

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ

М.В. Журавлева, Г.Ю. Климентова

ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Доля каталитических процессов в нефтехимической промышленности ежегодно возрастает. Более 70% разнообразных химических процессов протекают в присутствии катализаторов, в мировой технологии их доля составляет около 90%. Это связано с расширением функциональных возможностей современных катализаторов. Начиная от повышения эффективности и экологичности производства, расширения номенклатуры товарной продукции, получения продуктов с заданными свойствами, до упрощения технологий в некоторых случаях. Кроме этого использование катализаторов существенно определяет уровень энергетических, капитальных и материальных затрат, новизну технологий и их конкурентоспособность. В связи с этим совершенствование индустрии катализаторов и технологий с их использованием относятся к перспективным задачам развития химического и нефтехимического комплексов мировых промышленных лидеров. В числе приоритетных направлений катализа рассматриваются нанокатализ, катализ в сверхкритических растворителях, катализ ионными жидкостями. Основными инструментами совершенствования катализаторов являются модифицирование состава и дизайн структуры. Это определяет обновление ассортимента и рост рынка катализаторов. Последние годы отличаются интенсивностью научных исследований в сфере разработки и изучения катализаторов различных процессов. С целью обобщения информации по разработкам каталитических систем для основных крупнотоннажных нефтехимических процессов подготовлена данная обзорная статья. Систематизированы сведения исследований состава, структуры, способов приготовления, эффективности новых катализаторов процессов гидрирования, дегидрирования, алкилирования, окисления и полимеризации, которые широко применяются в промышленности органического и нефтехимического синтеза. Для разных процессов проведено сравнение новых и используемых катализаторов по критериям экологичности, регенерируемости, а также по выходу и характеристике целевых продуктов.

*Ключевые слова: процессы, катализатор, углеводороды, полимеризация, каучук, нефтехимия*

## ВВЕДЕНИЕ

Современные катализаторы обеспечивают повышение эффективности производства, а также позволяют получать продукты с заданными свойствами (например, полимерные материалы специальных марок). Одной из основных проблем в промышленной химии является экологичность производств, поэтому интенсивно развивается экологический катализ, что подразумевает собой создание каталитических методов производства экологически чистых продуктов и снижение нагрузки на окружающую среду при крупнотоннажных процессах. В этой связи развитие и создание производств новых катализаторов способствует развитию нефтехимической промышленности.

Для расширения области применения промышленных катализаторов и разработки новых технологий ведутся постоянные исследования, проводится сравнительный анализ, что помогает сформулировать принципы и критерии создания новых каталитических систем. Особенно актуально решение этих задач для крупнотоннажных процессов нефтехимии, характеризующихся большим практическим использованием катализаторов.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Процессы гидрирования, дегидрирования, алкилирования и окисления широко применяются в промышленности органического и нефтехимического синтеза. Получаемые продукты отличаются многообразием структур, свойств и областей использования. Особый интерес вызывают процессы полимеризации, совершенствование полимерных материалов. Обзор

по каталитическим системам, используемых в этих процессах является актуальным.

Процессы дегидрирования являются одними из наиболее крупнотоннажных в промышленности основного органического синтеза. Путем дегидрирования в больших масштабах производят непредельные углеводороды, выступающие мономерами для синтеза высокомолекулярных соединений, имеющие широкие области применения. К ним следует прежде всего отнести стирол, α-метилстирол, дивинилбензол, бутadiен и изопрен. Дегидрированием спиртов получают альдегиды и кетоны, такие как ацетальдегид, формальдегид, ацетон, метилэтилкетон и др.

Основным процессом получения олефинов является термическое или каталитическое дегидрирование парафиновых углеводородов. Этилен относится к первой группе виниловых мономеров, наряду с изобутиленом, виниламинами,

галогенпроизводными этилена и производными винилового спирта. Полиэтилен, получаемый полимеризацией этилена, является ценным электротехническим изоляционным материалом [1], применяется в производстве труб, пленок, тары и упаковки. Каталитическое дегидрирование изобутана позволяет получать изобутилен, не содержащий трудноотделимых примесей изомеров, с прямой цепью. Катализатором процесса служит оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия, процесс ведется при температурах 350–450°C [2].

Классификацию катализаторов дегидрирования можно провести по химическому составу и области применения. По первому признаку их подразделяют на три группы: оксидные, металлооксидные, фосфатные и платиновые. По второму признаку – катализаторы дегидрирования парафинов, олефинов и ароматических углеводородов. Металлооксидные и платиновые катализаторы используют при дегидрировании насыщенных углеводородов, в случае этиленовых и ароматических углеводородов применяют фосфатные и оксидные катализаторы [3].

Получение 1,3-бутадиена и изопрена – важнейших промышленных мономеров, из нефтяных углеводородов остается практически значимым. Процесс каталитического дегидрирования *n*-бутана и изопентана может быть одностадийным – с одновременным образованием диенов и олефинов, или двухстадийным. Первая стадия – дегидрирование парафинов с образованием олефинов и последующее их дегидрирование, приводящее к диеновым углеводородам [4].

Особенную ценность имеет стереорегулярный цис-бутадиеновый каучук, получаемый полимеризацией бутадиена в присутствии металлоорганических соединений и комплексных катализаторов Циглера ( $AlR_3 \cdot TiCl_4$  и др.).

Другим представителем широко используемых мономеров является изобутен, получаемый в процессе дегидрирования изобутана. Для получения бутилкаучука, обладающего низкой газопроницаемостью и высокой химической стойкостью, процесс полимеризации изобутена проводят с 2 % добавкой изопрена [5].

При дегидрогенизации низших парафинов в качестве катализатора используют оксид хрома, содержащую в своем составе небольшое количество шестивалентного хрома [6]. Введение добавки объясняется тем, что чистый оксид хрома теряет свою термостабильность при температуре 380°C, переходя в неактивную кристаллическую форму  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С целью сохранения активности и стабильности катализатора, в каталитическую систему добавляют щелочноземельные или щелочные металлы.

В случае алюмохромовых катализаторов [7], обладающих высокой активностью и термостабильностью, нужно отметить их

влагонестойчивость и как следствие невозможность использования в присутствии водяного пара. Срок службы этих катализаторов заканчивается механическим разрушением. Однако их приготовление отличается простотой: обработкой растворами соединений хрома оксида алюминия; смешением высокодисперсных кристаллических соединений этих оксидов с последующей термообработкой; осаждением из растворов солей гидроксидов алюминия и хрома при обработке аммиаком [3].

Авторы патента [8] предлагают новый способ получения алюмохромового катализатора, с содержанием оксида хрома 15–23%. Метод заключается в пропитке алюмооксидного носителя ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ) водным раствором оксида хрома, который находится в рентгеноаморфном состоянии, с последующей термообработкой (700–850°C). Использование данного катализатора повышает производительность процесса дегидрирования.

Другой способ получения алюмохромового катализатора [9] основан на применении СВЧ - воздействия на гетерогенные компоненты в процессе приготовления, что позволяет получить катализаторы с более равномерным распределением частиц. Процесс приготовления катализатора заключается в пропитке продукта термохимической активации гидраргиллита растворами соединений хрома и щелочного металла, с последующей сушкой электромагнитным излучением и прокаливанием катализатора.

Известен способ [10] приготовления катализатора состава, % масс.: оксид хрома 9–25, сумма оксидов натрия и калия 0.5–2, оксид кремния 0.01–5, сумма оксидов железа, и/или меди, и/или цинка, и/или олова, в комбинации с цирконием и гафнием 0.1–6, оксид алюминия остальное (носитель). Структура катализатора формируется при термоактивации всех компонентов. Технический результат – данный катализатор обладает высокой активностью (57.9%), селективностью (92%) и пониженной закоксуемостью.

В патенте [11] предложен алюмохромовый катализатор, характеризующийся повышенной активностью и механической прочностью. В его состав входят ряд водорастворимых соединений: хрома, церия или циркония, натрия или калия.

Алюмохромовый катализатор [12] с однородным составом характеризуется высокой стабильностью в процессах дегидрирования. Отличительной особенностью его получения является последовательное смешение суспензии носителя и глинистого минерала с водными растворами хромовой кислоты и калиевой щелочи.

Продукты дегидрирования высших *n*-парафинов являются ценными реагентами в производстве линейных алкилбензолов, на основе которых

получают биоразлагаемые поверхностно-активные вещества. Известно [13], что более 70% мирового производства линейных алкилбензолов базируется на процессе «Пакол», технологию которого разработала американская фирма «UOP».

В случае высших *n*-парафинов, алюмохромовые катализаторы, используемые для дегидрирования низших парафинов, являются непригодными. В данном процессе нашли применение платиновые катализаторы с добавками щелочей и металлов [14]. В качестве носителей используют силикагель или цеолиты и  $Al_2O_3$ . Для предотвращения быстрого закоксования катализатора используют восьмикратное разбавление смеси водородом ( $P=0,4$  МПа). Однако это приводит к снижению конверсии до 14% при селективности 93%, за счет протекания побочных реакций.

Метод дегидрирования на платиновых катализаторах с целью получения высших *n*-олефинов, с разным положением двойных связей, является экономически более выгодным, чем термический крекинг парафинов. Эти катализаторы представляют собой многокомпонентные системы, содержащие Pt не более 1% масс. Выбор промоторов направлен на устранение протекания побочных реакций. Введение щелочноземельных и щелочных элементов позволяет исключить скелетную изомеризацию, деструкцию и коксообразование на носителе. Для подавления протекания процессов гидрогенолиза и отложения кокса на Pt, приводящих к потере активности, вводятся элементы подгрупп фосфора, серы меди, цинка и германия [3]. Главное достоинство платиновых катализаторов – это их высокая производительность и селективность.

При проведении процессов дегидрирования олефинов и алкилароматических углеводородов для повышения конверсии в реакционную смесь подают водяной пар, что исключает использование алюмохромовых катализаторов. Катализаторы для этих процессов должны обладать высокой селективностью, т.к. при дегидрировании протекают побочные процессы (крекинга, скелетной изомеризации и коксообразования), приводящие к трудноизвлекаемым примесям при очистке целевого вещества.

К наиболее важным продуктам дегидрирования алкилароматических соединений можно отнести стирол,  $\alpha$ -метилстирол, дивинилбензол. Они используются в производстве полимеров, синтетических каучуков и пластических масс.

Известен способ [14] приготовления катализатора дегидрирования алкилароматических, алкилпиридиновых и олефиновых углеводородов. В своем составе катализатор содержит соединения калия, магния или кальция, бария или кремния, оксиды молибдена, церия, железа. В качестве небольшой добавки – один компонент из группы соединений циркония, лантана,

рубидия, неодима, алюминия, титана. Катализатор отличается высокой механической прочностью (99.3%) и селективностью (по стиролу 95.6%), конверсия этилбензола составляет 84.6%.

Так же в качестве гетерогенных катализаторов дегидрирования алкилароматических углеводородов используют оксидные катализаторы. В своем составе они содержат оксид железа, который характеризуется высокой активностью первоначально, но из-за быстрого спекания и зауглероживания поверхности, ее теряет. Для повышения стабильности в состав катализатора вводят оксид хрома. Введение карбоната калия способствует протеканию реакции кокса с водяным паром, приводящей к саморегенируемости катализатора. Для улучшения таких показателей катализатора как селективность и термостабильность добавляют соединения кремния и оксид циркония [15].

Для получения промышленных катализаторов, содержащих оксид железа, используют термическое разложение солей Fe (II) или гидратированные соли Fe (III). В зависимости от марки процесс приготовления катализатора имеет некоторые отличия. В случае катализатора K-16 – введение промоторов вызывает осаждение гидроксида железа, и далее проводят его формовку и термообработку. Для получения катализаторов K-16, K-22, «Шелл-105» соответствующие растворы и порошки вводятся перед формовкой с последующим прокаливанием (900-950°C). Эффективность таких катализаторов определяется доступностью внутренней поверхности (удельная поверхность  $\sim 2\text{ м}^2/\text{г}$ ) и формированием пористой структуры (радиус пор менее 10 нм) [3, 16].

Другим процессом, широко используемым в промышленности нефтехимического синтеза, является гидрирование. Вовлечение в данный процесс ненасыщенных углеводородов, азот- и кислородсодержащих соединений позволяет получить ряд разнообразных продуктов органического синтеза.

Процессы гидрирования используются в топливпереработке для получения химических продуктов и смазочных масел из твердых горючих ископаемых, нефтей с низким содержанием серы, например, синтетическое топливо. Крупнотоннажными процессами являются процессы гидрирования жиров, ацетилена, 2-этилгексаналя, также производство лекарств и физиологически активных соединений. В основном, в данных процессах используют металлические катализаторы на носителях, например, никель, платина, палладий.

Помимо гетерогенных катализаторов, применяются также гомогенные системы, представляющие собой металлокомплексные и гидридные катализаторы. Перспективное направление их изучения предполагает использование оптически активных лигандов с целью повышения

селективности их действия, например, соединений кобальта или никеля.

Этилен является исходным сырьем в производстве винилацетата, дихлорэтана, полиэтилена, стирола, этилбензола и др. [17]. Основной способ получения этилена – пиролиз легких и тяжелых фракций парафиновых и нафтеновых углеводородов, также его получают дегидратацией этилового спирта и гидрированием ацетиленом. Основные поставщики этилена в России – Нижнекамскнефтехим, Ангарский ЗП и Газпромнефтехим Салават [18], суммарный объем его производства превышает 130 млн т/год и наблюдается постоянный прирост.

Ряд компаний совершенствует технологию получения этилена в процессе жидкофазного каталитического гидрирования ацетиленом. При проведении данного процесса можно достичь высокой селективности за счет разной степени растворимости этилена, водорода, ацетиленом и этилена. Этот способ производства этилена является довольно перспективным, так как имеет большое количество технологических достоинств и позволяет различными способами воздействовать на селективность процесса [19, 20]. Основное преимущество в реакции гидрирования отдается катализаторам, например, Pd/сибунит, модифицированным галлием и индием. Природа их взаимодействия недостаточно изучена, возможно, улучшение каталитических свойств процесса связано с образованием биметаллических фаз (сплавов или интерметаллидов) [21]. Согласно патенту [20] данные катализаторы намного превосходят катализаторы на основе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Известно, что каталитические свойства катализатора Pd-Ga/сибунит и Pd-In/сибунит в реакции жидкофазного гидрирования ацетиленом сильно взаимосвязаны с количеством вводимого металла в систему. Однако введение больших количеств галлия и индия снижают активность катализатора в связи с блокированием палладия или его сплавов избытком галлия (индия) и их оксидами [22].

Известен способ [23] приготовления биметаллического палладийсодержащего катализатора, который также содержит железо, марганец или олово, причем все металлы находятся в нульвалентном или низковалентном состоянии, основная часть катализатора – оксид алюминия. Также был найден способ [24] получения катализатора гидрирования ацетиленом, на основе комплекса палладия. Гексафторацетилцетонат палладия растворяют в диоксиде углерода в сверхкритическом состоянии в интервале температур 305-353 К и давлении 8,-8,5 МПа, после чего его наносят на алюмооксидную подложку.

В источнике [25] проведены экспериментальные данные получения этилена на катализаторе Pd/сибунит с введением 2% оксида углерода (II). Результат –

селективность процесса составила 89.6%, конверсия ацетиленом 95.8%.

Следующий процесс, широко используемый в нефтехимии для получения продуктов, обладающих ценными свойствами – алкилирование. Например, алкилирование изопарафинов олефинами – процесс, позволяющий получать высокооктановые присадки к бензинам, состоящие из разветвленных углеводородов (в основном из *i*-октанов) [26]. Технология этого процесса предполагает наличие высокого давления и как следствие необходимость сложного и дорогостоящего оборудования. Для ускорения процесса алкилирования обычно используют более дешевые катализаторы – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HF. Фтористоводородная кислота используется в основном на зарубежных НПЗ. В России в качестве катализатора используют только серную кислоту. Повышение концентрации серной кислоты в пределах 96-98% способствует улучшению качества алкилата, и в первую очередь, увеличению его антидетонационной способности [27]. Хлористый алюминий вследствие протекания побочных реакций широкого распространения не получил.

В процессе жидкофазного алкилирования наиболее важным показателем является растворимость изобутана и олефинов в кислотах. Во фтороводородной кислоте они растворяются лучше, чем в серной кислоте (в 30 раз). На НПЗ в США около половины установок алкилирования работают с применением фтороводородной кислоты в качестве катализатора, в мире – около ста установок.

Алкилирование в присутствии фтороводородной кислоты имеет ряд преимуществ:

- высокая селективность;
- более высокий выход продукта и его качество;
- значительно меньший расход кислоты (всего 0.7 кг вместо 100 - 160 кг H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 1 т алкилата);
- процесс проводится при более высокой температуре (HF – 25-40°C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 7-10°C) с обычным водяным охлаждением;
- из-за высокой растворимости возможно применение простых реакторных устройств;
- лучшая регенерируемость катализатора.

Однако фтороводородная кислота довольно токсична, что ограничивает его применение в процессах алкилирования.

При анализе затрат на приобретение промышленных катализаторов в мире (около 2 млрд. долларов США) можно отметить, что для процессов алкилирования они выше, чем общая сумма для процессов риформинга и гидроочистки, но чуть меньше, чем для крекинга. Хотя по мощности процессы алкилирования значительно уступают крупнотоннажным процессам нефтепереработки. Такое различие объясняется большим удельным расходом

$H_2SO_4$ , что является одним из недостатков этого катализатора [26, 28].

Эксплуатирование серной и фтороводородной кислоты в процессах алкилирования имеет ряд недостатков: их токсичность, коррозионная агрессивность, необходимость отделения и утилизации, нейтрализации целевого продукта – алкилата. Перечисленные недостатки этих кислот активизировали поиск и разработку новых перспективных катализаторов, например, на основе цеолитов [29]. В работе [30] приведены разработки каталитических систем, содержащих модифицированные (благородными или переходными металлами) цеолиты или фотожазит в редкоземельной форме. Продукты алкилирования, получаемые с использованием этих высокоселективных (90% по изомерам  $C_8$ ) каталитических систем, имеют высокие октановые числа [31].

Смазочные материалы, технические масла и сырье для ПАВ получают методом алкилирования ароматических соединений. Для алкилирования аренов в основном используют кислоты Льюиса, например, безводный хлористый алюминий. Недостатками данных катализаторов является их осмоление, приводящее к попаданию смол в конечный продукт и дезактивации катализатора. Перспективным решением проблем является использование смесей диалкилмидазолиевых ионных жидкостей с кислотами Льюиса в качестве гомогенных катализаторов. Это позволяет подавлять процессы осмоления, которыми сопровождается активация таких кислотных катализаторов, как хлористый алюминий [32].

Процесс алкилирования бензола этиленом занимает одно из ведущих мест в нефтехимическом и органическом синтезе. Объемы производства этилбензола ежегодно увеличиваются на 5%, мировой выпуск его составляет 40 млн. т/год [33]. Жидкофазное алкилирование бензола этиленом дает некоторые преимущества – процесс проводится при относительно невысокой температуре (190–220°C) [34], жидкая фаза снижает образование побочных продуктов на катализаторе, что приводит к увеличению его срока службы. Ведутся разработки новых катализаторов [35, 36].

Особое внимание уделяется катализаторам процессов полимеризации в производстве каучуков. Одним из каучуков, имеющих обширную область применения, являются бутадиеновые различных марок: СКД, СКД-Л, СКД-Н и другие. С целью улучшения эксплуатационных свойств целевых продуктов (например, морозостойкость и износостойкость) их применяют совместно с натуральными и другими синтетическими каучуками.

К лидерам по производству бутадиенового каучука можно отнести ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука», ПАО

«Нижекамскнефтехим» и АО «Воронежсинтезкаучук». Всего в России его выпускается 15% от общего мирового производства [37]. Для получения синтетических 1,4-цисбутадиеновых каучуков в растворе применяют катализаторные системы на основе соединений титана, кобальта, никеля, неодима и литийорганических инициаторов. Различные типы катализаторов позволяют регулировать микроструктуру, содержание 1,4-цис звеньев в бутадиеновом каучуке. Катализатор на основе кобальта, неодима, никеля – 94-99%, титановый – 87-93%, литийорганический – 32-52% [38]. Использование катализатора Циглера-Натта дает возможность получать бутадиеновые каучуки с 96% 1,4-цис звеньев и вязкостью по Муни 40-50 усл. ед. [39].

Для регулирования молекулярно-массового распределения бутадиеновых каучуков применяют галогенсодержащие альдегиды, карбоновые кислоты, хинонные и диалкилцинковые соединения [40]. Например, в присутствии карбоновой кислоты и диалкилцинкового соединения, на никелевом катализаторе получают каучук марки СКД-Н. Он характеризуется 97% содержанием цис-1,4-звеньев и вязкостью по Муни 54,8 усл. ед. В случае использования катализатора, содержащего неоеканоат (версатат) неодима, трибутилалюминий, диизобутилалюминий гидрид, изопрен и металлоорганический галогенид, можно получить высокомолекулярный линейный каучук марки СКД-НД с 96-98% содержанием цис-1,4-звеньев.

При получении бутадиенового каучука СКД-Л, обладающего смешанной микроструктурой с небольшим содержанием гель-фракции, в качестве иницирующей системы используют литийорганическое соединение, смеси алколюлятов щелочных металлов и кальция. В случае использования н-бутиллия в этой системе, скорость инициирования увеличивается и как следствие – ускоряется процесс полимеризации. Результат – получение бутадиенового каучука с узким молекулярно-массовым распределением (ММР), 50% содержание 1,4-цис звеньев. Вязкость по Муни каучука составляет 50-60 усл. ед. [6].

В патенте [41] описан катализатор, содержащий алкилалюминийхлорид и кобальтоорганические соединения, используемый для получения бутадиенового каучука СКД-К, обладающего вязкостью по Муни 41-50 усл. ед., ММР 3,60 и 96-98% содержанием 1,4-цис звеньев. Использование каталитической системы, включающей один из хлоридов Al, Sn, Si, Ti и карбоксилаты, фосфаты или алколюляты редкоземельного металла (Nd, Pr, Gd, La) позволяет получить высокомолекулярный полибутадиен с 96% содержанием цис-1,4-звеньев, вязкостью по Муни 60-68 усл. ед. и ММР 2,70 [42].

Процессы окисления позволяют получать не только ценные кислородсодержащие соединения, которые являются сырьем в органическом синтезе либо находят применение в качестве целевых продуктов в различных областях, но и другие соединения. Среди окислителей, характеризующихся низкой стоимостью и доступностью, особое место занимает кислород воздуха, который широко используется в этих процессах. Использование процессов окисления для получения ряда продуктов является экономически выгодными, по сравнению с другими методами их синтеза.

В связи с увеличением объема добычи и переработки тяжелых высокосернистых нефтей, вопрос их обессеривания приобретает все большую актуальность. Токсичность и коррозионная активность серосодержащих соединений приводит к быстрому износу оборудования и может нанести вред окружающей среде [43].

В 80-х годах для очистки нефтяных фракций от меркаптанов использовался метод каталитического окисления кислородом воздуха. В качестве катализаторов этого процесса использовали щелочные растворы фталоцианинов (Co, Fe), которые приводили к окислению меркаптанов до дисульфидов. Следует отметить, что полифталоцианины этих же металлов проявляли большую активность, чем мономерные формы. В более поздней публикации [44] было подтверждено, что полимерные формы фталоцианинов имеют более высокую каталитическую активность, чем мономерные формы. При окислении *n*-бутилмеркаптана в присутствии полимерных комплексов кобальта и железа, скорость реакции выше в 12 раз (время полного окисления – 5 мин).

Следует отметить, что нефтяные фракции, кроме меркаптанов могут содержать другие серосодержащие соединения: тиофены, алкил-, арил- и циклосульфиды. В качестве окислителей, в процессе окислительного обессеривания, широко используется пероксид водорода в присутствии различных катализаторов [45]. В обзоре [46] представлен обширный материал по различным методам окислительного обессеривания нефтяных фракций и рассмотрены каталитические системы, применяемые в этих процессах.

Для повышения экологичности утилизации метана, содержащегося в газо-воздушных смесях, используют процесс каталитического окисления [47]. При температурном режиме – 1700°C (в топочном пространстве) в отходящих газах содержание оксидов азота превышает допустимые санитарные нормы. При снижении температуры до 1400°C, количество оксидов азота уменьшается в десятки раз, что позволяет исключить узел очистки отходящих газов [48-50]. При использовании метана в качестве топлива большегрузных автомобилей и в генераторах (водородно-топливные элементы) также используется

системы каталитического дожигания, для снижения его концентрации в отработанных газах.

Процесс окисления метана протекает на платинопалладиевых катализаторах, нанесенных на оксидные ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ) носители [51]. Известны другие оксидные катализаторы:  $Co_3O_4$  [52],  $LaCoO_3$  [53],  $LaMnO_3$  [54] и каталитические системы  $Cu_{0,2}Zr_{0,8}O_x$  и  $Cu_{0,15}Ce_{0,85}O_x$  (4,5 % La), которые обладают большей стабильностью и дешевизной.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена систематизация каталитических систем, используемых в процессах гидрирования, дегидрирования, алкилирования, окисления и полимеризации. Рассмотрены научные разработки новых катализаторов для крупнотоннажных процессов нефтехимии.

Модифицирование состава и дизайн структуры существующих и внедрение современных каталитических систем позволит сделать нефтехимическую промышленность более эффективной и экологичной.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каримов, Э.Х. Развитие и многообразие мономеров [Текст] / Э.Х. Каримов, Р.Р. Даминев // История и педагогика естествознания. – 2003. – №1. – С.9–19.
2. Михеев В.В. Химия мономеров: учебное пособие [Текст] / В.В. Михеев – Казань: КГТУ, 2007. – 99 с.
3. Зарипов, Р.Р. Катализаторы, применяемые при каталитическом дегидрировании парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов [Текст] / Р.Р. Зарипов, А.А. Назаров, С.И. Поникаров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №10. – 67-71.
4. Хакимуллин, Р.Р. Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамилена / Р.Р. Хакимуллин, А.А. Назаров, С.А. Вилохин // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2012. – № 16. – С. 154–156.
5. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов [Текст] / Н. Н. Лебедев. – 4-е изд., перераб. и доп., репр. – Москва: Альянс, 2013. – 588 с.
6. Аверко-Антонович, Л.А. Химия и технология синтетического каучука: учебное пособие [Текст] / Л.А. Аверко-Антонович. – М.: Химия, Колос, 2008. – 357 с.
7. Козиенко, А.И. Основы нефтехимического синтеза: учебное пособие [Текст] / А.И. Козиенко, Т.А. Подгорбунская, Д.В. Гендин. – Иркутск: Издательство ИрГТУ, 2007. – 60 с.
8. Пат. 2627664 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/26. Катализатор дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов и способ получения непредельных углеводородов с его использованием / Мамонтов Г.В. [и др.]; заявитель и патентообладатель ТГУ, НИ ТГУ. – № 2016144705; заявл.15.11.2016; опубл.09.08.2017, Бюл. №22.
9. Пат. 2539300 Российская Федерация, МПК В 01 J 37/34. Способ приготовления катализатора для дегидрирования парафиновых углеводородов / Каримов О.Х. [и др.]; заявитель и патентообладатель «УГНТУ». – № 2014100817/04; заявл.10.01.2014; опубл. 20.01.2015, Бюл. №2.
10. Пат. 2698308 Российская Федерация, МПК В 01 J 21/04. Катализатор для дегидрирования парафиновых  $C_3-C_5$

- углеводородов / Кашкин В.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель «Научно-производственная компания «Синтез»». – № 2019119554; заявл. 24.06.2019; опубл.26.08.2019, Бюл. №24.
11. Пат. 2622035 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/26. Катализатор дегидрирования парафиновых углеводородов, способ его получения и способ дегидрирования углеводородов с использованием этого катализатора / Зыкова А.П. [и др.]; заявитель и патентообладатель ТГУ, НИ ТГУ. – № 2016118373; заявл. 12.05.2016; опубл.09.06.2017, Бюл. №16.
12. Пат. 2546646 Российская Федерация, МПК В 01 J 21/12. Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования парафиновых углеводородов с4-с5 в олефиновые углеводороды с использованием катализатора / Касьянова Л.З. [и др.]; заявитель и патентообладатель «Синтез-Каучук». –№20141110169/04; заявл. 17.03.2014; опубл.10.04.2015, Бюл. №10.
13. Каюмов, Н. А. Современные промышленные технологические процессы дегидрирования углеводородов и их аппаратное оформление / Н. А. Каюмов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №15. – С. 303–308.
14. Козинко, А.И. Основы нефтехимического синтеза: учеб. пособие [Текст] / А.И. Козинко, Т.А. Подгорбунская, Д.В. Гендин. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. – 60 с.
15. Пат. 2664124 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/745, В 01 J 23/887, В 01 J 23/78, В 01 J 23/83, В 01 J 21/16. Катализатор дегидрирования алкилароматических, алкилпиридиновых и олефиновых углеводородов [Текст] / Котельников Г.Р. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО НИИ «Ярсинтез». – № 2018116528; заявл. 03.05.2018; опубл. 15.08.2018, Бюл. № 23.
16. Журавлева, К.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола [Текст] / К.А. Журавлева, А.А. Назаров // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2012. –№ 12. – С. 149–152.
17. Царева, Е.Е. Нефтеполимерные смолы в полимерной промышленности. [Текст] / Е.Е. Царева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. –№7. – С. 163–168.
18. Салимгареев, Р.Р. Характеристика производства этилена [Текст] / Р.Р. Салимгареев, С.В. Рачковский // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №11. – С. 178-180.
19. Темкин, О.Н. Ацетилен – химия, механизмы реакций, технология: учебное пособие [Текст] / О.Н. Темкин, Г.К. Шестаков, Ю.А. Трегер. – М.: Изд-во Химия, 1991. – 416 с.
20. Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C. “Process for liquid phase hydrogenation “U.S. Pat. 7 692 051, April 6, 2010.
21. Bonivardi, A. L., et al, “Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> by gallium addition to palladium/silica catalysts,” *12th International Congress on Catalysis*, Granada, Spain, vol. 130, pp. 3747-3752, July 2000.
22. Модифицированные галлием и индием Pd/Сибунит катализаторы жидкофазного гидрирования ацетилена / Н.С. Смирнова [и др.] // Известия высших учебных заведений. – 2015. – №7. – С. 31-35.
23. Пат. 2669397 Российская Федерация, МПК В 01 J 23/00. Катализатор селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов и способ его получения [Текст] / Мельников Д.М. [и др.]; заявитель и патентообладатель Мельников Д.М. – №2016148924; заявл. 13.12.2016; опубл. 11.10.2018, Бюл. № 29.
24. Пат. 2572787 Российская Федерация, МПК В 01 J 37/02, В 01 J 23/44, В 01 J 21/04, С 07 С 5/09, С 07 С 11/04. Способ получения палладиевого катализатора гидрирования ацетилена [Текст] / Харлампиди Х.Э [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО “КНИТУ”. – № 2015103580/04; заявл. 03.02.2015; опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2.
25. Жидкофазное гидрирование ацетилена на катализаторе Pd/Сибунит в присутствии оксида углерода (II) / Н.Б. Шитова [и др.] // Кинетика и катализ. –2011. – № 2. – С. 259–265.
26. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие [Текст]. / С.А. Ахметов – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
27. Рудин, М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика. [Текст] / М.Г. Рудин, В.Е. Сомов, А.С. Фомин – М.: УНИИТЭнефтехим, 2004. – 336 с.
28. Современные технологии производства моторных топлив: учебное пособие [Текст] / Н.Л. Солодова [и др.]; Казань, Изд-во КГТУ, 2009. – 337 с.
29. Солодова, Н. Л. Алкилирование изопарафинов олефинами / Н. Л. Солодова, А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №18. – С. 253–259.
30. Гарифзянов, Г.Ф. Тенденции в разработке катализаторов алкилирования изобутаноолефинами / Г.Ф. Гарифзянов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – №2. – С. 57–61.
31. Басханова М.Н, Герзелиев И.М., Хашагульгова Н.С., Сайтов З.А., Микрюкова В.А., «Алкилирование изобутана олефинами на цеолитных катализаторах,» Научная конференция ИНХС РАН посвященная 80-летию со дня рождения академика Николая Альфредовича Патэ: Сборник тезисов, Москва, Россия, С-110, октябрь, 2014 г..
32. Joni J., D. Schmitt, P.S. Schulz., T.J. Lotz and P. Wasserscheid, « Detailed kinetic study of cumene isopropylation in a liquid-liquid biphasic system using acidic chloroaluminate ionic liquids,» *Journal of Catalysis*, vol. 258, no. 2, pp. 401-409, 2008.
33. Styrene/Ethylbenzene. Process Technology, production cost, and regional supply/demand forecasts are discussed, Nexant, PERP 07/08-4, March 2009. www.chemsystems.com.
34. Буленцова О. К. Этилбензол: технологические аспекты производства (новые разработки и исследования). Черкассы: Технологический анализ. обзор, 2001. – 22 с.
35. Синтез микромезопористого цеолитного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом и этанэтиленовой фракцией пиролиза/ М. Л. Павлов [и др.]// Вестник БашГУ. – 2018. – №2. С. 368-371.
36. Синтез и исследование катализаторов жидкофазного алкилирования бензола этиленом на основе цеолита Y без связующих веществ / М. Л. Павлов [и др.]// Вестник БашГУ. – 2019. – №2. С. 360-364.
37. Абзалилова Л.Р. Традиционные и инновационные материалы в промышленности синтетических каучуков в России и мире: учеб.пособие [Текст] / Л.Р. Абзалилова; М-во образ и науки России, Казан. нац. исслед. технол.ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 148 с.
38. Захарченко Ж.С. Большой справочник резинщика: в 2 ч.[Текст] / П.И. Захарченко [и др.]; под ред. П. И. Захарченко. – М.: Издательский центр «Техин-форм» МАИ, 2012. – Ч. 1. – 744 с.
39. Шашок Ж.С. Технология эластомерных композиций : учеб.-метод. пособие [Текст] / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневецкий. – Минск : БГТУ, 2014. – 100 с.
40. Вольфсон С.И. Влияние молекулярных характеристик каучуков на реологические свойства наполненных композиции и физико-механические свойства резин: Учеб. Пособие [Текст] / С.И. Вольфсон [и др.]. – Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 166с.
41. Пат. 2476451 Российская Федерация, МПК8 С 08 F 136/06. Способ получения полимера с использованием каталитической композиции и каталитическая композиция на основе никеля / Зенгкуан Кин, Поултон Джейсон Т., Роджман Дейв М., Мацуо Сигаэки; заявитель и патентообладатель Бриджстоун Корпорейшн - №2008113931/04; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.02.2013, Бюл. №6, – 3 с.
42. Пат. 2542226 Российская Федерация, МПК<sup>8</sup> С 08 L 7/00. Способ изготовления формованных изделий, содержащих полибутадиен [Текст]/ Клоппенбург Хайке, Лукассен Алекс, Харди Дэ-вид, Кролль Йохен, Лисси Александер, Теблинг Дино; заявитель и патентообладатель Ленксесс Дойчланд Гмбх - № 2011121398/05; заявл. 23.10.2009; опубл. 20.02.2015, Бюл. №5, – 3 с.

43. Процесс каталитического окисления меркаптанов Успехи в химии и химической технологии [Текст] / С.В.Вержичинская [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – №5 (134). – С. 53-56.

44. Князев, А.С. Модифицированные катализаторы окисления спиртов [Текст]/ А.С. Князев // Фундаментальные исследования. – 2005. – №1. – С. 52-56.

45. Шарипов, А.Х. Каталитическое окисление сульфидов средних дистиллятов сернистой нефти [Текст]/ А.Х. Шарипов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 6. – С. 45-51.

46. Анисимов, А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья [Текст] / А.В., Анисимов, А.В. Тараканова // Росс. Хим. Журнал. – 2008. – Т.ЛII. – №4. – С. 32-40.

47. Лебедева, Н. А. Полное окисление метана на серебросодержащих кобальтилах лантана, обработанных соединениями серы [Текст]/Н.А. Лебедева, А. Ю. Крюков // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – №4. – С. 97-101.

48. Caronni R., Schmidt V., Griffin T. Catalytic combustion for power generation // *Catalysis Today*, vol. 75. pp. 287-298, 2002.

49. Forzatti P. Status and perspectives of catalytic combustion for gas turbines// *Catalysis Today*, vol. 83. pp. 3-15, 2003.

50. Cimino S., Di Benedetto A., Pirone R., Russo G. CO, H<sub>2</sub> or C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> assisted catalytic combustion of methane over supported LaMnO<sub>3</sub> monoliths// *Catalysis Today*, vol. 83. pp. 33-47, 2003.

51. Gelin P., Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review // *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39. pp. 1-37, 2002.

52. Kirchnerova J., Alifanti M., Delmon B. Evidence of phase cooperation in the LaCoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalytic system in relation to activity in methane combustion // *Applied Catalysis A: General*, vol. 231. pp. 65-80, 2002.

53. Leanza R., Rossetti I., Fabbrini L. et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. vol. 28. pp. 55-64, 2000.

54. Alifanti M., Kirchnerova J., Delmon B Effect of substitution by cerium on the activity of LaMnO<sub>3</sub> perovskite in methane combustion // *Applied Catalysis A: General*, vol. 245. pp. 231-244, 2003.

Журавлёва Марина Васильевна – профессор. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79053117735. e-mail: guravleva0866@mail.ru

Климентова Галина Юрьевна – доцент. ФГБОУ ВО «КНИТУ», кафедра «Технология основного органического нефтехимического синтеза», тел. +79178991022. e-mail: klimentova.galin@mail.ru



# CATALYTIC SYSTEMS OF BASIC PETROCHEMICAL PROCESSES

**M.V. Zhuravleva, G. Yu. Klimentova**  
Kazan National Research Technological University

The share of catalytic processes in the petrochemical industry is growing every year. More than 70% of various chemical processes take place in the presence of catalysts; their share in world technology is about 90%. This is due to the expansion of the functionality of modern catalysts. Starting from increasing the efficiency and environmental friendliness of production, expanding the range of commercial products, obtaining products with desired properties, to simplifying technologies in some cases. In addition, the use of catalysts significantly determines the level of energy, capital and material costs, the novelty of technologies and their competitiveness. In this regard, the improvement of the industry of catalysts and technologies with their use are among the promising tasks of the development of chemical and petrochemical complexes of world industrial leaders. Nanocatalysis, catalysis in supercritical solvents, and ionic liquid catalysis are considered among the priority areas of catalysis. The main tools for improving catalysts are composition modification and structure design. This determines the renewal of the assortment and the growth of the catalyst market. Recent years have been distinguished by the intensity of scientific research in the development and study of catalysts for various processes. In order to generalize information on the development of catalytic systems for the main large-scale petrochemical processes, this review article has been prepared. The data of studies of the composition, structure, preparation methods, efficiency of new catalysts for the processes of hydrogenation, dehydrogenation, alkylation, oxidation and polymerization, which are widely used in the industry of organic and petrochemical synthesis, are systematized. For different processes, a comparison was made between new and used catalysts in terms of environmental friendliness, regenerability, as well as the yield and characteristics of target products.

*Key words: processes, catalyst, hydrocarbons, polymerization, rubber, petrochemistry*

## REFERENCES

1. Karimov, E.Kh. Development and diversity of monomers [Text] / E.Kh Karimov, R.R. Daminev // History and Pedagogy of Natural Science. - 2003. - №1. - P.9-19.
2. Mikheev V.V. Chemistry of monomers: textbook [Text] / V.V. Mikheev - Kazan: KSTU, 2007. -- 99 p.
3. Zaripov, R.R. Catalysts used in the catalytic dehydrogenation of paraffinic, olefinic and alkylaromatic hydrocarbons [Text] / R.R. Zaripov, A.A. Nazarov, S.I. Ponikarov // Bulletin of Kazan Technological University. - 2013. - No. 10. - 67-71.
4. Khakimullin, R.R. Obtaining isoprene by dehydrogenation of isopentane and isoamylenes / R.R. Khakimullin, A.A. Nazarov, S.A. Vilokhin // Bulletin of Kazan Technological University. - 2012. - No. 16. - P. 154-156.
5. Lebedev, N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis: a textbook for students of chemical-technological specialties of universities [Text] / NN Lebedev. - 4th ed., Rev. and add., repr. - Moscow: Alyans, 2013. -- 588 p.
6. Averko-Antonovich, L.A. Chemistry and technology of synthetic rubber: textbook [Text] / L.A. Averko-Antonovich. - M.: Chemistry, Kolos, 2008. -- 357 p.
7. Kozienco, A.I. Fundamentals of petrochemical synthesis: textbook [Text] / A.I. Kozienco, T.A. Podgorbunskaya, D.V. Gendin. - Irkutsk: Publishing house ISTU, 2007. - 60 p.
8. Pat. 2627664 Russian Federation, IPC B 01 J 23/26. Catalyst for the dehydrogenation of light paraffinic hydrocarbons and a method for obtaining unsaturated hydrocarbons with its use / Mamontov G.V. [and etc.]; applicant and patentee TSU, NI TSU. - No. 2016144705; declared 11/15/2016; publ. 09.08.2017, Bul. No. 22.
9. Pat. 2539300 Russian Federation, IPC B 01 J 37/34. Method of preparing a catalyst for the dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons / Karimov O.Kh. [and etc.]; applicant and patentee "USPTU". - No. 2014100817/04; application form 01.10.2014; publ. 01/20/2015, Bul. # 2.
10. Pat. 2698308 Russian Federation, IPC B 01 J 21/04. Catalyst for the dehydrogenation of C3-C5 hydrocarbons / Kashkin V.N. [and etc.]; applicant and patentee "Scientific and Production Company" Sintez". - No. 2019119554; declared 06/24/2019; publ. 26.08.2019, Bul. No. 24.
11. Pat. 2622035 Russian Federation, IPC B 01 J 23/26. Catalyst for the dehydrogenation of paraffinic hydrocarbons, a method for its production and a method for dehydrogenation of hydrocarbons using this catalyst / Zykova A.P. [and etc.]; applicant and patentee TSU, NI TSU. - No. 2016118373; declared 05/12/2016; publ. 09.06.2017, Bul. No. 16.
12. Pat. 2546646 Russian Federation, IPC B 01 J 21/12. Catalyst, method of its production and process of dehydrogenation of c4-c5 paraffinic hydrocarbons into olefinic hydrocarbons using a catalyst / Kasyanova L.Z. [and etc.]; applicant and patentee "Sintez-Kauchuk". - №2014110169/04; declared 03/17/2014; publ. 10.04.2015, Bul. No. 10.
13. Kayumov, NA Modern industrial technological processes of hydrocarbon dehydrogenation and their hardware design / NA Kayumov [and others] // Bulletin of Kazan Technological University. - 2013. - No. 15. - S. 303-308.
14. Kozienco, A.I. Fundamentals of petrochemical synthesis: textbook. allowance [Text] / A.I. Kozienco, T.A. Podgorbunskaya, D.V. Gendin. - Irkutsk: Publishing house of ISTU, 2007. - 60 p.
15. Pat. 2664124 Russian Federation, IPC B 01 J 23/745, B 01 J 23/887, B 01 J 23/78, B 01 J 23/83, B 01 J 21/16. Catalyst for the dehydration of alkylaromatic, alkylpyridine and olefinic hydrocarbons [Text] / Kotelnikov G.R. [and etc.]; applicant and patentee of OJSC NII "Yarsintez". - No. 2018116528; declared 05/03/2018; publ. 08/15/2018, Bul. No. 23.
16. Zhuravleva, K.A. Obtaining styrene by dehydrogenation of ethylbenzene [Text] / K.A. Zhuravleva, A.A. Nazarov // Bulletin of Kazan Technological University. - 2012. - No. 12. - P. 149-152.
17. Tsareva, E.E. Petroleum resins in the polymer industry. [Text] / E.E. Tsareva // Bulletin of Kazan Technological University. - 2012. - No. 7. - S. 163-168.
18. Salimgareev, R.R. Characteristics of ethylene production [Text] / R.R. Salimgareev, S.V. Rachkovsky // Bulletin of the Kazan Technological University. - 2014. - No. 11. - S. 178-180.

19. Temkin, O. N. Acetylene - chemistry, reaction mechanisms, technology: textbook [Text] / ON. Temkin, G.K. Shestakov, Yu.A. Tribach. - M.: Publishing house of Chemistry, 1991. -- 416 p.
20. Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C. "Process for liquid phase hydrogenation" U.S. Pat. 7 692 051, April 6, 2010.
21. Bonivardi, A. L., et al, "Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> by gallium addition to palladium / silica catalysts," 12th International Congress on Catalysis, Granada, Spain, vol. 130, pp. 3747-3752, July 2000.
22. Modified with gallium and indium Pd / Sibunit catalysts for the liquid-phase hydrogenation of acetylene / NS. Smirnova [and others] // News of higher educational institutions. - 2015. - No. 7. - S. 31-35.
23. Pat. 2669397 Russian Federation, IPC B 01 J 23/00. Catalyst for selective hydrogenation of diene and acetylenic hydrocarbons and a method for its production [Text] / Melnikov D.M. [and etc.]; applicant and patentee Melnikov D.M. - No. 2016148924; declared 12/13/2016; publ. 11.10.2018, Bul. No. 29.
24. Pat. 2572787 Russian Federation, IPC B 01 J 37/02, B 01 J 23/44, B 01 J 21/04, C 07 C 5/09, C 07 C 11/04. A method of obtaining a palladium catalyst for the hydrogenation of acetylene [Text] / Kharlampidi Kh.E [and others]; applicant and patentee FGBOU VPO "KNITU". - No. 2015103580/04; declared 02/03/2015; publ. 01/20/2016, Bul. No. 2.
25. Liquid-phase hydrogenation of acetylene on the catalyst Pd / Sibunit in the presence of carbon monoxide (II) / N.B. Shitova [et al.] // Kinetics and Catalysis. - 2011. - No. 2. - P. 259-265.
26. Akhmetov, SA Technology of deep processing of oil and gas: a tutorial [Text]. / S.A. Akhmetov - Ufa: Gilem, 2002. -- 672 p.
27. Rudin, M.G. Pockets refinery handbook. [Text] / M.G. Rudin, V.E. Somov, A.S. Fomin - M.: UNIITeneftkhim, 2004. -- 336 p.
28. Modern technologies for the production of motor fuels: textbook [Text] / N.L. Solodova [and others]; Kazan, Publishing house of KSTU, 2009. -- 337 p.
29. Solodova, NL Alkylation of isoparaffins with olefins / NL Solodova, AI Abdullin, EA Emelyanycheva // Bulletin of Kazan Technological University. - 2013. - No. 18. - S. 253-259.
30. Garifzyanov, G.F. Trends in the development of catalysts for alkylation with isobutane olefins / G.F. Garifzyanov [et al.] // Bulletin of the Kazan Technological University. - 2016. - No. 2. - S. 57-61.
31. Baskhanova M.N., Gerzeliev I.M., Khashagulova N.S., Saitov Z.A., Mikryukova V.A., "Alkylation of isobutane with olefins on zeolite catalysts," birth of academi Nikolai Alfredovich Pate: Collection of abstracts, Moscow, Russia, S-110, October, 2014.
32. Joni J., D. Schmitt, P.S. Schulz., T.J. Lotz and P. Wasserscheid, « Detailed kinetic study of cumene isopropylation in a liquid-liquid biphasic system using acidic chloroaluminate ionic liquids,» Journal of Catalysis, vol. 258, no. 2, pp. 401-409, 2008.
33. Styrene/Ethylbenzene. Process Technology, production cost, and regional supply/demand forecasts are discussed, Nexant, PERP 07/08-4, March 2009. www.chemsystems.com.
34. Bulentsova OK Ethylbenzene: technological aspects of production (new developments and research). Cherkasy: Technological analyte. review, 2001. -- 22 p.
35. Synthesis of micromesoporous zeolite catalyst for the process of liquid-phase alkylation of benzene with ethylene and ethane-ethylene fraction of pyrolysis / ML Pavlov [et al.] // Bulletin of Bashkir State University. - 2018. - No. 2. S. 368-371.
36. Synthesis and research of catalysts for liquid-phase alkylation of benzene with ethylene based on zeolite Y without binders / ML Pavlov [et al.] // Bulletin of Bashkir State University. - 2019. - No. 2. S. 360-364.
37. Abzalilova L.R. Traditional and innovative materials in the synthetic rubber industry in Russia and the world: study guide [Text] / L.R. Abzalilova; M-in image and science of Russia, Kazan. nat. issled. technol.un-t. - Kazan: Publishing house of KNRTU, 2013. -- 148 p.
38. Zakharchenko Zh.S. Large reference book of the rubber worker: in 2 hours [Text] / P.I. Zakharchenko [and others]; ed. P.I. Zakharchenko. - M.: Publishing center "Tekhin-form" MAI, 2012. - Part 1. - 744 p.
39. Checker Zh.S. Technology of elastomeric compositions: study guide. allowance [Text] / Zh. S. Shashok, K. V. Vishnevsky. - Minsk: BSTU, 2014. -- 100 p.
40. Wolfson S.I. Influence of the molecular characteristics of rubbers on the rheological properties of filled compositions and the physical and mechanical properties of rubbers: Textbook. Manual [Text] / S.I. Wolfson [et al.]. - Kazan: publishing house Kazan. state technol. University, 2007. -- 166s.
41. Pat. 2476451 Russian Federation, MPK8 C 08 F 136/06. A method of producing a polymer using a catalyst composition and a nickel-based catalyst composition / Zengkuan Keen, Poulton Jason T., Rogman Dave M., Matsuo Shigeaki; applicant and patentee Bridgestone Corporation - No. 2008113931/04; declared 04/09/2008; publ. 02/27/2013, Bul. No. 6. - 3 p.
42. Pat. 2542226 Russian Federation, MPK8 S 08 L 7/00. A method of manufacturing molded articles containing polybutadiene [Text] / Cloppenburg Heike, Lukassen Alex, Hardy De-vid, Kroll Jochen, Lissy Alexander, Tebling Dino; applicant and patentee Lenxess Deutschland GmbH - No. 2011121398/05; declared 10/23/2009; publ. 02/20/2015, Bul. No. 5. - 3 p.
43. The process of catalytic oxidation of mercaptans Advances in chemistry and chemical technology [Text] / SV Verzhichinskaya [et al.] // Advances in chemistry and chemical technology. - 2012. - No. 5 (134). - S. 53-56.
44. Knyazev, A.S. Modified catalysts for the oxidation of alcohols [Text] / A.S. Knyazev // Fundamental research. - 2005. - No. 1. - S. 52-56.
45. Sharipov, A.Kh. Catalytic oxidation of sulphides of middle distillates of sulfurous oil [Text] / A.Kh. Sharipov [et al.] // Chemistry and technology of fuels and oils. - 2006. - No. 6. - S. 45-51.
46. Anisimov, A.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials [Text] / A.V., Anisimov, A.V. Tarakanova // Ross. Chem. Magazine. - 2008. - T. LII. - No. 4. - S. 32-40.
47. Lebedeva, N. A. Complete oxidation of methane on silver-containing lanthanum cobaltites treated with sulfur compounds [Text] / N.A. Lebedeva, A. Yu. Kryukov // Advances in chemistry and chemical technology. - 2009. - No. 4. - S. 97-101.
48. Caronni R., Schmidt V., Griffin T. Catalytic combustion for power generation // Catalysis Today, vol. 75. pp. 287-298, 2002.
49. Forzatti P. Status and perspectives of catalytic combustion for gas turbines // Catalysis Today, vol. 83. pp. 3-15, 2003.
50. Cimino S., Di Benedetto A., Pirone R., Russo G. CO, H<sub>2</sub> or C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> assisted catalytic combustion of methane over supported LaMnO<sub>3</sub> monoliths // Catalysis Today, vol. 83. pp. 33-47, 2003.
51. Gelin P., Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review // Applied Catalysis B: Environmental, vol. 39. pp. 1-37, 2002.
52. Kirchnerova J., Alifanti M., Delmon B. Evidence of phase cooperation in the LaCoO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalytic system in relation to activity in methane combustion // Applied Catalysis A: General, vol. 231. pp. 65-80, 2002.
53. Leanza R., Rossetti I., Fabbrini L. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. vol. 28. pp. 55-64, 2000.
54. Alifanti M., Kirchnerova J., Delmon B Effect of substitution by cerium on the activity of LaMnO<sub>3</sub> perovskite in methane combustion // Applied Catalysis A: General, vol. 245. pp. 231-244, 2003.

*Zhuravleva Marina Vasilyevna - professor. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9053117735. e-mail: guravleva0866@mail.ru*

*Klimentova Galina Yuryevna - associate professor. Kazan National Research Technological University, department "Technology of basic organic petrochemical synthesis", cal. +7 9178991022. e-mail: klimentova.galin@mail.ru*