

ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.В. Вагапов, А.Н. Клементьев, М.В. Журавлева, Г.Ю. Климентова
ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

Более 85 % промышленных химико-технологических процессов являются каталитическими. Использование катализаторов в синтезе различных промежуточных веществ и готовых продуктов оправдывает себя с точки зрения повышения показателей эффективности процесса, таких как выход целевого продукта, селективность, конверсия и другие. Для их улучшения непрерывно ведется разработка и совершенствование катализаторов. К числу существенных требований к промышленным катализаторам относят высокую активность, селективность, стабильность работы, продолжительный срок службы, возможность регенерации, невысокую стоимость.

В современной нефтехимической промышленности выпускается множество крупнотоннажных ароматических соединений. Стирол и пара-трет-бутилфенол относятся к числу ценнейших, которые используются самостоятельно и участвуют в производстве различных продуктов органического синтеза.

Монополистом по производству пара-трет-бутилфенола в России является АО «Новокуйбышевская нефтехимическая Компания». Данный метод получения заключается в алкилировании фенола изобутиленом с использованием отечественного сульфокатионита КУ-23.

Крупнейшее производство стирола организовано на установке дегидрирования этилбензола ПАО «Нижнекамскнефтехим» с применением катализатора КДЭ-1.

Данная статья посвящена изучению каталитических процессов получения стирола и пара-трет-бутилфенола с позиции оценки эксплуатационной эффективности применяемых каталитических систем. Представлен обзор различных катализаторов, проведено сравнение основных характеристик каталитических систем применяемых для синтеза ароматических соединений. Проведенный анализ позволил выявить наиболее эффективные катализаторы, которые возможно рекомендовать для последующего внедрения в существующие технологические процессы.

В качестве альтернативных вариантов в существующий процесс получения пара-трет-бутилфенола возможно предложить такие сульфокатиониты, как КУ 2-8, Amberlyst 15.

Повышению эффективности технологического процесса получения стирола будут способствовать катализаторы «StyroStar S6-32E» фирмы BASF и StyromaxPlus фирмы SuedChemie AG, являющиеся аналогами промышленно используемого КДЭ-1.

Ключевые слова: пара-трет-бутилфенол, сульфокатионит, стирол, селективность, конверсия.

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество процессов получения ароматических соединений являются каталитическими. Сравнение характеристик каталитических систем, применяемых в данных процессах, и выявление наиболее эффективных катализаторов приводит к улучшению технико-экономических показателей производства различных ароматических продуктов. Пара-трет-бутилфенол (ПТБФ) и стирол относятся к числу крупнотоннажных ароматических соединений, сферы применения которых в нефтехимической промышленности достаточно широки [1, 2].

ПТБФ является одним из наиболее важных веществ органического синтеза, имеющий ценность как промежуточный, так и товарный продукт. Области применения ПТБФ разнообразны. Преимущественным направлением его использования является получение антиоксидантов, пестицидов, каучуков.

Одним из востребованных антиоксидантов на основе ПТБФ является агидол 20, который выступает в качестве стабилизатора различных синтетических каучуков [6,21]. Известны и другие представители пространственно-затрудненных фенолов, применяе-

мых в производстве антиоксидантов: 6-трет.бутил-2,4-диметилфенол (антиоксидант А); 2,4,6-трет-бутилфенол (антиоксидант П-23, алкофен Б); смесь альфа-метилбензилфенолов (Агидол 20, Алкофен МБ) [23,17].

Пространственно-затрудненные алкилфенолы используют при производстве алкилфенолэтоксилатов, которые, в свою очередь, входят в состав моющих средств, в том числе, средств, для мытья посуды, автошампуней, стеклоомывающих жидкостей, а также фенольных смол, красок и клеев. Их применяют в текстильной, деревообрабатывающей, нефтедобывающей отраслях [5,20].

С использованием ПТБФ синтезируют фармацевтические препараты. Известно, что ПТБФ используется для синтеза антидетонационных присадок к автомобильным бензинам [9].

Наряду с ПТБФ большую значимость для нефтехимической промышленности среди ароматических соединений имеет стирол.

Стирол является одним из наиболее ценных крупнотоннажных мономеров органического и нефтехимического синтеза, объем его производства в мире составляет более 10 млн. тонн в год. Он применяется

для получения различных видов полимеров – полистирола различных марок, ненасыщенных полиэфирных смол, сополимерных каучуков и сополимерных клеев, которые используются в самых различных областях. Стирол легко сополимеризуется с большинством виниловых мономеров, например с акрилонитрилом (производство АБС-пластиков), альфа-метилстиролом, малеиновым ангидридом, винилхлоридом, бутадиеном (производство бутадиенстирольных каучуков), дивинилбензолом (сырье для ионообменных смол). Используется как модификатор алкидных смол.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Существуют различные способы получения пространственно-затрудненных алкилфенолов, большая часть которых является каталитическими [18]. Их получают алкилированием фенола олефинами при 70-140°C в присутствии в качестве катализатора сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола. Катализатор имеет пористую структуру с суммарным размером пор 0,25-0,65 мм среднего радиуса их 280-800 нм [17].

Получение алкилфенолов общей формулы R-C₆H₆-ОН, где R - третичные C_nH_{2n+1}, n=4-8, и вторичный-C₁₀H₂₁ осуществляют реакцией фенола и соответствующего спирта в присутствии 85%-ной фосфорной кислоты [17,24]. Процесс ведут при мольном соотношении исходных реагентов (фенол : спирт : фосфорная кислота) равном 1 : 2 : 2, при температуре 155 - 190°C в течение часа [13].

О-алкилфенолы получают в две стадии при мольном соотношении алканол:фенол от 0.2 до 0.4. В качестве алканола чаще всего используют метанол, а в качестве катализатора применяют гамма-оксид алюминия, и процесс ведут при температуре 300-400°C [12].

По литературным данным известно, что ПТБФ можно получить алкилированием фенола трет-бутанолом. Группой авторов [24] для получения алкилфенола из сульфокатионитов были испытаны как гелевые (ФИБАН К-1), так и макропористые (Amberlyst 35 dry, Amberlyst 36 dry) материалы. Для сравнения были использованы катализаторы на основе цеолитов бета с одинаковым отношением SiO₂/Al₂O₃ = 25, произведенные компанией ZeolystInternational (CP814E) и АО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”.

Из всех испытанных катализаторов высокую селективность образования ПТБФ из фенола и трет-бутанола показали цеолиты H-Beta (табл. 1). С использованием цеолита наблюдается низкий выход о- и ди-трет-бутилфенола, что объясняется строением цеолитных пор, радиус которых работает как молекулярное сито (0.67–0.71 нм). А так как пространственно наименее затрудненным из всех продуктов являются ПТБФ (эффективный диаметр 0.67 нм), то рав-

новесие смещается именно в сторону его образования, вопреки термодинамическому равновесию.

Табл. 1. Влияние типа катализатора на селективность и выход ПТБФ

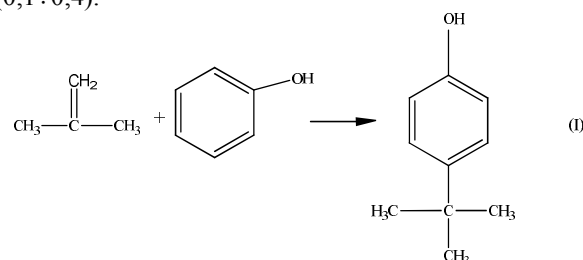
| Катализатор | ФИ-БАН К1 | Amberlyst A35 Dry | Amberlyst A36 Dry | H-Beta CP814 E | H-Beta Ангарск |
|------------------------|-----------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|
| Селективность, масс. % | 33 | 38 | 38 | 90 | 91 |
| Выход ПТБФ, % | 8 | 8 | 7 | 15 | 18 |

Наиболее высокий выход ПТБФ наблюдается для катализатора на основе цеолита Бета (в H-форме) производства АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». При этом лучшие результаты достигаются при достаточно умеренной температуре проведения реакции, так как уже при 100°C, селективность ПТБФ превышает 90%. Кроме высокого выхода целевого продукта, этот катализатор характеризуется низкой степенью осмоления продуктов реакции и полимеризации изобутилена, что указывает на возможность его длительной стабильной работы.

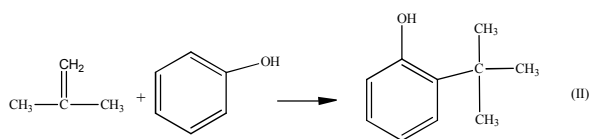
Монополистом промышленного производства ПТБФ в России является АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания», ежегодно производящая 8 000 тонн продукта. Установка по производству ПТБФ функционирует с 1957 года, на данный момент предприятие входит в структуру ПАО «НК «Роснефть».

Промышленный метод получения ПТБФ, на АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания», основан на алкилировании фенола изобутиленом в присутствии сульфокатионитов.

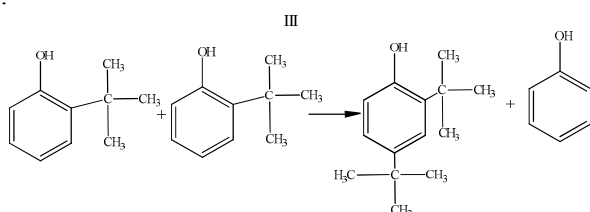
Процесс проводят в интервале температур 80-145°C, при атмосферном давлении и соотношении исходных реагентов (фенол:изобутилен) равном 1:(0,1÷0,4).



Помимо целевой реакции в данном синтезе возможно развитие побочных процессов, в результате которых вместе с ПТБФ в реакционной массе содержится до 1-3% орто-трет-бутилфенола и до 0,5-1,5% 2,4-ди-трет-бутилфенола. Образование орто-трет-бутилфенола происходит при снижении температуры процесса по реакции:



2,4-Дитрет-бутилфенол получается по реакции в случае увеличения мольного соотношения исходных реагентов (изобутилен:фенол) и понижения температуры:



Катализатором процесса является сульфокатионит КУ-23. Он представляет собой сферические зерна от светло-серого до темно-серого цвета размером 0,315-1,25мм [5]. По составу катионит КУ-23 является сополимером стирола и дивинилбензола, отличающийся высокой химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей, не растворим в воде и органических растворителях. КУ-23 является сильно-кислотным катионитом макропористой структуры. Он используется в различных процессах органического синтеза, в процессах водоподготовки, в пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности. Кроме того, его применяют при разделении и очистке различных веществ химической промышленности. Катионит КУ-23 относится к линейке катионитов КУ отечественного производства ООО «Аквахим» (г. Казань).

Наряду с КУ-23 процесс возможно вести с использованием таких каталитических систем, как Amberlyst 15 Dry, Amberlyst 15 WetResin, КУ 2x8, КУ-2 ФПП [16]. Все они являются ионообменными смолами [25]. Синтетические органические иониты – твердые полимеры, имеющие трехмерную гелевую или макропористую структуру. Они нерастворимы в воде, ограниченно набухают в растворах электролитов и органических растворителях, способны к ионному обмену в водных и водноорганических растворах. Преимуществами ионообменного катализа являются низкие эксплуатационные расходы, а также низкая энергоёмкость каталитических процессов с применением данных веществ [20].

При выборе катализатора в процесс наиболее значимыми являются следующие характеристики: производительность, активность, селективность, срок службы, износоустойчивость, возможность регенерации и повторного использования. Селективность действия ионообменных смол в синтезе пространственно-затрудненных алкилфенолов различна, в зависимости от их строения [3].

Табл. 2. Влияние типа катализатора на селективность синтеза алкилфенолов

| R алка-нола | Селективность, % | | | |
|-------------|------------------|---------------|----------|-------|
| | КУ 2x8 | Amberlyst -15 | КУ-2 ФПП | КУ-23 |
| Pr | 89.1 | 91.9 | 84.4 | 89.1 |
| i-Pr | 37.3 | 35.7 | 38.8 | 28.2 |
| Bu | 90.4 | 85.5 | 73.1 | 86.2 |
| i-Am | - | 72.3 | 69.6 | 67.9 |

Как видно из таблицы 2, селективность действия всех каталитических систем при получении ПТБФ достаточно высока, особенно для катализатора КУ 2x8. Это определяет его перспективность в отношении увеличения объемов производства.

В литературе имеются сведения об изменении конверсии фенола при синтезе ПТБФ в присутствии различных сульфокатионитов. Изменение конверсии фенола при применении различных катализаторов представлено в таблице 3.

Табл. 3. Конверсия фенола в синтезе ПТБФ на сульфокатионитах

| Сульфокатионит | Конверсия фенола |
|----------------|------------------|
| КУ-23 | 92,7 |
| КУ-2x8 | 93,6 |
| Amberlyst-15 | 90,3 |

Из литературных источников, например, [19] известно, что макропористые иониты превосходят иониты гелиевой структуры по осмотической стабильности, химической и термической стойкости. Это определяет преимущество макропористого КУ-23 по сравнению с гелиевыми КУ 2x8 и Amberlyst-15.

В числе преимуществ КУ-23 также отмечают широкий диапазон пористости и большую удельную поверхность по сравнению с зарубежным аналогом Amberlyst-15 [18,12].

Немаловажным критерием выбора каталитических систем в данном процессе является температурный интервал эффективного использования. Отечественные катализаторы линейки КУ наиболее эффективно использовать в диапазоне от 80 до 200°C. Зарубежный аналог Amberlyst-15 имеет преимущество в использовании при более высоких температурах (более 200°C) без потери эффективности [25].

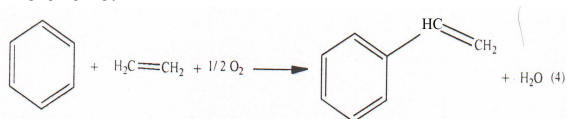
Срок эксплуатации и возможность регенерации являются не менее важными факторами выбора каталитических систем. Наиболее эффективны по данным показателям катализаторы линейки КУ. Средний срок их эксплуатации составляет от трех до шести лет, что выше нежели у многих зарубежных аналогов.

Стоимость катализатора является существенным показателем экономической целесообразности их выбора. Изучив предложения на рынке, установлено, что

цена за 1 килограмм отечественного катализатора варьируется от 60 до 100 рублей, в то время как зарубежный аналог в цене превосходит катализаторы КУ в два раза (около 200 рублей за 1 кг).

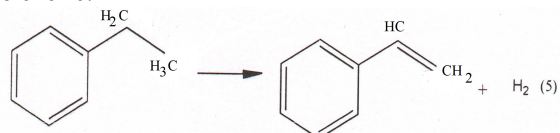
Сравнение эксплуатационных характеристик катализаторов, таких как конверсия, селективность, срок эксплуатации и возможность регенерации, показывает конкурентоспособность отечественной марки КУ по сравнению с зарубежными аналогами. Более того имеется экономическая целесообразность использования отечественных марок для полного импортозамещения.

Известны многочисленные каталитические методы синтеза стирола [22]. Например, пероксидный метод совместного получения стирола и окиси пропилена дегидратацией метилфенилкарбинола при температуре 250-3200 °С в присутствии активного оксида алюминия [15]. Окислительным метилированием толуола при температуре 700-750 °С в присутствии Li/MgO получают стирол с выходом 90-95%, при степени конверсии толуола 40-50% за один проход. Известны разработки японских фирм [11] по получению стирола из бензола в одну стадию в присутствии Rh катализаторов. Окислительное винилирование бензола ведут по схеме:



Наиболее распространенным промышленным методом получения стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола [14]. Данный метод реализован на ПАО «Нижнекамскнефтехим» при получении стирола марки СДЭБ (стирол, полученный каталитическим дегидрированием этилбензола), мощность установки составляет 125000 тонн в год по товарному продукту [5].

Дегидрирование этилбензола осуществляют при давлении 0,7 кгс/см² и температуре 560±630°С в присутствии железозоксидного катализатора марки КДЭ-1 [8] по схеме:



Кроме основной реакции, протекает ряд побочных реакций с получением бензола, толуола, метана, этилена, оксида и диоксида углерода.

Применяемый катализатор марки КДЭ-1 относится к смешанным катализаторам и имеет состав 55-80% Fe₂O₃, 2-28% Cr₂O₃, 15-35% K₂CO₃ с небольшим количеством оксидных добавок [4]. Катализатор представляет собой гранулы красно-коричневого цвета, диаметром 3-5 мм, длиной 4-12 мм, насыпная плотность 1,00-1,35 г/см³, механическая прочность не менее 98,5%, удельная поверхность 2-6 м²/г. Катализа-

тор имеет высокую эффективность использования: конверсия этилбензола не менее 68%, селективность не менее 95%, срок службы составляет 1,5-2 года [11].

Технологический процесс производства стирола включает в себя стадии подготовки сырья, дегидрирования этилбензола, конденсации, отстаивания и ректификации углеводородного конденсата. Каталитическое дегидрирование этилбензола в стирол проводят в двух адиабатических реакторах с промежуточным подогревом контактного газа, при совместной конверсии 65%. Повышению конверсии реакции способствует снижение исходного парциального давления этилбензола. Этого добиваются, понижением общего давления процесса или разбавлением этилбензола инертным веществом, например водяным паром в массовом соотношении (2,5-3):1 [10].

К достоинствам адиабатического реактора относят простоту конструкции и высокую производительность. В числе недостатков выделяют:

- большой расход пара, который в адиабатических реакторах служит не только разбавителем (для понижения парциального давления углеводородов), но и теплоносителем. Вследствие этого весовое отношение водяного пара к этилбензолу в адиабатических реакторах составляет 2,6:1 (для сравнения в трубчатых реакторах 1,2:1);

- показатели конверсии и выхода в адиабатическом реакторе ниже, чем в трубчатых реакторах вследствие значительного перепада температуры по высоте слоя катализатора;

- недостаточно равномерное распределение потока паровой смеси по сечению аппарата, особенно заметное при большом диаметре реактора;

- уменьшение эффективности работы и срока службы катализатора в связи интенсивностью процесса коксообразования.

С целью решения проблемы коксообразования, был проведен анализ технологии получения стирола дегидрированием этилбензола (ЭБ) в присутствии различных катализаторов. Из литературных источников, например, [14] известен катализатор следующего состава: содержание оксида магния составляет 43,52% масс.; оксида железа – 25,38% масс.; оксида алюминия – 29,01% масс. (катализатор 1). Он обеспечивает достаточно высокую селективность и конверсию, количество отложившегося углерода составляет 4,55%. Дополнительное введение в этот катализатор оксида церия в количестве 4-5% масс. обеспечивает достаточно высокую селективность и конверсию, количество отложившегося углерода составляет 0,42% [14], что демонстрирует препятствие развитию процессов коксообразования. Усовершенствованный катализатор (катализатор 1а) имеет следующий состав: содержание оксида магния 41,45% масс.; оксида железа – 24,17% масс.; оксида алюминия – 27,63% масс.; оксида церия – 4,76% масс. Сравнивая эти два

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

катализатора (1,1a) по количеству отложившегося углерода, можно с уверенностью сказать о более длительном сроке эксплуатации катализаторе 1a.

Из литературы [15] известна группа катализаторов на основе оксида железа, оксида калия, оксида церия, оксида магния, оксида ванадия, отличающихся содержанием в них оксида ванадия (катализатор 2, 2a). Приготовление их включает смешение гидроокиси железа, карбоната церия, карбоната магния и окиси вольфрама с водным раствором гидроокиси калия, экструдирование пасты для получения гранул длиной 5 мм и с диаметром 3,5 мм. Катализатор 2 имеет следующий состав (выраженный для окислов в весовых процентах): Fe₂O₃ – 76,1%; K₂O – 14,0%; CeO₂ – 6,5%; MgO – 2,5%; WO₃ – 0,9%. Он обеспечивает конверсию по этилбензолу 50,31% и селективность 93,30%. В катализаторе 2a количество оксида ванадия увеличено до 5,8%, его состав: Fe₂O₃ – 74,5%; K₂O – 16,1%; CeO₂ – 9,6%; MgO – 4,0%; WO₃ – 5,8%. Использование этого катализатора обеспечивает конверсию по этилбензолу 60% и селективность 88% [15].

Имеются сведения об импортных промышленных железокислых катализаторах в реакции дегидрирования этилбензола в стирол. Катализатор «StyroStarS6-32E» фирмы BASF, имеет следующие контрактные данные: конверсия этилбензола не менее 60%, селективность не менее 94%, срок службы 2 года [7]. Катализатор Styromax Plus фирмы Sued Chemie AG представляет собой сложную промотированную систему на основе оксида железа, которая обеспечивает конверсию этилбензола не менее 59,9%, селективность не менее 93,3% [14].

Для оценки потенциальной возможности использования рассмотренных катализаторов 1- 2a в качестве альтернативы промышленному катализатору КДЭ-1 провели сравнительный анализ их эксплуатационных характеристик.

Из таблицы 4 следует, что все рассмотренные катализаторы обеспечивают высокие значения конверсии и селективности. Но для предложения их в качестве альтернативы КДЭ-1 необходим дополнительный анализ их эксплуатационных характеристик, что ставит предмет дальнейшего исследования.

Табл. 4. Эксплуатационные характеристики катализаторов

| Катализатор | Конверсия этилбензола, % | Селективность, % |
|---------------------------------|--------------------------|------------------|
| Катализатор КДЭ-1 [8] | 68 | 95 |
| Образец 1 [14] | 50 | 90 |
| Образец 1a [14] | 48 | 89 |
| Образец 2 [15] | 50 | 93 |
| Образец 2a [15] | 60 | 88 |
| Катализатор StyroStarS6-32E [7] | 60 | 94 |

Большое практическое применение катализаторов в процессах органического и нефтехимического синтеза требует постоянного совершенствования каталитических систем.

Обзор и сравнение эксплуатационной эффективности катализаторов синтеза ПТБФ алкилированием фенола изобутиленом показал, что на сегодняшний момент самыми широко используемыми и изучаемыми являются ионообменные смолы. Эта тенденция характерна как для исследований в России, так и за рубежом.

Сравнительный анализ катализаторов получения стирола дегидрированием этилбензола показал эксплуатационное преимущество отечественного промотированного железокислого катализатора КДЭ-1. Его использование обеспечивает высокую степень конверсии, селективность процесса. Он имеет повышенный срок эксплуатации, процесс его регенерации не является проблемным и затратным.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность [текст] / О.Б. Брагинский. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
2. Гусева, Л.Н. Перспективы развития химической и нефтехимической промышленности России [текст] / Л.Н.Гусева // Экономика России: XXI век. – 2009. – №17.- С.23-24.
3. Ершов, В.В. Пространственно-затрудненные фенолы [текст] В.В. Ершов, Г.А. Никифоров, А.А. Володькин. – М.:Химия, 1972. – 352 с.
4. Железнокислые катализаторы [Электронный ресурс] // Большая энциклопедия Нефти и Газа. – 2018 – Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id78480p1.html>.
5. Зуев, В.П. Пояснительная записка к техническому проекту цеха 2514 [текст] / В.П. Зуев. – Нижнекамск, 1977. – 210 с.
6. Исследование реакции синтеза алкилтрет-бутиловых эфиров на основе трет-бутанола в присутствии сульфокатионитов/ А. А. Голованов [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т.7. №3.– С. 46 – 52.
7. Катализатор «StyroStarS6-32E» фирмы BASF [Электронный ресурс]. - 2018 - Режим доступа: <http://productfinder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/STYROSTAR>.
8. Катализатор КДЭ-1 [Электронный ресурс]. - 2018 – Режим доступа: <http://yarsintez.ru/index.php?it=9&id=90>.
9. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ [текст] / О.В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
10. Кузнецова Т.М. Отличительные особенности развития Российского рынка полистирола [текст] / Т.М. Кузнецова // Нефтехимический комплекс России: ежемесячный бюллетень. – 2005. – №10. – С. 36.
11. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для хим.-технол. спец. вузов/ Н.Н.Лебедев.- 4-изд., перераб. и доп. – М. Химия, 1988. – 592 с.
12. Никольский, Б.П. Справочник химика. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ: лабораторная техника [текст] / Б.П. Никольский. –2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1963.– 1072 с.
13. Основной органический синтез и нефтехимия/ Б.Н. Бобылев [и др.]// Межвузовский сборник научных трудов.– 1979.– № 11.– С. 24.
14. Пат. 2393016 Российская Федерация, МПК В01/В01J/В01J37 Способ получения катализатора для процесса дегидрирования этилбензола в стирол [текст] / Цодиков М.В., Курдюмов С.С., Бухтенко О.В., Жданова Т.Н.; заявитель и патентообладатель учреждение Российской академии наук Ордена Трудового

Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН); заявл. 07.11.08; опубл. 27.06.10.

15. Пат. 2167711 Российская Федерация, МПК 7С07С15/46. Катализатор и способ для дегидрирования этилбензола в стирол [текст] / Рубини К., Кавалли Л., Конка Э.; заявитель и патентообладатель МОНТЕКАТИНИ ТЕКНОЛОДЖИ С.р.Л.; заявл. 03.07.97; опубл. 27.05.05.

16. Пат. № 1730815 Российская Федерация. Способ получения алкилфенолов. заявл. 05.01.90; опубл. 24.12.92.

17. Получение метилтретично-бутилового эфира на основе трет-бутилового и метилового спиртов / Б.Н. Бобылев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 1979. - №4. - С. 34-36.

18. Рожков, С.В. Этерификация трет-алканолов метанолом / С.В. Рожков, Б.Н. Бобылев, М.И. Фарберов // Кинетика и катализ.- 1979.- Т. 20, № 3 - С. 640.

19. Рожков, А. М. Кинетика реакции н-бутилового, изобутилового и вторбутилового спиртов с изобутиленом / А. М. Рожков, Ю. Б. Мышенцева, К. Г. Шаронов, В. И. Барков, Г. А. Ефимова, М. В. Носкова // Кинетика и катализ. 1993. - № 6. - С. 980-985.

20. Рожков, А. М. Способ получения диоксанов / А.М. Рожков, В.И. Барков, К.Г. Шаронов // Кинетика и катализ.- 1990.-Т. 31, № 2.-С.361.

21. Термодинамика процесса получения метил-трет-бутилового эфира из метанола и изобутилена / В.В. Сафронов [и др.]// Хим. пром.- 1988.- № 10 - С. 14(590) - 16(592).

22. Семенов, П.В. Промышленные методы получения стирола [текст] / П.В. Семенов // Международный научный журнал «Молодой ученый». - 2016. - №5. - С.168 - 172.

23. Совместное получение окисей этилена и пропилена методом гидроперекисного эпексидирования олефинов/ Б.Н. Бобылев [и др.]// Нефтехимия.- 1976.- Т. 16, № 2.- С. 255 - 261.

24. Терехов А.В. Выбор оптимального катализатора процесса получения пара-трет-бутилфенола алкилированием фенола трет-бутанолом / А.В. Терехов, Л.Н. Занавескин, С.Н. // Нефтехимия, 2017. - Т. 57, № 4. - с. 453-456.

25. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. - М.: Химия, 1992. 432 с.

Вагапов Айрат Вадимович - магистр кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет тел.(843)2318969, e-mail: csairat@mail.ru;

Клементьев Александр Николаевич - магистр кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет тел. (843)2318969, e-mail: aleksandrleksandr7@mail.ru.

Журавлева Марина Васильевна - доктор педагогических наук, профессор кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет тел. (843)2318969, e-mail: guravleva0866@mail.ru.

Климентова Галина Юрьевна - кандидат химических наук, доцент кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет тел. (843)2318969, e-mail: klimentova.galin@mail.ru.

OPERATIONAL EFFICIENCY OF CATALYSTS IN MANUFACTURING AROMATIC COMPOUNDS

A.V. Vagapov, A.N. Klementiev, M.V. Zhuravleva, G.Y. Klimentova

Kazan National Research Technological University, Kazan

More than 85% of industrial chemical-technological processes are catalytic. The use of catalysts in the synthesis of various intermediates and finished products justifies itself in terms of increasing the efficiency of the process, such as the yield of the target product, selectivity, conversion, and others. To improve them, the development and improvement of catalysts is continuously carried out. Among the essential requirements for industrial catalysts include high activity, selectivity, stability of work, long service life, the possibility of regeneration, low cost.

In the modern petrochemical industry, many large-tonnage aromatic compounds are produced. Styrene and para-tert-butylphenol are among the most valuable, which are used independently and participate in the production of various products of organic synthesis.

The monopolist for the production of para-tert-butylphenol in Russia is JSC NovokuibyshevskayaPetrochemical Company. This method of preparation consists in the alkylation of phenol with isobutylene with the use of the domestic sulfate cationite KU-23.

The largest production of styrene is organized at the ethylbenzene dehydrogenation plant of PJSC "Nizhnekamskneftekhim" using the catalyst KDE-1.

This article is devoted to the study of catalytic processes for the production of styrene and para-tert-butylphenol from the standpoint of assessing the operational efficiency of the catalytic systems used. An overview of various catalysts is presented, and the main characteristics of the catalytic systems used for the synthesis of aromatic compounds are compared. The analysis made it possible to identify the most effective catalysts, which can be recommended for later introduction into existing technological processes.

As alternatives to the existing process for the production of para-tert-butylphenol, it is possible to propose sulfocationites such as KU 2-8, Amberlyst 15.

StyroStar S6-32E catalysts from BASF and StyromaxPlus from SuedChemie AG, which are analogues of industrially used KDE1.

Key words: para-tert-butylphenol sulfocationite, styrene, selectivity, conversion.

REFERENCES

1. Briganski, O.B. *Global petrochemical industry*, O.B. Briganski, Moscow: science, 2003.
2. Guseva, L.N. "Prospects of development of chemical and petrochemical industry in Russia," *Russian economy: XXI century*, no. 17, pp. 23-24, 2009.
3. Ershov, V.V., G.A. Nikiforov, and A.A. Volodkin, *Spatially hindered phenols*, Moscow: science, 1972.
4. Iron oxide catalysts, 2018, <http://www.ngpedia.ru/id78480p1.html>.
5. Zuev, V.P. *Explanatory note to the technical project of the workshop 2514*, V.P. Zuev, Nizhnekamsk, 1977.
6. Golovanov A.A. "Study of the reaction of synthesis of alkyl tert.butyl esters on the basis of tert.butanol in the presence of sulfocationites," *Bashkir chemical journal*, vol. 7, no. 3, pp. 46-52, 2010.
7. Catalyst" StyroStarS6-32E " by BASF, 2018, <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/STYROSTAR>.
8. KDE-1 catalyst, 2018, <http://yarsintez.ru/index.php?it=9&id=90>.
9. Krilov, O.V. *Heterogeneous catalysis*, Moscow: IKTS "Akademkniga, 2004.
10. Kuznetsova, T.M. "Distinctive features of the Russian polystyrene market development," *Petrochemical complex of Russia: monthly Bulletin*, no. 10, p. 36, 2005.
11. Lebedev, N.N. *Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis*, Ed., 4nd ed., Moscow: chemistry, 1988.
12. Nikolskiy, B.P. *Handbook of chemistry. General information. Structure of matter. Properties of the most important substances: laboratory equipment*, Ed., 2nd ed., Leningrad: chemistry, 1963.
13. Bobilov, B.N. "Basic organic synthesis and petrochemistry", *Interuniversity collection scientific work*, no. 11, p. 24, 1979.
14. Tsodikov, M.V. "A method for preparing a catalyst for the process of dehydrogenation of ethylbenzene into styrene," U.S. Patent 2393016, June 27, 2010.
15. Rubini, K. "The catalyst and process for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", U.S. Patent 2167711, May 27, 2005.
16. "Method for producing ALKYLPHENOLS", U.S. Patent 1730815, December 24, 1992.
17. Bobylev, B.N. "Getting methyltertbutyl ether based on tert-butyl alcohol and methanol," *Refining and petrochemicals*, no. 4, pp. 34-36, 1979.
18. Roshkov, S.V. [Roshkov, S.V., B.N. Bobylev, M.I. Farberov], "Esterification of tert.alkane methanol," *Kinetics and catalysis*, vol.20, no. 3, p. 640, 1979.
19. Roshkov, A.M. [Roshkov, A.M, Yu. B. Myshentseva, K.G. Sharanov, V.I. Barkov, G. A. Efimova, M.V. Noskova], "Kinetics of the reaction of n-butyl, isobutyl and butyl alcohol with isobutylene," *Kinetics and catalysis*, no. 6, pp. 980-985, 1993.
20. Roshkov, A.M. [Roshkov, A.M, V.I. Barkov, K.G. Sharanov], "A method of producing dioxane," *Kinetics and catalysis*, vol.31, no. 2, p. 361, 1990.
21. Safronov, V.V. "Thermodynamics of the process of obtaining methyl tert.butyl ether from methanol and isobutylene," *Chemical industry*, no. 10, pp. 14(590) – 16(592), 1988.
22. Semenov, P.V. "Industrial methods of styrene production," *International scientific journal "Young scientist"*, no. 4, pp. 168-172, 2016.
23. Bobylev, B.N. "Joint production of ethylene and propylene oxides by hydroperoxide epoxidation of olefins," *Petrochemistry*, vol.16, no. 2, pp. 255-261, 1976.
24. Terehev, A.V., and L. Zanaevskin, "Selection of the optimal catalyst for the process of obtaining para-tert-butylphenol by alkylation of phenol with tert-butanol," *Petrochemistry*, vol.57, no. 4, pp. 453-456, 2017.

25. Timofeev, V. S. *Principles of basic organic and petrochemical synthesis technology: textbook for universities*, Moscow:chemistry, 1963.

Vagapov Ayrat Vadimovich – master of technology of basic organic and petrochemical synthesis department, Kazan National Research Technological University, (843)2318969, e-mail: csairat@mail.ru.

Vagapov Ayrat Vadimovich –master of technology of basic organic and petrochemical synthesis department, Kazan National Research Technological University, (843)2318969, e-mail: csairat@mail.ru.

Zhuravleva Marina Vasilevna – doctor of pedagogical sciences, technology of basic organic and petrochemical synthesis department’s professor, KazanNationalResearchTechnologicalUniversity, (843)2318969, e-mail: guravleva0866@mail.ru.

Zhuravleva Marina Vasilevna – candidate of chemical sciences, assoc. of department technology of basic organic and petrochemical synthesis, KazanNationalResearchTechnologicalUniversity, (843)2318969, e-mail: guravleva0866@mail.ru.