

University of Groningen

Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene under industrially relevant conditions

Zarubina, Valeriya

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2015

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Zarubina, V. (2015). *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene under industrially relevant conditions: on the role of catalyst structure and texture on selectivity and stability.* [S.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Краткое изложение

Стирол (СТ) получают в промышленности путем прямого дегидрирования этилбензола (ЭБ) с использованием водяного пара при температурах 580-630 °С. Существенными недостатками данного способа синтеза являются высокое потребление энергии и низкая конверсия за один проход. Приведенные помехи возникают даже при высоких температурах ввиду равновесных ограничений, необходимых для эндотермической реакции. Таким образом, в настоящее время прилагаются постоянные усилия для нахождения более совершенных способов производства стирола. Интересным примером является способ окислительного дегидрирования (ОДГ), который имеет следующие преимущества: i) процесс может проводиться при значительно более низких температурах; ii) отсутствует необходимость совместной подачи перегретого пара; и iii) ввиду отсутствия термодинамических ограничений, возможно достижение высокого уровня конверсии за один проход. Тем не менее, коммерческая эксплуатация этого процесса так и не была воплощена в жизнь. Следовательно, необходимы значительные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в области прикладного гетерогенного катализа.

Основной задачей проведения исследований, описанных в данной работе, является разработка и усовершенствование гетерогенных катализаторов для окислительного дегидрирования этилбензола в стирол в соответствующих промышленных условиях. В исследовании были изучены катализаторы на основе коммерческих носителей, таких как оксиды алюминия, диоксиды кремния, алюмосиликаты, цеолиты и материалы на основе углерода. Главная цель заключается в повышении селективности и стабильности стирола, а также в установлении структурно-производительной связи. Что касается селективности, катализатор должен показать, по меньшей мере сопоставимую селективность по отношению к катализаторам прямого дегидрирования (т.е. > 95%). Это особенно актуально в том случае, когда в ходе реакции образуется CO_x , который является крайне нежелательным побочным продуктом как в плане экономичности процесса, так и с точки зрения экологии. Что касается конверсии, она должна быть выше, чем в обычном процессе (60-65%) и, предпочтительно, близка по значению к конверсии, полученной в результате SMART™ процесса (т.е. 80%). Для достижения этих целей были выполнены высокопроизводительные скрининги катализаторов на основе коммерческих

носителей, аналогов на основе металлов, материалов на основе углерода (коммерческих и синтезированных) и допированных фосфором катализаторов.

В **Главе 1** представлен обзор способов получения стирола. Обсуждается Lummus/UOP технология классического получения стирола, процесс Badger/ATOFINA, процесс SNOW, процесс окислительного дегидрирования, их преимущества и недостатки. Процесс ОДГ обсуждается более детально. Описаны и оценены различные технологические аспекты, связанные с процессом ОДГ, такие как селективность, соотношение O_2 :ЭБ, стабильность и объемная скорость подачи реагентов.

В **Главе 2** обсуждается положительное влияние термической активации γ -модификации оксида алюминия, стабилизированного кремнием, на процесс окислительного дегидрирования этилбензола в стирол. Систематическое исследование в шестипоточном реакторе показывает, что трансформация γ -модификации оксида алюминия в переходные фазы при 1050 °С приводит к увеличению конверсии и селективности в псевдо-стационарных условиях. В ходе реакции на оксидах алюминия образуется активный и селективный кокс. Увеличение конверсии ЭБ в оптимальной системе связано с более высокой селективностью стирола, в результате чего больше O_2 доступно для основной реакции ОДГ. Улучшение селективности СТ обусловлено уменьшением количества образовавшегося CO_x , что, вероятно, связано с образованием менее реагирующего кокса.

В **Главе 3** представлено систематическое исследование реакционной стабильности материалов на основе углерода, синтезированных углерод-содержащих гибридов диоксида кремния, коммерческого активированного угля и наноструктурированных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в качестве катализаторов окислительного дегидрирования этилбензола. Для обеспечения полной конверсии кислорода использовался относительно концентрированный поток ЭБ (10% об. ЭБ) и ограниченный избыток O_2 (O_2 :ЭБ = 0.6), что позволило избежать использования O_2 в последующей обработке и рециркуляции потоков. Температура варьировалась в пределах 425-475 °С, что на 150-200 °С ниже, чем для промышленного процесса дегидрирования в присутствии пара. Среди протестированных катализаторов МУНТ оказались наиболее устойчивыми в жестких реакционных условиях, меньшая устойчивость наблюдалась у коммерческого активированного угля и синтезированных углерод-содержащих гибридов диоксида кремния. Стабильность катализаторов

была предсказана на основании кажущейся энергии активации реакции горения. Кажущаяся энергия активации реакции сгорания углерода рассчитывалась по методу Одзавы, с использованием корреляции между температурой и скоростью нагревания для заданной конверсии (20% и 80%).

В **Главе 4** предлагаются стратегии для повышения термической стабильности синтезированных углерод-содержащих гибридов диоксида кремния, рассмотренных в Главе 3. Стратегия включает в себя допирование фосфором до пиролиза, что оказывает ингибирующее действие на сгорание углерода. Углерод и количество внедренного фосфора влияют на текстурные параметры. В допированных фосфором гибридных катализаторах мезопоры сохраняют цилиндрическую форму с долей микропор. Углерод-содержащие гибриды диоксида кремния были протестированы в процессе ОДГ, в результате чего было обнаружено, что P/C/SiO₂ гибриды более активны и селективны, чем МУНТ при повышенных температурах реакции (450-475 °C). При низких температурах этот положительный эффект незначителен. Анализ отработанных катализаторов показывает, что на P/C/SiO₂ катализаторах были сформированы значительные количества кокса. Сверхкоксование в ходе реакции приводит к сетевым ограничениям пор, а также снижению объема пор и площади поверхности.

В **Главе 5** рассматривается вопрос о возможности восстановления МУНТ в мягких условиях. В частности, описан способ регенерации и рассмотрено влияние времени восстановления на объем пор и площадь поверхности. МУНТ могут быть восстановлены в мягких условиях. Для количественного определения эффективности восстановления были приняты во внимание потеря веса во время регенерации и условия реакции. В оптимальных условиях может быть восстановлено 70% от первоначальной площади поверхности и до 50% объема пор. В ходе исследования было также установлено, что в случае длительного времени регенерации удельная площадь поверхности может быть даже выше, чем в исходном материале. Это объясняется эффектом очищения исходных МУНТ от аморфных областей за счет снижения веса.

В **Главе 6** было изучено влияние допирования фосфором различных неорганических носителей. Фосфор, как известно, является активным/селективным промотором для реакции ОДГ. Однако, до настоящего времени не были освещены систематические исследования, касающиеся производительности (конверсии и селективности) и стабильности фосфорных катализаторов в условиях, соответствующих промышленным. В этой главе изучена производительность различных коммерческих носителей (диоксида

кремния, алюмосиликата, цеолитов и цеолитов с низким содержанием алюминия) и соответствующих фосфорных катализаторов на их основе. Представлены предварительные характеристики свежих, отработанных и восстановленных катализаторов. В ходе исследований реакции ОДГ был обнаружен положительный эффект добавления фосфора к различным носителям. Были выявлены наиболее активные и селективные катализаторы, а также представлены полезные выводы, относящиеся к будущим исследованиям фосфоро-содержащих катализаторов.