

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ НА ОТРАБОТАННОМ АЛЮМОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© М. Т. Мамедова

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Az 1025, Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы, д. 30
E-mail: memmedova-melahet@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 июня 2019 г.

После доработки 5 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Синтезированы катализаторы на основе отработанного промышленного алюмохромового катализатора, используемого в дегидрировании углеводородов компанией SABIC, проведено модифицирование этих катализаторов медью и карбонатом калия. Катализаторы испытаны в реакции окислительно-го дегидрирования этилбензола в стирол. Установлено, что приготовленный и модифицированный 1 мас% Си катализатор при превращении этилбензола в стирол в присутствии O_2 проявляет активность 53% при селективности по стиролу 85%. Показано, что введение в реакционную зону диоксида углерода приводит к возрастанию активности до 60–63%, а селективности до 89–91%. Изучена стабильность функционирования промотированного медью катализатора и влияние на процесс паров воды. Установлено, что в условиях, близких к промышленным, в пределах 100 ч наблюдается стабильное превращение смеси (этилбензол: O_2 = 9:1): H_2O = 4:1 с селективностью по стиролу не ниже 90% при объемной скорости 2 ч^{-1} (по жидкому этилбензолу).

Ключевые слова: *этилбензол; стирол; дегидрирование; окисление; кислород; медь*

DOI: 10.31857/S0044461820040027

Каталитическое дегидрирование этилбензола в стирол является одним из важнейших промышленных процессов. Однако высокая энергоемкость дегидрирования этилбензола в стирол и как следствие низкая производительность промышленных установок, реализующих этот процесс, являются ограничительным фактором роста потребления стирола и стимулируют поиск эффективных путей получения этого продукта [1]. Одним из предполагаемых решений этой проблемы является замена обычного дегидрирования этилбензола с получением стирола на окислительное. Особое внимание уделяется поиску более активных и селективных катализаторов. В зависимости от механизма превращения этилбензола в стирол предполагаемые катализаторы можно разделить на

две группы: высокотемпературные [2–5] и низкотемпературные [6–8]. По-видимому, в первом случае превращение этилбензола в стирол на катализаторе происходит за счет окисления водорода, образующегося в результате дегидрирования этилбензола (окислительное дегидрирование), а во втором — непосредственным окислением этилбензола в стирол с выделением молекул воды (окисление).

Поиск подходящих окислителей также является составной частью этих исследований. В качестве окислителя были проверены в основном кислород воздуха [9] и диоксид углерода [10, 11].

Принимая во внимание высокотемпературные условия функционирования установок дегидрирования этилбензола в стирол, можно предположить,

что подбором соответствующего полифункционального катализатора, обладающего дегидрирующими и окислительными свойствами, можно интенсифицировать процесс получения целевого продукта за счет отмеченного выше окислительного дегидрирования этилбензола в стирол. В связи с этим представляет интерес изучить воздействие кислорода воздуха, CO_2 и их смеси на этот процесс в условиях, близких к функционированию отмеченных установок, в первую очередь с использованием известных промышленных катализаторов.

Создание подобного каталитического процесса тесным образом связано с такими параметрами катализатора, как продолжительность реакционного функционирования и воспроизводимость активности и селективности катализатора после определенных регенерационных обработок. Перевод получения стирола из обычного высокоэнергетического процесса дегидрирования этилбензола на более высокопроизводительное и малоэнергетическое окислительное дегидрирование делает вопросы стабильности и регенеративности особенно актуальными. Превращение этилбензола в стирол с участием воздуха, CO_2 или их смеси протекает с участием паров воды и предполагает образование H_2O , CO_2 или их смеси в зависимости от используемого окислителя.

Известно, что применяемые в промышленности алюмохромовые катализаторы обладают высокой дегидрирующей и окислительной способностью. Введение в такую систему меди (Cu) может позволить также активировать процесс паровой конверсии монооксида углерода.

Цель работы — изучение окислительного дегидрирования этилбензола в стирол в присутствии воздуха, CO_2 и их смеси на алюмохромовых катализаторах.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для приготовления катализатора окислительного дегидрирования

этилбензола в стирол был использован отработанный промышленный алюмохромовый катализатор, используемый в дегидрировании углеводородов фирмой SABIC.

Предварительные исследования показали практическую неактивность этого отработанного катализатора в целевом процессе. С целью удаления углеродистых отложений катализатор предварительно подвергали окислительной обработке в токе воздуха при $650\text{--}700^\circ\text{C}$ (3 ч), затем температуру снижали до комнатной. Полученный таким образом образец измельчали в агатовой ступке и при тщательном перемешивании обрабатывали концентрированным раствором гидроксида калия (48 ч). В результате гранулы образца размягчались и осадок приобретал пастообразную консистенцию. Осадок фильтровали, декантировали дистиллированной водой, оставляли обезвоживаться на воздухе (24 ч), а затем формовали продавливанием через фильеру диаметром 3 мм, сушили на воздухе под электрической лампой накаливания (24 ч), измельчали в цилиндрические гранулы высотой 5–6 мм, помещали в чашку и подвергали сушке при 80°C (3 ч), 120°C (3 ч) и, ступенчато поднимая температуру ($100^\circ\text{C}/1.5$ ч), прокаливали при 700°C в течение 3 ч. Приготовленную таким образом массу алюмохромового образца делили на три равные части. 1/3 часть образца обрабатывали раствором карбоната калия. Раствор после 24 ч выдержки выпаривали, а затем подвергали по описанной выше методике сушке и прокалке. Содержание K_2CO_3 в готовом катализаторе составляло 15% (катализатор К-1).

Оставшиеся 2/3 части образца помещали в фарфоровые чашки и заливали раствором нитрата меди с заранее заданной различной концентрацией. Образцы выдерживали в растворах в течение 48 ч, а затем выпаривали. Высушенные образцы обрабатывали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, декантировали дистиллированной водой, сушили при 80°C (3 ч) и 120°C (3 ч). Далее образцы помещали в реактор и подвергали восстановлению в

Таблица 1

Состав* и текстурные характеристики синтезированных и использованных в окислительном дегидрировании этилбензола в стирол алюмохромовых катализаторов

Образец	Атомное соотношение Al:Cr	K_2O (промотор), мас%	Cu (модификатор), мас%	Удельная поверхность, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$
К-1	2:1	9.78	—	69	0.27
К-2	2:1	9.78	1.0	65	0.26
К-3	2:1	9.78	1.5	63	0.24

* Содержание железа в составе катализаторов не превышает 0.02 мас%.

токе водорода при 185°C. Линейная скорость подачи водорода в реактор составляла 20 см³·мин⁻¹. Процесс восстановления продолжали до полного прекращения выделения паров воды в ловушке, помещенной на выходе из реактора. Модифицированные медью образцы обрабатывали K₂CO₃ по вышеуказанной методике. Содержание меди в модифицированных образцах составляло 1 и 1.5 мас% от массы исходных катализаторов (катализаторы К-2 и К-3 соответственно), содержание промотора K₂CO₃ в обоих катализаторах — 15 мас% (табл. 1).

Удельную поверхность и объем пор определяли по адсорбции бензола и рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера.

Окислительное дегидрирование этилбензола изучали в каталитической установке проточного типа, снабженной кварцевым адиабатическим реактором с загрузкой катализатора 3–10 см³.

Перед проведением экспериментов катализаторы подвергали стандартной обработке в токе воздуха (20 см³·мм⁻¹) с увеличением температуры реактора до 650°C. При этой температуре образцы выдерживали в течение 1 ч. Далее температуру снижали до 600°C, затем в реактор подавали этилбензол с объемной скоростью 2 ч⁻¹ (по жидкости) и воздух со скоростью 25 см³·мин⁻¹. Дозирование этилбензола осуществляли через испаритель-смеситель, в который поступал также воздух и происходило смешение реактантов. Следует отметить, что испаритель-смеситель выполнял также функции подогревателя, пройдя через который, реактанты поступали в реактор с температурой 475–500°C.

Воздух, используемый в процессе реакции, предварительно увлажнялся барботированием при температуре 70°C. В экспериментах по изучению влияния диоксида углерода на окислительное дегидрирование этилбензола в стирол подачу CO₂ в реактор осуществляли из газометра путем его вытеснения с определенной скоростью, регулируемой подачей раствора из мерной емкости (20–40 мл·мин⁻¹). Диоксид углерода также поступал в испаритель-смеситель и далее в составе смеси поступал в реактор. Соотношение этилбензол:CO₂ регулировали в пределах 2:4 (мольное).

Стабильность функционирования катализатора К-2 выясняли на примере превращения смеси (этилбензол:O₂ = 9:1):H₂O = 4:1 (мольное) при атмосферном давлении, температуре 590–600°C и объемной скорости подачи жидкости 2 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали хроматографическим методом.

Определение количеств углеродистых отложений, накапливающихся на катализаторах, проводили окис-

лительной обработкой катализатора. Перед проведением опытов установку продували инертным газом (He) 1 ч, затем катализатор обрабатывали воздухом со скоростью подачи 4 л·ч⁻¹ при 500°C. Количества выделившихся H₂O и CO₂ определяли как гравиметрически (путем их поглощения ангидроном и аскарридом, помещенными в соответствующие капсулы, с последующим взвешиванием этих ампул), так и непосредственно, анализом образовавшихся углеродистых отложений с применением элементного анализатора фирмы TruSpec Micro. Во избежание ошибок воздух, входящий в реактор, также пропускали через трубки, заполненные ангидроном и аскарридом.

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось выше, отработанный алюмохромовый катализатор неактивен в превращении этилбензола в стирол. Последующие окислительные и восстановительные обработки этого катализатора также не оказали на него активирующего воздействия.

Отработанный катализатор приобрел активность в изучаемой реакции лишь после проведения описанного выше синтеза. В присутствии азота катализаторы К-1, К-2 и К-3 обладают примерно близкими значениями активности и селективности по целевому продукту (рис. 1). В присутствии кислорода воздуха конверсия этилбензола на К-1 повышается на 15%, достигая 45% при селективности по стиролу 83%. Конверсия этилбензола на К-2 повышается до 53% при селективности 85%. Более высокая конверсия этилбензола (73%) наблюдается на катализаторе К-3, но в этом случае селективность снижается на 17%, достигая 66%. Таким образом, К-2 является оптимальным катализатором для этого процесса.

Введение диоксида углерода в процесс окислительного дегидрирования этилбензола в стирол оказывает существенное влияние на выход целевого продукта. Под воздействием CO₂ активность катализатора К-2 возрастает почти на 10% (рис. 1). Важно отметить, что такое повышение активности сопровождается повышением селективности выхода стирола до 89–91%. Изменение каталитической активности и селективности может являться следствием разбавления реактанта инертным разбавителем, т. е. понижения парциального давления реактанта. Но роль CO₂ в этом процессе нельзя лимитировать только этим фактором, так как снижение соотношения этилбензол:CO₂ от 2:1 до 4:1 (при постоянстве парциального давления этилбензола) приводит к снижению

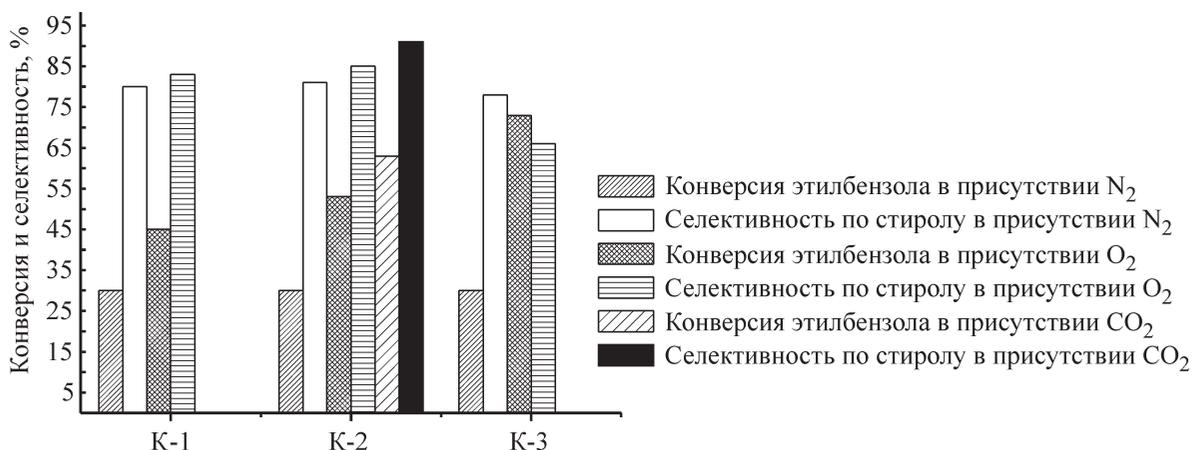


Рис. 1. Влияние окислителей на превращение этилбензола на алюмохромовых катализаторах.

активности катализатора с 62–60 до 59–57%. В этом случае селективность также снижается. Такое снижение параметров каталитического процесса, очевидно, не может быть объяснено воздействием CO₂ на процесс в качестве разбавителя, а скорее всего свидетельствует о его окислительной роли в превращении этилбензола в стирол [12]. Сравнительные данные (табл. 2) являются дополнительным подтверждением этому предположению. Дополнительный анализ контактного газа указывает на обогащение последнего монооксидом углерода, концентрация которого примерно соответствует повышению концентрации стирола при замене N₂ на CO₂.

Нами показано, что в присутствии воздуха активность катализатора выше, чем в присутствии CO₂, но во втором случае селективность по целевому продукту выше на 22% (табл. 2). Сопоставление данных по превращению этилбензола в стирол с использованием окислительной смеси CO₂:воздух с аналогичными данными, полученными при использовании только CO₂ или только воздуха, показывает, что активность катализатора снижается. Отмеченное снижение кон-

версии этилбензола (на 6%) связано со снижением парциального давления CO₂, взаимодействующего с выделяющимся водородом ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Вместе с тем высокая селективность по стиролу, возможно, является результатом взаимодействия кислорода с образующимися молекулами монооксида углерода.

Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол сопровождается образованием молекул воды, поэтому представляет интерес рассмотреть влияние паров воды на активность и селективность синтезированного катализатора конверсии этилбензола в стирол.

С ростом концентрации паров воды от нуля до 20% наблюдается повышение активности катализатора в конверсии этилбензола и выхода стирола, дальнейшее повышение содержания паров воды практически не оказывает влияния на активность катализатора в окислительном дегидрировании этилбензола в стирол (табл. 3).

Результаты исследования стабильности работы К-2 в процессе окислительного дегидрирования этил-

Таблица 2

Влияние CO₂, кислорода (воздуха) и их смеси на превращение этилбензола в стирол на катализаторе К-3

Окислитель	Конверсия этилбензола, %	Селективность по стиролу, %	Углеводородный состав продуктов, мас%					Углеродистые отложения, * мас%
			CH ₄	C ₂	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	CO ₂ -CO	
Азот	28	80	0.9	2.0	5.0	3.5	0	0.84
CO ₂	46	88	0.3	0.7	2.2	2.9	1.96	
Воздух	73	66	5.2	3.1	19.0	2.6	—	
CO ₂ :воздух = 8:15 (об.)	40	90	0.3	0.3	2.1	2.9	0.39	

* Накопления углеродистых отложений в процессе выхода катализатора на стабильный режим работы (максимальная активность).

Таблица 3
Влияние паров воды на конверсию этилбензола в стирол на катализаторе К-2
Мольное соотношение этилбензол:O₂ = 5:1

Содержание H ₂ O, об%	Конверсия этилбензола, %	Выход стирола, мас%
0	24	17
10	46	40
20	57	49
30	59	50

бензола в стирол в присутствии паров воды представлены на рис. 2 и 3. Наличие паров воды оказывает значительное влияние на стабильность катализатора. Низкое содержание паров воды в реактанте (10%)

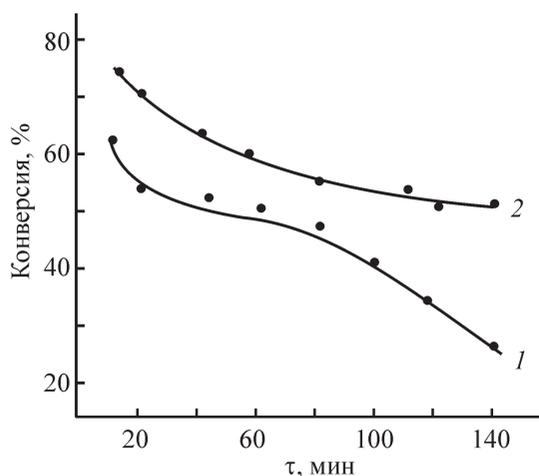


Рис. 2. Влияние продолжительности опыта на конверсию этилбензола (1) селективность по стиролу (2) на катализаторе К-2.

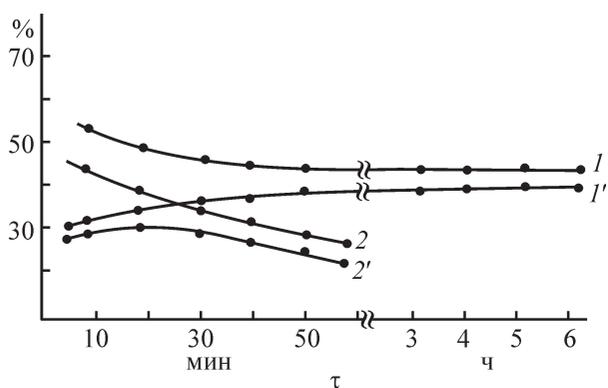


Рис. 3. Влияние продолжительности эксперимента на окислительное дегидрирование этилбензола в стирол на катализаторе К-2.

1, 1' — конверсия этилбензола и выход стирола при превращении смеси (этилбензол:O₂ = 5:1):H₂O = 4:1; 2, 2' — конверсия этилбензола и выход стирола при превращении смеси этилбензол:O₂ = 5:1.

(рис. 2) не способствует стабильной работе катализатора и соответственно характеризуется невысокими выходами стирола.

Учитывая, что в современных установках дегидрирования этилбензола в стирол реактант подается в реактор в смеси с 20–30% парами воды, исследование стабильности катализатора К-2 проводили с реакционной смесью, содержащей 20% воды. Полученные данные (рис. 3) показывают, что с 5-й до 50-й минуты эксперимента катализатор характеризуется ростом активности, но относительно низкой селективностью по стиролу. В дальнейшем активность катализатора стабилизируется на уровне 55%, а выход стирола — на 50–51%, что соответствует селективности 92–93%. Эти параметры процесса сохраняются на протяжении 100 ч, причем в этом случае заметно также возрастание селективности по целевому продукту (рис. 4).

Таким образом, возрастание выхода стирола при разбавлении исходного этилбензола парами воды связано как со снижением парциального давления паров реактанта, так и возможным предотвращением нежелательного блокирования поверхности катализатора прочно сорбируемыми продуктами олигомеризации стирола.

Результаты многочисленных регенерационных работ катализатора показывают полную воспроизводимость данных (рис. 3) и подтверждают высокую регенеративную устойчивость катализатора К-2.

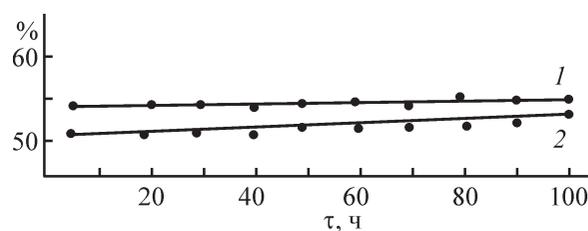


Рис. 4. Стабильность функционирования катализатора К-2 в дегидрировании этилбензола в стирол.
1 — конверсия этилбензола, 2 — выход стирола.

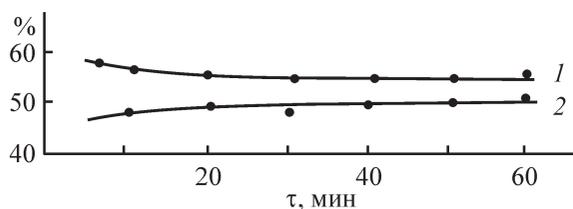


Рис. 5. Влияние повторных запусков установки на стабильность функционирования катализатора окислительного дегидрирования этилбензола в стирол К-2 (этилбензол:O₂ = 5:1):H₂O = 4:1.

1 — конверсия этилбензола, 2 — выход стирола.

Эксперименты проводили в течение 5 ч, после чего реактор охлаждался в токе азота. Повышение температуры перед продолжением дальнейших экспериментов также проводилось в атмосфере азота. В результате подобных перерывов и повторных запусков реакции наблюдается незначительное повышение общей конверсии этилбензола и снижение выхода стирола в первые 20 мин работы катализатора (рис. 5), что может быть объяснено примесями кислорода в используемом азоте. Вместе с тем эти данные свидетельствуют об устойчивости каталитической системы К-2 в условиях окислительного дегидрирования этилбензола в стирол, которое по условиям реализации близко к условиям реализации обычного дегидрирования. Следовательно, при прочих равных условиях применение К-2 и окислительное дегидрирование этилбензола в стирол позволяют поднять производительность промышленных установок получения стирола из этилбензола почти в 4 раза благодаря увеличению объемной скорости реализации процесса от 0.5 до 2.0 ч⁻¹ при значительном снижении энергозатрат.

Выводы

На основе промышленного отработанного алюмохромового катализатора можно синтезировать катализатор с высокими показателями в реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол. Модифицирование 1 мас% меди этого катализатора приводит к высокой селективности — 83–85% при активности 53–50% в присутствии кислорода воздуха. Введение в реакционную смесь диоксида углерода повышает активность до 62–60%, а селективность — до 89–91%. Наличие паров воды оказывает стабилизирующее воздействие на процесс окислительного дегидрирования этилбензола в стирол с участием катализатора К-2 благодаря эффективному выносу продукта из реакционной зоны.

Благодарности

Благодарю д.х.н., проф., зав. лаб. «Гетерогенный катализ» С. И. Абасова за ценные советы при подготовке этой статьи.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Мамедова Малахат Таги кызы, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1714-8111>

Список литературы

- [1] Cavani F., Trifiro F. Alternative processes for the production of styrene // *Appl. Catal. A: General*. 1995. V. 133. P.219–239. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00218-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00218-9)
- [2] Samuel P. D. M., Anderson L. P., Tiago P. B., Antoninho V., Josue M. F., Alcinea C. O. Nanocasted oxides for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene utilizing CO₂ as soft oxidant // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2011. V. 348. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.07.013>
- [3] Venkata R. B. G., Siva S. E., Suresh M., Ramudu P., Said P., David R. B., Seetha R. R. K. The advantage of ceria loading over V₂O₅/Al₂O₃ catalyst for vapor phase oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using CO₂ as a soft oxidant // *Appl. Petrochem. Res.* 2016. V. 6. P. 427–437. <http://dx.doi.org/10.1039/B304825J>
- [4] Itika K., Gurram V. R. B., Jayesh T. B., Kamaraju S. R. R., Bhari M. N. Development of stable MoO₃/TiO₂–Al₂O₃ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using CO₂ as soft oxidant // *J. CO₂ Utilization*. 2017. V. 18. P. 309–317. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01519>
- [5] Benjaram M. R., Dae-Soo H., Nanzhe J., Park S. E. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with carbon dioxide over ZrO₂-based composite oxide catalysts // *Catal. Surv. Asia*. 2008. V. 12. P. 56–69. <https://doi.org/10.1007/s10563-007-9039-8>
- [6] Badstube T., Papp H., Dziembaj R., Kustrowski P. Screening of catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 204. P. 153–165. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00514-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00514-7)
- [7] Nederlof Ch., Zarubina V., Ignacio V. M. C., Erik H. J. H., Talebi H., Kapteijn F., Makkee M. Application of staged O₂ feeding in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Al₂O₃ and P₂O₅/SiO₂ catalysts // *Appl. Catal. A: General*.

2014. V. 476. P. 204–214. <https://doi.org/10.4233/uuid:83b1d146-55e1-4b7b-8993-6cc88791f5bf>
- [8] *Zarubina V., Talebi H., Nederlof Ch., Kapteijn F., Makkee M., Cabrera I. M.* On the stability of conventional and nano-structured carbon-based catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene under industrially relevant conditions // *Carbon*. 2014. V. 77. P. 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.036>
- [9] *Jie X., Lun-Cun W., Yong-Mei L., Yong C., He-Yong H., Kang-Nian F.* Mesostructured CeO₂ as an effective catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene // *Catal. Lett.* 2009. V. 133. P. 307–313. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0174-x>
- [10] *Ahmed A., Hoceine B., Zeid A., Al-Othman M., Rafiq H. S.* Dehydrogenation of ethylbenzene in presence of carbon dioxide over supported Fe₂O₃–Cr₂O₃ mixed oxides catalysts // *Asian J. Chem.* 2014. V. 26. N 2. P. 504–508. <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2014.15601>
- [11] *Antonio J. R. Castro, Joao M. Soares, Josue M. Filho, Alcineia C. Oliveira, Adriana Campos, Edwin R. C. Milet.* 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>
- [12] *Park M. S., Vislovskiy V. P., Chang J. S., Shul Y. G., Yoo J. S., Park S. E.* Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide: Promotional effect of antimony in supported vanadium-antimony oxide catalyst // *Catal. Today*. 2003. V. 87 (1–4). P. 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.10.015>
-