

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ НА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ РЕНИЙ И ВОЛЬФРАМ

© 2023 г. А. С. Федотов^{1,*}, Д. Ю. Грачёв¹, Р. А. Багдатов¹, М. В. Цодиков¹,
В. И. Уваров², Р. Д. Капустин², С. Поль³, Ф. Дюменьиль³

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

³ Universita. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide,
F-59000 Lille, France

*E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26 ноября 2021 г.

После доработки 12 марта 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

С применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и золь-гель метода разработаны пористые керамические конвертеры трубчатой конфигурации, содержащие моно- и бикомпонентные каталитические системы на основе рения и вольфрама. Данные конвертеры были испытаны в процессе дегидрирования этилбензола в стирол. В результате проведенных исследований установлено, что монокомпонентный вольфрамовый конвертер обладает оптимальными свойствами в ряду изученных образцов, что выражается в повышенной эффективности получения целевого продукта. Показано, что в температурном диапазоне 550–600°C выход стирола достигал ~15 мас. % при максимальной производительности ~22 г/(ч·дм³), при этом зауглероживание образца за ~6 ч эксперимента не превышало ~5 мас. %.

Ключевые слова: гетерогенный катализ; пористые конвертеры; рений; вольфрам; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; золь-гель метод; дегидрирование; этилбензол; мономеры; стирол

DOI: 10.31857/S0028242123020090, **EDN:** HKTGKM

Используемые сокращения:

ЭТБ – этилбензол;

АМС – альфа-метилстирол;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

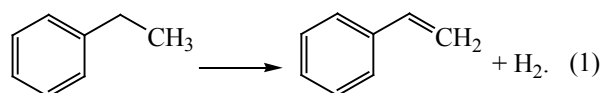
ЗГ – золь-гель метод;

УВ – углеводороды.

Как известно, стирол является важнейшим мономером, используемым для получения многочисленных видов полимеров, таких как полистирол, пенопласт, модифицированные стиролом полиэфирсы, АБС (сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол) и САН (стирол-акрилонитрил) [1–4].

В настоящее время мировое производство стирола составляет более 36 млн т/год [5, 6].

Основной способ промышленного производства стирола (ок. 85%) с 30-х гг. 20 в. и до настоящего времени заключается в дегидрировании ЭТБ на железноокисных катализаторах [7–11]:



Реакция дегидрирования ЭТБ по своей природе эндотермическая ($\Delta H = 124$ кДж) и протекает с увеличением объема [12]. Кажущаяся энергия

активации процесса дегидрирования довольно высока и равна 152 кДж/моль, поэтому его осуществляют при температуре около 600°C [9, 10]. Согласно принципу Ле Шателье–Брауна, повышению конверсии ЭТБ также способствует снижение его исходного парциального давления. С этой целью в заводских условиях процесс проводят при разбавлении ЭТБ водяным паром в мольном соотношении $H_2O : ЭТБ = (15-17) : 1$ при сохранении общего давления, близкого к атмосферному [13, 14].

Главная проблема промышленного синтеза стирола заключается в том, что он сопровождается многочисленными побочными реакциями образования продуктов превращения ЭТБ, таких как толуол, бензол, этан, метан и оксиды углерода, существенно снижающих производительность установок по его получению и усложняющих стадию последующей очистки [15]. Поэтому основные задачи по интенсификации процесса дегидрирования ЭТБ в стирол заключаются в усовершенствовании используемых катализаторов и оптимизации технологических параметров и конструкций существующих аппаратов. Изучению этих путей посвящено большое количество работ, однако практические возможности предложенных на данный момент решений весьма ограничены [16–29].

Разработка малогабаритных каталитических мембранных реакторов кассетного типа на основе пористых керамических конвертеров, получаемых с применением СВС и золь-гель метода, может стать перспективным способом повышения эффективности существующих процессов синтеза стирола. В основе принципа интенсификации химических превращений, протекающих в каналах таких конвертеров, лежит уменьшение их общей энергии за счет улучшенного тепло- и массопереноса молекул субстрата, по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами, обладающими значительно меньшей активной поверхностью, что не раз подтверждалось в ранее проведенных исследованиях [30, 31].

В настоящей публикации представлены результаты по изучению особенностей протекания процесса дегидрирования ЭТБ в стирол в каталитических каналах пористых керамических конвертеров, модифицированных моно- и бикомпонентными каталитическими системами, содержащими рений и вольфрам. Выбор этих компонентов обусловлен



Рис. 1. Вид пористого керамического конвертера трубчатой конфигурации.

как ранее полученными данными, так и литературными сведениями, описывающими их высокую активность и селективность в реакциях различных УВ [32–35].

Целью данной работы – изучение зависимости интенсивности протекания процесса дегидрирования ЭТБ в стирол от способа формирования каталитического конвертора и его состава

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объекты исследования в настоящей работе представлены пористыми керамическими конвертерами трубчатой конфигурации, полученными комбинацией СВС и золь-гель метода. Катализаторы – моно- и бикомпонентные системы, содержащие рений и вольфрам, способы введения которых подробно описаны в [31].

Согласно рис. 1, конвертеры представляют собой полые керамические цилиндры с пористыми газопроницаемыми стенками, которые с одной стороны имеют выступающую шляпку для закрепления в специально изготовленном реакторе посредством прижимной гайки, а с другой – плотную заглушку, предотвращающую проскок реагента мимо стенок [36]. В основе принципа работы конвертера лежит массоперенос молекул реагента от наружной стенки к внутренней через развитую сеть извилистых каталитических каналов.

Основные параметры конвертера: общая длина ~115 мм; длина рабочей зоны (расстояние от крепежной шляпки до заглушки) ~97 мм; внешний диаметр трубки ~25 мм; толщина стенки ~7 мм; рабочий объем ~0.04 дм³; диаметр открытых пор 1–3 мкм; пористость более 50%.

В табл. 1 и табл. 2 приведены данные по составу полученных образцов.

Таблица 1. Содержание компонентов образцов, полученных методом СВС, мас. %

№	Обозначение образца	MgO	SiC	SiO ₂	Re ₂ O ₇	WO ₃	α -Al ₂ O ₃	Масса образца, г
1	Подложка	3.10	6.20	3.10	—	—	87.60	94.78
2	Re–W (СВС)	2.98	5.96	2.98	1.92	1.92	84.23	101.11

Таблица 2. Содержание компонентов в образцах, полученных модификацией подложек каталитическими компонентами с применением золь-гель метода, мас. %

№	Обозначение образца	K ₂ O	CeO ₂	Re ₂ O ₇	WO ₃	γ -Al ₂ O ₃	Подложка	Масса образца, г
3	Re	0.16	0.04	0.03	—	4.18	95.60	120.14
4	W	0.06	0.05	—	0.05	4.25	95.58	101.23
5	Re–W (разд.)	0.05	0.01	0.05	0.05	4.86	94.98	114.46
6	Re–W (совм.)	0.06	0.02	0.17	0.10	5.06	94.59	109.77

Образец № 1, далее именуемый подложкой, получен методом СВС и преимущественно состоит из корунда (α -Al₂O₃) с цементирующими добавками оксида магния и карбида кремния. В результате модификации таких подложек моно- и бикомпонентными каталитическими системами на основе рения и вольфрама с использованием золь-гель метода, были получены образцы № 3–6. В них буферный слой γ -Al₂O₃ формировали для увеличения удельной поверхности конвертера, а оксиды калия и церия наносили для уменьшения кислотности поверхности с целью снижения доли побочных реакций крекинга, протекающих при дегидрировании УВ и приводящих к быстрому закоксовыванию поверхности катализатора [31, 33]. Все компоненты вносили до состояния предельного насыщения пористой структуры конвертера маточными растворами, содержание компонентов в которых для каждого случая индивидуально и разнится от одного образца к другому.

Образец № 2 отличается от образца № 1 дополнительным внесением рения и вольфрама в исходную шихту (раздельное или совместное соотношение из раствора) перед ее спеканием в процессе приготовления конвертера методом СВС, в результате чего данные каталитические компоненты становятся частью пористой структуры такого конвертера.

Каталитическую активность полученных конвертеров изучали в процессе дегидрирования ЭТБ в стирол с использованием оригинального катали-

тического мембранного реактора. Устройство этого реактора и лабораторного испытательного стенда, равно как и методика проведения экспериментов, подробно изложены в [31].

Условия эксперимента

Условия проведения экспериментов подбирали на основании ранее полученных опытных оптимальных данных, приведенных в литературных источниках, и равновесных значений параметров реакции дегидрирования ЭТБ в стирол [28, 34–36]. Субстрат – ЭТБ (98%, «Sigma Aldrich»); разбавитель – дистиллированная вода; отношение H₂O : ЭТБ = 14 моль/моль; скорость подачи сырья $W_{\text{ЭТБ}} = 0.1$ мл/мин, $W_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$ мл/мин. Температура эксперимента $T = 500\text{--}750^\circ\text{C}$; время подачи сырья на каждую температурную точку – 30 мин; общее время каждого эксперимента – 180 мин.

Методика анализа продуктов реакции

Содержание водорода, оксидов углерода и метана в продуктах реакции определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «КристалЛюкс-4000М» («Мета-хром», Россия), детектор – катарометр, газ-носитель – аргон высокой чистоты (99,998%, ГОСТ 10157-79) с расходом 10 мл/мин. Адсорбционная насадочная колонка 1 м × 3 мм, наполнитель колонки – активированный уголь марки СКТ, размер частиц 0.2–0.3 мм; температура колонки, детектора и испарителя – 120°C.

Концентрации газов находили по калибровочным кривым с использованием специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Углеводородные газы C_1 – C_5 идентифицировали на хроматографе «КристалЛюкс-4000М» («Мета-хром», Россия) с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД), газ-носитель – гелий (ТУ 0271-001-45905715-02). Были установлены следующие расходы газов: гелий – 30 мл/мин; водород – 35 мл/мин; воздух – 300 мл/мин. Для анализа использовали хроматографическую колонку HP-PLOT/ Al_2O_3 («Agilent Technologies», США), 50 м × 0.32 мм, толщина пленки 8.0 мкм. Температура колонки составляла 120, детектора – 230, испарителя – 250°C. Концентрации продуктов определяли по калибровочным кривым с помощью специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Жидкие органические продукты реакции идентифицировали методами ГХ-МС и ГЖХ. Анализ ГХ-МС проводили с использованием хромато-масс-спектрометра «Thermo Focus DSQ II» с квадрупольным масс-анализатором, энергия электронов 70 эВ. Напряжение на электронном умножителе составляло 1244 В. Температура источников ионов 280°C. Температура интерфейса – 280°C. Детектирование проводили в режиме регистрации полного ионного тока SIM (Selected Ion Monitoring).

Анализ ГЖХ осуществляли на хроматографе «Varian 3600» («Varian Chromatography System», США), ПИД, капиллярная колонка «Хромтэк SE-30», 25 м × 0.25 мм, $D_f = 0.33$ мкм. Температурный режим: 50°C (5 мин), 10°C/мин, 280°C, $T_{инж} = 250$ °C, $P_{инж} = 1$ бар, деление потока 1/200, газ-носитель – гелий (ТУ 0271-001-5905715-02).

Методика расчетов

Уравнения расчета основных характеристик процесса дегидрирования ЭТБ в стирол (уравнения (2)–(7) приведены ниже).

Конверсия ЭТБ (мас. %):

$$X_{ЭТБ} = \left(1 - \frac{m_{\text{прод}} C_{ЭТБ_{\text{прод}}}}{m_{ЭТБ_{\text{под}}}} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{прод}}$ – масса выгруженного жидкого продукта реакции, г; $m_{ЭТБ_{\text{под}}}$ – суммарная масса поданного ЭТБ, г; $C_{ЭТБ_{\text{прод}}}$ – концентрация ЭТБ в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола на поданный ЭТБ, мас. %:

$$y_{\text{стирол}} = \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{стирол}}}{m_{ЭТБ_{\text{под}}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где $C_{\text{стирол}}$ – концентрация стирола в продуктах реакции, мас. доля.

Выход стирола в расчете на превращенный ЭТБ (селективность по стиролу), мас. %:

$$S_{\text{стирол}} = \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{стирол}}}{m_{ЭТБ_{\text{под}}} X_{ЭТБ}} \times 100\%, \quad (4)$$

где $X_{ЭТБ}$ – конверсия ЭТБ, мас. доля.

Доля стирола относительно побочных жидких продуктов, мас. %:

$$R_{\text{стирол}} = \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{стирол}}}{m_{\text{прод}} - m_{\text{прод}} C_{ЭТБ}} \times 100\%. \quad (5)$$

В качестве главного сравнительного критерия оценки эффективности работы конвертеров выбрали производительность стирола, получаемую с единицы рабочего объема образца, ввиду большей объективности данного параметра по сравнению с вариантом расчета на грамм активного компонента, ибо геометрические размеры и газотранспортные характеристики всех полученных трубок стандартизированы и потому незначительно разнятся между собой, в то время как их массы и составы заметно отличаются. Все дело в том, что специфика синтеза образцов крайне затрудняет оценку доли каталитических компонентов, пошедших на формирование активной поверхности стенок каналов конвертеров. Кроме того, особой проблемой для проведения такого рода расчетов является понимание степени влияния каждого отдельного компонента (или же их композиций) на интенсивность протекания реакций. Таким образом, конвертер рассматривается здесь не как набор независимых активных частиц, а как целостная система, объединяющая в себе структурную и каталитическую составляющие.

Таблица 3. Основные выходные параметры процесса дегидрирования ЭТБ в стирол на конвертерах различного состава

№ 1, Подложка							№ 4, W						
T , °C	$X_{ЭТБ}$, мас. %	$У_{стирол}$, мас. %	$S_{стирол}$, мас. %	$R_{стирол}$, мас. %	$\rho_{стирол}$, г/(ч·дм ³)	$\Delta\rho_{стирол}$, х-раз	$X_{ЭТБ}$, мас. %	$У_{стирол}$, мас. %	$S_{стирол}$, мас. %	$R_{стирол}$, мас. %	$\rho_{стирол}$, г/(ч·дм ³)	$\Delta\rho_{стирол}$, х-раз	
500	50.32	0.32	0.64	100.00	0.47	Эталон	42.03	2.11	5.03	100.00	3.14	6.61	
550	59.09	1.63	2.76	72.28	2.39		51.50	12.03	23.37	100.00	17.63	7.37	
600	76.32	7.32	9.59	62.30	10.72		71.73	15.25	21.26	67.86	22.33	2.08	
650	91.42	11.38	12.44	60.40	16.66		94.54	12.58	13.31	44.70	18.43	1.11	
700	98.16	5.46	5.56	30.62	7.99		100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	99.62	1.40	1.41	13.45	2.05		100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
№ 2, Re–W (CBC)							№ 5, Re–W (разд.)						
500	22.71	1.08	4.76	100.00	1.58	3.33	35.46	1.19	3.37	18.16	1.75	3.68	
550	28.12	3.12	11.09	95.84	4.57	1.88	44.32	3.33	7.51	40.00	4.87	2.01	
600	46.45	12.59	27.11	73.90	18.45	1.70	64.90	12.62	19.45	75.51	18.49	1.70	
650	77.55	15.68	20.22	49.57	22.97	1.36	94.87	13.74	14.49	44.74	20.13	1.19	
700	94.25	12.51	13.27	44.31	18.32	2.26	99.56	8.99	9.03	48.47	13.17	1.62	
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.99	0.32	0.32	15.40	0.47	0.23	
№ 3, Re							№ 6, Re–W (совм.)						
500	14.49	2.91	20.09	62.96	4.26	8.97	48.69	6.12	12.57	71.00	8.96	18.85	
550	39.68	4.97	12.53	78.86	7.28	3.00	65.39	5.27	8.07	59.74	7.72	3.19	
600	97.18	0.41	0.42	78.62	0.59	0.05	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
650	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
700	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Производительность по стиролу, г/(ч·дм³):

$$\rho_{\text{стирол}} = \frac{m_{\text{прод}} C_{\text{стирол}}}{V_{\text{конв}}} \cdot \frac{60}{t_{\text{подачи сырья}}}, \quad (6)$$

где $V_{\text{конв}}$ – рабочий объем конвертера, дм³;
 $t_{\text{подачи сырья}}$ – время подачи сырья, мин.

Прирост производительности по стиролу относительно подложки $\Delta\rho_{\text{стирол}}$ – величина, приведенная для сравнения производительности на рассматриваемом образце, с производительностью на немодифицированной подложке (образец № 1), принятой за эталон, х-раз:

$$\Delta\rho_{\text{стирол}} = \frac{\rho_{\text{стирол на образце}}}{\rho_{\text{стирол на подложке}}}. \quad (7)$$

Здесь $\rho_{\text{стирол на подложке}}$ – производительность по стиролу на подложке, г/(ч·дм³); $\rho_{\text{стирол на образце}}$ – производительность по стиролу на образце, г/(ч·дм³).

Методика расчетов приведенных равновесных параметров реакции дегидрирования ЭТБ в стирол подробно описана в [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чистота эксперимента была обеспечена предельным осуществлением холостых опытов, суть которых заключалась в проведении реакции дегидрирования ЭТБ в стирол в незагруженном реакторе объемом 0.2 дм³, изготовленном из жаропрочной высоколегированной стали марки 20Х23Н18, и в том же реакторе, но уже с установленной немодифицированной корундовой подложкой (образец № 1).

В первом случае (пустой реактор) при температуре 600°С была достигнута конверсия ЭТБ более 80 мас. %, однако, производительность по стиролу не превышала

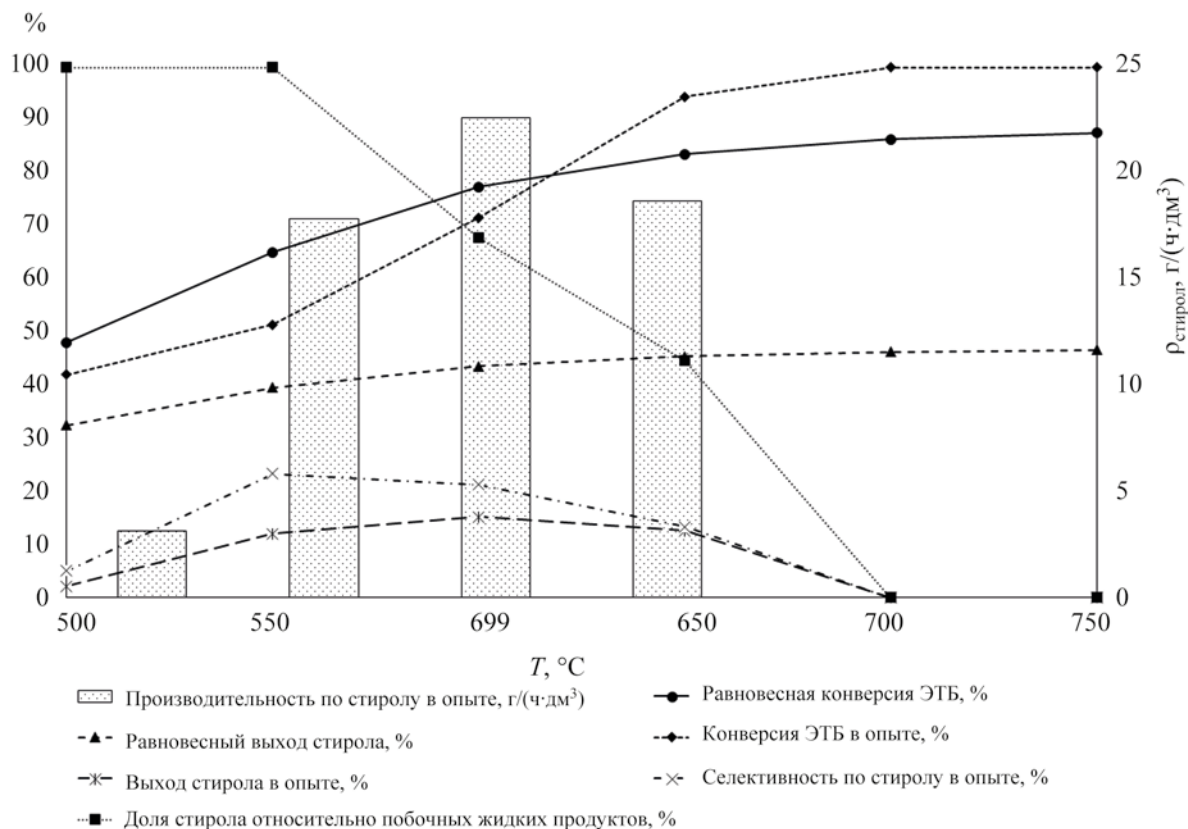


Рис. 2. Основные выходные параметры процесса дегидрирования ЭТБ в стирол на монокомпонентом вольфрамсодержащем образце № 4.

2 г/(ч·дм³). Основные продукты представляли собой газы крекинга и углерод.

Корундовая подложка (образец № 1), напротив, продемонстрировала заметную каталитическую активность в изучаемом процессе, особенно при повышенных температурах (табл. 3). Наблюдаемый эффект, вероятно, обусловлен присутствием цементирующей добавки магния в составе керамического материала, который побочно катализирует протекающие химические реакции [17]. Так при 650°C производительность по стиролу составляла ~7 г/(ч·дм³) при селективности ~12 мас. %.

Далее было показано, что промотирование различными способами корундовой подложки малыми количествами моно- и бикомпонентных каталитических систем на основе рения и вольфрама (табл. 1, 2), приводит к существенному повышению эффективности осуществляемых превращений, увеличивая селективность и обеспечивая практически двукратный прирост производительности по

стиролу при более низких температурах (табл. 3). Этот результат, несомненно, заслуживает как научного, так и практического интереса.

Эксперименты по дегидрированию ЭТБ в стирол, проведенные на ряде синтезированных конвертеров, указанных в табл. 1 и 2, показали, что образец № 4, модифицированный моноконпонентной вольфрамовой системой с применением золь-гель техник, является оптимальным в линейке испытанных, в виду того, что согласно численным данным, представленным в табл. 3 и визуальным образом на рис. 2, показал наибольшую активность в умеренном интервале температур 550–600°C.

Как следует из рис. 2, прирост производительности по стиролу с единицы рабочего объема моноконпонентного вольфрамсодержащего образца № 4 по сравнению с немодифицированной корундовой подложкой (образец № 1) составляет около 7-и крат при 550°C и 2-х крат при повышении температуры до 600°C. Важно отметить, что согласно

Таблица 4. Содержание компонентов в жидком органическом продукте, мас. %

№ 1, Подложка								№ 4, W						
T, °C	бензол	толуол	ЭТБ	стирол	кумол	АМС	прочие	бензол	толуол	ЭТБ	стирол	кумол	АМС	прочие
500	0.00	0.00	99.36	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	96.48	3.52	0.00	0.00	0.00
550	0.41	0.35	94.77	3.78	0.14	0.01	0.54	0.00	0.00	80.12	19.88	0.00	0.00	0.00
600	4.71	2.99	66.84	20.66	0.30	0.11	4.39	8.56	5.39	55.72	30.05	0.18	0.10	0.00
650	12.14	9.17	31.29	41.50	0.25	0.33	5.32	29.37	15.34	16.24	37.44	0.11	0.21	1.29
700	29.60	15.62	9.34	27.76	0.12	0.13	17.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	35.76	11.34	3.56	12.97	0.05	0.05	36.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
№ 2, Re–W (CBC)								№ 5, Re–W (разд.)						
500	0.00	0.00	98.62	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	90.75	1.68	0.11	0.00	7.29
550	0.09	0.09	95.67	4.15	0.00	0.00	0.00	0.64	0.48	87.00	5.20	0.11	0.00	6.57
600	3.00	2.90	75.86	17.84	0.28	0.12	0.00	3.11	3.54	67.74	24.36	0.27	0.14	0.84
650	19.00	10.00	41.50	29.00	0.19	0.14	0.17	28.11	14.52	14.30	38.34	0.13	0.23	4.37
700	27.64	18.20	16.93	36.81	0.13	0.17	0.12	32.30	10.05	2.31	47.35	0.36	0.00	7.63
750	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.75	2.10	0.50	15.32	0.03	0.05	69.25
№ 3, Re								№ 6, Re–W (совм.)						
500	1.21	0.63	94.87	3.23	0.06	0.00	0.00	1.68	0.68	85.62	10.21	0.99	0.23	0.59
550	0.75	0.62	90.54	7.46	0.24	0.00	0.39	4.44	2.10	79.68	12.14	0.98	0.30	0.36
600	1.03	1.65	84.52	12.17	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
650	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
700	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
750	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Прочие – общее содержание неидентифицированных побочных продуктов.

хроматографическим данным, при 550°C жидкие продукты содержали исключительно непрореагировавший ЭТБ (~80 мас. %) и стирол (~20 мас. %) (табл. 4). Таким образом, при 550°C доля стирола относительно побочных жидких продуктов на монокомпонентном вольфрамсодержащем конвертере составила ~100% при довольно высокой производительности ~18 г/(ч·дм³), что не свойственно для прочих образцов, и говорит в пользу повышенной активности образца № 4, а также его высокой избирательности по целевому продукту (табл. 3).

Состав газообразных продуктов, указанный в табл. 5, говорит о преобладании дегидрирования ЭТБ на образце № 4 над всеми прочими превращениями, на что указывает содержание водорода, составляющее около 90%.

Ввиду того, что равновесные значения конверсии ЭТБ и выхода стирола рассчитаны для реакции дегидрирования без учета побочных, при температурах более 620°C, в соответствии с рис. 2, наблюдается превышение равновесных значений этих параметров опытными, что согласно приведённому объяснению, не является ошибкой. К побочным превращениям главным образом относятся реакции коксования, крекинга и парового риформинга УВ, о чем напрямую свидетельствует снижение селективности по стиrolу с одновременным возрастанием содержания бензола и толуола в жидких продуктах реакции, а также оксидов углерода и легких УВ в газах (табл. 4).

За трехчасовой эксперимент отмечено весьма незначительное зауглероживание образца № 4 (табл. 6). Этот результат хорошо соотносится с ра-

Таблица 5. Содержание компонентов в газообразном продукте, об. %

№ 1, Подложка											№ 4, W										
$T, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{л/ч}$	H_2	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	прочие	$Q, \text{л/ч}$	H_2	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	прочие	
500	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	92.36	0.00	1.91	4.15	0.48	0.67	0.10	0.19	0.14	
550	0.07	33.35	0.00	23.60	5.67	1.10	34.26	0.00	0.38	1.64	0.08	87.09	0.00	1.95	5.37	1.18	3.45	0.17	0.69	0.10	
600	0.31	72.80	0.00	1.28	14.39	1.27	10.22	0.01	0.03	0.00	0.56	68.78	0.62	2.03	9.59	1.35	17.55	0.01	0.09	0.00	
650	0.71	53.47	0.00	1.67	15.32	1.26	28.12	0.01	0.10	0.05	1.61	62.65	1.25	4.29	10.50	0.84	20.33	0.01	0.12	0.01	
700	1.23	49.34	0.37	1.59	19.84	0.83	27.82	0.01	0.12	0.08	7.50	63.60	18.61	10.39	4.26	0.40	2.74	0.00	0.01	0.00	
750	1.97	57.25	9.75	5.23	14.47	0.25	12.93	0.00	0.05	0.07	12.30	67.00	21.00	11.00	0.50	0.20	0.30	0.00	0.00	0.00	
№ 2, Re-W (CBC)											№ 5, Re-W (разд.)										
500	0.05	99.83	0.00	0.01	0.08	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	2.52	3.31	81.89	0.73	4.38	7.17	
550	0.14	94.54	0.23	2.11	1.67	0.36	0.92	0.03	0.12	0.02	0.08	39.93	0.00	55.68	3.94	0.11	0.31	0.00	0.02	0.01	
600	0.35	73.10	0.14	1.35	9.35	1.94	14.03	0.01	0.07	0.01	0.80	72.87	0.51	4.77	8.43	1.20	12.15	0.00	0.06	0.01	
650	0.84	52.50	0.02	0.70	16.54	1.93	28.10	0.01	0.17	0.03	1.43	65.62	0.27	2.56	10.48	1.23	19.68	0.01	0.13	0.02	
700	1.45	49.85	1.47	1.76	17.54	0.91	28.28	0.01	0.15	0.03	2.22	64.21	2.09	7.22	12.47	0.72	13.20	0.00	0.07	0.02	
750	6.05	60.15	24.90	5.60	5.43	0.24	3.66	0.00	0.02	0.00	4.73	62.16	15.35	9.66	7.68	0.19	4.92	0.00	0.02	0.02	
№ 3, Re											№ 6, Re-W (совм.)										
500	0.27	82.38	1.23	15.43	0.74	0.03	0.16	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
550	0.34	80.07	4.65	13.19	1.42	0.28	0.37	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
600	6.00	73.94	12.25	12.97	0.54	0.18	0.11	0.00	0.00	0.00	7.60	67.03	16.42	15.35	1.03	0.11	0.06	0.00	0.00	0.00	
650	7.78	73.86	7.03	18.79	0.25	0.02	0.04	0.01	0.00	0.00	10.56	66.85	20.80	10.65	1.64	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	
700	8.50	75.48	9.20	15.20	0.10	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	12.75	67.84	21.75	9.70	0.70	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
750	9.10	78.30	9.75	11.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.20	65.32	27.28	6.81	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	

Прочие: n -, i - C_4H_{10} ; n -, i - C_4H_8

Q – объемная скорость продуктового газового потока. При низких температурах (500–550°C) скорости химических превращений ЭТБ невелики, поэтому объема образующегося газа недостаточно для продувки выходных линий установки и заполнения газосборной бюретки необходимым для анализа количеством газа. Этим обусловлена заметная погрешность в определении скорости потока и состава газа для образцов № 1, 5 и 6 при том, что конверсия ЭТБ уже довольно значительна.

Таблица 6. Процент зауглероживания образцов за время эксперимента (180 мин.), мас. %

Образец:	№ 1, Подложка	№ 2, Re-W (CBC)	№ 3, Re	№ 4, W	№ 5, Re-W (разд.)	№ 6, Re-W (совм.)
На превращенный ЭТБ	1.25	2.95	4.54	0.23	3.37	3.97
Исходная масса конвертера	0.18	0.28	0.25	0.02	0.21	0.09

нее полученными данными по дегидрированию различных углеводородов [31].

Причина этого, вероятно заключается в том, что оксид вольфрама(VI), в отличие от разновалентных оксидов рения, является соединением, более устойчивым к термовосстановлению в насыщенной водородом среде продуктов дегидрирования

[37, 38]. Потому он постоянно пребывает в высокодисперсном состоянии, не спекаясь и не сублимируясь с поверхности носителя. Таким образом, его активная поверхность не уменьшается с течением времени. Это препятствует формированию зародышей углерода, блокирующих каталитические центры, и положительно сказывается на эффективно-

сти вольфрамсодержащего конвертера, увеличивая продолжительность его работы.

Повышенное содержание углеводородных газов и оксидов углерода в продуктах реакции во всем диапазоне исследованных температур указывает на большую ориентированность образцов, содержащих в своем составе рений (образцы № 2, 3, 5, 6), на процессы крекинга и риформинга [32–35]. Кроме того, зауглероживания этих образцов протекает гораздо интенсивней относительно вольфрамсодержащих, что особенно характерно для монокомпонентного рениевого образца № 3. Производительность такого конвертера в процессе получения стирола составляет всего ~ 7 г/(ч·дм³) при 550°C (табл. 3). А уже при 600°C конверсия ЭТБ на данном конвертере близка к полной при том, что выход и селективность по стиrolу составляют менее половины процента, тогда как количество углеводородных отложений на поданный ЭТБ превышает рекордные для всей линейки образцов 4.5 мас. % (табл. 6). Кроме того, как известно, оксиды рения являются легколетучими соединениями с температурой восстановления 400–800°C [39, 40]. В металлическом состоянии частицы рения легко сплавляются, образуя на поверхности носителя укрупненные кластеры. Это приводит к значительному уменьшению активной поверхности катализатора и снижению общей эффективности процесса. Все это, очевидно, делает конвертеры, содержащие рений, малопригодными для применения в процессах дегидрирования.

Схожий результат демонстрирует конвертер, модифицированный раствором бикомпонентного рений-вольфрамового органического комплекса (образец № 6, табл. 3), что объясняется формированием рениевых кластеров в непосредственной близости от высокодисперсных частиц вольфрама. Эти кластеры блокируют активные центры вольфрама, не позволяя им контролировать процесс. В итоге реализуется реакционный маршрут с преобладанием парового риформинга, свойственный монокомпонентному ренийсодержащему образцу № 3.

В свою очередь, образец № 5, в котором рений и вольфрам нанесены отдельно из независимых комплексов, сильно отличается по характеру проведения дегидрирования ЭТБ. Выход жидких продуктов, в том числе и стирола, здесь довольно большой даже при высоких температурах (650–750°C)

(табл. 5). Паровой же риформинг значительно затруднен, на что указывают относительно низкие концентрации оксидов углерода в газе, а содержание углеводородов, образующихся в реакциях крекинга, гораздо выше (табл. 5). Таким образом, бикомпонентная отдельно нанесенная ренийвольфрамовая каталитическая система заметно меняет селективность процесса, существенно расширяя рабочий температурный диапазон конвертера. Степень зауглероживания поверхности в ходе эксперимента для отдельно (образец № 5) и совместно (образец № 6) нанесенных рений-вольфрамовых компонентов относительно невысока и составляет ~ 3.5 мас. % на превращенный ЭТБ или ~ 0.2 мас. % на исходный вес конвертера. Тем не менее, это на порядок больше, чем для монокомпонентного вольфрамсодержащего образца № 4 (табл. 6).

Причина наблюдаемых эффектов на отдельно модифицированном ренийвольфрамосодержащем конвертере (образец № 5), вероятно, кроется в размерном факторе каталитических частиц, сформированных на его внутренней поверхности. По всей вероятности, взаимная удаленность частиц рения и вольфрама при их осаждении не позволяет образовавшимся в ходе спекания крупным кластерам рения блокировать мелкодисперсные частицы вольфрама, в результате чего их активные центры остаются в достаточной мере доступными для молекул субстрата.

Биоконпонентный ренийвольфрамовый конвертер (образец № 2), в состав которого активные компоненты введены в ходе самого СВС, заслуживает особого внимания. Из табл. 3 следует, что при повышенных температурах (600–650°C) данный конвертер работает гораздо эффективней, нежели при умеренных, что все же менее предпочтительно с позиции селективности изучаемого процесса (табл. 3). Однако, исключительным достоинством таких конвертеров является надежная фиксация внедренных в их структуру компонентов. Такие конвертеры выдерживают многократные циклы регенерации без заметной потери активной фазы. Существенным недостатком таких конвертеров является то, что на их приготовление уходит на порядок большее количество каталитических компонентов, чем в случае осаждения методом золь-гель (табл. 1 и 2), что связано со спецификой протекания СВС. В результате протекания СВС основная часть этих

компонентов залегает не на открытой для молекул субстрата поверхности, а погружается в глубину керамического материала, что делает их недоступными для реагентов. Это снижает экономичность процесса в случае использования такого редкого и дорогостоящего металла, как рений.

ВЫВОДЫ

С применением СВС и золь-гель метода разработаны пористые керамические конвертеры трубчатой конфигурации, содержащие моно- и бикомпонентные каталитические системы на основе рения и вольфрама. Показано, что модификация корундовых подложек данными системами существенно повышает интенсивность проведения процесса дегидрирования этилбензола в стирол, увеличивая селективность по целевому продукту и обеспечивая практически двукратный прирост производительности при более низких температурах.

В линейке синтезированных образцов наиболее эффективным оказался монокомпонентный поверхностно модифицированный вольфрамсодержащий конвертер (образец № 4), обеспечивающий высокий выход, селективность и производительность по стиrolу в умеренном интервале температур (550–600°C). Помимо этого, важным достоинством данного конвертера является и его повышенная коксоустойчивость относительно прочих. Причиной чего, вероятно, является мелкодисперсное распределение термостабильных частиц вольфрама по поверхности носителя, препятствующих образованию зародышевых частиц углерода.

Установлено, что конвертеры, содержащие в своей структуре рений (образцы № 2, 3, 5, 6), более ориентированы на процессы крекинга, риформинга и коксования, что заметно снижает их эффективность в процессе получения стирола.

Показано, что конвертер, в состав которого рений и вольфрам введены непосредственно в ходе СВС, обладает меньшей эффективностью относительно образцов, поверхностно модифицированных золь-гель методом, тем более с учетом того, что на приготовление первого расходуется на порядок больше активных компонентов. Это объясняется спецификой протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в результате которого, за счёт естественного перемешивания

кипящей, спекающейся шихты, основная масса активных компонентов залегает не на открытой поверхности формирующихся каналов, а глубоко в структуре керамического материала, что делает их недоступными для реагирующих молекул. Это также снижает экономичность процесса в случае использования такого редкого и дорогостоящего металла, как рений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (Грант № 17-13-01270-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Цодиков Марк Вениаминович является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Алексей Станиславович, к.х.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8550-7921>

Грачёв Данил Юрьевич, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4548-6051>

Багдатов Руслан Айдынович, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6069-6148>

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Уваров Валерий Иванович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3601-2498>

Капустин Роман Дмитриевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8932-7709>

Поль Себастьян, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9877-9902>

Дюменьиль Франк, проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9727-8196>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kent J.A. (Ed.). Riegel's handbook of industrial chemistry. Springer Science & Business Media, 2003. <https://doi.org/10.1007/0-387-23816-6>
2. Zarubina V. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene under industrially relevant conditions: Ph. D. Thesis, University of Groningen. 2015. https://pure.rug.nl/ws/portalfiles/portal/17548770/Chapter_1_.pdf

3. PRWeb, <http://www.prweb.com/releases/2012/9/prweb9930130.htm>. Accessed on Aug. 16, 2022.
4. PRLog, <http://www.prlog.org/11727607-styrene-global-markets-to-2020-substitution-of-polystyrene-by-polypropylene>. Accessed on Aug. 16, 2022.
5. Dimian A.C., Bildea C.S., Kiss A.A. Applications in design and simulation of sustainable chemical processes. 12-styrene Manufacturing / Elsevier. 2019. P. 443–481 <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63876-2.00012-7>
6. <https://cen.acs.org/synthesis/catalysis/make-styrene-production-greener/99/i8>. Accessed on Aug. 16, 2022.
7. Kent J.A. (Ed.). Handbook of industrial chemistry and biotechnology. Springer Science & Business Media, 2013. 1562 p.
8. Meyers R.A. Handbook of petrochemicals production processes. McGraw-Hill Education, 2019. 637 p.
9. Joshi S.S., Ranade V.V. Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals. Elsevier, 2016. 756 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-18518-2>
10. Cornils B., Herrmann W.A., Chi-Huey Wong, Zanthoff H.-W. Catalysis from A to Z / A concise encyclopedia. Fourth edition. Wiley, 2013. 2488 p.
11. Zecchina A., Califano S. The development of catalysis. a history of key processes and personas in catalytic science and technology. Wiley. 2017. 117 p.
12. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. Handbook of heterogeneous catalysis / Wiley. 2nd Edition, 2008. V. 8. P. 4270 p.
13. Speight J.G. Handbook of petrochemical Processes. CRC Press, – 2019. 581 p.
14. Weissmerl K., Arpe, H.J. Industrial organic chemistry. John Wiley & Sons, 2008. 439 p.
15. Lloyd L. Handbook of industrial catalysts. Springer Science & Business Media, 2011. 512 p.
16. Meyers R.A. Handbook of petroleum refining processes. McGraw-Hill Education, 2016. P. 726 p.
17. Корыстов В.А., Журнов Б.С., Сыркин А.М., Хабибуллин Р.Р., Егоров В.И., Исхаков Ф.Ф. Производство мономера стирола в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Учебн. пособие. Уфа: Уфимская государственная академия экономики и сервиса. 2009. 104 с. ISBN 5-88469-197-1
18. Olah G.A., Molnár Á., Prakash G.S. Hydrocarbon chemistry. John Wiley & Sons. 2017. V. 2. P. 480.
19. Luybe, W.L. Design and control of the styrene process // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. № 3. P. 1231–1246. <https://doi.org/10.1021/ie100023s>
20. Sanz S.G., McMillan L., McGregor J., Zeitler J.A., Al-Yassir N., Al-Khattaf S., Gladden, L.F. A new perspective on catalytic dehydrogenation of ethylbenzene: the influence of side-reactions on catalytic performance // Catalysis Science & Technology. 2015. V. 5. № 7. P. 3782–3797. <https://doi.org/10.1039/C5CY00457H>
21. Shelepova E.V., Vedyagin A.A. Intensification of the dehydrogenation process of different hydrocarbons in a catalytic membrane reactor // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2020. V. 155. P. 108072. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108072>
22. Shelepova E.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Noskov A.S. Modeling of ethylbenzene dehydrogenation in catalytic membrane reactor with porous membrane // Catalysis for Sustainable Energy. 2014. V. 2. № 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.2478/cse-2014-0001>
23. Castro A.J., Soares J.M., Josue F.-M., Oliveira A.C., Campos A., Milet É.R. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ for styrene production over porous iron-based catalysts // Fuel. 2013. V. 108. P. 740–748. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.019>
24. Xing Zhu, Yunfei Gao, Xijun Wang, Vasudev Haribal, Junchen Liu, Luke M. Neal, Zhenghong Bao, Zili Wu, Hua Wang, Fanxing Li. A tailored multi-functional catalyst for ultra-efficient styrene production under a cyclic redox scheme // Nature Communications. 2021. V. 12. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21374-2>
25. Luyben W.L. Design and control of the styrene process // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. № 3. P. 1231–1246. <https://doi.org/10.1021/ie100023s>
26. Dimian A.C., Bildea C.S. Energy efficient styrene process: design and plantwide control // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. V. 58. № 12. P. 4890–4905. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05560>
27. Cavani F., Trifiro F. Alternative processes for the production of styrene // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 133. № 2. P. 219–239. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00218-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00218-9)
28. Babiker K.A., Said S.E.H.E. Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in membrane reactors // AIChE J. 1994. V. 40. № 12. P. 2055–2059. <https://doi.org/10.1002/aic.690401215>
29. Ikenaga N.O., Tsuruda T., Senma K., Yamaguchi T., Sakurai Y., Suzuki T. Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide using activated carbon-supported catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2000. V. 39. № 5. P. 1228–1234. <https://doi.org/10.1021/ie990426q>
30. Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Tsodikov M.V. Original hybrid membrane-catalytic reactor for the Co-production of syngas and ultrapure hydrogen in the processes of dry and steam reforming of methane, ethanol and DME // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 14. P. 7046–7054. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.060>

31. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re,W]/ γ -Al₂O₃ (K,Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converter // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2021. V. 160. P. 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
32. Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М. Каталитические свойства рения и его соединений // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 11. С. 2050–2074.
33. Ряшенцева М.А., Минчаев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе / М: Наука. 1983. С. 248.
34. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 175–196.
35. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в нефтехимии и органических реакциях // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 2. С. 12–26..
36. Федотов А.С., Багдатов Р.А., Грачев Д.Ю., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Алымов М.И., Поль С., Цодиков М.В. Влияние состава и способа приготовления пористых керамических конвертеров, содержащих рений и вольфрам, на особенности протекания процесса дегидрирования кумола в α -метилстирол // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 4. С. 548–560. <https://doi.org/10.31857/S0028242122040104> [Fedotov A.S., Bagdatov R.A., Grachev D.Y., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Alymov M.I., Paul S., Tsodikov M.V. Composition and preparation method of rhenium-and tungsten-containing porous ceramic converters influence on the cumene dehydrogenation to α -methylstyrene process specific features/ // Petrol. Chemistry. V. 62. № 6. P. 660–671. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040090>]
37. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 385 с.
38. Romanyuk A., Steiner R., Oelhafen P., Biskupek J., Kaiser U., Mathys D., Spassov V. Thermal stability of tungsten oxide clusters // J. of Physical Chemistry. 2008. V. 112. № 30. P. 11090–11092. <https://doi.org/10.1021/jp803844d>
39. Wilken T.R., Morcom W.R., Wert C.A., Woodhouse J.B. Reduction of tungsten oxide to tungsten metal // Metallurgical Transactions B. 1976. V. 7. № 4. P. 589–597. <https://doi.org/10.1007/BF02698592>
40. Lai C., Wang J., Zhou F., Liu W., Miao N. Reduction, sintering and mechanical properties of rhenium-tungsten compounds // J. of Alloys and Compounds. 2018. V. 735. P. 2685–2693. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017>