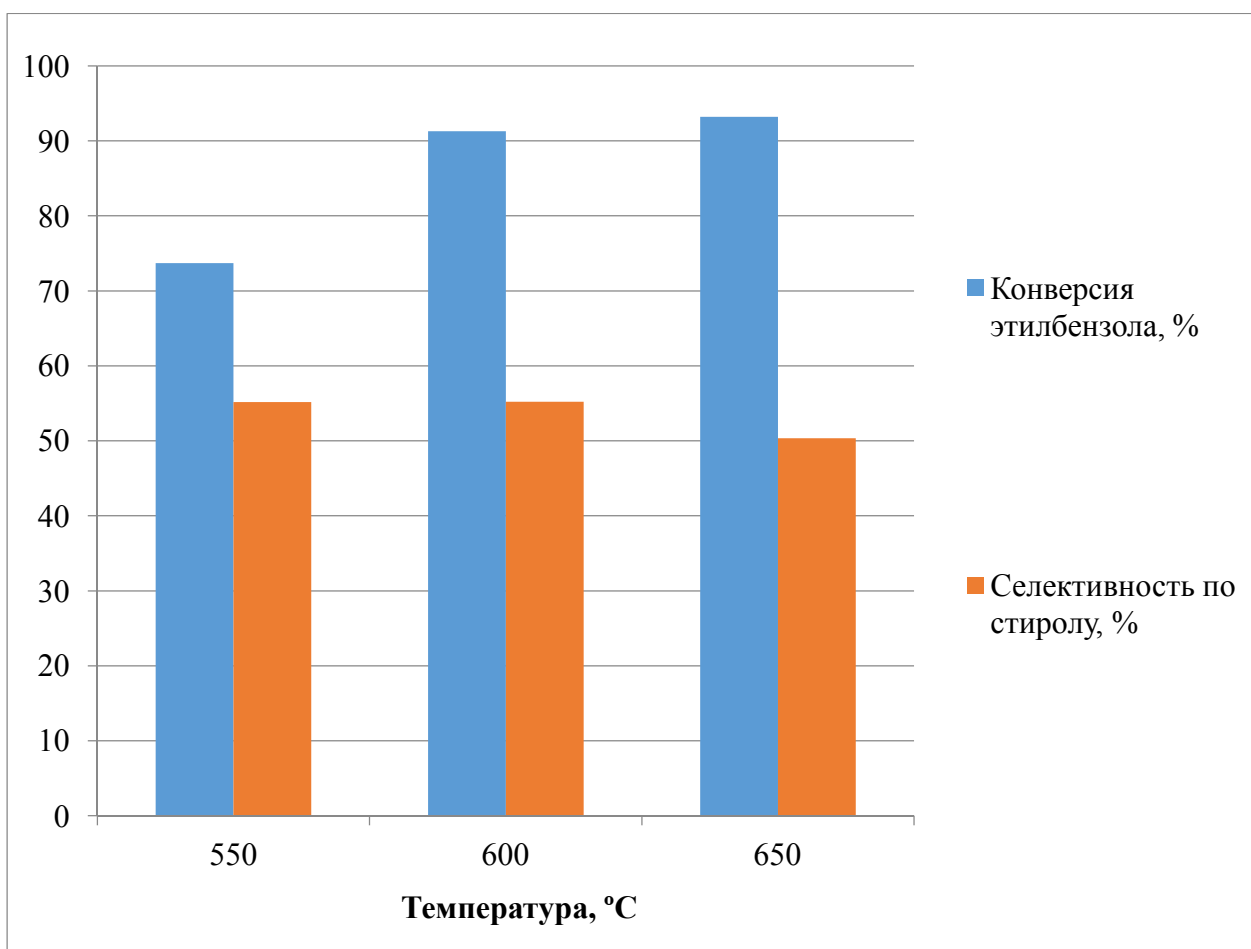


Рисунок 11 – Показатели активности катализатора К-3



### 3.4 Сравнительный анализ катализаторов К-1, К-2, К-3 при дегидрировании этилбензола

В данной главе диссертации приведен сравнительный анализ характеристик активности катализаторов К-1, К-2 и К-3 при дегидрировании этилбензола. Температура изменялась от 550 до 650°C. Скорость подачи этилбензола составляла 1,53 г/час, скорость подачи азота 12,4 г/час, объем катализатора 0,01 л.

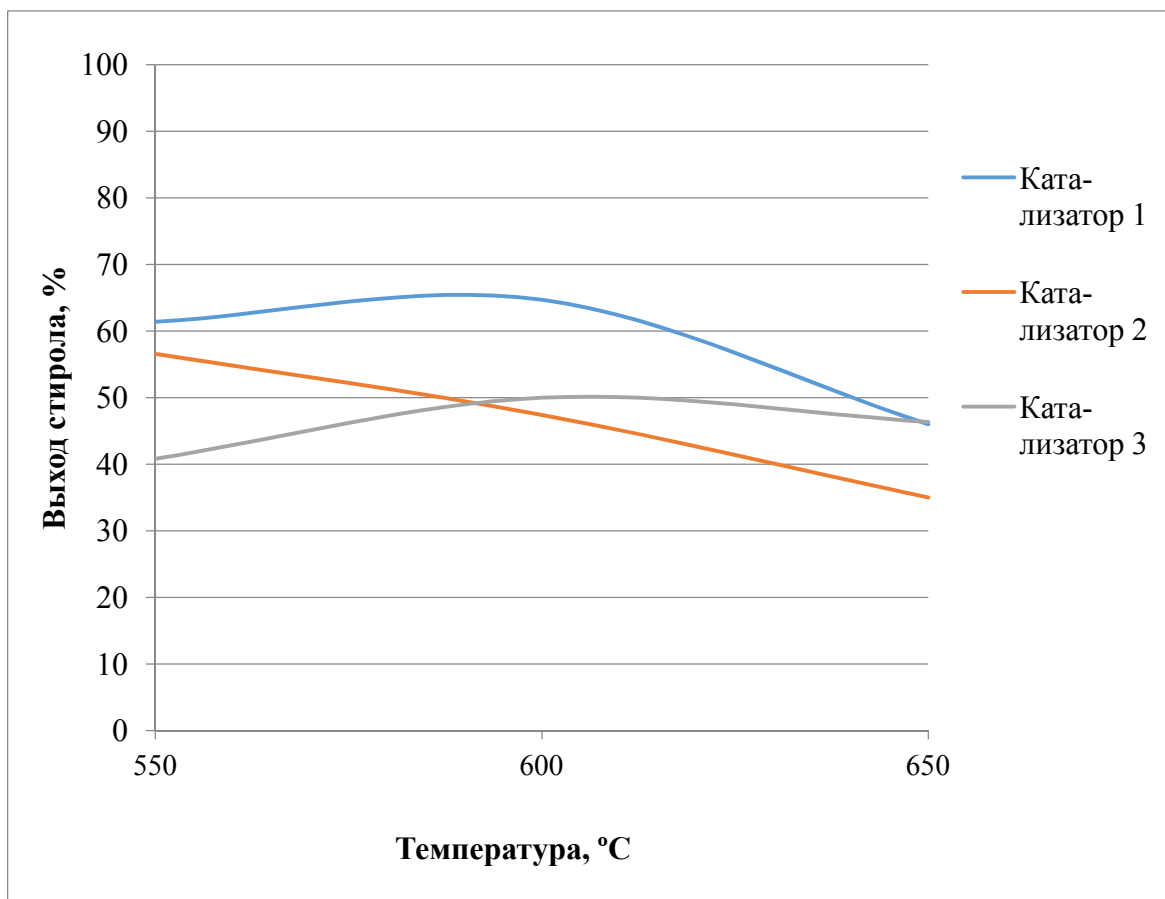


Рисунок 12 –Выхода стирола при процессе дегидрирования этилбензола при катализаторах К-1, К-2, К-3

Как видно из рисунка 12, наибольший выход целевого продукта показал катализатор К-1 при температуре 600°C, равный 64,7%. Катализаторы К-1 и К-3 проявляют наибольший выход при 600°C, в отличие от К-2, при котором максимальный выход стирола достигается при 550°C, далее при увеличении температуры – уменьшается.

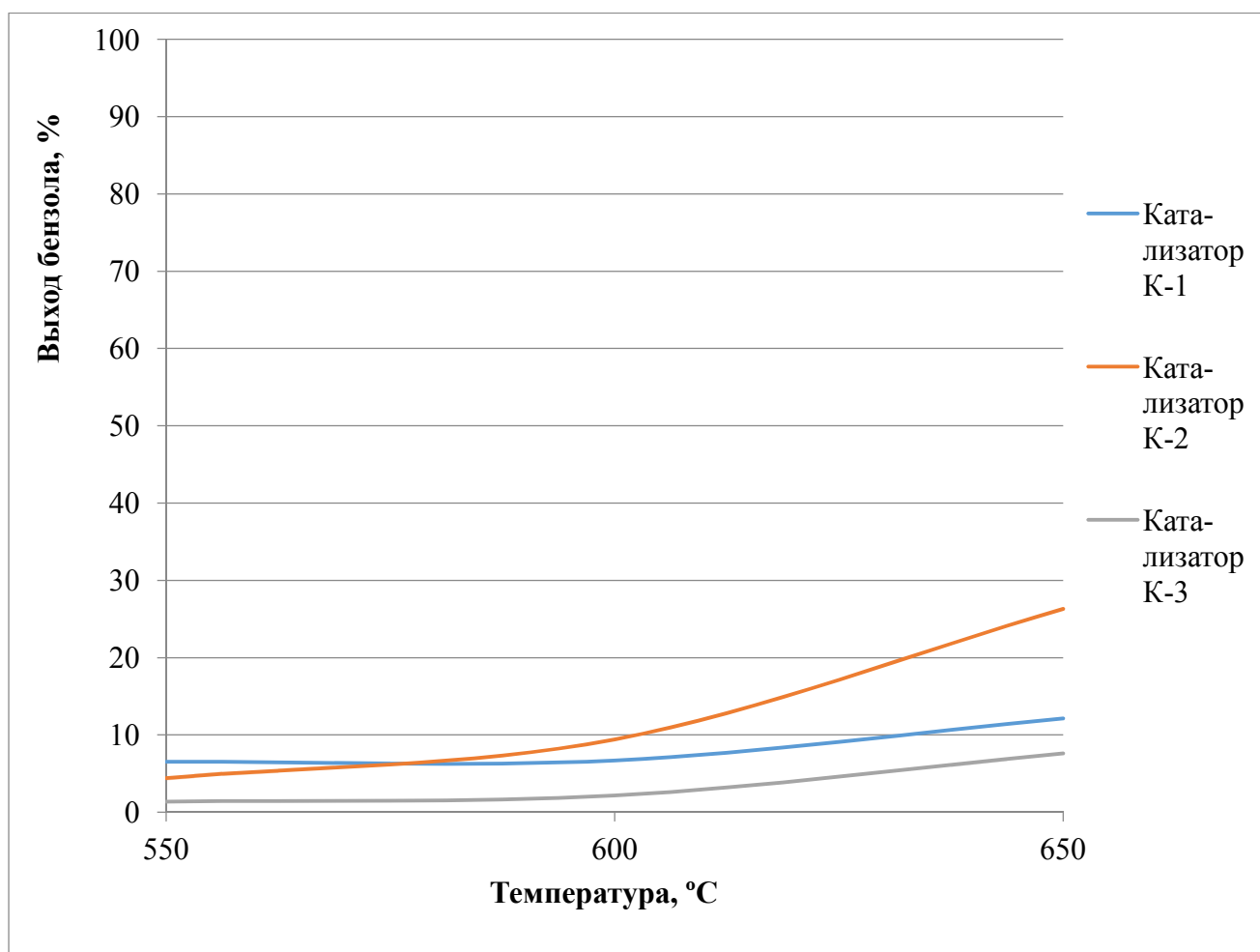


Рисунок 13 - Выход бензола при процессе дегидрирования этилбензола при катализаторах К-1, К-2, К-3

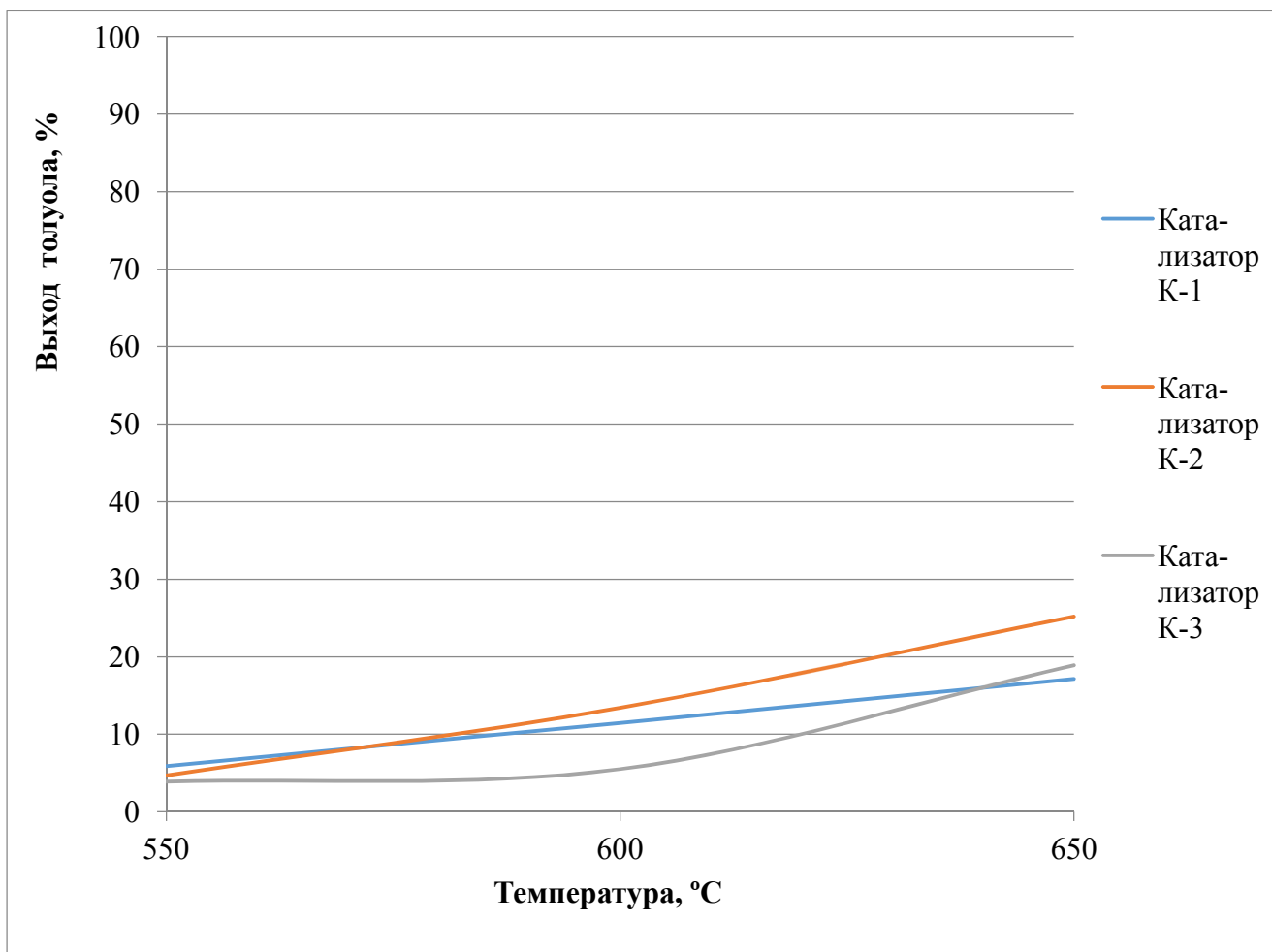


Рисунок 14 - Выход толуола при процессе дегидрирования этилбензола при катализаторах К-1, К-2, К-3

Бензол и толуол являются побочными продуктами реакции дегидрирования этилбензола [29]. Их выход необходимо сводить к минимуму. На рисунках 13-14 отмечается закономерность: при всех трех катализаторах К-1, К-2 и К-3, количество нежелательных продуктов возрастает соразмерно возрастанию температуры. По сравнению с другими каталитическими системами, наибольший выход бензола и толуола отмечается при катализаторе, модифицированный  $ZrO_2$  (К-2), при  $650^\circ C$  они равны 26,3% и 25,2% соответственно. Однако, при добавлении  $Nb_2O_5$  в каталитическую систему дегидрирования при температуре реакции  $550^\circ C$  выход бензола и толуола равен 1,4% и 3,9% соответственно. Можно сделать вывод, что на всех трех составах катализатора при температуре  $550^\circ C$  протекает реакция с наименьшим выходом побочных продуктов, не превышающий 10%.

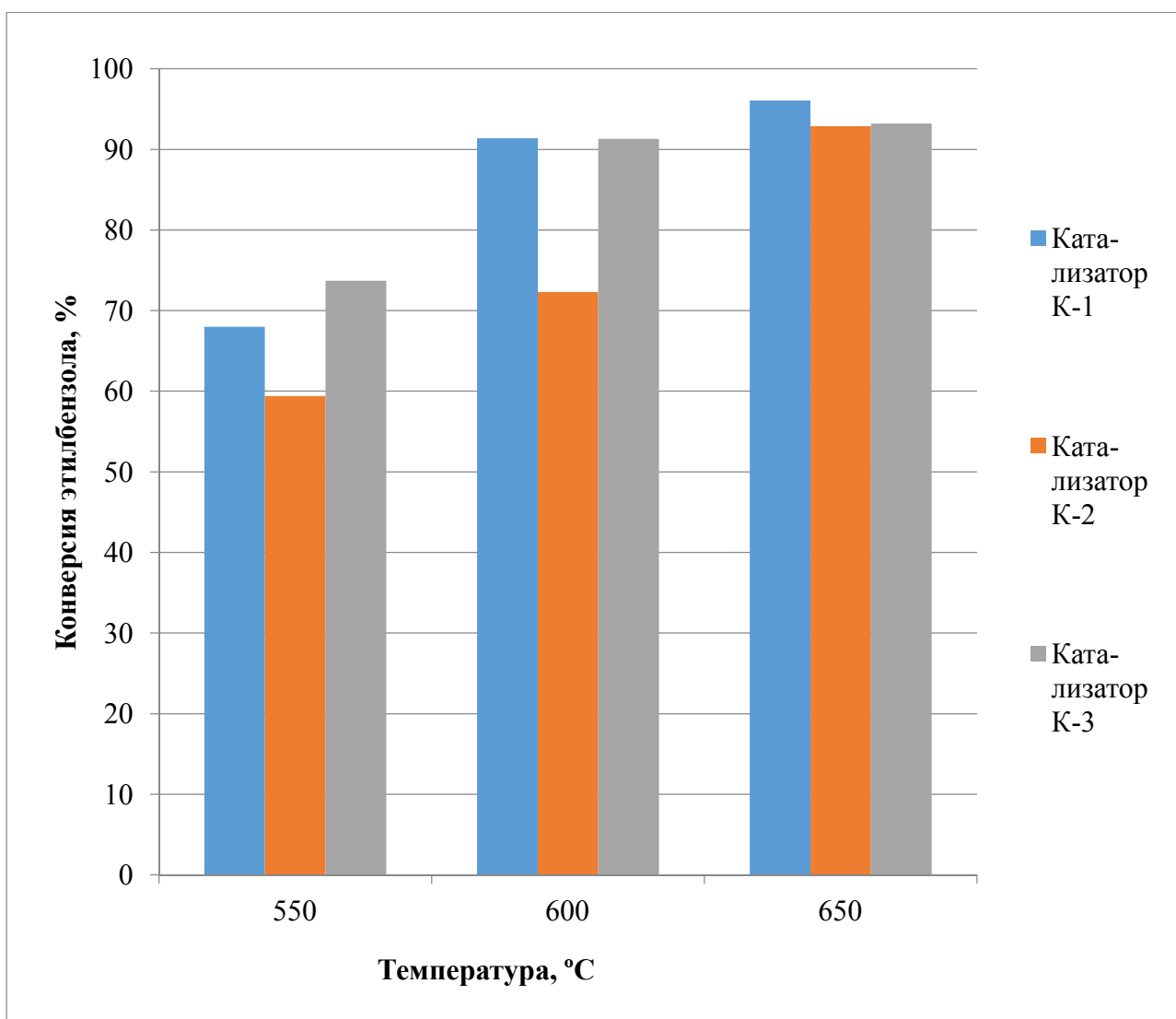


Рисунок 15 – Конверсия этилбензола при дегидрировании на катализаторах К-1, К-2, К-

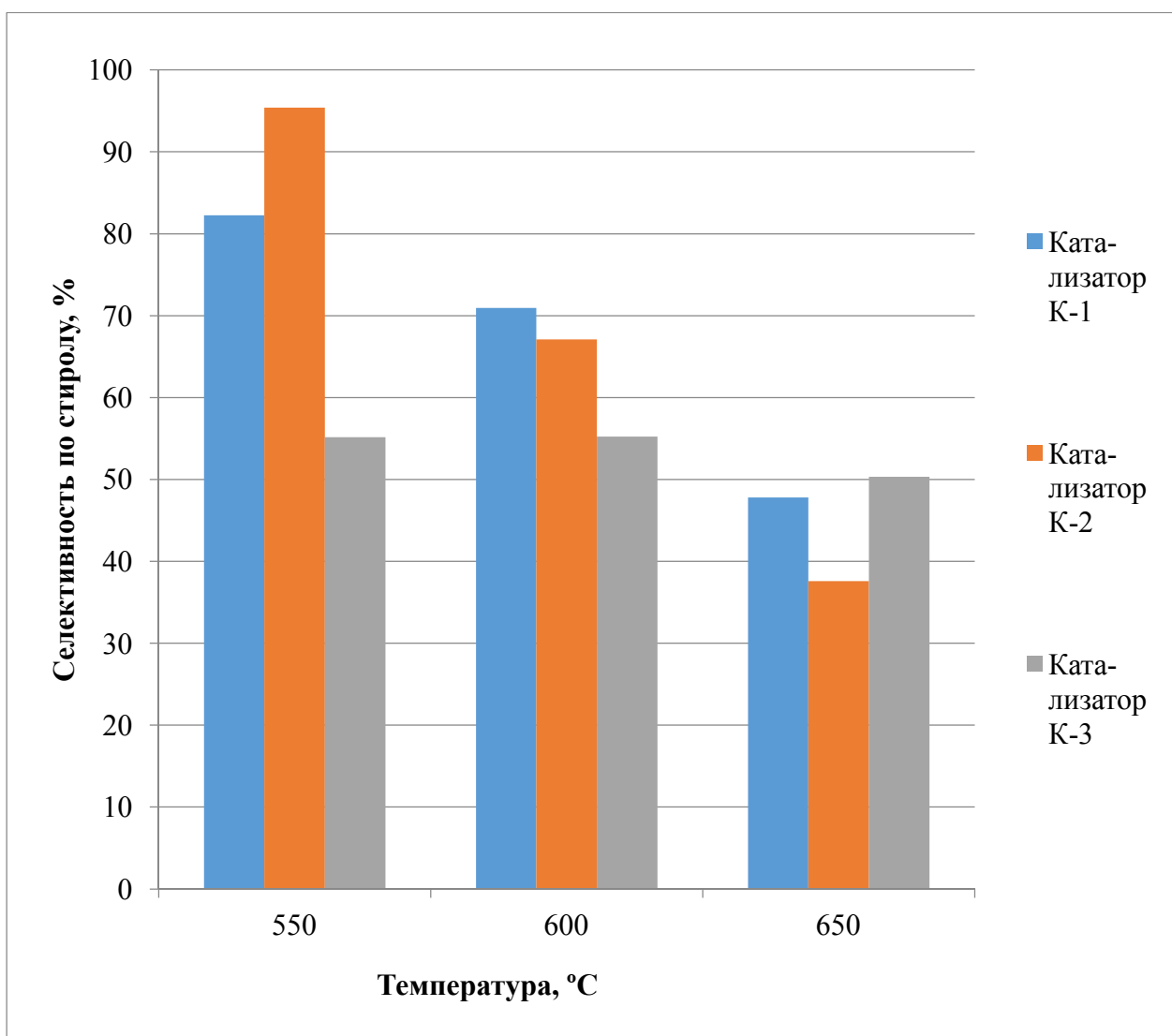


Рисунок 16 – Селективность по стиrolу при дегидрировании на катализаторах К-1, К-2, К-

Как следует из рисунка – 15, конверсия этилбензола достигает своих максимальных значений (92,9-96,1%) при температуре реакции 650°C, последнее достигается на Катализаторе-1. При этой температуре оксиды церия и ниобия в составе каталитической системы ведут себя идентично по отношению к конверсии исходного вещества.

Конверсия этилбензола у катализаторов этой серии при рабочей температуре 550°C меньше, чем при температурах 600-650°C, причем их селективность при этой же температуре значительно выше, чем при остальных случаях. Максимальная селективность по стиrolу отмечается при использовании каталитической системы с соединением оксида церия, равная 95,4% (550°C) (рисунок 16).

#### **4 Безопасность жизнедеятельности и охрана труда**

Научные исследования, требующие химических превращений на лабораторных условиях, требуют специального испытательного оборудования. Такое оборудование способно воспроизвести определенные условия реакционной среды (такие как, направление реакции, оптимальная скорость подачи сырья, температура среды, давление и т.д.) крупнотоннажного производства на промышленных реакторах. В отличие от крупнотоннажных промышленных реакторов лабораторная установка не нуждается в больших размерах, в этой связи в химической лаборатории использовался модульный комплекс проточного реактора с неподвижным слоем катализатора.

Процесс дегидрирования этилбензола в стирол проводился на лабораторной установке с реактором проточного типа на неподвижном слое катализатора. Температура процесса 550-650°C. При работе на данной лабораторной установке возможны поражения электрическим током, ожоги нагретым металлом, брызгами и всплесками (в случае негерметичности прибора), отравления органическими соединениями, испарениями химических соединений, а также травматизм от работы с инструментами при загрузке-разгрузке реактора. Поэтому к работе на лабораторной установке допускаются только после вводного инструктажа на рабочем месте и последующего успешной сдачи экзамена по конструкции лабораторной установки, а также по технике безопасности и охраны труда.

Нагревательная печь, входящая в состав установки подключается к сети напряжением 220 В, стабилизируется на двух параллельных стабилизаторах, также подключенных к сети напряжением 220 В. При отсутствии заземления возникает опасность поражения электрическим током. Подводящие электрические провода высокого напряжения должны быть надежно защищены от механических повреждений, поэтому провод ведут в металлических трубах или применяют бронированный кабель. Кабеля подлежат надежному заземлению.

Контроль за температурой в реакторе ведется с помощью вольтметра и термопары, помещенная непосредственно в реакционную зону. После достижения необходимой температуры реакции, катализатор выдерживают при необходимой температуре около 2-х часов. После этого нагрев печи можно отключать. Только после отключения от электросети всех видов электрических приборов открывается подача воды для включения насоса дозированной подачи жидкости. Все шланги и трубки должны быть герметично закреплены, без возможности утечки жидкости или газа наружу.

Работающие на лабораторной установке должны надевать очки и резиновые перчатки. Для защиты от вредных газов и паров рабочее место должно быть оборудовано отсасывающей вентиляцией (вытяжной шкаф).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнено исследование каталитической активности базового катализатора К-1 состава: 85% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10% K<sub>2</sub>O – 5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 550-650°C. Исследована его каталитическая активность в инертной среде. Установлено, что максимальный выход стирола на данном катализаторе достигается 64,7% при температуре 600°C, селективность по стиrolу при этом равна 70,1%.

2. Методом газовой хроматографии изучен химический состав продуктов дегидрирования этилбензола в качественном и количественном соотношении. Все продукты реакции содержали непрореагировавший этилбензол, целевой продукт – стирол, продукты побочных реакций – бензол и толуол.

3. Модифицирован базовый катализатор К-1 добавками оксида циркония и ниобия. Выполнен процесс дегидрирования этилбензола на модифицированных каталитических системах К-2 и К-3. Установлено, что при добавления ZrO<sub>2</sub> выход стирола уменьшается до 56,6%, при добавлении Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 50%.

4. При дегидрировании этилбензола К-2 и К-3, в обоих случаях установлено, что модифицирование каталитической системы оксидами циркония и ниобия подавляют выход побочных продуктов до 1,4% и 4,4% соответственно. Также была отмечена закономерность: с повышением температуры от 550°C до 650°C соразмерно увеличивается выход нежелательных продуктов.

5. Все исследованные катализаторы разного состава (К-1, К-2, К-3) показали, что с увеличением температуры реакции увеличивается конверсия этилбензола, а также уменьшается селективность по целевому продукту.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ликумович А. Научно-практические основы процесса дегидрирования этилбензола в присутствии водяного пара, полученного из воды, подвергнутой физическому воздействию краткое содержание. монография. – Издательство КНИТУ, Казань, 2012. – С. 10-15.
2. Качалов Д.В. Исследование процессов образования каталитически активных ферритов щелочных металлов. / Качалов Д.В., Степанов Е.Г., Котельников Г.Р. //Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2008, т.51, № 7, с. 45-47
3. Синтетический каучук / Пер с англ. под ред. И.П. Гармонова. Л.: ГХИ, 1997.- 998 с.
4. Качалов Д.В. Разработка методов квалифицированного использования отработанных железооксидных катализаторов дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов. /Степанов Е.Г., Кужин А.В., Качалов Д.В., Котельников Г.Р. //Известия Вузов. Химия и хим технология. - 2003.- Т. 46.- вып. 9.- С. 68-71.
5. Журавлева К. А. Получение стирола дегидрированием этилбензола / К. А. Журавлева, А. А. Назаров //Вестник Казанского Технологического Университета. - 2012. -Т. 15 № 12. - с. 149-152.
6. Newman R. Styrene catalyst developments//Hydrocarbon Engineering. – 2004. – № 11. – P. 47, 48, 50.
7. Kachalov D.V. Development of commercial catalyst and reactor styrene production process /Kotelnikov G.R., Shperkin M.I., Sidnev V.B., Bespalov V.P., Kachalov D.V /MATERIALS III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application”. Novosibirsk. – 2007. – P. 604.
8. Емекеев, А. А. Модифицирование железооксидных катализаторов реакции дегидрирования этилбензола : автореф. дис. ... канд. хим. наук / А. А. Емекеев .— Казань : КГТУ, 2008 .— 20 с5 5.
9. Пат. Польша № 130403 Wojcik Jerzy, Kubika Benedyct, Grzesto Jozef .Sposob wytwarzania katalizatora do procesy odwodornienia etylbenzenu do styrenu. Заявл. 23.09.80; опубл.30.06.86.
10. Патент РФ № 2008128127/04, 11.07.2008. Патент России № 2393016. 2008./ Tsodikov МюV., Kurdjumov S.S., Bukhtenko O.V., Zhdanova T.N.
11. Гилмурахманов Б. Ш., Набиуллин И. Р., Гайнуллин А. З., Назаров М. В. Катализаторы дегидрирования этилбензола в стирол на основе железооксидных пигментов различных производителей/ Вестник технологического университета. – 2019. Т.22, №6
12. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы /Под. ред.А.М.Рубинштейна. –М., Мир, 1993. – 386 с.



13. Качалов, Д.В. Взаимосвязь фазового состава и физико-химических свойств ферритных систем, каталитически активных в реакциях дегидрирования: дис. канд. тех. наук / Иваново. – 2009. – 168 с.
14. Дементьева Е.В. Способ регулирования ферритных фаз в железооксидном катализаторе дегидрирования в условиях промышленного синтеза /Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Казань. – 2009. – 20 с.
15. Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В. Влияние добавок  $ZrO_2$  и  $CeO_2$  на состояние активного компонента и активность  $CrO_x/Al_2O_3$  катализаторов в дегидрировании изобутана Сб. тезисов Российский конгресс по катализу «Роскатализ»/ Нижний Новгород. – 2017.
16. Патент РК № 11174. Катализатор дегидрирования этилбензола // Михайловская Т.П., Воробьев П.Б., Сембаев Д.Х. Бюл. – 2002. – №2.
17. А.с. 201335 /Гарифзянов Г.Г. К-22 – промышленный железохромкалиевый катализатор. Опубл. Б.И. – 1998. – №18.
18. Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Сембаев Д.Х. Дегидрирование этилбензола //Химический журнал Казахстана. – 2004. – № 1. – С. 79–85.
19. Котельников Г.Р., Струнников М.М., Патанов В.А., Арапова И.П. Катализаторы дегидрирования низших олефиновых, парафиновых и алкилароматических углеводородов/ М.,ЦНИИТЭнефтехим. – 1978. – С. 81.
20. Пахомов Н.А. Промышленный катализ в лекциях/ Москва, 2006. – С. 56.
21. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического синтеза. – М.: Химия. – 1988. – 582 с.
22. Буянов А.В. Катализаторы и процессы дегидрирования парафинов и олефинов //Кинетика и катализ. – 2001. № 1. – С. 72-85.
23. Гайле А.А., Сомов В.Е, Варшавский О.М. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок. – СПб: Химиздат. – 2000. – С. 544.
24. Шаталов В.П., Волков Р.Н., Сидельникова В.И., Кузенков В.В. /Промышленность синтетич. каучука. Реф. сб. – 1972. – № 7. – С.7-9.
25. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования/ Промышленный катализ в лекциях. – М.: Калвис. – 2006. – №6. – С.53.
26. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие для ВУЗов. 2-е изд., перераб. / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов // М.: Высш. шк. – 2003. – С.299.
27. Хангок Й., Гардом Д., Кун-Сабо Т. Каталитическое дегидрирование этилбензола //Тез.докл. 7 нефтехим. Симпоз. – Киев, – 1990. – С.133. РЖХим 91 4Н94.
28. А.У.Айтореев, А.К.Кадирбеков, К.А.Кадирбеков, Х.Н.Жанбеков. Этилбензолды хром-темірлі катализаторлар қатысында стиролға дегидрлеу.

//Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии: Сборник трудов межд. науч-практ. конф. Алматы: КБТУ. – 2012. Т.2. – С. 3-5.

29. Cuglielminotti E., Voceuzzi F., Bonelli M., Pinna F. The effect of Kaddition on the surface structure of a Fe/ZrO<sub>2</sub> catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene // EUROACAT-3: 3 Eur. Congr. Catal., Krakov, 1997: Book Abstr. Vol.1 –Krakov. – 1997 – P.110.

30. Нестеров О.Н., Егорова С.Р., Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Ламберов А.А., Гильманов Х.Х. Влияние концентраций оксидов хрома и калия на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 5. – С. 33-39.

31. Байрамгулова, Р. И.; Трапезникова, Е. Ф Катализаторы дегидрирования легких алканов. Oil & Gas Business . – 2019, Issue 4. – P. 173-196.

32. Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. Синтез и исследование катализаторов дегидрирования //Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. № 1. – С. 61-68.

33. Пат. Япония № 63-2937

34. Михайловская Т.П., Суворов Б.В., Воробьев П.Б. и др. Окислительное дегидрирование 4-этилпиридина на оксидных ванадиевых катализаторах. Деп. в ВИНТИ, № 1780-В88. Ред. ж. «Изв. АН КазССР. Сер. хим.». Алма-Ата, 1988.

35. Пат. США № 4104317

36. Пат. ФРГ № 3147323 Оpubл. в 2003

37. Wu J., Chung C., Ay C., Wang I. // J. Catalys. –2005.-V.87, N 1.-P. 98-107

38. Jebarathinam N.J., Eswaramoorthy M., Krishnasamy V. Dehydrogenation of ethylbenzene over spinel oxides // Bull. Chem. Soc. Jap. – 2014. –V.67, N 12.- P.3334-3338.

**ОТЗЫВ**

**НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на магистерскую диссертацию

(наименование вида работы)

Тажиева Акыл Асылқызы

(Ф.И.О. обучающегося)

7M07109 Химическая инженерия углеводородных соединений

(шифр и наименование специальности)

Тема:

Катализаторы дегидрирования на основе природных цеолитов и их физико-химические свойства

Актуальной для Казахстана задачей является разработка новых катализаторов и технологий, позволяющих повысить селективность в условиях ресурсо- и энергосбережения.

Цель работы магистерской диссертации изучение условий процесса, катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол, модифицирование каталитической системы и анализ эффективности модификаций.

Важной чертой процессов термокаталитического дегидрирования является их обратимость и эндотермичность. Для благоприятного их протекания необходимы высокие температуры и разбавление реакционной массы паром. Катализатор требует регенерации (выжигания кокса воздухом) через каждые 1-2 месяца работы, общий срок службы катализатора 1-2 года. Описанные недостатки процесса термокаталитического дегидрирования этилбензола определяют необходимость разработки эффективного катализатора окислительного дегидрирования. Это позволит устранить обратимость и эндотермичность процесса, повысить степень конверсии этилбензола при сохранении высокой селективности и снизить энергетические затраты.

Следует отметить, что создание катализаторов и технологии получения стирола позволит наладит в Казахстане процессов глубокой переработки ароматических соединений (бензол, п-ксилол, этилбензол), производство которых налажены в Атырауском нефтеперерабатывающем заводе в 2017 году.

Данная работа является продолжением работ, где процесс дегидрирования исследовался как стадия процесса окисления при осуществлении селективного дегидрирования алкильных заместителей при бензольном и пиридиновом циклах. Будут исследованы несколько модификаций Fe-K-St-оксидных катализаторов дегидрирования, которые модифицированы добавками из перечня: оксиды церия, циркония, ванадия, магния, при интервале температуре 400-700 °С и объемной скорости 0,5 – 1,5 ч<sup>-1</sup>.

В ходе выполнения магистерской диссертации получены результаты, которые востребованы при разработке научных основ поиска эффективных катализаторов окислительного дегидрирования углеводородного сырья в винильные мономеры.

Данная магистерская диссертация была подготовлена в соответствии со всеми требованиями и стандартами, и в ходе работы были соблюдены все требования к такой работе. Принимая во внимание все эти вопросы, Тажиева Акыл Асылковна заслуживает квалификацию магистра технических наук по специальности 7M07109 Химическая технология углеводородных соединений, и я высоко оцениваю работу.

**Научный руководитель**

Ассистент проф кафедры ХиБИ

(должность, уч. степень, звание)

Керимкулова А.Ж.

(подпись)

« 5 » 2022г.

**РЕЦЕНЗИЯ**

на магистерскую диссертацию  
(наименование вида работы)

Тажиева Акыл Асылкызы  
(Ф.И.О. обучающегося)

7M07109 Химическая инженерия углеводородных соединений  
(шифр и наименование специальности)

На тему: Катализаторы дегидрирования на основе природных цеолитов и их физико-химические свойства

Выполнено:

- а) графическая часть на 12 листах  
б) пояснительная записка на 41 страницах

**ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ**

Важной чертой процессов термokatалитического дегидрирования является их обратимость и эндотермичность.

Следует отметить, что создание катализаторов и технологии получения стирола позволит наладит в Казахстане процессов глубокой переработки ароматических соединений (бензол, п-ксилол, этилбензол), производство которых налажены в Атырауском нефтеперерабатывающем заводе в 2017 году.

Данная работа является продолжением работ, где процесс дегидрирования исследовался как стадия процесса окисления при осуществлении селективного дегидрирования алкильных заместителей при бензольном и пиридиновом циклах. В работе исследованы несколько модификаций Fe-K-Cr-оксидных катализаторов дегидрирования, которые модифицированы добавками из перечня: оксиды церия, циркония, ванадия, магния, при интервале температуре 400-700 °C и объемной скорости 0,5 – 1,5 ч<sup>-1</sup>.

В ходе выполнения магистерской диссертации получены результаты, которые востребованы при разработке научных основ поиска эффективных катализаторов окислительного дегидрирования углеводородного сырья в винильные мономеры. По диссертации нет замечаний.

**Оценка работы**

Данная магистерская диссертация была подготовлена в соответствии со всеми требованиями и стандартами, и в ходе работы были соблюдены все требования к такой работе. Принимая во внимание все эти вопросы, Тажиева Акыл Асылловна заслуживает квалификацию магистра технических наук по специальности 7M07109 Химическая технология углеводородных соединений и я очень высоко оцениваю работу.

**Рецензент**

Лектор кафедры «ХиТОВПСиП»

КазНУ имени аль-Фараби

(должность, степень, звание)

Рахметуллаева Р.К.

(подпись)

2022г.



Ф КазНИТУ 706-17. Рецензия

