

УДК 66.097.3-039.672, 66.094.258.097

DOI 10.18412/1816-0387-2022-2-65-75

# ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ В РЕАКТОРЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»

© 2022 И.Р. Набиуллин<sup>1\*</sup>, А.В. Борецкая<sup>2</sup>, М.В. Березкина<sup>1</sup>, Р.Р. Гильмуллин<sup>1</sup>, С.Р. Егорова<sup>2</sup><sup>1</sup> ПАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск<sup>2</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

Статья поступила в редакцию 30.08.2021 г., доработана 25.11.2021 г., принята к публикации 26.11.2021 г.

В работе представлены результаты исследования исходных и отработавших в промышленных условиях железокалиевых катализаторов дегидрирования этилбензола (ЭБ) в стирол: Кат-1 (импортный), Кат-2 и Кат-3 (отечественные). Исходные образцы представляют собой многофазные системы, состоящие из ферритов калия, гематита и церианита ( $\text{CeO}_2$ ). По истечении двух лет эксплуатации фазовый состав катализаторов представлен преимущественно магнетитом и церианитом, а содержание калия ( $\text{K}^+$ ) в образцах Кат-1, Кат-2 и Кат-3 снизилось на 40; 20 и 26 % соответственно. При этом для образца Кат-2 сохранилось равномерное распределение  $\text{K}^+$  в грануле отработавшего катализатора. По данным РФА, в нем размер ОКР кристаллов  $\text{CeO}_2$  не претерпел существенных изменений. В образце Кат-3 размер ОКР кристаллов  $\text{CeO}_2$  уменьшился с 302 до 110 Å, а в образце Кат-1 увеличился с 284 до 419 Å. По истечении двухлетнего пробега наиболее высокая конверсия ЭБ, равная 72,1 %, наблюдается на образце Кат-2, а на образце Кат-3 она снижается с 72,3 до 57,4 %. Обнаружено 6–11-кратное уменьшение прочности на раздавливание отработавших образцов, которое делает их непригодными для дальнейшего применения.

**Ключевые слова:** дегидрирование этилбензола, получение стирола, железокалиевый катализатор.

**Набиуллин И.Р.** – ведущий инженер-технолог исследовательской лаборатории углеводородов Научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим». E-mail: [ilgiz-nabiullin@mail.ru](mailto:ilgiz-nabiullin@mail.ru)

**Борецкая А.В.** – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета. E-mail: [ger-avg91@mail.ru](mailto:ger-avg91@mail.ru)

**Березкина М.В.** – начальник исследовательской лаборатории углеводородов Научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим». E-mail: [BerезkinaMV@nknh.ru](mailto:BerезkinaMV@nknh.ru)

**Гильмуллин Р.Р.** – канд. техн. наук, директор Научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим». E-mail: [GilmullinRiR@nknh.ru](mailto:GilmullinRiR@nknh.ru)

**Егорова С.Р.** – доц., д-р техн. наук, ведущий науч. сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета. E-mail: [Segorova@rambler.ru](mailto:Segorova@rambler.ru)

## Введение

Большинство химических технологий нефтехимического комплекса являются каталитическими. Одними из наиболее распространенных процессов являются дегидрирование этилбензола в стирол и изоамиленов (метилбутенов) в изопрен в присутствии железокалиевых катализаторов. Фазовый состав последних, природа их активного состояния в условиях реакции дегидрирования привлекала и привлекает до настоящего времени внимание многих исследователей [1–3].

Железокалиевые (Fe-K) каталитические системы характеризуются сложным фазовым составом из-за добавления в них различных промоторов, среди которых калий является наиболее важным [1–7]. Из-

вестно, что непромотированные железооксидные катализаторы в процессе эксплуатации быстро дезактивируются из-за восстановления  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  и в результате отложения кокса на их поверхности. Введение калия способствует формированию ферритов калия, которые при наличии в реакционной среде водяного пара обеспечивают удаление углеродных отложений, тем самым обеспечивая стабильную работу Fe-K-каталитических систем [8]. Однако при длительной промышленной эксплуатации наблюдаются потеря или перераспределение калия по грануле катализатора, отложение кокса на поверхности активных центров, восстановление катализатора водородом, образующимся в ходе дегидрирования, и физическое разрушение катализатора [8–13].

Еще одним широко применяемым промотором в производстве железокалиевых катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол и изоамиленов (метилбутенов) в изопрен является церий. Согласно данным авторов работы [14], стадия дегидрирования адсорбированного этилбензола ускоряется в присутствии оксида церия, который существует в катализаторах в виде кристаллитов  $CeO_2$ .

В литературе в большинстве случаев встречаются результаты исследования физико-химических и каталитических характеристик железо-калиевых катализаторов до и после эксплуатации в лабораторных условиях. При этом результаты исследований катализаторов после эксплуатации в промышленных условиях практически отсутствуют.

На сегодняшний день в отечественной промышленности преимущественно используют импортные катализаторы, поэтому вопрос импортозамещения остается актуальным. Цель настоящей работы — исследование изменения химического и фазового состава, а также характеристик текстуры, прочности и каталитических свойств трех образцов железокалиевых катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол отечественного и импортного производства в ходе промышленной эксплуатации в течение 2 лет и оценка возможности применения в данном процессе каталитических систем отечественных производителей.

## Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований в данной работе были использованы отработавшие в промышленных условиях железокалиевые каталитические системы импортного (Кат-1) и отечественного производства (Кат-2, Кат-3), отобранные из средних слоев катализатора. Перед выгрузкой из реакторов дегидрирова-

ния катализаторы подверглись паровой регенерации при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 22 ч.

Элементный состав отработавших и исходных катализаторов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Clever C31 («Элеран»). Спектры рентгенофлуоресценции регистрировали под вакуумом с использованием родиевой трубки в качестве источника излучения. Напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку, составляло 10 кВ, значение тока — 300 мкА. Площадь сканирования образца составляла  $1\text{ см}^2$ . Содержание элементов оценивали в процентах (отн.%) относительно интенсивности самого высокого пика.

Анализ фазового состава исходных и отработавших железокалиевых катализаторов проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с независимым вращением образца и счетчика с использованием излучения  $CuK_\alpha$ . Диапазон записи углов  $2\theta$  составлял от  $5$  до  $90^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$ . Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) вычисляли по формуле Селякова — Шеррера. Погрешность определения ОКР составляет  $\pm 5\%$ . Отнесение фаз проводили с использованием следующих карт: для моноферрита калия ( $KFeO_2$ ) — PDF Card 00-039-0892, для церианита — PDF Card 00-004-0593, для полиферритов калия — PDF Card 00-031-1034 ( $K_2Fe_{22}O_{34}$ ) и 00-040-0135 ( $K_2Fe_{10}O_{34}$ ), для гематита ( $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ ) — PDF Card 00-040-1139 и для магнетита ( $Fe_3O_4$ ) — PDF Card 01-071-63.

Термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе СТА-409PC Luxx (Netzsch, Германия) при непрерывном нагреве образцов на воздухе от  $25$  до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Испытания активности в реакции дегидрирования этилбензола в стирол проводили в лабораторном реакторе проточного типа (объем загрузки катализатора  $30\text{ см}^3$ ) при атмосферном давлении, температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и объемной скорости подачи сырья, равной  $1\text{ ч}^{-1}$ . Массовое соотношение сырья к теплоносителю (водяной пар) составляло  $1 : 2$ . Анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе с насадочной колонкой и детектором по теплопроводности. Показатели эффективности (%) работы катализатора рассчитывали по результатам хроматографических анализов:

1) выход целевого продукта (стирола) на пропущенное сырье:

$$ВП = \frac{C_{\text{стирол в к.г.}} - C_{\text{стирол в сырье}}}{C_{\text{ЭБ в сырье}}} \cdot 100,$$

2) выход целевого продукта на разложенное сырье:

$$BP = \frac{C_{\text{стирол в к.г.}} - C_{\text{стирол в сырье}}}{C_{\text{ЭБ в сырье}} - C_{\text{ЭБ в к.г.}}} \cdot 100,$$

3) конверсия (К):

$$K = \frac{C_{\text{ЭБ в сырье}} - C_{\text{ЭБ в к.г.}}}{C_{\text{ЭБ в сырье}}} \cdot 100,$$

где  $C_{\text{стирол в к.г.}}$  — массовая доля стирола в конт. газе дегидрирования, %;  $C_{\text{стирол в сырье}}$  — массовая доля стирола в сырье, %;  $C_{\text{ЭБ в сырье}}$  — массовая доля этилбензола в сырье, %;  $C_{\text{ЭБ в к.г.}}$  — массовая доля этилбензола в конт. газе дегидрирования, %.

Оценку точности измерений состава продуктов реакции дегидрирования проводили, используя методы математической статистики, разработанные для малого числа определений ( $n < 30$ ). Рассчитаны средняя арифметическая ошибка пяти результатов измерений по каждому компоненту и средняя квадратичная ошибка отдельного измерения. Относительная квадратичная ошибка составляет  $\pm 2\%$ .

Оценку механических свойств катализаторов проводили путем их раздавливания по образующей на прочномере ПК-21 (производство ОАО БСКБ «Нефтехимавтоматика») и истирания в шаровых мельницах. Для этого образцы перед испытаниями сушили в сушильных печах при температуре 100–120 °С в течение 1,5–2,0 ч. После чего высушенные гранулы охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры.

Для анализа механической прочности на раздавливание отбирали гранулы диаметром, равным высоте цилиндра, в количестве 24 шт. За результат принимали среднеарифметическое значение прочности серии за исключением минимальных и макси-

мальных значений. Погрешность измерения составила  $\pm 50 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Морфологию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Merlin при низком ускорении напряжения 5 кэВ в режиме детектирования вторичных электронов. В качестве напыления проводящего слоя использовали золото/палладий.

Площадь удельной поверхности  $S$ , порометрический объем  $V$  и средний диаметр пор определяли с помощью автоматизированного ртутного порометра AutoPore IV 9520 фирмы Micromeritics (США), управляемого персональным компьютером. Прибор позволяет проводить измерения в диапазоне давлений в ртути от близкого атмосферному (0,1 МПа) до 414 МПа (4000 атм), что соответствует диапазону измеряемых радиусов пор от 7430 нм (7,4 мкм) до 1,8 нм. Допускаемая относительная погрешность измерений по данной методике не выходит за пределы  $\pm 2\%$ . Значения поверхностного натяжения жидкой ртути при комнатной температуре составляло  $\sigma = 485 \text{ эрг/см}^2$  ( $0,485 \text{ Дж/м}^2$ ), а угол смачивания  $\theta$  был равен 1400.

### Обсуждение результатов

Железокалиевые катализаторы дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов представляют собой каталитическую систему сложного химического состава. Элементный состав катализаторов, исследуемых в данной работе, представлен в табл. 1. В спектрах всех образцов на качественном уровне был обнаружен пик, соответствующий магнию.

Таблица 1

Элементный состав исходных и отработавших катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол

Образец	Элементный состав, отн. %					
	Fe	K	Ce	Ca	Mo	
Кат-1 (импорт)	Исходный	73,4	15,9	7,2	1,8	1,7
	После 1 года эксплуатации	76,2	12,8	7,7	1,5	1,7
Кат-1 (импорт)	После 2 лет эксплуатации	79,2	9,5	8,2	1,2	1,9
Кат-2 (Россия)	Исходный	66,4	12,6	12,7	3,2	5,1
	После 1 года эксплуатации	69,1	10,2	12,6	3,1	5,0
	После 2 лет эксплуатации	69,4	10,1	12,5	3,1	4,9
Кат-3 (Россия)	Исходный	62,2	18,7	6,5	9,3	3,3
	После 1 года эксплуатации	64,0	16,9	6,4	9,0	3,7
	После 2 лет эксплуатации	66,5	14,0	6,8	9,0	3,7

Основной составной частью катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол является железо, которое входит в состав моно- и/или полиферритов калия и гематита. По данным рентгенофазового анализа, в импортном катализаторе присутствуют фазы полиферрита калия ( $K_2Fe_{22}O_{34}$ ), церианита и гематита. В образцах Кат-2 и Кат-3 наряду с вышеперечисленными фазами присутствует моноферрит калия ( $KFeO_2$ ) (рис. 1). Причем для последнего образца наблюдаются наибольшие значения ОКР  $KFeO_2$  по плоскостям [222] и [440] (табл. 2).

Импортный образец катализатора характеризуется низкими по интенсивности рефлексами на дифрактограмме, что свидетельствует о наличии плохо окристаллизованных частиц при сравнении с другими образцами. Для отечественных аналогов, напротив, отмечены высокие, и в большинстве случаев узкие дифракционные пики, характерные для хорошо окристаллизованных частиц. Однако размеры ОКР полиферрита калия в исследованных системах близки (см. табл. 2). Наиболее существенная разница на-

блюдается для фазы церианита в плоскости [111] — в отечественных Fe-K-катализаторах Кат-2 и Кат-3 их значение значительно выше, чем в импортном. Данные особенности могут быть обусловлены отличиями дисперсности и природы исходных компонентов (оксидов железа и соединений церия) и технологии получения катализаторов (способ введения и замещения компонентов, среда, конечная температура обработки и т.д.).

Железо в составе отработавших образцов присутствует в виде магнетита,  $Fe_3O_4$  (рис. 4–6), наличие которого упоминается и в работах [2, 6, 8].

Высокие значения содержания калия в железооксидные системы способствуют процессу саморегенерации поверхности катализатора, который заключается в газификации оксидов железа [18]. В отличие от железа доля калия промотора по мере увеличения сроков работы катализатора снижается. Наиболее отчетливо это наблюдается для образцов Кат-1 и Кат-3 (см. табл. 1). В литературе данный факт связывают с разрушением основной фазы катализатора с последующим

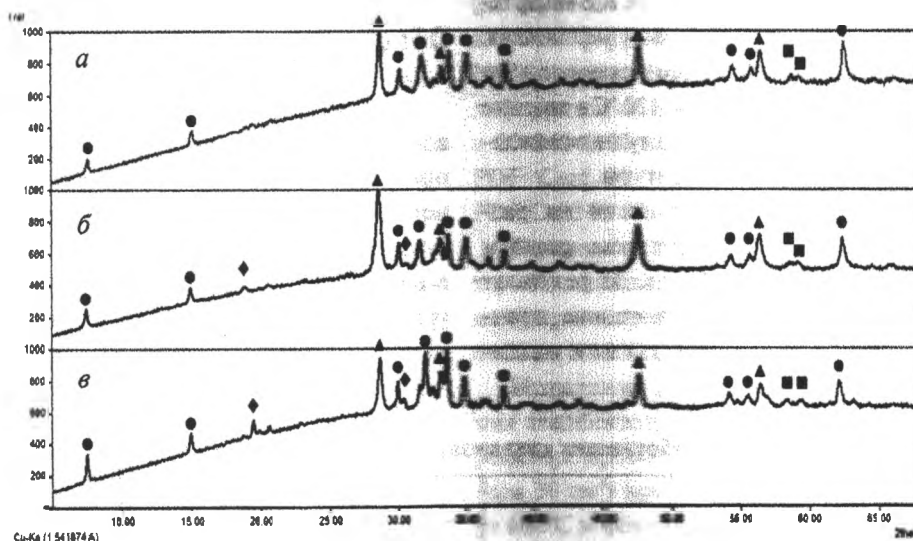


Рис. 1. Дифрактограммы исходных катализаторов Кат-1 (а), Кат-2 (б) и Кат-3 (в): ▲ — церианит; ● — полиферрит калия; ◆ — моноферрит калия; ■ — гематит

Таблица 2

Размеры ОКР (Å) фаз церианита, моно- и полиферрита калия в исходных катализаторах

Образец	$KFeO_2$		$CeO_2$		$K_2Fe_{22}O_{34}$		
	[222]	[440]	[111]	[222]	[002]	[004]	[110]
Кат-1	—	—	198	284	492	495	416
Кат-2	324	306	265	300	502	455	428
Кат-3	448	383	285	300	492	446	458

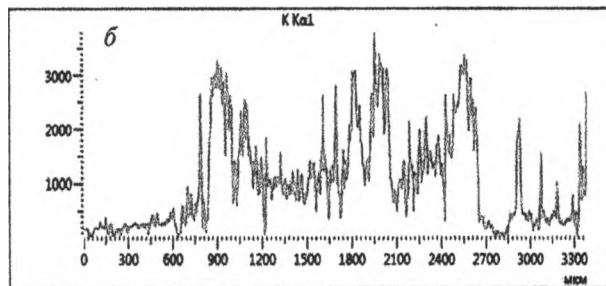
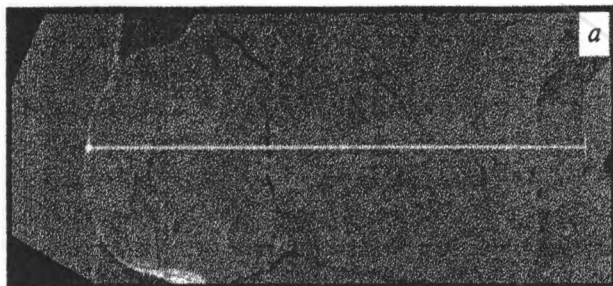


Рис. 2. Снимок со сканирующего электронного микроскопа (а) и распределение калия по срезу гранулы (б) импортного катализатора (Кат-1) после 2 лет эксплуатации

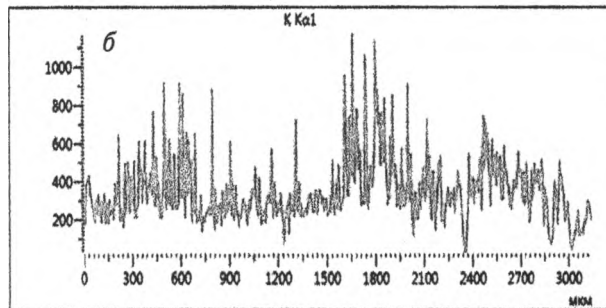
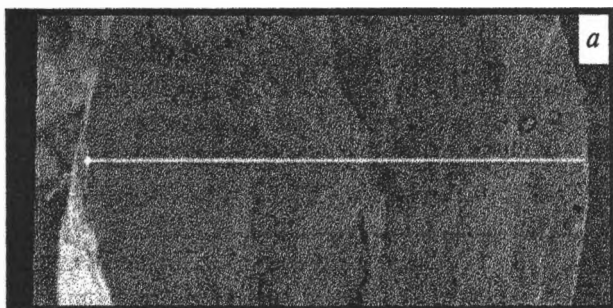


Рис. 3. Снимок со сканирующего электронного микроскопа (а) и распределение калия по срезу гранулы (б) отечественного катализатора (Кат-2) после 2 лет эксплуатации

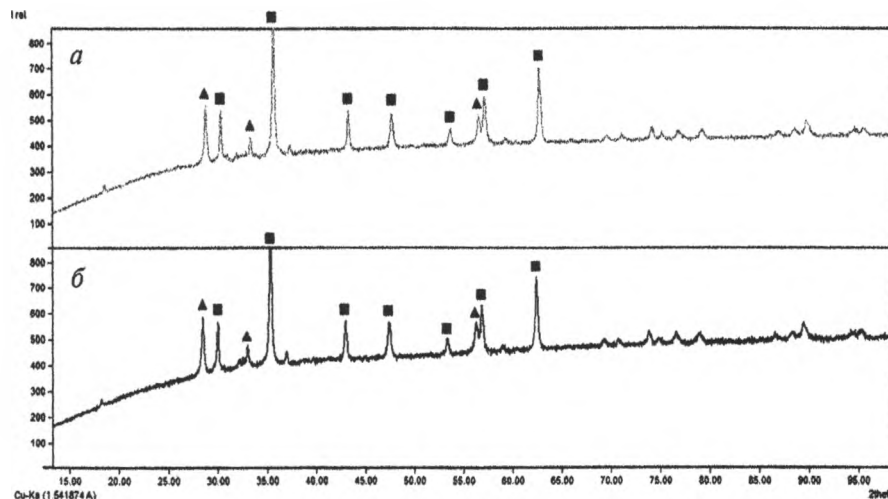
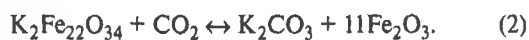
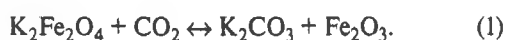


Рис. 4. Дифрактограммы отработавшего 1 год (а) и 2 года (б) катализатора Кат-1 (▲ – церианит; ■ – магнетит)

уносом свободного карбоната или гидроксида калия [11].



По данным сканирующей электронной микроскопии импортного катализатора после 2 лет эксплуатации, калий по срезу образца распределен неравномерно (см. рис. 2, б). Основное содержание калия находится в «ядре» катализатора. В периферии и на глубине до 500 мкм содержание калия значительно меньше, что обусловлено разложением полиферрита калия в ходе реакции. В отработавшем в течение 2 лет образце Кат-2 распределение калия

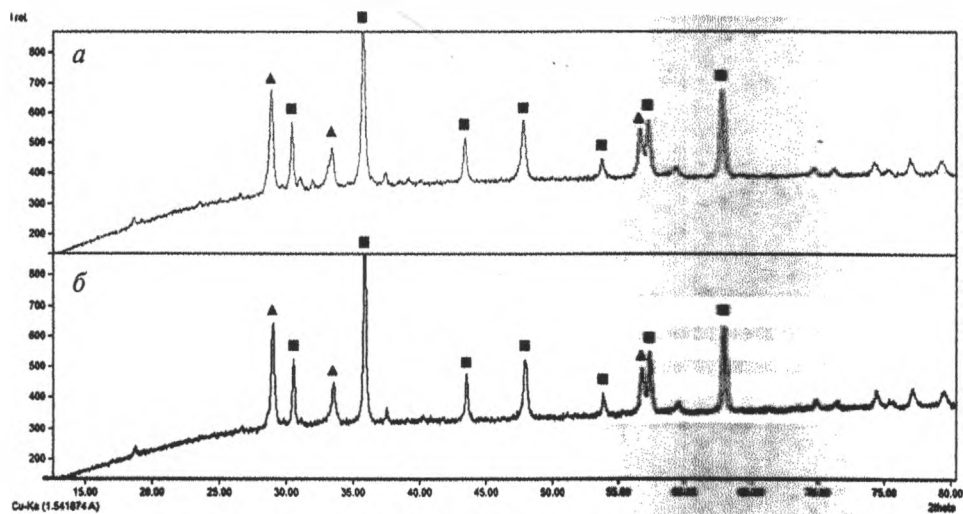


Рис. 5. Дифрактограммы отработавшего 1 год (а) и 2 года (б) катализатора Кат-2 (▲ – церианит; ■ – магнетит)

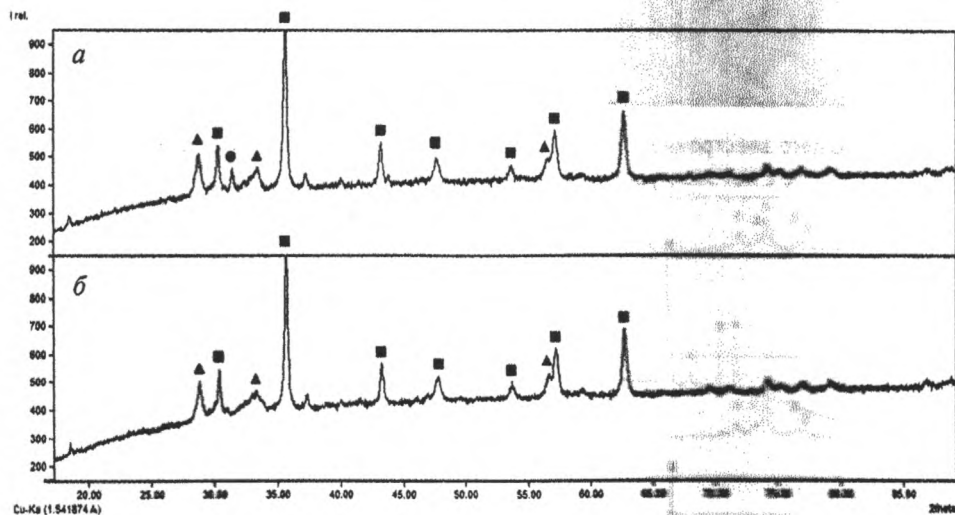


Рис. 6. Дифрактограммы отработавшего 1 год (а) и 2 года (б) катализатора Кат-3 (▲ – церианит; ■ – магнетит; ● – полиферрит калия)

по срезу катализатора остается равномерным (см. рис. 3, б).

Остальные элементы (магний, кальций и молибден) присутствуют в качестве промоторов в меньших количествах, за исключением Кат-3. В последнем зафиксировано наиболее высокое содержание кальция (см. табл. 1), вероятно для повышения прочностных характеристик.

В процессе эксплуатации гематит, присутствующий в составе катализатора и образующийся в результате разложения ферритной фазы, восстанавливается в условиях реакции до магнетита [19]:



По данным РФА, в исследованных нами отработавших образцах преобладающей является фаза магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), также наблюдаются рефлексы церианита ( $\text{CeO}_2$ ) (см. рис. 4–6). Помимо  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CeO}_2$  в отработавшем 1 год образце Кат-3 присутствует следовое количество полиферрита калия (см. рис. 6, а).

В образцах Кат-1 и Кат-2 в результате эксплуатации произошло увеличение размеров ОКР церианита вследствие агрегации частиц. В образце Кат-3, напротив, их размеры уменьшились, а также снизилась интенсивность соответствующих линий на дифрактограмме, возможно, в результате изменения формы частиц и/или взаимодействия с оксидом железа. Последнее, в свою очередь, могло препятствовать росту

частиц магнетита, о чем свидетельствует наименьшее значение размеров его ОКР, особенно по плоскостям [311] и [440] (табл. 3).

Трансформация фазового состава в процессе промышленной эксплуатации в свою очередь приводит и к изменению пористой структуры катализаторов. Так, наибольшая удельная поверхность, определенная методом ртутной порометрии, наблюдается у исходных Fe-K-катализаторов — от 6,0—7,4 м<sup>2</sup>/г. Все образцы характеризуются мономодальной пористой структурой (табл. 4). Для отработавших систем значение удельной поверхности снижается, а порометрический объем и средний диаметр пор увеличиваются, что согласуется с данными работы [8]. Данные изменения коррелируют с потерей калия в отработавших системах [20]. Так, наибольшая потеря калия в результате эксплуатации была отмечена для импортного аналога, средний диаметр пор в котором увеличивается на 36 %.

Несмотря на отсутствие ферритных фаз, отработавшие катализаторы дегидрирования проявляют высокую активность на протяжении всего срока службы. Поскольку магнетит имеет способность к

быстрой дезактивации в процессе дегидрирования [21], то можно предположить, что сохраняющаяся высокая активность катализаторов связана с трансформацией их фазового состава в условиях высоких температур. Для подтверждения был выполнен термический анализ отработавших образцов, результаты которого представлены в табл. 5. На дериватограммах образцов наблюдаются характерные для процесса ферритообразования эндоэффекты в интервале температур 600—900 °С [22—24] (см. табл. 5).

Образование ферритов подтверждается и результатами рентгенофазового анализа образцов, предварительно прокаленных при температуре 950 °С в течение 3 ч. В дифрактограммах отработавших каталитических систем после их термической обработки помимо полос церианита идентифицируются спектры, характерные для K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>, и появляются рефлексы K<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>16</sub>, которые отсутствовали в исходных катализаторах (рис. 7).

Согласно результатам каталитических испытаний (табл. 6), исходные образцы железокалиевых катализаторов в процессе дегидрирования этилбензола в стирол проявляют близкую конверсию этилбензо-

Таблица 3

**Размеры ОКР (Å) фаз церианита и магнетита в отработавших катализаторах**

Образец	CeO <sub>2</sub>		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
	[111]	[220]	[311]	[440]	[220]
Кат-1 после 1 года эксплуатации	326	355	357	323	458
Кат-1 после 2 лет эксплуатации	304	419	357	323	416
Кат-2 после 1 года эксплуатации	304	271	332	288	458
Кат-2 после 2 лет эксплуатации	285	271	310	306	352
Кат-3 после 1 года эксплуатации	183	185	290	259	327
Кат-3 после 2 лет эксплуатации	240	110	332	246	416

Таблица 4

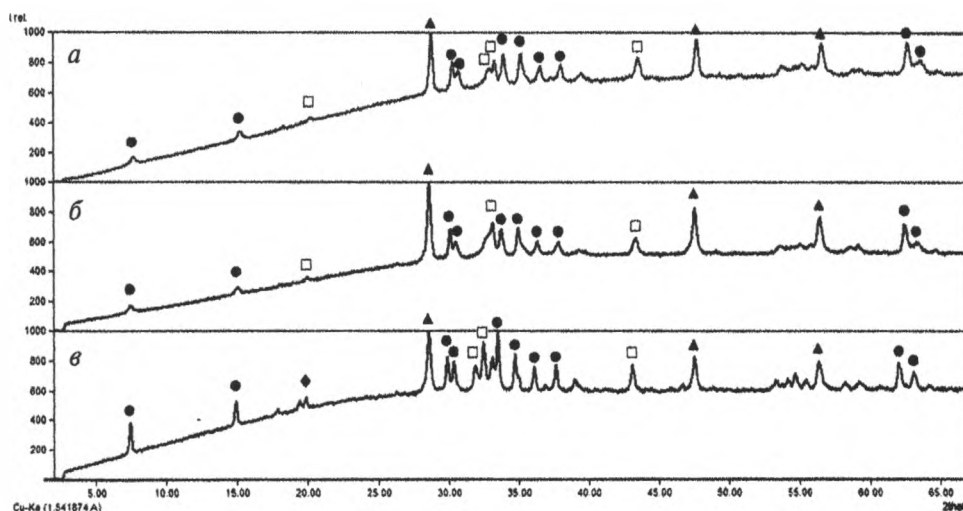
**Пористая структура исходных и отработавших железокалиевых катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол**

Образец	S (Hg), м <sup>2</sup> /г	V (Hg), см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
Кат-1 (исходный)	7,4	0,19	530
Кат-1 (отработавший 2 года)	5,4	0,23	723
Кат-2 (исходный)	6,2	0,17	470
Кат-2 (отработавший 2 года)	5,5	0,21	611
Кат-3 (Исходный)	6,0	0,15	289
Кат-3 (отработавший 2 года)	4,5	0,18	437

Таблица 5

**Результаты термогравиметрического анализа и дифференциально сканирующей калориметрии отработавших катализаторов дегидрирования**

Образец		Эндоэффекты		Потеря массы в области 600–900 °С, мас. %
		$T_{\min}$ , °С	$\Delta t$ , мас. %	
Кат-1 (импорт)	Отработавший 1 год	769	1,48	4,57
		882	3,09	
	Отработавший 2 года	680	1,38	3,39
		779	2,01	
Кат-2 (Россия)	Отработавший 1 год	700	0,75	3,08
		825	2,33	
	Отработавший 2 года	848	2,95	2,95
Кат-3 (Россия)	Отработавший 1 год	644	1,03	6,58
		683	0,69	
		875	4,86	
	Отработавший 2 года	620	0,55	5,21
		882	4,66	



**Рис. 7.** Дифрактограммы отработавших 2 года катализаторов Кат-1 (а), Кат-2 (б) и Кат-3 (в) после предварительной термообработки в муфельной печи при 950 °С (▲ – церианит; ● – полиферрит калия (K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>); ◆ – моноферрит калия; □ – полиферрит калия (K<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>16</sub>))

ла. После года нахождения образцов Кат-1 и Кат-2 в промышленных реакторах дегидрирования снижение показателя ВП составляет менее 2 %, в то время как для отечественного катализатора Кат-3 этот показатель снизился на 10,3 %. Стоит отметить, что при сравнении дифрактограмм исходных (см. рис. 1) и отработавших 1 год образцов (см. рис. 6) для отработавшего Кат-3 интенсивность линии SeO<sub>2</sub> в плоскости [111] снижается в 2 раза и существенно ниже при

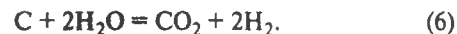
сравнении с остальными отработавшими катализаторами. Возможно, уменьшение размеров частиц церианита является одной из причин падения значений ВП в ходе реакции.

К концу второго года эксплуатации тенденция снижения ВП сохранилась: наибольшее падение наблюдается для системы Кат-3, в то время как для Кат-2 значение данного показателя практически не меняется.



Снижение содержания газа, ответственного за процесс газификации углеродистых отложений по реакции (3), приводит к формированию коксовых отложений и блокировке активных центров катализатора [19, 25]. В свою очередь, формирование магнетита, на котором прочность связывания этилбензола выше, чем для ферритных фаз, также приводит к блокировке рабочей поверхности катализатора [26]. Все это приводит к снижению выхода целевого компонента в ходе эксплуатации катализаторов. Для предотвращения преждевременного спекания поверхности

катализатора процессы дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов всегда ведут в присутствии пара [27]:



Однако и в присутствии последнего, как было отмечено ранее в работе [12], магнетит и гематит подвергаются быстрой дезактивации.

Для оценки способности катализаторов саморегенерироваться в ходе эксплуатации нами был проведен анализ отходящих газов в продуктах реакции. Уста-

Таблица 6

Каталитические показатели отечественных и импортных образцов катализаторов в процессе дегидрирования этилбензола в стирол

Образец	Содержание CO <sub>2</sub> в отходящих газах, об. %	Каталитические показатели, %			
		ВП	ВР	К	
Кат-1 (импорт)	Исходный	4,8	69,1	95,7	72,2
	После 1 года эксплуатации	3,9	68,7	96,0	71,6
	После 2 лет эксплуатации	2,9	65,0	96,4	67,4
Кат-2 (Россия)	Исходный	5,0	70,5	95,1	73,2
	После 1 года эксплуатации	4,1	69,2	95,5	72,5
	После 2 лет эксплуатации	4,0	69,0	95,7	72,1
Кат-3 (Россия)	Исходный	3,6	69,6	96,2	72,3
	После 1 года эксплуатации	3,3	59,3	96,8	61,3
	После 2 лет эксплуатации	2,7	55,8	97,3	57,4

Таблица 7

Физико-механические свойства отечественных и импортных образцов катализаторов в процессе дегидрирования этилбензола в стирол

Образец	Механическая прочность на истирание, %	Механическая прочность на раздавливание, Н/гран.	
Кат-1 (импорт)	Исходный	95,3	262,4
	После 1 года эксплуатации	89,9	126,2
	После 2 лет эксплуатации	75,8	28,0
Кат-2 (Россия)	Исходный	98,1	321,7
	После 1 года эксплуатации	89,8	128,3
	После 2 лет эксплуатации	89,0	28,1
Кат-3 (Россия)	Исходный	96,1	153,7
	После 1 года эксплуатации	87,3	119,0
	После 2 лет эксплуатации	75,1	25,8

новлено, что уменьшение содержания калия в катализаторах после двух лет эксплуатации сопровождается снижением доли CO<sub>2</sub> в газообразных продуктах реакции (см. табл. 6). При этом для образца Кат-2 после двухлетнего пробега его содержание наиболее высокое относительно других образцов, что может быть обусловлено присутствием калия в поверхностном слое гранулы катализатора (см. рис. 3, б).

Наряду с высокой активностью катализатор должен иметь и хорошие физико-механические свойства. Как правило, железокалиевые катализаторы дегидрирования этилбензола в стирол эксплуатируются в реакторах радиального типа, в которых под воздействием реакционной массы происходит смещение гранул друг относительно друга. Поэтому наибольший интерес для нас представляла их механическая прочность на истирание (МПИ) (табл. 7).

Так, исходные образцы железокалиевых катализаторов характеризуются высокой механической прочностью на истирание — более 95,0 мас.%. После года нахождения в промышленных реакторах наблюдается снижение показателя МПИ. Как и в случае с каталитическими свойствами, наибольшее снижение МПИ отмечается у отечественного катализатора Кат-3. После 2 лет эксплуатации значение МПИ составляет приблизительно 75,1 мас.%, близкой прочностью обладает и импортная каталитическая система Кат-1 — 75,8 мас.%. Отечественный катализатор Кат-2 по итогам двухгодичного пробега сохранил механическую прочность на уровне годичной давности.

Ввиду того, что катализаторы также подвергаются давлению со стороны вышележащего слоя, дополнительно для выгруженных образцов была определена механическая прочность на раздавливание (МПР). Согласно полученным данным, для Fe-K-каталитических систем отмечается многократное снижение МПР по истечении срока эксплуатации. Если для свежих катализаторов данный показатель достигает несколько сотен, то для отработавших образцов он остается на уровне 25,8—28,1 Н/гран. (см. табл. 7). Сопоставляя данные механических испытаний с результатами элементного состава, можно предположить, что потеря ионов калия в процессе промышленной эксплуатации оказывает отрицательное влияние также и на механические свойства рассматриваемых контактов.

## Заключение

Исследованы физико-химические и каталитические свойства трех образцов железокалиевых катализаторов импортного и отечественного производства

до и после эксплуатации в промышленном реакторе дегидрирования этилбензола в стирол ПАО «Нижекамскнефтехим». Показано, что промышленная эксплуатация данных каталитических систем сопровождается изменением химического и фазового состава, а также характеристик пористой структуры. За весь срок эксплуатации содержание калия, наличие которого обеспечивает формирование в условиях каталитического процесса его ферритов и саморегенерацию катализатора в атмосфере водяного пара, в образцах Кат-1, Кат-2 и Кат-3 снижается на 40; 20 и 26 % соответственно. При этом отсутствует четкая корреляция между снижением доли калия в катализаторе и падением выхода этилбензола на пропущенное сырье. Следует отметить, что максимальная активность после эксплуатации в промышленном реакторе в течение двух лет сохраняется в образце Кат-2, для которого характерно равномерное распределение калия по сечению в грануле. Еще одной из возможных причин снижения конверсии этилбензола является изменение морфологии и дисперсности частиц церианита.

Сравнительный анализ исходных и отработавших каталитических систем показал возможность применения железокалиевого катализатора Кат-2 взамен импортного.

Катастрофическое уменьшение механической прочности на раздавливание не позволяет эксплуатировать все исследованные катализаторы в промышленном реакторе дегидрирования этилбензола в стирол ПАО «Нижекамскнефтехим» дольше двух лет.

*Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.*

## Литература

1. Rossetti I., Bencini E., Trentini L., Forni L. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 292. P. 118—123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.046>
2. Ramos M.D.S., Santos M.D.S., Gomes L.P., Albornoz A., Rangel M.D.C. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 341. P. 12—17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.035>
3. Li Z., Shanks B.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 354. Issue 1-2. P. 50—56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.007>
4. Muhler M., Schoegl R., Ertl G. // J. Catal. 1992. V.138. Issue 2. P. 413—444. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90295-S](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90295-S)
5. Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2006. Т. 49. № 3. С. 32—34.
6. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Шатохина Е.В., Дементьева Е.В., Гильмуллин Р.Р., Герасимов Д.Н. // Катализ в промышленности. 2008. № 1. С. 20—26.

7. Ndlela S.C., Shanks B.H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 2112–2121. <https://doi.org/10.1021/ie020841+>
8. Baghalha M., Ebrahimpour O. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 326. Issue 2. P. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.04.008>
9. William P., Lin W., Boger T. // *Catal. Today.* 2001. V. 69. Issue 1–4. P. 25–31. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00351-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00351-0)
10. Meima G.R., Menon P.G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 212. Issue 1–2. P. 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00849-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00849-8)
11. Петрова Е.М., Юнусова Л.М., Богачева Т.М., Касьянова Л.З., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. // *Вестник технологич. ун-та.* 2013. Т. 16. № 22. С. 191–194.
12. Muhler M., Schütze J., Wesemann M., Rayment T., Dent A., Schlögl R., Ertl G. // *J. Catal.* 1990. V. 126. P. 339–360. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90003-3)
13. Kotarba A., Kruk I., Sojka Z. // *J. Catal.* 2002. V. 211. P. 265–272. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3725>
14. Hirano T. // *Appl. Catal.* 1986. V. 28. P. 119–132. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82497-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82497-5)
15. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Дементьева Е.В., Кузьмина О.В. // *Катализ в промышленности.* 2012. № 6. С. 60–68.
16. Haghlesan A., Alizadeh R. // *Chem. Eng. Process. Process Intensification.* 2016. V. 110. P. 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.015>
17. Haghlesan A., Alizadeh R., Fatehifar E. // *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2017. V. 36, № 1. P. 45–57.
18. Зарипов Р.Р., Назаров А.А., Поникаров С.И. // *Вестник технологич. ун-та.* 2013. Т. 16. № 10. С. 67–70.
19. Zhu XM, Schon M, Bartmann U, van Veen AC, Muhler M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 266. Issue 1. P. 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.02.002>
20. Lee E.H. // *Catalysis reviews.* 1974. V. 8. Issue 1. P. 285–305. <https://doi.org/10.1080/01614947408071864>
21. Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Каримов О.Х., Исламудинова А.А. // *Нефтегазовое дело.* 2012. Т. 10. № 3. С. 141–147.
22. Joseph Y., Ketteler G., Kuhrs C., Ranke W., Weissa W., Schlögl R. // *РССР.* 2001. V. 3. Issue 18. P. 4141–4153. <https://doi.org/10.1039/B104263G>
23. Курочкин В.Ю., Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // *Вестник технологич. ун-та.* 2006. № 3. С. 76–80.
24. Дворецкий Н.В., Аняканова Л.Г. // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».* 2011. Т. 54. № 9. С. 64–66.
25. Cerfontain M.B., Meijer R., Kapteijn F., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1987. V. 107. Issue 1. P. 173–180. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90282-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90282-X)
26. Shekhan O., Ranke W., Schule A., Kolios G., Schlögl R. // *Angew Chem Int Ed.* 2003. V. 42. P. 5760–5763. <https://doi.org/10.1002/anie.200352135>
27. Braga T., Longhinotti E., Pinheiro A., Valentini A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 362. Issue 1–2. P. 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.034>