

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ягудин

ЯГУДИН ДАМИР ИЛЬШАТОВИЧ

**ГЕТЕРОФАЗНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ
ДИМЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА**

2.6.10. Технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Каралин Э.А.

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Оксид пропилена и способы его получения.....	13
1.2 Кумольная технология получения оксида пропилена.....	16
1.3 Механизм реакции гидрогенолиза спиртов.....	18
1.4 Каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола.....	22
1.4.1 Требования к катализатору.....	22
1.4.2 Анализ охранных документов.....	23
1.5 Носитель катализатора гидрогенолиза диметилфенилкарбинола.....	34
1.5.1 Дезактивация нанесенных катализаторов вследствие трансформации носителя в присутствии конденсированной воды при повышенных темпера- турах и давлениях.....	34
1.5.2 Повышение гидротермальной устойчивости носителя.....	36
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	44
2.1 Характеристики сырья, реагентов и катализаторов.....	44
2.2 Аналитические методы исследования.....	46
2.3 Экспериментальные методики.....	54
3 ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	60
3.1 Синтез гранулированного носителя, обладающего гидротермальной ста- бильностью, и исследование его физико-химических свойств.....	60
3.1.1 Выбор коммерческого образца гранулированного оксида алюминия в качестве предшественника и условий для синтеза носителя.....	60
3.1.2 Регулирование удельной поверхности носителей путем гидротермаль- ной модификации оксида алюминия.....	61
3.1.3 Влияние гидротермальной обработки на текстурные характеристики и механическую прочность.....	67

3.1.4 Исследование морфологии частиц в пористой структуре гранул.....	71
3.1.5 Гравиметрия и термогравиметрический анализ.....	74
3.2 Синтез и исследование физико-химических свойств палладиевого катализатора на основе нового носителя.....	77
3.2.1 Обоснование выбора каталитически активного компонента и методики синтеза.....	77
3.2.2 Текстуальные характеристики оксида алюминия, носителя и палладиевого катализатора.....	79
3.2.3 Исследование палладиевых катализаторов методами атомно-эмиссионной спектроскопии, конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.....	81
3.2.4 Фазовый состав носителя и палладиевого катализатора.....	86
3.2.5 Температурно-программируемое восстановление.....	87
3.3 Синтез и исследование физико-химических свойств вольфрамсодержащего катализатора.....	88
3.3.1 Обоснование выбора оксида вольфрама и методики синтеза.....	88
3.3.2 Текстуальные характеристики оксида алюминия и вольфрамсодержащего катализатора.....	89
3.3.3 Фазовый состав носителя и вольфрамсодержащего катализатора.....	91
3.3.4 Поверхностная кислотность.....	93
3.3.5 Исследование вольфрамсодержащего катализатора методами атомно-эмиссионной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.....	96
3.5 Каталитические испытания.....	98
3.5.1 Оценка гидрирующей и дегидратирующей активности палладиевого катализатора на основе гидротермально модифицированного гранулированного оксида алюминия.....	98
3.5.2 Скрининг катализаторов на модельной системе «ДМФК-толуол».....	102

3.6 Кинетические закономерности некаталитической и каталитической реакции дегидратации диметилфенилкарбинола.....	107
3.7 Качественный и количественный компонентный состав ДМФК-фракции.....	113
3.8 Тестирование смешанной бинарной каталитической системы на модельном растворе диметилфенилкарбинола.....	117
3.9 Тестирование смешанной бинарной каталитической системы на диметилфенилкарбинольной фракции.....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и степень ее разработанности

Гидрогенолиз (деструктивное гидрирование) – реакции расщепления связи C–X (X = C, N, S, O и др.) в молекулах гетероорганических соединений под действием водорода с одновременным присоединением его по концам разорвавшейся связи – широко применяется в нефтепереработке и нефтехимии. Примером современной промышленной технологии, одна из стадий которой основана на реакции гидрогенолиза третичного ароматического спирта диметилфенилкарбинола (ДМФК) до изопропилбензола (ИПБ), является разработанная японской компанией Sumitomo Chemical Company кумольная технология получения оксида пропилена¹ «Propylene oxide by cumene» (РОС). Для России данная технология представляет особый интерес, так как легко может быть совмещена с реализованным в нашей стране процессом совместного получения фенола и ацетона путем кислотного разложения гидропероксида изопропилбензола. В рамках разработки современной отечественной технологии совместного получения фенола, ацетона и оксида пропилена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ» под руководством профессоров Х.Э. Харлампиди и Н.В. Улитина проводятся исследования в направлении повышения эффективности стадии окисления ИПБ до ГПИПБ и возможности проведения реакции эпексидирования пропилена ГПИПБ в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов. Однако систематические исследования по катализаторам и условиям проведения реакции гетерофазного гидрогенолиза ДМФК в России не проводились, поэтому разработка эффективной каталитической системы для этой реакции в рамках разработки отечественного аналога технологии РОС является актуальной задачей.

За рубежом работы по усовершенствованию технологии РОС проводятся крупнейшими компаниями Sumitomo Chemical Company (Япония) и Sinopec Group (Китай) (серия из более чем 230 охранных документов, обеспечивающих мировую

¹ В русскоязычной научной литературе и охранных документах чаще встречается наименование «оксид пропилена», несмотря на используемое в ГОСТ 23001-88 наименование «окись пропилена».

защиту прав на интеллектуальную собственность, из них ~30% включают новые способы гидрогенизационной переработки ДМФК в ИПБ).

Реакция гидрогенолиза ДМФК является сложной последовательной двухстадийной (дегидратация спирта с образованием олефина и воды с последующим присоединением водорода к двойной связи олефина), где лимитирующей стадией является реакция дегидратации спирта. Важно отметить, что в качестве монофункционального катализатора дегидратации или носителя бифункциональных катализаторов (обладающих помимо дегидратирующей и гидрирующей активностью) во многих охранных документах использованы низкотемпературные модификации оксида алюминия (ОА). Известно, что в условиях проведения целевой реакции при повышенных температурах и давлениях конденсированная вода (в рассматриваемой системе – побочный продукт целевого превращения) вступает в химическое взаимодействие с низкотемпературными модификациями оксида алюминия с образованием гидроксида алюминия (бемита). Фазовый переход, протекающий по механизму растворения-осаждения, сопровождается изменением морфологии частиц в структуре твердой фазы, что, в свою очередь, приводит к существенному изменению порового пространства и удельной поверхности материала. В случае нанесенных на оксиды алюминия катализаторов, такая трансформация носителя сопровождается снижением каталитической активности в результате блокировки каталитически активного компонента.

При разработке катализатора неподвижного слоя гетерофазного гидрогенолиза ДМФК необходимо учитывать, что с одной стороны его кислотность должна быть «достаточно высокой», чтобы обеспечивать высокую дегидратирующую активность по отношению к гидроксильной группе третичного спирта, а с другой – «достаточно низкой», чтобы исключить протекание реакций олигомеризации олефина. Кроме того, компонент катализатора с гидрирующей функцией должен проявлять высокую активность по отношению к двойной боковой связи олефина, но обладать низкой активностью (по возможности инертностью) по отношению к ароматическому кольцу.

Цель работы – разработка эффективной каталитической системы гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) регулирование удельной поверхности носителей на основе оксида алюминия путем гидротермальной модификации; синтез носителя, обладающего гидротермальной стабильностью;

2) синтез катализаторов, исследование физико-химических и каталитических свойств синтезированных объектов; обоснование выбора каталитической системы гидрогенолиза диметилфенилкарбинола;

3) определение качественного и количественного компонентного состава диметилфенилкарбинольной фракции (стендовая установка ПАО «Нижекамскнефтехим», эпоксидирование пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов);

4) тестирование каталитической системы в реакции гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола на модельных растворах диметилфенилкарбинола и диметилфенилкарбинольной фракции.

Научная новизна работы

Установлено, что:

- палладиевый катализатор, синтезированный на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия методом адсорбционного осаждения $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ из раствора в хлористом метиле, в широком диапазоне температур проявляет высокую гидрирующую активность по отношению к двойной связи моноолефинов (этилен, гексен-1, альфа-метилстирол) и низкую гидрирующую активность по отношению к ароматическому кольцу алкилбензола (изопропилбензол);

- дегидратирующая активность по отношению к диметилфенилкарбинолу катализатора оксид вольфрама (VI), нанесенный на оксид алюминия (WO_3/OA), обусловлена средними и сильными поверхностными кислотными центрами (температура десорбции NH_3 выше 200°C);

- катализатор WO_3/OA в сравнении с некаталитической (термической) реакцией дегидратации диметилфенилкарбинола в жидкой фазе снижает: температурный порог начала реакции на $\sim 50^\circ\text{C}$, наблюдаемую энергию активации в кинетической области протекания реакции на ~ 100 кДж/моль.

Теоретическая и практическая значимость работы

Обоснована возможность использования гидротермальной модификации оксида алюминия как инструмента управления удельной поверхностью пористых материалов.

При допущении, что лимитирующей стадией гетерогенно-каталитической реакции внутримолекулярной дегидратации диметилфенилкарбинола является химическая реакция на поверхности твердого тела, величина теплоты адсорбции активированного комплекса на WO_3/OA составляет 100 ± 33 кДж/моль. Наблюдаемая энергия активации гетерогенно-каталитической реакции дегидратации диметилфенилкарбинола в жидкой фазе в присутствии WO_3/OA соизмерима с наблюдаемой энергией активации гомогенно-каталитической реакции в присутствии H_2SO_4 ($E_{\text{набл}} = 119 \pm 10$ кДж/моль)².

Разработан низкотемпературный способ тонкого регулирования удельной поверхности носителя катализаторов путем варьирования температуры и времени гидротермальной обработки российского коммерческого гранулированного оксида алюминия.

Установлено, что при нанесении палладия путем адсорбционного осаждения $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ из раствора хлористого метилена на гранулированный в форме колец (размер в мм: диаметр $7,5 \pm 1,0$; длина $7,5 \pm 2,5$; внутренний диаметр не менее 2,0) носитель с удельной поверхностью $51 \text{ м}^2/\text{г}$ глубина проникновения каталитически активного компонента от поверхности в объем гранулы составляет: 150-170 мкм при интегральном содержании палладия 0,2% мас.; 180-230 мкм при интегральном

² Доверительный интервал для наблюдаемой энергии активации гомогенно-каталитической реакции получен путем регрессионного анализа температурной зависимости эффективной константы скорости (Нефтехимия. – 2002. – Т. 42, №3. – С. 209-212.).

содержании палладия 0,29% мас.; 280-320 мкм при интегральном содержании палладия 0,4% мас.

Показано, что при эпексидировании пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов одно из направлений образования побочных продуктов определяется наличием в системе изопропанола, используемого в качестве соразтворителя.

Методология и методы исследования

Методология исследований заключалась в: системном подходе к анализу литературных источников, связанных с синтезом, исследованием, применением гетерогенных катализаторов гетерофазного (газ-жидкость) гидрогенолиза диметилфенилкарбинола; проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов по синтезу носителя и катализаторов, исследованию кинетических закономерностей; применении современных физико-химических методов анализа (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, лазерная дифракция, рентгеноструктурный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом, температурно-программируемая десорбция аммиака, газовая хроматография, хромато-масс спектрометрия, механическая прочность гранул на раздавливание, термогравиметрический анализ, гравиметрия); сопоставлении собственных экспериментальных результатов с литературными данными.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ регулирования удельной поверхности носителей путем варьирования температуры и времени гидротермальной обработки (ГТО) оксида алюминия.
2. Синтез палладиевого катализатора на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия (ГТО-ОА) и вольфрамсодержащего катализатора на основе оксида алюминия, их физико-химические и каталитические свойства.

3. Направления реакций диметилфенилкарбинола и продуктов его превращения в присутствии моно- и бифункциональных катализаторов, смешанных (бинарных) каталитических систем и водорода. Кинетические закономерности некаталитической и каталитической реакции дегидратации диметилфенилкарбинола.

4. Качественный и количественный компонентный состав диметилфенилкарбинольной фракции, каталитические превращения ее компонентов в присутствии смешанной (бинарной) каталитической системы «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» и водорода.

Достоверность результатов

Результаты диссертационной работы получены с использованием современных физико-химических методов анализа и не противоречат результатам, опубликованным ранее независимыми авторами; статистическая обработка экспериментальных данных включала корреляционный и линейный регрессионный методы анализа.

Личный вклад автора

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (каф. ОХТ ФГБОУ ВО «КНИТУ»). Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке результатов исследований к публикации в виде научных статей в рецензируемых журналах, обсуждении результатов исследований на международных и российских конференциях, оформлении патента РФ на способ получения носителя на основе оксида алюминия с регулируемой удельной поверхностью.

Соответствие специальности

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 2.6.10. Технология органических веществ: п. 2. «Разработка физико-химических и

технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности»; п. 5. в части «Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий...».

Апробация результатов работы

Результаты работы обсуждались на всероссийских и международных конференциях: IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 г.), Международная научно-практическая конференция «Научно-технологическое развитие нефтегазохимической отрасли России: новые точки роста» (Казань, 2022 г.), Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология» (Новомосковск, 2022 г.), I Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Казань, 2023 г.).

Публикации

По результатам работы опубликованы 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций, 4 тезиса докладов в сборниках материалов конференций, получен 1 патент РФ.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 57 рисунков и 39 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (237 наименований).

Автор выражает благодарность и признательность коллективу каф. ОХТ ФГБОУ ВО «КНИТУ» и лично д-ру хим. наук, профессору Харлампиди Х.Э за помощь и поддержку во время выполнения, написания и обсуждения диссертационной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-00925-21-00 на 2020-2023 годы (научный проект «Катализ в нефтепереработке

и нефтехимии»), «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках программы «Студенческий стартап» (договор № 582ГССС15-L/78439), Инвестиционно-венчурного фонда и Академии наук Республики Татарстан в рамках конкурса «50 лучших инновационных идей для Республики Татарстан» (номинация «Старт инноваций»).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Оксид пропилена и способы его получения

Оксид пропилена (ОП) является ценным промежуточным продуктом, мировой объем производства которого превышает 10 миллионов тонн в год [1]. Ожидается, что среднегодовой темп роста выпуска ОП составит 5,76% в течение прогнозируемого периода до 2034 года [2]. По данным источника [3] рынок оксида пропилена оценивался суммой 18 миллиардов долларов США (2022 год), что соответствует производственной мощности порядка 12,5 млн т/год. Ожидание роста мирового рынка вызвано ростом спроса, в первую очередь, на полиуретаны в различных сегментах рынка, например, в автомобильной промышленности.

Примерно 70% оксида пропилена используется для синтеза полиэфирполиолов (сырье для полиуретанов), 17% — для синтеза пропиленгликоля (применяется в производстве ненасыщенных полиэфиров, в качестве растворителя в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности), также на основе оксида пропилена получают монозамещенные простые эфиры пропиленгликоля (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый) и сложные эфиры пропиленгликоля и жирных кислот (эмульгаторы в пищевой промышленности) [1].

Оксид пропилена впервые получен в 1861 году Озером и полимеризован Левеном и Валти в 1927 году. Оксид пропилена существует в виде двух оптических изомеров, коммерческий продукт является рацематом [4].

В настоящее время производство оксида пропилена осуществляют по хлоргидринной технологии «chlorohydrin process» (CHPO), различным вариантам гидропероксидного процесса, включающим совместное производство оксида пропилена и стирола «propylene oxide and styrene monomer co-production process» (PO/SM), совместное производство оксида пропилена и трет-бутилового спирта «propylene oxide and tert-Butyl alcohol co-production process» (PO/TBA) и кумольную технологию «Propylene oxide by cumene» (POC). Известен также процесс, в котором

в качестве окислителя применяется пероксид водорода «hydrogen peroxide to propylene oxide» (HPPO) [5].

Основными мировыми производителями оксида пропилена являются: Dow, Asahi Glass, Tokuyama (CHPO); LyondellBasell, Shell Chemical Company (PO/SM); LyondellBasell, Huntsman Corporation (PO/TBA), Sumitomo (POC); Dow, BASF, Evonik-UHDE, Dow-SCG (HPPO). В России оксид пропилена производится по технологии совместного получения оксида пропилена и стирола (годовая мощность ~75 тыс. т/год, ПАО «Нижнекамскнефтехим») и хлоргидринному способу (годовая мощность ~5 тыс. т/год, ООО «Химпром») [6,7].

Лидирующую позицию по производству оксида пропилена занимают США (более 35%), доля российского ОП составляет менее 1% от мирового выпуска [8].

В таблице 1.1 приведены краткие характеристики промышленных технологий производства оксида пропилена [9,10].

Таблица 1.1 – Основные характеристики промышленных технологий производства оксида пропилена

Показатель	Процесс				
	CHPO (1910 г.)	PO/SM (1960 г.)	PO/TBA (1960 г.)	POC (2003 г.)	HPPO (2008 г.)
Количество стадий	3	3-4	3	3	1
Выход ОП, %	88-89	87-91	94	До 99	99,7
Температура, °C	30-40	80-150	80-150	80-150	30-60
Давление, МПа	–	2-7	2-7	0,1-10	0,5-3
Катализатор	–	Mo или Ti-Si-O	Mo или Ti-Si-O	Ti-MCM-41	TS-1
Побочные продукты, отходы (т/т ОП)	1,2-дихлорпропан (0,1), CaCl ₂ (2,1), H ₂ O (40)	1-ФЭТ (2,2)	ТБС (2,4)	ДМФК (~1,5)	вода (>0,3)

Хлоргидринный процесс был впервые разработан Вюрцем для синтеза оксида этилена и пропилена в 1859 году. Первоначально этот метод использовался для производства оксида этилена. В 1960-х годах, когда оксид этилена начали получать путем прямого окисления этилена на серебряных катализаторах, хлор-

гидринный метод стал использоваться для производства оксида пропилена. Основные недостатки технологии – коррозия оборудования и загрязнение окружающей среды. Кооперированные гидропероксидные технологии (Халкон-процесс) разработаны в начале 1970-х годов компаниями Halcon International Inc. и Atlantic Richfield Co. (позднее LyondellBasell Industries Holdings B.V.). В качестве окислителя используются гидропероксид этилбензола или гидропероксид трет-бутила, в качестве сопутствующего продукта получают стирол-мономер (SM) или трет-бутанол (ТВА) [5]. В соответствии с тенденциями спроса на эти два вида сопутствующей продукции в 2000-х годах новые заводы по производству оксида пропилена в основном использовали метод PO/SM, но в последние годы чаще используется метод PO/ТВА [1]. Так, в марте 2023 года была опубликована информация компанией LyondellBasell о завершении строительства и запуске нового завода по производству оксида пропилена и трет-бутилового спирта (ТБС) с мощностью 470 тыс. тонн и 1 млн тонн соответственно на комплексе Channelview (Техас) [11, 12]. Преимущество процессов РОС и НРРО по сравнению с кооперированными производствами ОП – отсутствие сопутствующего продукта. Как видно, доля мощностей производства оксида пропилена по наиболее современным процессам РОС и НРРО в период 2008-2020 гг. существенно возросла (с 8,6 до 27%), что связано с пуском новых заводов на Ближнем Востоке и в Азии [1, 6, 10, 13] (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Технологии производства оксида пропилена

Процесс	Доля мощностей по производству оксида пропилена, %			
	2008 г.	2015 г.	2018 г.	2020 г.
CHPO	43,2	40	37	30
PO/SM	32,7	28	27	27
PO/ТВА	15,5	16	16	16
РОС	3,7	2	6	4
НРРО	4,9	14	14	23

Отметим, что процесс НРРО – формально считается самым экологичным методом получения оксида пропилена, в котором каталитическое эпокси́дирование

пропилена пероксидом водорода осуществляется на титаносиликатных катализаторах в мягких условиях реакции (313-323 К и 2-3 МПа) с образованием в качестве основного побочного продукта воды [5, 14]. Вероятно, что это мнение не учитывает экологическую нагрузку, связанную с получением пероксида водорода в промышленных масштабах [15].

1.2 Кумольная технология получения оксида пропилена

Несмотря на преимущества процесса НРРО (мягкие условия процесса, всего одна основная химическая стадия), технология РОС представляет для России особый интерес, так как легко может быть интегрирована в отечественную технологию совместного получения фенола и ацетона путем кислотного разложения гидропероксида изопропилбензола (ГПИПБ). Судя по всему, именно в этом направлении работает крупнейшая американская компания KBR Inc., заключившая в 2024 году соглашение с Sumitomo Chemical «...на эксклюзивное использование технологии Sumitomo на производстве окиси пропилена из кумола...», говорится в сообщении компании. Сообщается, что технология производства оксида пропилена Sumitomo дополняет собственную технологию KBR по выпуску фенола, а также обеспечивает минимальный углеродный след по сравнению с другими процессами [16]. По состоянию на 2021 год суммарная мощность заводов по оксиду пропилена, работающих по технологии РОС, составляет ~1 млн тонн в год (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Действующие заводы по технологии РОС [1]

Компания	Страна	Мощность по оксиду пропилена, тыс. т/год	Введено в эксплуатацию
Sumitomo Chemical Co., Ltd.	Япония	200	2003 г.
Rabigh Refining and Petrochemical Co. (Petro Rabigh)	Саудовская Аравия	200	2009 г.
S-Oil Corp.	Южная Корея	300	2018 г.
PTT Global Chemical Public Co., Ltd. (PTTGC)	Таиланд	200	2020 г.

Следует отметить, что в 2019 году компания Sumitomo информировала о планах ведущей государственной индийской нефтяной компании Bharat Petroleum Corporation Limited (BPCL) завершить в 2022 году строительство в г. Kochi завода мощностью по оксиду пропилену 300 тыс. т/год. Однако в начале 2022 г. индийская сторона приняла решение об отказе строительства производства специальных полиолов [17]. Что касается КНР, Wanhua Chemical будет использовать технологию РОС на новом заводе мощностью 400 тыс. т/год в провинции Шаньдун, строительство которого, как ожидается, будет завершено в 2024 году. После ввода в строй данного предприятия Wanhua Chemical станет единственным в мире производителем оксида пропилену на базе установок, использующих одновременно три технологии получения данного продукта (то есть процессы РО/SM, РО/ТВА и РОС) [18].

Процесс Sumitomo («co-product free hydroperoxidation route to propylene oxide based on the use of cumene hydroperoxide as the oxidant») включает три химические стадии (рис. 1.1): окисление изопропилбензола (ИПБ) кислородом воздуха с получением гидропероксида изопропилбензола (ГПИПБ), каталитическое эпоксирирование пропилену гидропероксидом изопропилбензола, каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола (ДМФК) до изопропилбензола.

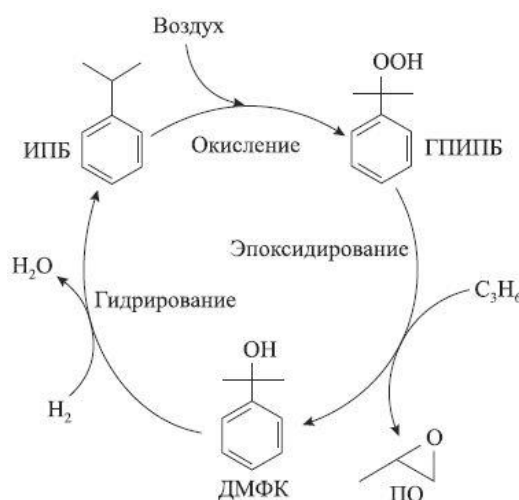


Рис. 1.1 – Цикл химических превращений в процессе РОС [6]

В обзорах [19-21] рассмотрены каталитические технологии, коммерциализованные в Японии начиная с 80-х годов прошлого века, включая кумольную технологию получения ОП (рис. 1.2). Исходя из этих открытых публикаций, вероятно,

что на стадии эпексидирования используется мезопористый гетерогенный титан-силикалитный катализатор, а на стадии гидрогенолиза ДМФК палладий, нанесенный на оксид алюминия.

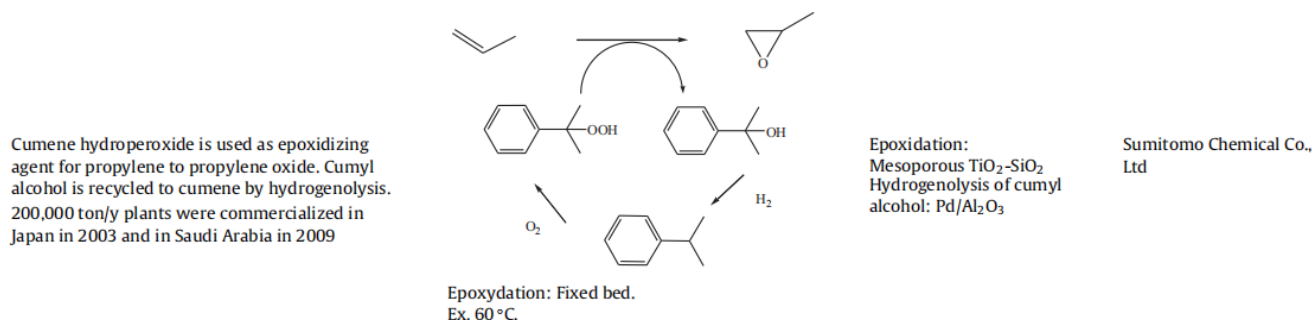


Рис. 1.2 – Катализаторы, предположительно используемые в технологии РОС [21]

Возвращаясь к вопросу о сравнении технологий РОС и НРРО: первая по данным [22] отличается эффективной утилизацией теплового эффекта целевых реакций на стадиях окисления, эпексидирования и гидрирования, что позволяет минимизировать затраты энергии на стадиях разделения и очистки, а по данным [23] затраты тепла при выделении возвратного кумола составляют порядка одной третьей затрат энергии при выделении метанола, используемого в качестве растворителя в процессе НРРО.

Как было сказано выше, кумольная технология имеет общую технологическую стадию с совместным процессом получения фенола и ацетона – окисление изопропилбензола до гидропероксида изопропилбензола. При этом гидрогенолиз ДМФК обеспечивает принципиальное снижение удельного расхода (расходного коэффициента) по изопропилбензолу, что, в свою очередь, сводит к минимуму использование свежего сырья для получения ОП.

1.3 Механизм реакции гидрогенолиза спиртов

В научной литературе обсуждаются различные механизмы реакций образования алкана из спирта, в которых принимает участие молекулярный водород или другие его источники, такие как силаны, спирты, циклогексадиен или муравьиная кислота (hydrogenolysis or transfer hydrogenolysis) [24]. Сообщалось, что активность

и селективность расщепления связи С-О при гидрогенолизе спирта зависит от кислотности катализатора или кислотности растворителей [25, 26, 27, 28]. В свою очередь, нейтрализация кислотных участков подавляет скорость расщепления связи С-О [25, 26, 27].

Исследования механизма гидрогенолиза бензилового спирта привели к формулировке двух возможных механизмов реакции: первый предполагает, что расщепление связи С-О происходит по «бифункциональному» маршруту дегидратация-гидрирование [25], второй рассматривает непосредственный разрыв связи С-ОН под действием водорода [25, 26, 29]. В работе [30] обсуждается три возможных пути превращения бензилового спирта в толуол: (а) прямой гидрогенолиз, (b) частичное гидрирование-дегидратация-гидрирование и (с) протонирование-дегидратация-гидрирование (рис. 1.3); авторы оговаривают, что наиболее вероятный механизм гидрогенолиза первичного спирта в присутствии Pd/C включает стадию отщепления воды при протонировании гидроксильной группы спирта ионом гидроксония.

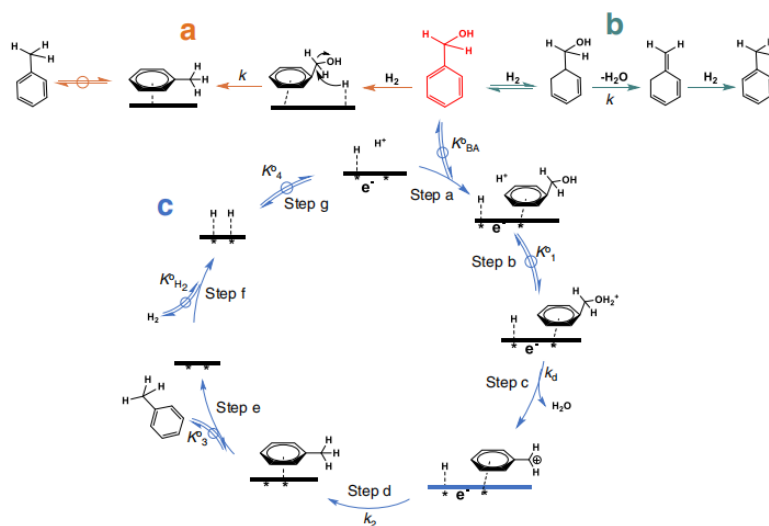
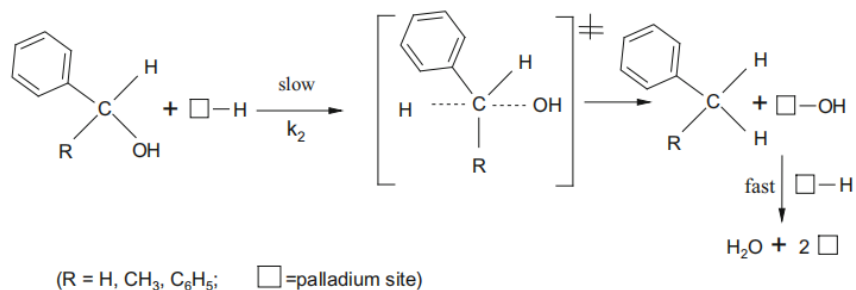


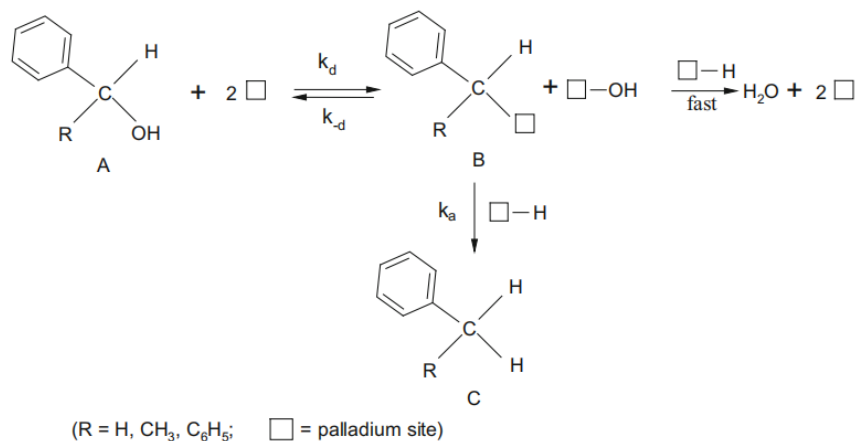
Рис. 1.3 – Реакционные пути гидрогенолиза бензилового спирта [30]

В работах [31, 32] для вторичного спирта (1-фенилэтанол) обоснован последовательный механизм реакции гидрогенолиза с образованием промежуточного продукта стирола через карбокатион (карбокатион→стирол) в присутствии би-

функциональных катализаторов: палладий или никель, нанесенные на оксид алюминия или алюмосиликаты; палладий, нанесенный на оксид кремния или углерод. Аналогичный механизм образования этилбензола при гидрировании карбонильной группы ацетофенона в присутствии нанесенного медного катализатора (носитель оксид кремния) оговаривают авторы работы [33]. В работе [34] рассмотрены два механизма гидрогенолиза ароматических спиртов (бензиловый спирт, 1-фенилэтанол, дифенилметанол) в присутствии палладия на оксидных носителях (оксиды титана, кремния, кобальта), включающих гомолитическую диссоциативную хемосорбцию на металлическом палладии. Ассоциативный механизм (рис. 1.4, а), при котором связанный с палладием водород вытесняет гидроксильную группу, связанную с атомом углерода, и диссоциативно-конкурентный механизм (рис. 1.4, б), начинающийся с диссоциации связи C-OH и временного связывания группы OH и углеводородного остатка на поверхности палладия с последующим переносом связанного с металлом атома Н на ненасыщенный углеводородный промежуточный продукт.



а



б

Рис. 1.4 – Механизм гидрогенолиза ароматических спиртов [34]

В работе [35] обсуждаются четыре механизма гидрогенолиза алифатических и ароматических первичных и вторичных спиртов в присутствии металлического палладия и муравьиной кислоты. В качестве промежуточных соединений рассматриваются сложный эфир карбоновой кислоты, симметричный простой эфир, алкен и карбокатион. Возможные механизмы превращения ароматических первичных и вторичных спиртов в алкен включают два независимых направления: через хемосорбцию спирта на металлическом палладии или через протонирование спирта брэнстедовской кислотой с образованием карбокатиона. Аналогичный механизм (рис. 1.5) реакции гидрогенолиза вторичного спирта 1-фенилэтанола и третичного спирта ДМФК в присутствии Pd/SiO₂, Pd/TiO₂, Pd/NaY, Pd/Al₂O₃, Pd/C и муравьиной кислоты, включающий образование карбокатиона, но без выделения олефина как промежуточного продукта, предложен авторами работ [36, 37].

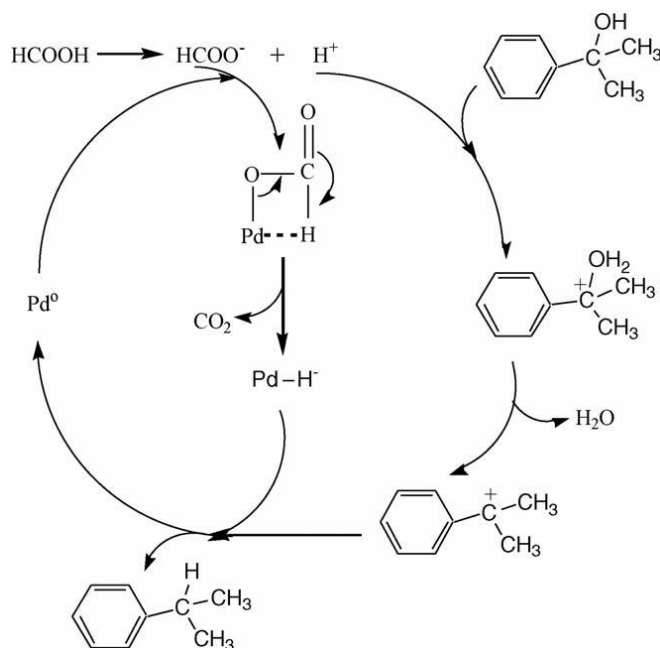


Рис. 1.5 – Механизм каталитического трансферного гидрогенолиза ДМФК в присутствии Pd/C и муравьиной кислоты [36, 37]

Как видно, большинство обсуждаемых в последнее время механизмов подразумевает, что реакция гидрогенолиза первичных, вторичных и третичных спиртов является сложной последовательной двухстадийной (дегидратация спирта с образованием олефина и воды и присоединение водорода к двойной связи олефина).

Отметим, однако, что существует ряд работ, авторы которых рассматривают гидрогенолиз алифатических и ароматических спиртов как одностадийный с одновременным образованием алкана и воды [38-42].

Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что реакция гетерогенно-каталитического гидрогенолиза ДМФК наиболее вероятно протекает по механизму последовательного превращения «спирт – карбокатион – олефин – алкан», лимитирующей стадией которого является дегидратация ДМФК [43, 44].

1.4 Каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола

1.4.1 Требования к катализатору

Основные побочные реакции, которые могут сопровождать целевые превращения при гидрогенолизе ДМФК, это олигомеризация альфа-метилстирола [44] и гидрирование ароматического кольца (рис. 1.6).

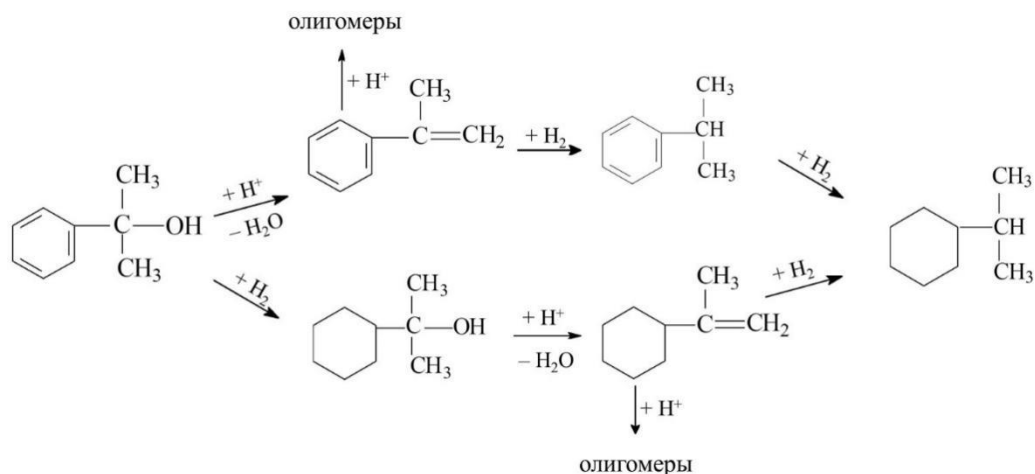


Рис. 1.6 – Возможные направления каталитических реакций по отношению к диметилфенилкарбинолу и продуктам его превращения

Соответственно, разрабатываемый катализатор (катализаторы) должен обладать оптимальными кислотной и гидрирующей функциями:

- кислотностью, достаточной для обеспечения высокой скорости дегидратации спирта, но не достаточной для протекания побочных реакций олигомеризации альфа-метилстирола (АМСТ);

- гидрирующей активностью, достаточной для обеспечения высокой скорости гидрирования двойной связи олефина, но не достаточной для протекания реакций присоединения водорода к ароматическому кольцу.

Еще одно, важное требование, связано с наличием в системе конденсированной воды: катализатор (как носитель, так и каталитический активный компонент) должны обладать гидротермальной устойчивостью, то есть не вступать в химические реакции с водой при повышенных температурах и давлениях. Отметим, что в англоязычной литературе словосочетание «hydrothermal stability» используется, в том числе применительно к системам, представляющим собой перегретый водяной пар при давлениях близких к атмосферному, то есть не содержащих конденсированную воду. Мы полагаем, что для характеристики таких систем более корректно использовать словосочетание «термопаровая устойчивость» или «термопаровая стабильность», однако ниже по тексту не дифференцируем системы по фазовому состоянию воды, используя во всех случаях однокоренные производные от прилагательного «гидротермальная».

1.4.2 Анализ охранных документов

Информационный поиск проводился в патентной базе данных Европейского патентного ведомства Espacenet, глубина поиска составила 123 года (1900-2023 гг.). Поисковый запрос, приведенный в табл. 1.4, задавался в поле «ключевые слова в названии изобретения или реферате» [45].

На стадии предварительного анализа из массива данных были исключены охранные документы, относящиеся к способам получения альфа-метилстирола путем дегидратации диметилфенилкарбинола, а также способам получения диметил-

фенилкарбинола гидрированием ГПИПБ [46-51]. Представленная в таблице 1.4 информация относится только к охранным документам, раскрывающим способы гидрогенизационной переработки диметифенилкарбинола в изопропилбензол.

Таблица 1.4 – Количество патентов по поисковым запросам

№	Поисковый запрос	Количество патентов, шт.	Доля патентов, %
1	cumyl alcohol hydrogenation	39	59,1
2	cumyl alcohol hydrogenolysis	16	24,2
3	dimethylbenzyl alcohol hydrogenation	4	6,1
4	dimethylbenzyl alcohol hydrogenolysis	4	6,1
5	dimethyl-benzyl carbinol hydrogenolysis	2	3,0
6	dimethyl-benzyl carbinol hydrogenation	1	1,5
7	Всего	66 [52-117]	100

Наиболее ранние охранные документы появились во второй половине 60-х годов 20-го века (1967-1968 гг.), их патентообладателем является компания Halcon International Inc [52-55]. Основная доля патентов (более 60%) относится к периоду 2000-2009 гг., то есть, во-первых, перекрывает время строительства и пуска первого промышленного предприятия по технологии РОС (2003 г.), во-вторых, отражает опыт эксплуатации первого многотоннажного производства. В 2010-2019 гг. количество полученных патентов ощутимо падает, но начиная с 2020 года вновь возрастает (рис. 1.7). Вероятная причина такой динамики – предполагаемое строительство и пуск предприятия по технологии РОС в Китае в 2024 году (см. выше с. 17).

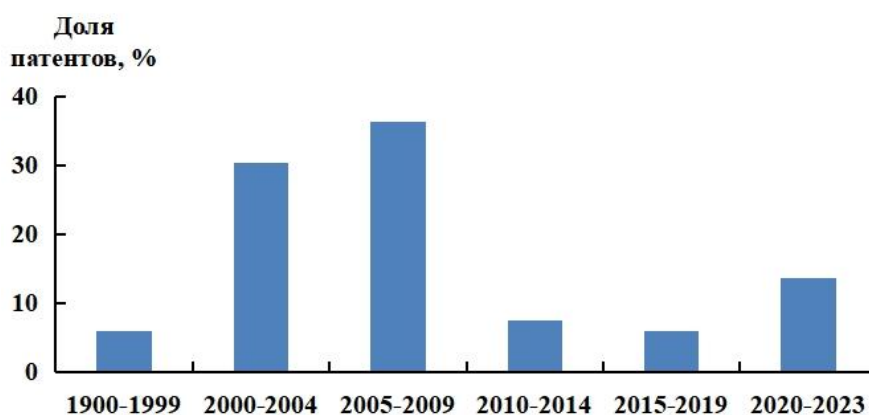


Рис. 1.7 – Распределение охранных документов по годам

Информация по имущественным правам на изобретение представлена в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Распределение патентов по компаниям-заявителям*

№	Патентообладатель		Количество патентов, шт.	Доля патентов, %
	Название компании	Страна		
1	Sumitomo Chemical	Япония	45	69
2	Sinopec Group	Китай	12	19
4	Halcon International	США	4	6
5	Wanhua Chemical Group	Китай	4	6

Примечание: (*) – в одном случае патентообладателем является физическое лицо [106]

Как и следовало ожидать, основное количество патентов (69%) принадлежит разработчику технологии РОС – японской компании Sumitomo Chemical Co, на втором месте китайская компания Sinopec Group (19%). Систематизация информации, полученной в ходе анализа охранных документов, осуществлялась по каталитической системе, организации реакторного узла, рабочим параметрам процесса и обобщена в таблице 1.6.

Отметим, что в первых патентах компании Sumitomo (дата публикаций 2001-2003 гг.) в качестве каталитической системы фигурирует медно-хромовый катализатор. В работе, опубликованной в 2006 году [118] также отмечается, что ДМФК перерабатывается в ИПБ в присутствии медно-хромового катализатора. Вероятно, что использование такого катализатора было обусловлено опытом длительной эксплуатации процесса РО/SM, в котором гидрирование ацетофенона осуществляют в присутствии медно-хром-бариевого дисперсного катализатора. Побочным продуктом этой стадии является этилбензол, что свидетельствует о возможности дегидратации вторичного спирта 1-фенилэтанола в условиях гидрообработки [119].

Таблица 1.6 – Систематизация информации по каталитической системе, организации реакторного узла и рабочим параметрам процесса

Кол-во пат., шт.	Каталитическая система	Организация реакторного узла	Рабочие параметры процесса	Источник
4	Катализатор дегидратации: серная кислота, фосфорная кислота, п-толуолсульфоновая кислота, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, SiO_2, алюмосиликаты, цеолиты. Катализатор гидрирования: 1) каталитически активный компонент: Pd, Cu (Cu/Cr, Cu/Zn, Cu/Cr/Zn), Ni; 2) носитель: Al_2O_3, SiO_2, C, молекулярные сита или сложные оксиды; 3) промоторы не указаны.	Два реактора с разными монофункциональными катализаторами дегидратации и гидрирования.	Реакция дегидратации. 1. Диапазон температур: 100-400°C. 2. Диапазон давлений: 0,1-100 атм. Реакция гидрирования. 1. Диапазон температур: 30-400°C. 2. Диапазон давлений: 1-100 атм.	[84, 89, 90, 104]
	Катализатор дегидратации: серная кислота, фосфорная кислота, п-толуолсульфоновая кислота, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , алюмосиликаты, цеолиты.	Один реактор с чередующимися слоями монофункциональных катализаторов дегидратации и гидрирования;	Реакции гидрогенолиза. 1. Диапазон температур: 150-300°C. 2. Диапазон давлений: 1-20 атм.	[52-55, 74, 76-83, 85, 94-99, 113]

Продолжение таблицы 1.6

1	2	3	4	5
21	Катализатор гидрирования: 1) каталитически активный компонент: Pd, Cu (Cu/Cr, Cu/Zn, Cu/Cr/Zn), Ni; 2) носитель: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , C, TiO ₂ , ZrO ₂ , алюмосиликаты, цеолиты; 3) промоторы: B ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , MnO ₂ .	один реактор с неподвижным слоем смешанных монофункциональных катализаторов дегидратации и гидрирования.		
40	Катализатор гидрогенолиза: 1) каталитически активный компонент: Pd, Pt, Cu (Cu/Cr, Cu/Zn, Cu/Cr/Zn), Ru, Ni; 2) носитель: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , цеолиты, C; 3) промоторы: WO ₃ , ZnO, SnO, ZrO ₂ , CoO, BiO ₃ , MnO ₂ , MgO, CaO, BaO.	Один реактор с неподвижным слоем бифункционального катализатора.	Реакция гидрогенолиза. 1. Диапазон температур: 100-300°C. 2. Диапазон давлений: 1-40 атм.	[56-73, 75, 86-88, 91-93, 100-103, 105-112, 114-117]
1	Не указана.	Не указана.	1. Диапазон температур: 30-400°C. 2. Диапазон давлений: 1-100 атм.	[59]

Обобщение информации, приведенной в охранных документах, показывает, что в качестве носителя монофункционального катализатора дегидратации или носителя бифункционального катализатора гидрогенолиза в большинстве случаев предлагается использовать низкотемпературные модификации Al_2O_3 , материалы на основе SiO_2 и активированного угля. В качестве каталитически активного компонента с гидрирующей функцией в основном применяются палладий или медь.

Существенным недостатком в случае использования нульвалентной меди в качестве каталитически активного компонента является ее низкая температура плавления, и соответственно, низкая температура Хюттига: «...However, due to the low melting point of elemental Cu and weak interaction with the carrier, it is easy to grow and become inactivated due to sintering and agglomeration, and thus has poor stability during use...». Для снижения скорости дезактивации в результате рекристаллизации меди, при синтезе катализаторов в их состав в качестве промоторов вводят оксид цинка ZnO , диоксид кремния SiO_2 , оксиды щелочноземельных металлов MgO , CaO , BaO , оксид висмута BiO_x , оксид свинца PbO_x [107].

К недостаткам палладия, который имеет существенно более высокую температуру Хюттига по сравнению с медью (275 и 134°C соответственно), в первую очередь следует отнести наличие гидрирующей активности по отношению к ароматическому кольцу. В качестве промотора для подавления гидрирования ароматического кольца изопропилбензола в условия гидрогенолиза ДМФК предлагается вводить в состав катализатора оксид вольфрама WO_3 : «...the purpose of adding W as an auxiliary agent is that W can inhibit excessive hydrogenation of Pt and Pd and effectively improve the reaction selectivity...» [116].

Для осуществления реакции гидрогенолиза ДМФК приводятся возможные варианты организации реакторного узла с применением двух монофункциональных или бифункционального катализаторов неподвижного слоя (рис. 1.8):

- каскад реакторов дегидратации и гидрирования [90] (рис. 1.8, а);
- один реактор с послойной загрузкой двух монофункциональных катализаторов [97] или один реактор со смешанной загрузкой двух монофункциональных катализаторов [77] (рис. 1.8, б);

- один реактор с бифункциональным катализатором [111] (рис. 1.8, в).

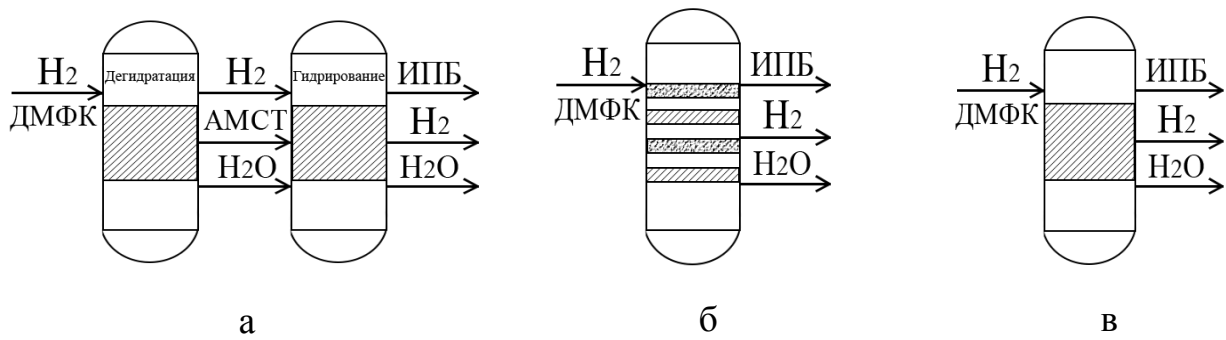


Рис. 1.8 – Организация реакторного узла гидрогенолиза ДМФК

В описательной части охранных документов оговаривается в основном применение одного (судя по контексту емкостного) реактора: «...с точки зрения стоимости предпочтительно, чтобы катализатор дегидратации и катализатор гидрирования были размещены в единичном реакторе с неподвижным слоем без использования многоступенчатого реактора...». В случае использования каскада реакторов дегидратации и гидрирования предлагается подавать водород на вход реактора дегидратации: «...который способствует испарению воды, образующейся при дегидратации...» [89].

В одном из патентов [75] предлагается осуществлять гидрогенолиз с использованием трех катализаторов: в первый реактор загружаются оксид алюминия и палладийсодержащий контакт, во второй – реактор медный катализатор.

Поскольку лимитирующей стадией гидрогенолиза ДМФК является реакция дегидратация ДМФК, то интерес представляет нахождение информации о нижнем температурном пороге проведения реакции. Несмотря на то, что в формулах изобретения эта величина в некоторых случаях составляет 100°C , в приведенных примерах использования для каскада реакторов дегидратации и гидрирования нижняя граница диапазона температур дегидратации ДМФК оговаривается на уровне 180°C . Для реакции гидрогенолиза ДМФК, осуществляющейся в одном реакторе, нижняя граница диапазона температур составляет 150°C (с монофункциональными катализаторами) и 120°C (с бифункциональным катализатором).

Применительно к составу потока, поступающего на гидрообработку, отметим, что на примере технологии PO/SM показано, что для оптимизации процесса, целевым продуктом которого является оксид пропилена, важно иметь представление не только о химическом составе побочных продуктов, но и возможном направлении их образования на каждой из стадий (окисление этилбензола кислородом воздуха, эпексидирование пропилена гидропероксидом этилбензола, дегидратация 1-фенилэтанола, гидрирование ацетофенона) [120-122].

Авторы работ [14, 22] приводят упрощенную схему процесса получения оксида пропилена по кумольной технологии в виде, представленном на рисунке 1.9. Судя по схеме, в отличие от процесса PO/SM, «тяжелый эпексидат» не подвергается щелочной обработке с последующей отмывкой водой и не укрепляется (концентрируется), а непосредственно после выделения из продуктов эпексидирования легкокипящих компонентов (пропилен, оксид пропилена и т.д.) поступает на стадию гидрогенолиза ДМФК. Согласно работе [123], на 1 т оксида пропилена образуется 1,5 т ароматического спирта, однако никакой информации по составу побочных продуктов стадии эпексидирования не приводится.

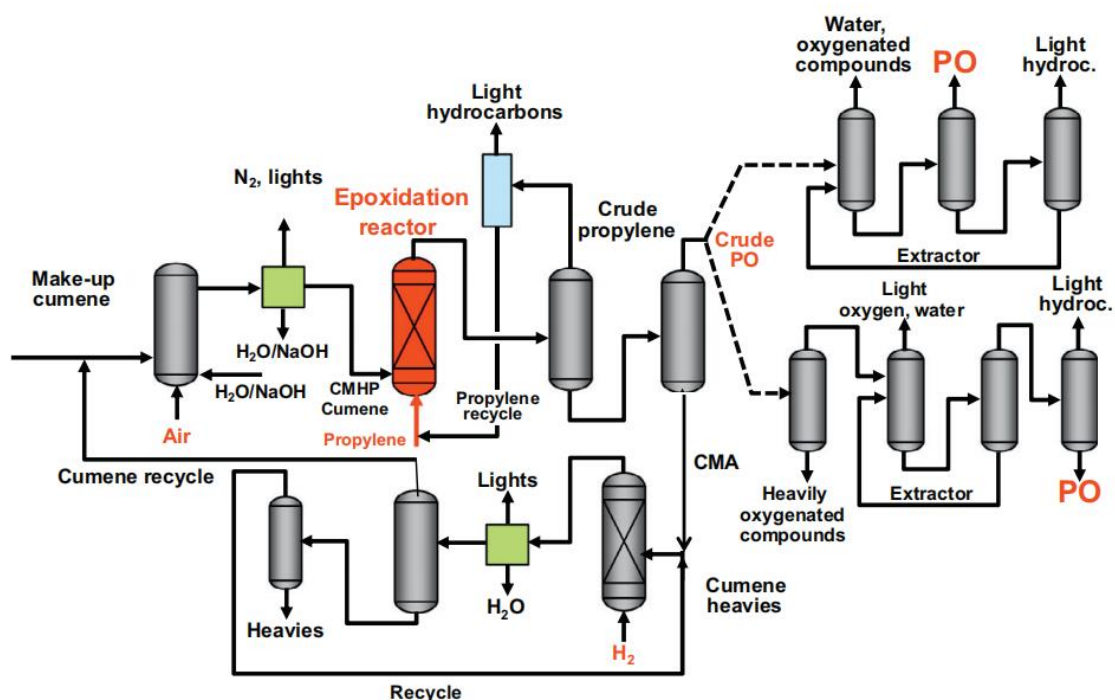


Рис. 1.9 – Схема процесса Sumitomo [14, 22]

Несмотря на то, что во многих охранных документах в качестве сырья, подвергающегося гидрообработке использовались только модельные системы, (искусственные бинарные растворы ДМФК и ИПБ различного состава), в некоторых случаях, вероятно, использовались реальные многокомпонентные объекты (далее в качестве обозначения таких потоков используется словосочетание «реальная ДМФК-фракция»). Компонентный состав объектов обобщен в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Основные компоненты и примеси в составе ДМФК-фракции (литературные данные)

№	Компонент	Концентрация, % мас.	Источник
1	изопропилбензол (ИПБ)	42,80 – 83,90	[58, 60, 69, 90, 99, 108-111, 113]
2	диметилфенилкарбинол (ДМФК)	21,50 – 55,26	[58, 60, 69, 90, 99, 108-111, 113]
3	ацетофенон (АЦФ)	0,10 – 1,30	[60, 90, 99, 108-112]
4	альфа-метилстирол (АМСТ)	0,12 – 0,13	[108, 109, 111]
5	фенол (Ф)	0,4	[58]
6	гидропероксид изопропилбензола (ГПИПБ)	0,056 – 0,400	[58, 60, 69, 99, 108, 109]
7	н-пропилбензол (ПБ)	0,08 – 0,12	[108, 109, 111]
8	изопропилциклогексан (ИПЦГ)	0,01 – 0,03	[69, 113]
9	этилбензол (ЭБ)	0,5 – 1,0	[60, 90]
10	циклогексано́л (ЦГОЛ)	0,01	[69]
11	прочие компоненты (без указания состава)	0,60 – 3,76	[98, 99, 109, 113]

Как и следовало ожидать, основными компонентами в составе фракции являются ИПБ и ДМФК, при этом количество спирта варьируется в широком диапазоне: нижняя граница концентрации на уровне 20% мас., верхняя на уровне 60% мас. Возможные причины такого разбега концентраций реагента – использование на стадии эпокси́дирования растворов ГПИПБ различной концентрации, отсутствие или наоборот предварительное укрепление (концентрирование) тяжелого эпокси́дата, частичная рециркуляция гидрогенизата или использование реактор-

ного узла в виде каскада реакторов гидрирования. Для сравнения, в потоке, поступающем на стадию эпоксидирования в процессе PO/SM, содержание гидропероксида этилбензола составляет 18-26% мас., а содержание 1-ФЭТ во фракции, выделенной при разделении «тяжелого» эпоксидата, – 75-85% мас. [124].

Исходя из таблицы 1.7, схему возможных направлений образования побочных продуктов на химических стадиях технологии Sumitomo можно представить в виде (рис. 1.10):

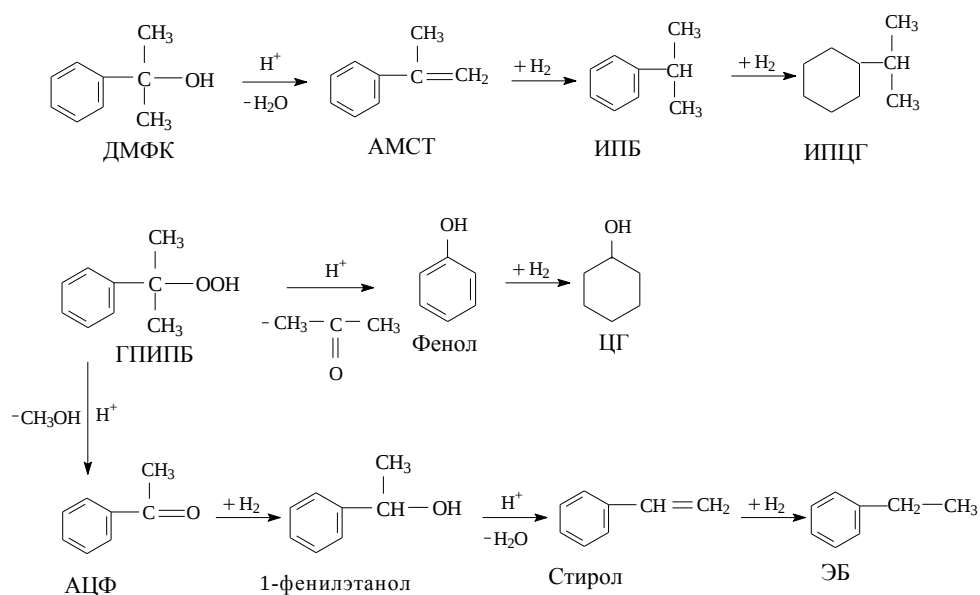


Рис. 1.10 – Возможные направления образования побочных продуктов в технологии Sumitomo

Наличие фенола и ацетофенона, вероятно, связано с неселективным (в рамках рассматриваемого процесса) разложением ГПИПБ с образованием в первом случае Ф и ацетона, во втором – АЦФ и метанола. Альфа-метилстирол может образовываться на стадии эпоксидирования при внутримолекулярной дегидратации ДМФК. Наличие в системе н-пропилбензола, вероятно, связано с побочными реакциями на стадии алкилирования бензола пропиленом [125], реакционная смесь со стадии алкилирования, содержащая ПБ и ИПБ, поступает на стадию окисления, а далее на стадию эпоксидирования.

Наличие в составе ДМФК-фракции изопропилциклогексана и циклогексанола можно связать с гидрированием ароматического кольца в молекулах ИПБ и

Ф, а этилбензола (ЭБ) – с гидрированием карбонильной группы АЦФ и последующим гидрогенолизом 1-фенилэтанола (по схеме АЦФ → 1-фенилэтанол → стирол → ЭБ). Присутствие данных соединений подтверждает выдвинутое выше предположение о частичной рециркуляции гидрогенизата или проведении процесса в каскаде реакторов.

Наличие в составе фракции ГПИПБ свидетельствует о не полном превращении ГПИПБ на стадии эпоксидирования (в некоторых патентах [84, 90] оговаривается, что конверсия ГПИПБ составляет 100 %, для сравнения в процессе PO/SM конверсия гидропероксида этилбензола не превышает 98 %).

Важно отметить, что в большинстве патентов, в которых в качестве сырья использовались модельные растворы ДМФК, концентрация спирта составляет 25 % мас. (табл. 1.8). Это свидетельствует, во-первых, в пользу относительно невысокой концентрации ГПИПБ в потоке, поступающем на эпоксидирование, во-вторых, об отсутствии стадии укрепления «тяжелого эпоксидата» перед его поступлением на стадию гидрогенолиза.

Таблица 1.8 – Состав модельных систем

№	Концентрация, % мас.		Источник
	ДМФК	ИПБ	
1	15	85	[101]
2	20	80	[68, 70, 100]
3	25	75	[67, 71-73, 75, 96, 107, 114, 116]
4	30	70	[100-102]
5	35	65	[100-102]
6	40	60	[100, 101]

Обобщая вышеизложенное, можно полагать, что гидрогенолиз ДМФК осуществляется в гетерофазной системе (газ-жидкость), на обработку поступает фракция с концентрацией ДМФК на уровне ~20-25% мас. (основной компонент ИПБ), диапазон рабочих температур 120-230°C, давлений 10-40 атм, требуемая конверсия ДМФК ~100% [126].

1.5 Носитель катализатора гидрогенолиза диметилфенилкарбинола

1.5.1 Дезактивация нанесенных катализаторов вследствие трансформации носителя в присутствии конденсированной воды при повышенных температурах и давлениях

В химической промышленности наиболее широко применяются гетерогенные катализаторы, которые получают путем нанесения каталитически активного компонента на поверхность так называемого носителя. Каталитические свойства таких объектов неразрывно связаны с физико-химическими свойствами поверхности используемого носителя [127, 128]. В настоящее время для производства промышленных катализаторов в качестве самостоятельного носителя [129-131] или в составе неорганических композитных структур [132-134] широко применяются низкотемпературные модификации оксида алюминия (γ -, η -, θ -, χ - оксиды) алюминия, обладающие развитой удельной поверхностью.

Для подтверждения информации по носителям катализаторов дополнительно был проведен поиск в патентной базе данных Европейского патентного ведомства Espacenet [45]. Условия патентно-информационного поиска в базе данных Espacenet:

- поисковый запрос «catalyst carrier» задавался в поле «ключевые слова в названии изобретения»;
- поисковый запрос «aluminum oxide», «silicon dioxide», «zeolite» и «carbon materials» задавался в поле «ключевые слова в названии изобретения или реферате»;
- 2010-2024 задавался в поле «дата публикации».

Как видно, за последние пятнадцать лет наблюдается увеличение количества охраняемых документов, раскрывающих способ получения носителя на основе оксида алюминия (рис. 1.11).

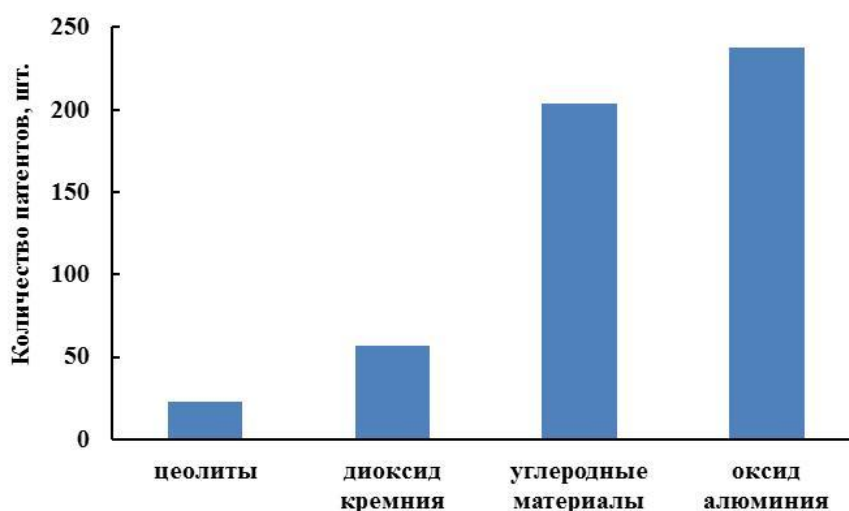


Рис. 1.11 – Количество охранных документов за период 2010-2024 гг.

Оценочно, при полной конверсии ДМФК (содержание в 1 т сырья ДМФК на уровне 1,5-1,8 моль/кг) в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия концентрация в реакционном потоке воды, выделяющейся в целевой реакции, может превышать 3% мас. Известно, что при повышенных температурах и давлениях ($t > 130^\circ\text{C}$, $P > 1$ атм) в системах, содержащих конденсированную воду, низкотемпературные модификации оксида алюминия трансформируются в гидроксиды алюминия (преимущественно в бемит). Процесс трансформации протекает по механизму растворения-осаждения и сопровождается существенным изменением не только фазового состава, но и морфологии частиц в составе твердой фазы, что, в свою очередь, приводит к заметному изменению пористой структуры [135-138]. Равенель и др. [138] продемонстрировали, что при переходе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в бемит (AlOOH) путем гидратации наблюдается значительное снижение кислотности и площади удельной поверхности. Показано [139], что при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и последующем прокаливании его активность в скелетной изомеризации н-бутенов сначала возрастает, а затем снижается с увеличением продолжительности гидротермальной обработки. Авторы связывают такое изменение с изменением концентрации сильных Льюисовских кислотных центров оксида алюминия.

В случае нанесенных на оксиды алюминия катализаторов, такая трансформация носителя сопровождается снижением активности [135, 136, 140]. Мироненко и

др. [136] гидротермальную обработку оксида алюминия использовали для увеличения доли мостиковых ОН-групп и кислотных участков Льюиса. Авторы продемонстрировали положительное влияние гидротермально модифицированного оксида алюминия на каталитические свойства синтезированных алюмоплатиновых катализаторов в реакции дегидрирования пропана. Показано, что в модельной реакции дегидрирования пропана наблюдается увеличение селективности по пропилену свыше 10% мас. при аналогичной конверсии пропана.

Изучено влияние гидротермальной обработки на гидрогенизационную активность катализатора $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гидрировании карбонильных соединений в составе 4-бутандиольной промышленной фракции [141]. Установлено, что образование и рост кристаллической фазы бемита (AlOOH) в составе носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводят к увеличению среднего диаметра пор, уменьшению удельной поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и объема пор, а также к рекристаллизации (коалесценции) частиц каталитически активного компонента – Ni . В свою очередь, структурные и текстурные изменения носителя привели к снижению активности катализатора. Согласно классификации, предложенной авторами работы [142], такая дезактивация нанесенных катализаторов происходит в результате химической реакции между носителем и компонентом реакционного потока.

1.5.2 Повышение гидротермальной устойчивости носителя

Как было отмечено выше, использование в условиях каталитического жидкофазного гидрогенолиза ДМФК гидротермально устойчивой каталитической системы является обязательной задачей, однако в охранных документах, раскрывающих способы гидрогенизационной обработки диметилфенилкарбинола в изопропилбензол, не приводятся примеры способов повышения гидротермальной стабильности носителей, в том числе на основе оксида алюминия.

Только в одном патенте [71] предлагается нивелировать гидротермальную трансформацию носителя при проведении гетерофазной реакции гидрогенолиза

ДМФК путем удаления воды из конденсированной (жидкой) фазы следующими способами:

- адсорбционное поглощение;
- связывание воды в результате дополнительной химической реакции;
- испарение (интенсификация путем применения более высоких температур и/или более низких давлений, а также путем барботирования инертного газа).

Очевидно, что предлагаемые решения усложняют конструкцию реактора, требуют дополнительных материалов и оборудования, повышают энергетические затраты производства.

Исходя из публикаций, относящихся к периоду 2019-2024 гг. [143, 144, 145] первостепенное значение уделяется не удалению из реакционной системы воды, а повышению гидротермальной устойчивости носителей катализаторов на основе оксида алюминия, алюмосиликатов, диоксида кремния.

Применительно к оксиду алюминия предлагаемые решения направлены на модификацию поверхности носителя путем зауглероживания [146, 147], внедрением неорганических модификаторов (кремний [148, 149] или фосфор [150]), диоксидом кремния [152], а также металлических добавок ([151]). Так показано, что катализатор $0,05\text{Pt}-23\text{Co}/2\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$ проявил лучшие каталитические свойства в реакции Фишера-Тропша за счет модифицирования носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ диоксидом кремния [152]; осаждение алкилфосфонатных групп на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ резко снижает скорость образования бемита, что позволяет сохранить высокую удельную поверхность материала в течение 20 ч обработки при 200°C . При этом фосфонатные покрытия на $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ повышали стабильность, не оказывая негативного влияния на скорость модельной каталитической реакции гидрирования 1-гексена. Включение в структуру оксида алюминия Al_2O_3 модифицирующих добавок, таких как Ba, Sr, La, Gd, Sn, значительно повышает гидротермальную стабильность по сравнению с немодифицированным оксидом алюминия. Аналогичным образом, адсорбция углеводородов с высоким содержанием кислорода, таких как глицерин или сор-

битол, может предотвратить взаимодействие молекул воды с кислотными центрами Льюиса на Al_2O_3 , тем самым улучшая его гидротермальную стабильность [150].

Ravenelle с сотрудниками [153, 154] впервые отметили, что трансформация оксида алюминия не происходит при наличии полиолов в водной среде во время гидротермального процесса. Предполагается, что эффект возникает в результате хемосорбции органических молекул на оксиде алюминия, что позволяет избежать прямого контакта между молекулами воды и поверхностью и значительно улучшает водостойкость [155]. Этот результат можно сравнить с работой Pham и др., которые увеличили стабильность оксида алюминия в воде, покрыв его поверхность кислородсодержащим углеродистым слоем, образующимся в результате пиролиза сахарозы при 400°C [146]. Они показали, что 10% мас. углеродистого отложения на поверхности было достаточно, чтобы предотвратить превращение твердого вещества в бемит. В другом исследовании та же группа использовала метан в качестве источника углерода для осаждения графитоподобного углерода на поверхности оксида алюминия путем карбонизации в газовой фазе. При этом для эффективной защиты оксида алюминия потребовалось большее количество углерода (35% мас.), что привело к полной модификации его исходных свойств [147]. Авторы [137] предлагают покрыть поверхность композитов на основе γ -оксида алюминия гидрофобным углеродным слоем, используя адсорбированные молекулы полиола в качестве источника углерода.

Известен способ получения носителей катализаторов на основе гранулированных оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 путем формирования на их поверхности углеродного слоя за счет пиролиза этиленгликоля и лимонной кислоты при температуре 600°C в инертной газовой атмосфере [156]. Другой известный способ заключается в обжиге при температурах до 750°C смеси неорганического материала с фурфуроловым спиртом, органической двухосновной кислотой и неорганической азотной кислотой [157]. Основным недостатком при нанесении углерода на поверхность алюмооксидных носителей является появление микропористой составляю-

щей порового пространства модифицированного носителя. Применение таких носителей с участием крупных молекул будет приводить к падению конверсии (затруднение транспорта молекул сырья к каталитически активному компоненту) и селективности (задержка молекул продуктов реакции в зоне каталитически активного компонента) из-за ограниченной эффективности диффузии продуктов и реагентов в мелкие поры.

В работе [158] предлагается эффективно улучшить гидротермальную стабильность оксида алюминия путем введения в его структуру оксидов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов (М) с последующей термообработкой. Прекурсоры взаимодействуют с оксидом алюминия в процессе термообработки при температуре 700-800°C с образованием структуры шпинели М-Al-O. Недостатками предлагаемых способов – высокие температуры, применение коррозионно-активных кислот, многостадийность.

Отмечается, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может легко адсорбировать молекулы воды и превращаться в гидратированный оксид алюминия в водяном паре при высоких температурах, что приводит к уменьшению удельной поверхности и разрушению структуры пор. Для стабилизации пористой структуры оксида алюминия предлагается использовать предварительную гидротермальную обработку [159]. Zhang и др. сообщают о способе получения оксида алюминия, легированного диоксидом кремния, характеризуя материал высокой термической и гидротермальной стабильностью [144]. Отмечено, что удельная поверхность оксида алюминия, легированного диоксидом кремния (15% Si), оставалась на уровне 85,90% в течение 24 часов при высокотемпературной (700°C) обработке паром.

В другом исследовании Lv и др. [160] использовали предварительную обработку оксида алюминия водяным паром при 600°C, которая заметно повысила гидротермальную устойчивость материала (площадь поверхности сферического γ -оксида алюминия по БЭТ оставалась на уровне 81,33% после 192 часов термопаровой обработки).

Компания Axens (г. Рюэй-Мальмезон, Франция) – производитель катализаторов и адсорбентов – в своей статье «Specific Surface Area Stability: a Key to Prolonged

Optimum Performance from Naphtha Reforming Catalyst» [161] отмечает, что при риформинге нефти снижение удельной поверхности (рис. 1.12) катализатора на основе гамма-оксида алюминия происходит главным образом во время его регенерации, когда повышаются температура (538-649°C) и парциальное давление воды (0-1,01 бар).

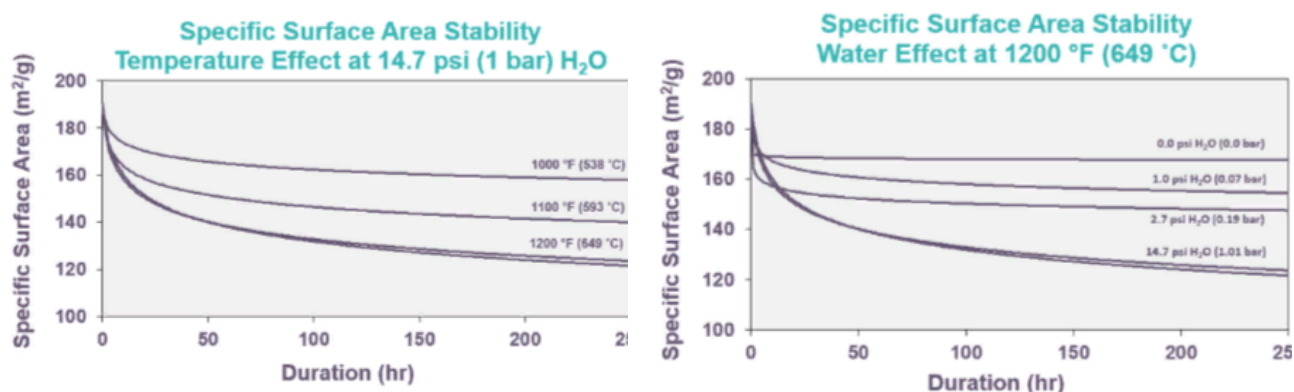


Рис. 1.12 – Влияние температуры и парциального давления воды на стабильность удельной поверхности гамма-оксида алюминия [161]

Ранее в диссертационной работе аспиранта кафедры ОХТ ФГБОУ ВО «КНИТУ» Опаркина А.В. показано, что в качестве носителя медных катализаторов для жидкофазного гидрирования смесей, содержащих карбонильные и гидроксильные производные ароматических углеводородов может быть использован бемитный носитель, полученный путем гидротермальной обработки отечественного коммерческого гранулированного оксида алюминия [162]. Достоинства разработанного способа получения бемитного носителя: мягкие условия ГТО (температура ~190°C, манометрическое давление $P_{\text{маном}}$ не более 20 кгс/см²), дешевый и доступный реагент – вода, возможность проведения ГТО и последующей сушки готового продукта в типовом оборудовании (емкостной) реактор. Недостатки: относительно низкая удельная поверхность получаемого носителя (на уровне 20-30 м²/г) и периодический режим работы установки.

Исходя из того, что экспериментальные исследования, проведенные А.В. Опаркиным были ориентированы исключительно на подбор условий, обеспечива-

ющих полное и достаточно быстрое превращение оксида алюминия в бемит, интерес представляет более подробно исследовать влияние основных варьируемых параметров ГТО оксида алюминия (температуры и времени) на текстурные характеристики получаемого материала с целью изыскания условий, позволяющих получить гидротермально устойчивый носитель с удельной поверхностью, существенно превышающей 20-30 м²/г.

На основании вышеизложенного материала можно сделать следующие выводы:

1. Совмещение кумольной технологии получения оксида пропилена с широко используемым в нашей стране процессом совместного получения фенола и ацетона позволит получать оксид пропилена в любом соотношении с фенолом и ацетоном, что приведет к повышению эффективности и снижению затрат на производство.

2. По механизму реакция гидрогенолиза диметилфенилкарбинола является последовательным превращением, включающим промежуточную стадию дегидратации спирта с образованием альфа-метилстирола с дальнейшим присоединением водорода к двойной связи олефина.

3. Скорость реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола определяется скоростью реакции дегидратации диметилфенилкарбинола.

4. Гетерогенный катализатор неподвижного слоя для гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола должен обладать:

- гидротермальной стабильностью;
- «оптимальной» кислотностью;
- высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной боковой связи олефина (альфа-метилстирола);
- низкой гидрирующей активностью по отношению к ароматическому кольцу алкилбензола.

5. Для осуществления реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола могут быть использованы различные способы организации реакторного узла:

- с применением двух монофункциональных катализаторов (дегидратации и гидрирования) в одном реакторе или каскаде реакторов;
- с применением бифункционального катализатора, обладающего дегидратирующей и гидрирующей функциями, в одном реакторе.

Для достижения **цели** диссертационной работы «разработка эффективной каталитической системы гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора» была сформулирована следующая последовательность **задач**:

1) регулирование удельной поверхности носителей на основе оксида алюминия путем гидротермальной модификации; синтез носителя, обладающего гидротермальной стабильностью;

2) синтез катализаторов, исследование физико-химических и каталитических свойств синтезированных объектов; обоснование выбора каталитической системы гидрогенолиза диметилфенилкарбинола;

3) определение качественного и количественного компонентного состава диметилфенилкарбинольной фракции (стендовая установка ПАО «Нижнекамскнефтехим», каталитическое эпоксидирование пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов);

4) тестирование бинарной каталитической системы в реакции гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола на модельных растворах диметилфенилкарбинола и диметилфенилкарбинольной фракции.

Выходящие за рамки диссертационной работы исследования по разработке технологии гетерофазного гетерогенно-каталитического процесса гидрогенолиза диметилфенилкарбинола включают, как минимум, два этапа:

1) лабораторные исследования, заключающиеся в воспроизводимости синтеза носителя и катализатора; в выявлении кинетических закономерностей каталитического гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в составе реальной фракции в

присутствии выбранной каталитической системы; в моделировании процесса гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора;

2) ресурсные (длительные непрерывные) испытания новой каталитической системы (life test) с использованием диметилфенилкарбинольной фракции на стендовой установке в реакторе непрерывного действия с целью выявления скорости дезактивации катализатора.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристики сырья, реагентов и катализаторов

Толуол. Квалификация ХЧ, массовая доля основного вещества не менее 99,85%; плотность при 20°C 0,8660-0,8670 г/см³; показатель преломления n_D^{20} 1,4950-1,4970; массовая доля воды не более 0,03%; массовая доля кислот в пересчете на HCl не более 0,0005%; АО «ЭКОС-1».

Диметилфенилкарбинол. Массовая доля основного вещества по результатам газо-жидкостной хроматографии 99,77%; ПАО «Казаньоргсинтез», г. Казань.

Водород. Марка Б, объемная доля водорода в пересчете на сухой газ не менее 99,999%, ООО «ТехноРемСтрой-Казань», г. Казань.

Вода. Деионизированная вода 18,2 МОм·см (система очистки воды PURE-LAB, ELGA LabWater, UK).

Коммерческий оксид алюминия. Оксид алюминия марки АОК-63-22К (ТУ 6-68-196-02, АО «СКТБ «Катализатор», г. Новосибирск (табл. 2.1)).

Таблица 2.1 – Характеристики АОК-63-22К

Наименование показателя	Норма	
	Марка А	Марка В
1	2	3
1 Внешний вид: - форма - цвет	Кольцеобразные гранулы Белый, допускается кремовый оттенок	
2 Размер, мм: - диаметр - длина - внутренний диаметр, не менее	7,5 ± 1,0 7,5 ± 2,5 2,0	7,5 ± 1,0 7,5 ± 2,5 2,0
3 Массовая доля частиц менее 2 мм, %, не более	0,5	0,5
4. Насыпная плотность, г/см ³	0,70 ± 0,15	0,65 ± 0,15
5 Удельная поверхность, м ² /г, не менее в пределах	200	200 ± 30
6. Механическая прочность на раздавливание по образующей, Н/мм, не менее	7,0	7,0
7. Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	5,0	5,0

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
8. Массовая доля железа (III), %, не более	0,05	0,05
9. Массовая доля натрия оксида, %, не более	0,1	0,1
10. Удельный суммарный объем пор (влагоемкость), см ³ /г, не менее в пределах	0,50 ± 0,15	0,45

Коммерческий меднохромбариевый катализатор марки Е-108. Дисперсный порошок черного цвета, обогащенный барием для повышения производительности и стабильности, невосстановленный; «BASF SE», Людвигсхафен, Германия.

Хлористый метилен. Квалификация ХЧ, массовая доля основного вещества не менее 99,80%; плотность при 20°C 1,325-1,329 г/см³; показатель преломления n_D^{20} 1,4230-1,4250; массовая доля воды не более 0,02%; массовая доля кислот в пересчете на HCl не более 0,0001%; АО «ЭКОС-1».

Аммоний вольфрамовокислый (NH₄)₄W₅O₁₇·2,5H₂O. Бесцветные кристаллы моноклинной системы в виде призм. Реактив растворим в воде. При нагревании до 60 °C разлагается с выделением аммиака.

Тяжелый эпоксидат (ДМФК-фракция). Фракция получена в ходе исследования кинетических закономерностей эпоксидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов на стендовой установке эпоксидирования олефинов, смонтированной в опытно-промышленном цехе № 1122 научно-технического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Гексен-1 технический. Массовая доля основного вещества по результатам газо-жидкостной хроматографии 96,72% мас.; ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск.

Этан-этиленовая фракция. Массовая доля этилена по результатам газо-жидкостной хроматографии 56,49% мас.; ПАО «Казаньоргсинтез», г. Казань.

Альфа-метилстирол. Квалификация ХЧ, массовая доля основного вещества не менее 99,99% мас.; Sigma-Aldrich M80903, США.

Трет-бутанольная фракция. Массовая доля основного вещества по результатам газо-жидкостной хроматографии 93,2% мас.; ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск.

Изопропилбензол. Марка А, квалификация ЧДА, массовая доля основного вещества не менее 99,90%; плотность при 20°C 0,861-0,863 г/см³; массовая доля этилбензола не более 0,05%; массовая доля н-пропилбензола не более 0,05%.

Ацетофенон. Квалификация ХЧ, массовая доля основного вещества по результатам газо-жидкостной хроматографии 99,87% мас.; плотность при 20°C 1,0266г/см³; показатель преломления n_D^{20} 1,5315-1,534.

Изопропанол. Квалификация ХЧ, массовая доля основного вещества по результатам газо-жидкостной хроматографии 99,82% мас.

Оксид пропилена. Массовая доля основного вещества не менее 99,50% мас.; ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск.

Метоксипропанол. Квалификация Ч, массовая доля основного вещества не менее 98,50% мас.; плотность при 20°C 0,920-0,922 г/см³; массовая доля воды не более 0,2% мас.

2.2 Аналитические методы исследования

2.2.1 Исследование текстурных характеристик

Исследование текстурных характеристик объектов выполнено на основе анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при 77,4 К, полученных на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA 2200E («Quantachrome», США). Обработка результатов в программе NovaWin 11.04 (build 02). Расчет удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ); расчет общего объема пор по методу Гурвича; расчет удельной поверхности и объема микропор по t-методу; распределение объема и поверхности мезопор по их диаметрам определяли методом Баррета-Джойнера-Халенды

(БДХ) по десорбционной ветви изотермы [163]; для оценки совокупного распределения микропор по размерам использовалась расчетная модель NLDFT (N_2 , 77 К, диоксид кремния, цилиндрические поры, адсорбционная ветвь изотермы).

2.2.2. Исследование механической прочности гранул на раздавливание

Количественные значения механической прочности гранул на раздавливание (МПР) соответствуют усилию разрушения при равномерном сжатии гранулы между двумя параллельными плоскостями при скорости вертикального перемещения пресса 3 мм/мин (универсальная испытательная машина серии AGS-X – AGS-5kN, Shimadzu (Япония)). Для каждого образца определялось среднее усилие разрушения для выборки из 30 гранул. Обработка результатов измерения осуществлялась в программе TRAPEZIUM X.

2.2.3 Гравиметрия

Метод гравиметрического анализа использовался для определения содержания бемита в составе образцов носителей, полученных путем ГТО оксида алюминия. Предварительно образцы носителей дегазировали в вакууме при температуре 290°C не менее 3 часов от остаточной влаги, после чего подвергали термообработке (воздух, 550°C в течение 3 часов, скорость нагрева 10°C/мин). По разнице масс образцов до и после окислительной термообработки определяли массу выделившейся воды. Содержание бемита находили по массе выделившейся воды в результате термического разложения бемита в образцах носителей.

2.2.4 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Selb, Германия) при линейной скорости нагрева 10°C/мин при потоке аргона 240 мл/мин. Интервал температур 35-1000°C Масса образцов в

алюминиевом тигле составляла ~22 мг. Обработку данных проводили с использованием пакета программ Proteus Analysis 5.2.1, NETZSCH Peak Separation (версия 2010.09) и NETZSCH Kinetics Neo 2.7.3.

2.2.5 Лазерная дифракция

Для оценки распределения по размерам частиц катализаторов использовался метод лазерной дифракции (анализатор размеров частиц HORIBA LA-960A2, «HORIBA Jobin Yvon S.A.S.», Франция).

2.2.6 Рентгеноструктурный анализ

Анализ фазового состава образцов проводился методом рентгеноструктурного анализа на автоматическом рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab. Съемка происходила в программе SmartLab Guidance при следующих условиях: излучение CuK α 45 кВ 150 мА, Ni фильтр для K β излучения щели на первичном пучке Солер 5.0°, щель расходимости 10 мм, интервал сканирования 3-90°, шаг сканирования 0.02°, время съемки в точке – 2 с., метод фокусировки рентгеновских лучей Брэгг-Брентано. Для нахождения качественного и количественного фазового состава, величины области когерентного рассеяния применялась программа PDXL2.

2.2.7 Атомно-эмиссионная спектроскопия

Для определения содержания палладия и вольфрама в образцах катализаторов использовался метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Avio® 500 PerkinElmer).

2.2.8 Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия

Для оценки распределения каталитически активного компонента в объеме гранул катализатора использовался метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (микроскоп Olympus LEXT OLS 4100, обработка изображений с помощью программы ImageJ).

2.2.9 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Auriga Crossbeam со встроенным энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max (рис. 2.1).



Рис. 2.1 – Carl Zeiss Auriga Crossbeam

Сколы гранулированных образцов носителей и катализаторов были зафиксированы на специальные держатели при помощи токопроводящего углеродного скотча (рис. 2.2).



Рис. 2.2 – Образцы с токопроводящим углеродным покрытием

Для создания электропроводящего слоя на объекты напылялось углеродное покрытие толщиной 5-15 нм ES методом термовакuumного испарения графита,

установка Quorum Q150T (рис. 2.3). Данная процедура является обязательной при исследовании диэлектрических образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Подготовленные образцы помещались в камеру электронного микроскопа.



Рис. 2.3 – Quorum Q150T ES

В ходе электронно-микроскопического анализа, для достижения наилучшего морфологического контраста при регистрации изображений с низким значением параметра увеличения применялся детектор вторичных электронов (SE2). В процессе получения микрофотографий, параметры электронного пучка имели следующие значения: ускоряющее напряжение – 5 кВ, ток пучка электронов – 50 пА, рабочее расстояние – 5 мм, апертурная диафрагма – 30 мкм.

Для достижения наилучшей разрешающей способности прибора при регистрации изображений с высоким значением параметра увеличения применялся внутрилинзовый детектор вторичных электронов (InLens).

2.2.10 Энергодисперсионная спектроскопия

Для оценки распределения каталитически активного компонента в объеме гранул катализатора использовался метод энергодисперсионной спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Auriga Crossbeam со встроенным энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max). В процессе энергодисперсионной спектроскопии, параметры электронного пучка имели следующие значения: ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток пучка электронов – 250 пА, рабочее расстояние – 5 мм, апертурная диафрагма – 60 мкм.

2.2.11 Температурно-программируемое восстановление

Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2) проводили в кварцевом реакторе на приборе AutoChem 2950 HP, совмещенным с масс-спектрометром Cirrus II фирмы Micromeritics. Образец носителя с осажденным ацетатом палладия после окислительной термообработки (воздушная атмосфера, $290^\circ C$) восстанавливали в потоке газовой смеси H_2 (5% об.) в аргоне Ar, нагрев до $400^\circ C$ со скоростью $10^\circ C/мин$.

2.2.12 Температурно-программируемая десорбция аммиака

Анализ кислотных свойств поверхности носителя и вольфрамсодержащего катализатора методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3) проводили на приборе ChemBET Pulsar TPR/TPD (США) в кварцевом реакторе. Образцы предварительно сушили в токе воздуха 2 часа при $550^\circ C$, далее охлаждали в токе He до комнатной температуры и выдерживали 30 мин. После охлаждения подавали смесь $NH_3:He = 1:1$ в течение 30 мин при комнатной температуре. Далее десорбировали слабосвязанный аммиак при $100^\circ C$ (1 ч). Нагрев проводили от комнатной температуры до $700^\circ C$, $10^\circ C/мин$. Точность определения температуры десорбции составляет $\pm 5\%$. Для определения общей кислотности образцов проводили разложение кривой на пики (на Гауссовы составляющие) в программе TPRWin. Погрешность вычисления концентрации кислотных центров – $\pm 5\%$.

2.2.13 Хроматографический анализ

Газовая хроматография, детектор по теплопроводности (ДТП).

Газовый хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000.2», ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК», Россия; капиллярная полярная колонка SolGelWax, $L = 30$ м, $d = 0,32$ мм, толщина фазы – $0,50$ мкм. Газ-носитель – гелий; термостат колонки: без изотермы

нагрев от 50 со скоростью 10°C/мин до 250°C, изотерма 250°C; объем пробы 0,2-1,0 мкл (деление потока 1:15,8). Температура испарителя 250°C и детектора 270°C.

Газовая хроматография, пламенно-ионизационный детектор (ПИД).

Газовый хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000.2», ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК», Россия; капиллярная неполярная колонка TR-1, L = 60 м, d = 0,32 мм, толщина фазы – 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий; термостат колонки: начальная температура 50°C, нагрев со скоростью 10°C/мин до 250°C, изотерма 250°C; объем пробы 1,0 мкл (деление потока 1:26,3). Температура испарителя 250°C, детектора 270°C.

Содержание компонентов при анализе с использованием ДТП рассчитывалось по методу внутренней нормализации с учетом экспериментальных градуировочных коэффициентов (относительно толуола, табл. 2.2), с использованием ПИД по методу внутренней нормализации с учетом экспериментальных и расчетных коэффициентов (относительно ИПБ, табл. 2.3).

Таблица 2.2 – Градуировочные коэффициенты с использованием ДТП

Компоненты	Градуировочные коэффициенты
Толуол	1,0000
ДМФК	1,1547
АМСТ	1,0035
ИПБ	1,0227

Таблица 2.3 – Градуировочные коэффициенты с использованием ПИД

Компоненты	Градуировочные коэффициенты		Относительная погрешность **, %
	Экспериментальные	Расчетные	
ИПБ	1,0000	1,0000	0
ДМФК	1,1948	1,1655	2,5
АЦФ	1,2310	1,2853	4,4
АМСТ	0,9513*	0,9943	4,5
ИПС	1,9391	2,0000	3,1

Примечание: (*) – искусственная смесь ИПБ и АМСТ

(**) – за 100% принято экспериментальное значение

Экспериментальные градуировочные коэффициенты рассчитывались по формуле:

$$K_i = \frac{K_{\text{ст}} \cdot m_i \cdot S_{\text{ст}}}{m_{\text{ст}} \cdot S_i}, \quad (2.1)$$

где $m_{\text{ст}}$ и m_i – массы стандарта и i -го компонента в искусственной смеси, г; $S_{\text{ст}}$ и S_i – площади пиков стандарта и i -го компонента по хроматограмме искусственной смеси, % мас.; $K_{\text{ст}}$ и K_i – относительные градуировочные коэффициенты стандарта и i -го компонента.

Расчетные градуировочные коэффициенты рассчитывались по формуле:

$$K_i = \frac{M_i \cdot N_{\text{ст}}}{M_{\text{ст}} \cdot N_i}, \quad (2.2)$$

где $M_{\text{ст}}$ и M_i – молекулярная масса стандарта и i -го компонента, $N_{\text{ст}}$ и N_i – количество эффективных атомов углерода в молекуле.

2.2.14 Хромато-масс спектрометрический анализ

Газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000», ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК», Россия с масс-спектрометрическим (МСД) и пламенно-ионизационным (ПИД) детекторами. Капиллярная неполярная колонка (НК) DB-1, $L = 100$ м, $d = 0,25$ мм, толщина фазы – 0,5 мкм. Капиллярная полярная колонка (ПК) SolGel-WAX, $L = 60$ м, $d = 0,25$ мм, толщина фазы – 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий; термостат колонки: начальная температура 50°C, нагрев со скоростью 5°C/мин до 250°C, изотерма 250°C в течение 10 мин (при анализе этан-этиленовой фракции и продуктов ее гидрирования изотерма 0°C); объем жидкой пробы 0,5 мкл, газообразной пробы 0,5 см³ (деление потока 1:100). Температура испарителя 250°C, пламенно-ионизационного детектора 275°C, источника ионов масс-детектора 200°C.

2.2.15 Статистическая обработка экспериментальных данных

Корреляционный и регрессионный анализ проводили в программе MS Office Excel с использованием встроенного «пакета анализа».

2.3 Экспериментальные методики

2.3.1 Гидротермальная обработка оксида алюминия

Эксперименты по гидротермальной обработке коммерческого гранулированного оксида алюминия отечественного производства АОК-63-22К проводились в реакторах смешения периодического действия объемом 200 и 1000 мл. В первом случае нагрев реактора осуществлялся переменным током при помощи кольцевого (хомутowego) нагревателя марки ReqHeat с керамической изоляцией ООО «Нагрев-Оптима»). Для измерения и контроля температуры использовалась термостатирующая система на базе двух терморегуляторов ОВЕН ТРМ-500 (ООО «ПО ОВЕН»), датчики температуры в обмотке и в аппарате – термопара ХА (тип К), точность поддержания температуры в реакторе $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Давление в системе контролировалось стрелочным деформационным образцовым манометром с верхним пределом измерения избыточного давления 250 кгс/см^2 , точность поддержания давления в реакторе $\pm 1,0 \text{ кгс/см}^2$. Во втором случае – при помощи кольцевого (хомутowego) нагревателя марки ReqHeat с миканитной изоляцией (ООО «Нагрев-Оптима»); термостатирующая система на базе двух терморегуляторов ОВЕН ТРМ-500 (ООО «ПО ОВЕН»), датчики температуры в обмотке и в аппарате – термопара ХА (тип К), точность поддержания температуры в реакторе $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$; газовый регулятор давления (редуктор) с ручной регулировкой. Давление в системе контролировалось стрелочным деформационным образцовым манометром с верхним пределом измерения избыточного давления 100 кгс/см^2 , точность поддержания давления в реакторе $\pm 0,5 \text{ кгс/см}^2$. Во всех экспериментах давление соответствовало давлению насыщенных паров воды при заданной температуре.

Перед гидротермальной обработкой гранулы оксида алюминия взвешивали на аналитических весах и загружали в реактор. Далее реактор заполняли расчетным количеством дистиллированной воды, герметизировали и включали нагрев. Отсчет времени гидротермальной обработки начинали от момента достижения заданной температуры в реакторе. По завершению эксперимента автоклав охлаждали до комнатной температуры, гранулы носителя выгружали и сушили до постоянной массы на воздухе при температуре $\sim 160-170^{\circ}\text{C}$.

2.3.2 Синтез катализаторов

Синтез палладиевого катализатора [164]. Нанесение ацетата палладия на носитель в расчетных количествах, обеспечивающих содержание металла в катализаторе 0,2; 0,3; 0,4% мас., осуществляли методом адсорбционного осаждения из раствора в хлористом метиле. Навеску носителя 20 г пропитывали 25 мл раствора с молярной концентрацией ацетата палладия 0,015 М; 0,023 М; 0,03 М соответственно. Предварительную осушку носителя перед пропиткой проводили под вакуумом в течение 2 часов при температуре 90°C . После осушки носителя вакуум замещали атмосферой сухого азота. Пропитку гранул носителя раствором ацетата палладия осуществляли в атмосфере азота при перемешивании и последующем термостатировании при 20°C в течение двух часов.

Избыток растворителя удаляли под вакуумом при умеренном нагреве $\sim 30^{\circ}\text{C}$. Осушку образцов катализатора проводили в сушильном шкафу в течение 2 часов при 40°C .

Синтез вольфрамсодержащего катализатора. Поверхностное модифицирование оксида алюминия оксидом вольфрама осуществлялось путем его обработки водным раствором аммония вольфрамвокислого $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой и термообработкой. Навеску соли вольфрама массой 2,6175 г растворяли в 100 мл воды при температуре $70-80^{\circ}\text{C}$. Гранулы оксида алюминия (не подвергавшиеся предварительной обработке) выдерживались в избытке пропиточного раствора при комнатной температуре в течение 24 часов, отделялись от раствора и

выдерживались в воздушной атмосфере в течение 6 часов при температуре ~ 160 - 170°C , далее в течение 4 часов при температуре $\sim 400^{\circ}\text{C}$ и далее в течение 3 часов при температуре $\sim 500^{\circ}\text{C}$ [165].

2.3.3 Синтез простых несимметричных эфиров

Синтез простого несимметричного эфира пропиленгликоля (ПГ) и изопропилового спирта (ИПС): реактор смешения периодического действия, $t = 70^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{маном}} = 48$ атм (давление насыщенных паров компонентов + азот), $\tau \sim 5$ ч, мольное соотношение ИПС к ОП – 5:1 (выход $\sim 10\%$).

Синтез простого несимметричного эфира ДМФК и ИПС: реактор смешения периодического действия, комнатная температура, атмосферное давление, $\tau \sim 12$ ч, мольное соотношение АМСТ к ИПС – 2:1 (выход $\sim 10\%$).

В обоих случаях в качестве катализатора использовали сульфокислотную ионообменную смолу Amberlyst-36 [166].

Перед синтезом катализатор в течение 10 ч подвергался дегазации в вакууме (остаточное давление ~ 10 Па) при температуре 110°C (станция дегазации автоматического анализатора удельной поверхности и размера пор NOVA 2200E, «Quantachrome», США).

2.3.4 Каталитические испытания

Для оценки каталитической активности (дегидратирующей и гидрирующей) Pd/ГТО-ОА была использована установка на базе реактора вытеснения с неподвижным слоем катализатора (рис. 2.4).

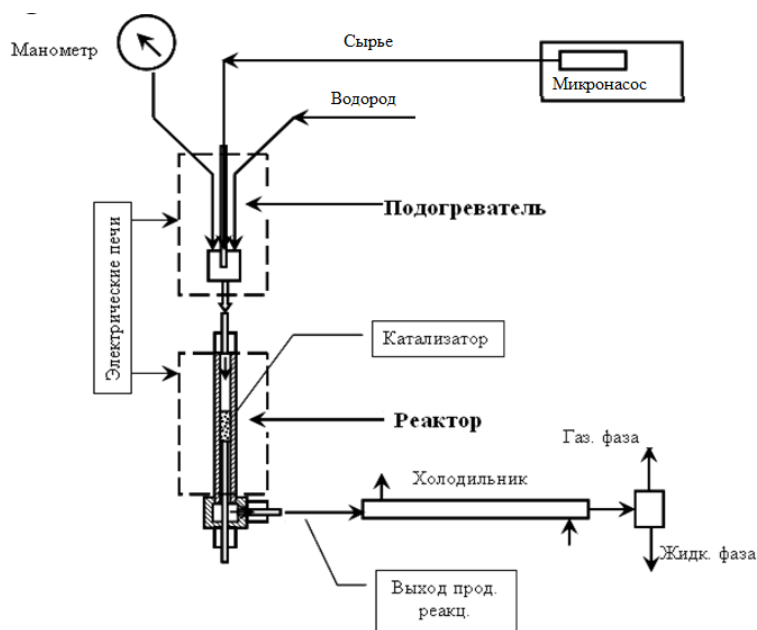


Рис. 2.4 – Схема лабораторной установки на базе реактора вытеснения с неподвижным слоем катализатора

Сырье: технический гексен-1, этан-этиленовая фракция, альфа-метилстирол, образец трет-бутанольной фракции.

Условия проведения экспериментов [167].

В изотермическую зону реактора загружали 0,3 г ($\sim 0,4 \text{ см}^3$) палладиевого катализатора (фракция 0,5-1 мм). После загрузки катализатора при комнатной температуре проводили проверку установки на герметичность: на выходе из реактора устанавливали заглушку и в установку подавали технический азот из баллона до достижения давления $\sim 240 \text{ мм рт. ст.}$ выше атмосферного, после чего отключали подачу азота; отсутствие падения давления в течение 5 мин свидетельствует о герметичности установки. Далее в установку подавали водород (генератор водорода электролитический) с объемным расходом 2 л/ч и поднимали температуру каталитической зоны до 100°C , после достижения данной температуры в течение 2 ч проводили восстановительную обработку (активацию) катализатора.

По окончании активации поднимали температуру подогревателя (испарителя) и каталитической зоны до заданных значений и начинали подачу сырья и водорода исходя из заданного мольного соотношения.

Гидрирование гексена-1.

Объемная скорость подачи жидкого-гексена-1 0,6; 2,0 мл/ч ($1,5 \text{ ч}^{-1}$; 15 ч^{-1}), объемный расход водорода 1,08 л/ч, диапазон температур 70-150°C, давление атмосферное.

Гидрирование этан-этиленовой фракции.

После восстановления охлаждали реактор в токе водорода до температуры, близкой к комнатной (28°C). Объемный расход этан-этиленовой фракции 1,08 л/ч, объемный расход водорода 10,8 л/ч, диапазон температур 28-58°C, давление атмосферное.

Гидрирование альфа-метилстирола.

Объемная скорость подачи жидкого альфа-метилстирола 6,2 мл/ч ($15,5 \text{ ч}^{-1}$), объемный расход водорода 10,8 л/ч, диапазон температур 170-270°C, давление атмосферное.

Дегидратация трет-бутанолсодержащей фракции (ТБС-фракции).

Объемная скорость подачи ТБС-фракции 5,4 мл/ч ($13,5 \text{ ч}^{-1}$), объемный расход водорода 10 л/ч, ТБС фракция содержит 15% мас. воды. В газовой фазе вода учитывалась как инертный разбавитель, и ее объемный расход составлял 0,8 л/ч, диапазон температур 100-200 °C, давление атмосферное.

Для проведения скрининговых экспериментов, в которых оценивались каталитические свойства (активность и селективность) по отношению к целевой реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола, использовали установку на базе реактора смешения периодического действия объемом 250 см³. Сырье – модельный бинарный раствор «ДМФК+толуол» (начальная концентрация спирта ~0,03 моль/л). Масса катализаторов ~0,1 г. Перемешивание жидкости осуществлялось с помощью магнитной мешалки. После загрузки сырья и катализатора при комнатной температуре проводили проверку установки на герметичность: трехкратная продувка водородом для удаления остаточных компонентов воздуха; отсутствие падения давления в течение 5 мин свидетельствует о герметичности установки. Далее в установку подавали водород до манометрического давления 10 кгс/см² и поднимали темпера-

туру до 160°C, после достижения данной температуры и манометрического давления до 16 кгс/см² проводили эксперимент в течение 1 ч. По завершению эксперимента реактор быстро охлаждали в течение 3 мин до 80°C.

Для проведения кинетических экспериментов (некаталитическая и каталитическая дегидратация и гидрогенолиз ДМФК) использовали установку на базе реактора смешения периодического действия объемом 1 дм³. Перемешивание жидкости производилось посредством расположенной в диффузоре винтовой мешалки ($D = 32$ мм, $n = 1000$ об/мин, частотный преобразователь VFD ZW-AT1, дискретность измерения 1 об/мин). Сырье – модельный бинарный раствор «ДМФК+толуол» (начальная концентрация спирта ~0,1 моль/л). Масса вольфрамсодержащего катализатора составляла ~1 г (фракция 1,0-1,4 мм), масса гранулированной каталитической системы «WO₃/OA + Pd/ГТО-OA» составляла ~28 г (17 г WO₃/OA + 11 г Pd/ГТО-OA), диапазон температур 150-200°C (некаталитическая дегидратация ДМФК), 115-165°C (каталитическая дегидратация ДМФК), 140-170°C (гидрогенолиз ДМФК), атмосфера водорода, манометрическое давление 30-35 кгс/см².

Эта же установка использовалась для проведения экспериментов по тестированию смешанной бинарной каталитической системы при гидрогенолизе ДМФК в составе реальной ДМФК-фракции. Диапазон температур 170-205°C, атмосфера водорода, манометрическое давление 30-60 кгс/см².

3 ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез гранулированного носителя, обладающего гидротермальной стабильностью, и исследование его физико-химических свойств

3.1.1 Выбор коммерческого образца гранулированного оксида алюминия в качестве предшественника и условий для синтеза носителя

Требования, предъявляемые к исходному материалу (прекурсор) для синтеза носителя на основе оксида алюминия, должны быть следующие:

- высокая механическая прочность гранул на раздавливание (МПП) и сохранение ее в процессе гидротермальной обработки;
- высокая удельная поверхность 100-300 м²/г;
- доступность (прекурсор российского производства).

Мухамбетов И.Н. использовал гидротермальную обработку гранулированного фазовооднородного гамма-оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (цилиндрические экструдаты диаметром ~ 3 мм, изотермический режим 150°C, варьирование времени ГТО в диапазоне 1-24 часа) в качестве промежуточной стадии синтеза алюмооксидного катализатора скелетной изомеризации н-бутиленов [168]. После стадии ГТО материал подвергался термообработке для полного перевода образовавшегося бемита обратно в гамма-оксид алюминия. Автор не приводит информации о механической прочности гранул непосредственно после ГТО, но отмечает, что «...после автоклавирования гранулы во всех экспериментах сохраняли свою целостность и геометрические размеры...». Однако, Опаркиным А.В. показано, что при гидротермальной обработке гранулированного коммерческого образца гамма-оксида алюминия (АОА-1, ЗАО Электрокерамика) даже при температуре 130°C его гранулы теряли механическую прочность «...часть гранул разрушалась уже непосредственно в ходе ГТО даже при минимальной температуре обработки 130 °C (степень превращения ОА ~25%), несмотря на то, что обработка проводилась без принудительного перемешивания системы...» [169]. В то же время, Опаркин А.В. отмечает высокую

механическую прочность гранул бемитного носителя, полученного путем коммерческого гранулированного ОА марки АОК-63-22К: «...Разрушающее напряжение для большинства гранул сразу после выгрузки из реактора находится в диапазоне 25-45 Н/гранулу...» и подчеркивает «...во влажном состоянии носитель обладает достаточно высокой МПР, что позволит осуществлять его синтез в больших объемах (при высоте слоя исходного оксида алюминия в аппарате не менее 1 метра...)».

Обосновав выбор в качестве предшественника для синтеза бемитного носителя катализаторов неподвижного слоя коммерческого гранулированного двухфазного ОА отечественного производства марки АОК-63-22К (ТУ 6-68-196-02, СКТБ «Катализатор», г. Новосибирск), Опаркин А.В. предлагает следующие условия синтеза бемитного носителя: температура 190°C, продолжительность обработки 9 часов, массовое соотношение «Вода : ОА» – 2 : 1. Как было отмечено выше, фазово-однородный бемитный носитель, полученный в этих условиях характеризуется достаточно низкой удельной поверхностью на уровне ~20-30 м²/г.

3.1.2 Регулирование удельной поверхности носителей путем гидротермальной модификации оксида алюминия

Исходя из приведенных автором [169] результатов, путем ГТО гамма-оксида алюминия при температуре 150°C за 24 часа был получен материал, являющийся 100%-ным γ -AlOOH, но имеющий удельную поверхность на уровне ~90 м²/г.

Для сравнения с результатами Мухамбетова И.Н., на первом этапе исследований с использованием в качестве исходного объекта ОА марки АОК-63-22К был проведен кинетический эксперимент по влиянию времени ГТО на удельную поверхность при той же температуре (150°C) с варьированием времени ГТО в диапазоне 12-60 часов с шагом в 6 часов. Эксперимент показал, что зависимость удельной поверхности в диапазоне 40-140 м²/г (поверхность исходного ОА 163 м²/г), от времени синтеза меняется по линейному закону (рис. 3.1). Исходя из того, что в диапазоне 60-140 м²/г скорость изменения составляет ~3 м²/г в час, а в диапазоне

40-60 м²/г снижается до ~1 м²/г в час, был сделан вывод о достаточно высокой гидротермальной стабильности носителя, характеризующегося удельной поверхностью на уровне 50 ± 10 м²/г [170].

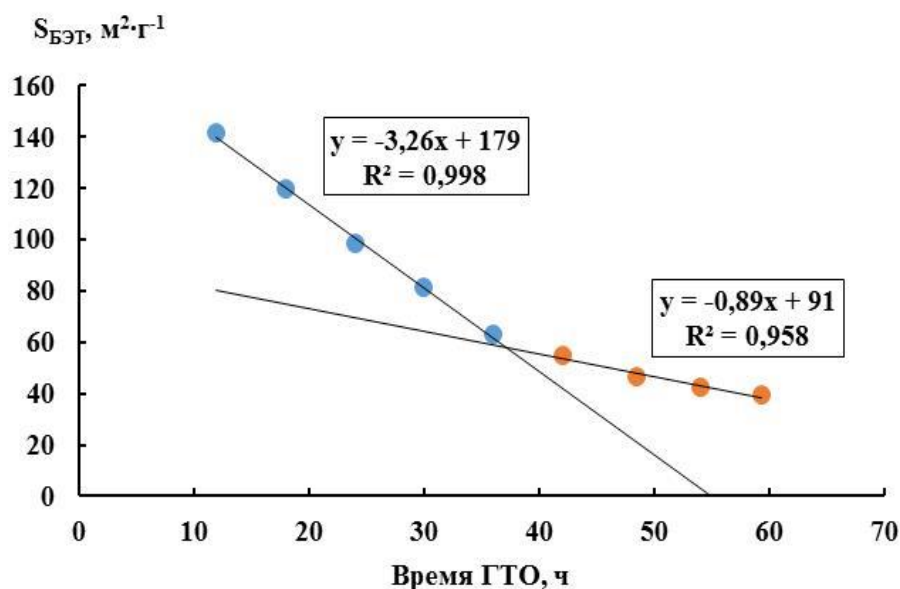


Рис. 3.1 – Удельная поверхность носителя как функция от времени ($t = 150^{\circ}\text{C}$)

На основании выявленной закономерности был сделан вывод о возможности однонаправленного тонкого управления, как минимум, одним текстурным параметром носителя в ряду исходный ОА – бемит.

Отметим, что варьирование температуры ГТО (диапазон $150\text{-}190^{\circ}\text{C}$) при близком времени экспозиции также показали наличие строгой линейная отрицательной корреляции между удельной поверхностью и температурой гидротермальной обработки (рис. 3.2).

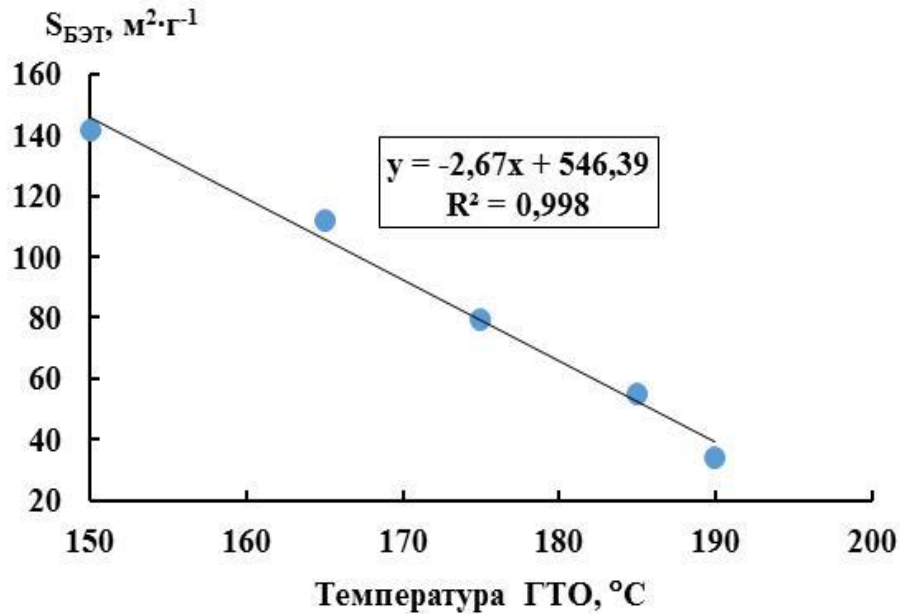


Рис. 3.2 – Удельная поверхность носителя как функция от температуры ($\tau = 9-12$ ч)

Наиболее широко используемым способом промышленного синтеза оксидов алюминия различного фазового состава является термическое разложение различных модификаций гидроксида алюминия в диапазоне температур 500-700°C. Образующиеся при этом низкотемпературные модификации оксида алюминия при повышении температуры обработки (рис. 3.3) переходят в высокотемпературные модификации ОА (700-1200°C) [171, 172].

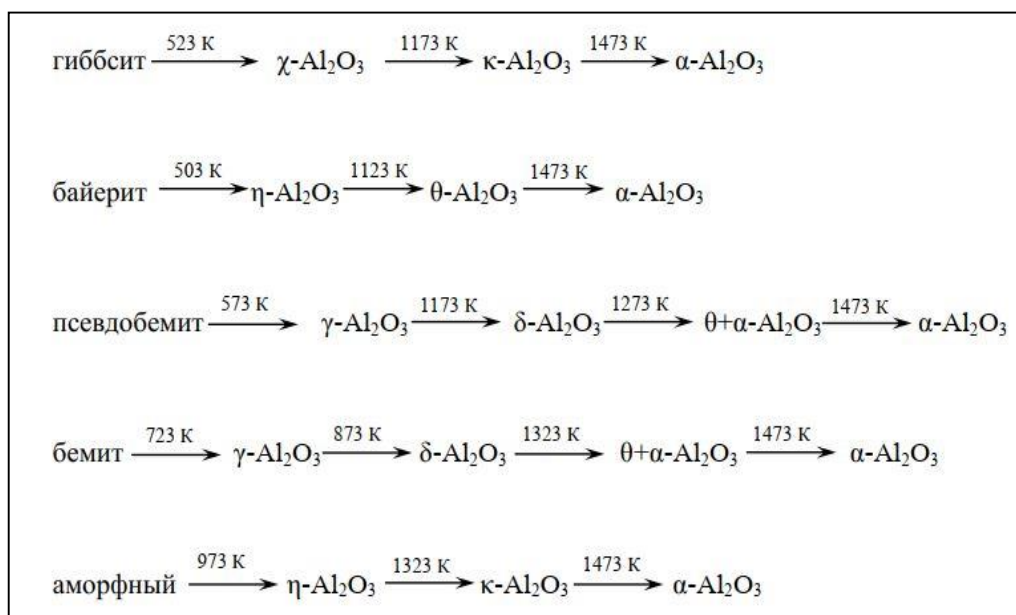


Рис. 3.3 – Фазовые превращения гидроксидов алюминия [172]

Высокотемпературная обработка различных модификаций ОА используется и как инструмент регулирования удельной поверхности материала, однако не позволяет тонко регулировать удельную поверхность с высокой дискретностью. Например, в патенте [173] предлагается управлять удельной поверхностью алюмооксидного носителя варьированием температуры в диапазоне 500-1200 °С. Как видно, в этом случае не наблюдается строгой линейной корреляции между удельной поверхностью и температурой (рис. 3.4).

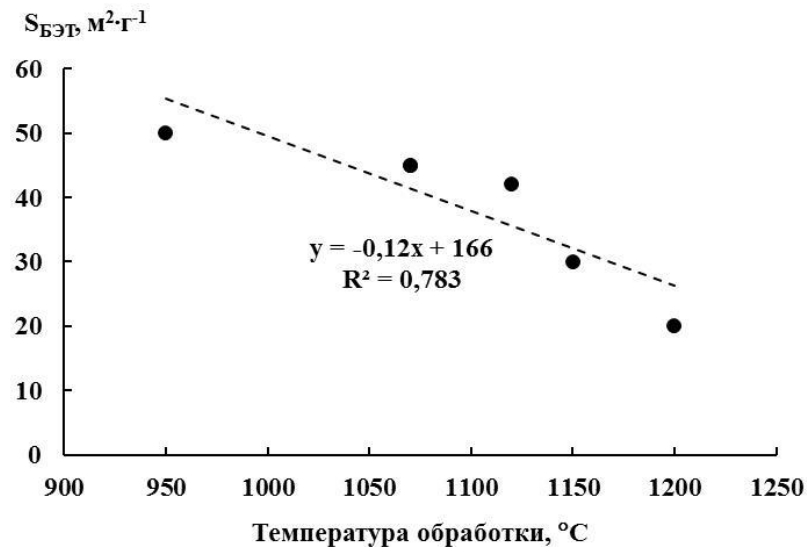


Рис. 3.4 – Регулирование удельной поверхности носителя путем термообработки в воздушной атмосфере готовых гранул коммерческого оксида алюминия

Очевидными недостатками данного способа управления удельной поверхностью являются: высокая температура, требующая использования реактора и коммуникаций, изготовленных из специальной жаропрочной нержавеющей стали (например, 20Х23Н18); необходимость применения в качестве источника тепловой энергии печей, генерирующих дымовые газы; узкий диапазон удельной поверхности 20-50 м²/г [174].

Влияния ГТО ОА при 150°С на другие текстурные характеристики получаемого материала иллюстрируется данными таблицы 3.1 и рисунка 3.5.

Таблица 3.1 – Текстульные характеристики

Образец	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	Микропоры (t-метод)		Объем пор по азоту ($P/P_0 = 0,9900$), $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{ср}, \text{нм}$
		$S_{\mu}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{см}^3/\text{г}$		
ОА	163,3	0	0	0,3169	7,8
ГТО 150_24	98,8	11,5	0,0049	0,2894	12,3
ГТО 150_42	55,1	12,1	0,0051	0,1151	8,4
ГТО 150_60	39,6	7,3	0,0030	0,0803	8,2

Примечание: (*) - ГТО (температура, °C_время, ч)

В целом, кроме снижения удельной поверхности, заметно уменьшается общий объем пор по азоту и появляется некоторое количество микропор, отсутствующих в исходном ОА. Судя по тому, что у образцов ГТО 150_24 и ГТО 150_42 микропористая структура идентична, в то время как у образца ГТО 150_60 она выражается, этот образец должен содержать преимущественно бемит.

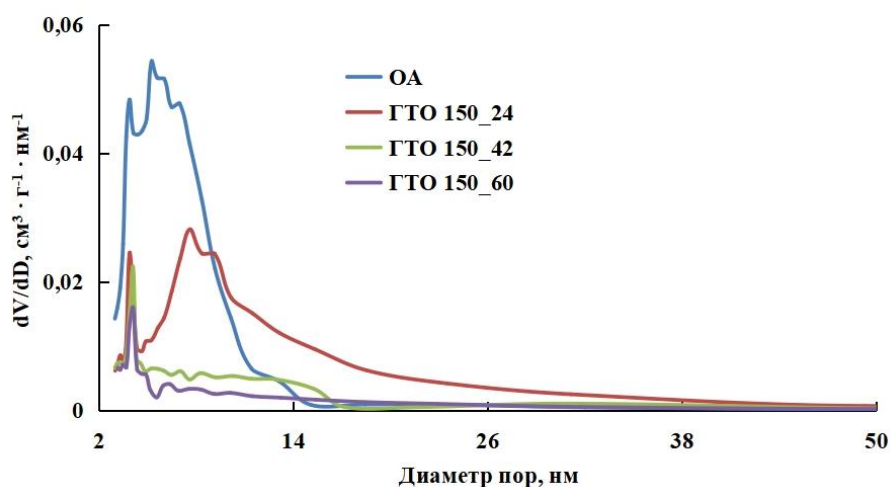


Рис. 3.5 – Распределение объема мезопор по размерам (десорбционная ветвь изотермы, метод БДХ)

Для исходного ОА характерно относительно близкое к мономодальному распределение пор по размерам с экстремумом в области мезопор диаметром 5,2 нм. Образец ГТО 150_24 можно охарактеризовать как полимодальный, имеющий две выраженных моды в области диаметров мезопор 7,6 и 3-4 нм, последняя из которых

вероятно связана с формирующейся путем кристаллизации из раствора фазой бемита. Дальнейшая трансформация пористой структуры сопровождается вырождением моды в области более высоких диаметров пор, в целом объекты можно охарактеризовать как полимодальные с единичной выраженной модой в области 4,1 нм.

На следующем этапе путем варьирования температуры и времени ГТО была синтезирована серия образцов, характеристики текстуры которых даны в сравнении образцами, полученными при 150°C [175] (табл. 3.2).

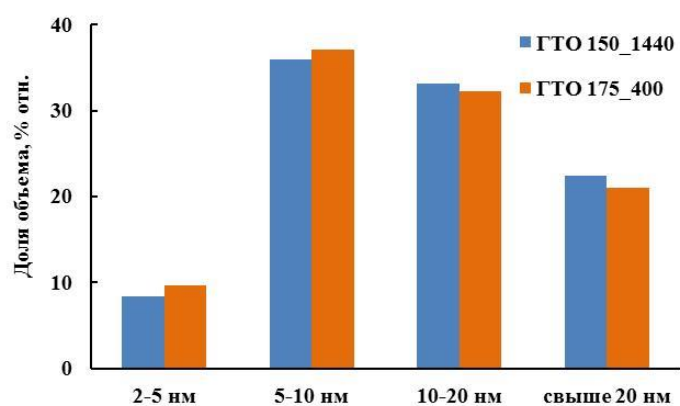
Таблица 3.2 – Текстурные характеристики образцов (масса ОА 10 г)

№	Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	Микропоры (t-метод)		Объем пор по азоту, см ³ /г (P/P ₀ = 0,9900)
			S _μ , м ² /г	V _μ , см ³ /г	
1	2	3	4	5	6
1	ГТО 150_1440*	98,8	11,5	0,0049	0,2894
2	ГТО 175_400	99,9	12,7	0,0052	0,2696
3	ГТО 150_1800	81,3	12,3	0,0053	0,2104
4	ГТО 175_480	79,4	10,1	0,0042	0,2004
5	ГТО 150_1080	119,9	16,2	0,0066	0,2284
6	ГТО 170_420	117,9	20,4	0,0087	0,2836
7	ГТО 165_600	112,2	16,1	0,0066	0,2664
8	ГТО 150_2520	55,1	12,1	0,0051	0,1151
9	ГТО 185_440	55,1	11,9	0,0052	0,1104
10	ГТО 150_2160	63	10,6	0,0046	0,1427
11	ГТО 185_380	70,7	12,8	0,0054	0,1657

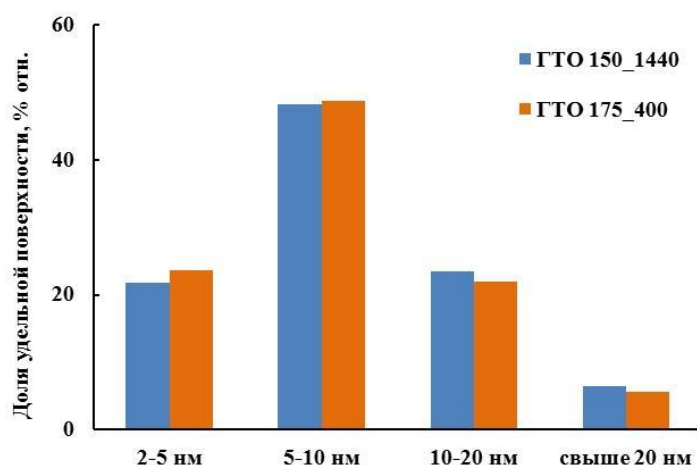
Примечание: (*) - ГТО (температура, °C_время, мин)

Сравнительный анализ таких показателей как удельная поверхность, общий объем пор по азоту, поверхность и объем микропор, свидетельствует о том, что образцы с близким значением удельной поверхности, полученные в различных условиях, характеризуются близкими значениями этих текстурных характеристик.

Помимо этого, независимо от условий ГТО образцы с близкой удельной поверхностью характеризуются практически одинаковой мезопористой структурой и ее вкладом в удельную поверхность (рис. 3.6).



а



б

Рис. 3.6 – Распределение объема (а) и поверхности (б) мезопор по диаметрам пор

3.1.3 Влияние гидротермальной обработки на текстурные характеристики и механическую прочность

Приведенные выше результаты ГТО ОА получены в автоклаве объемом 0,2 л (МА) при загрузке гранул ОА ~10 г.

В качестве элемента масштабирования были проведены эксперименты в реакторе объемом 1,0 л (БА) при загрузке гранул ОА ~100 г. Условия ГТО ОА в малом (МА) и большом автоклаве (БА) приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Условия проведения гидротермальной обработки ОА [174].

Параметр	Значения параметров ГТО	
	МА	БА
Температура, °C	150-190	185
Время обработки, мин	420-3600	180 - 360
Массовое соотношение «Вода : ОА»	10 : 1	7 : 1
Загрузка ОА, г	10	100
Объем реактора, л	0,2	1,0

На рисунке 3.7 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота ОА исходного ОА и трех образцов носителей, полученных путём ГТО ОА при укрупненной загрузке гранул. Изотерма ОА относится к IV типу с H2 петлей гистерезиса (IUPAC) [176], что свидетельствует о выраженной мезопористой структуре порового пространства, сформированного глобулярными частицами. Изотермы всех образцов носителей относятся к III типу с H3 петлей гистерезиса (IUPAC), соответственно, мезопористая структура их порового пространства в основном формируется щелевидными порами между плоскопараллельными частицами.

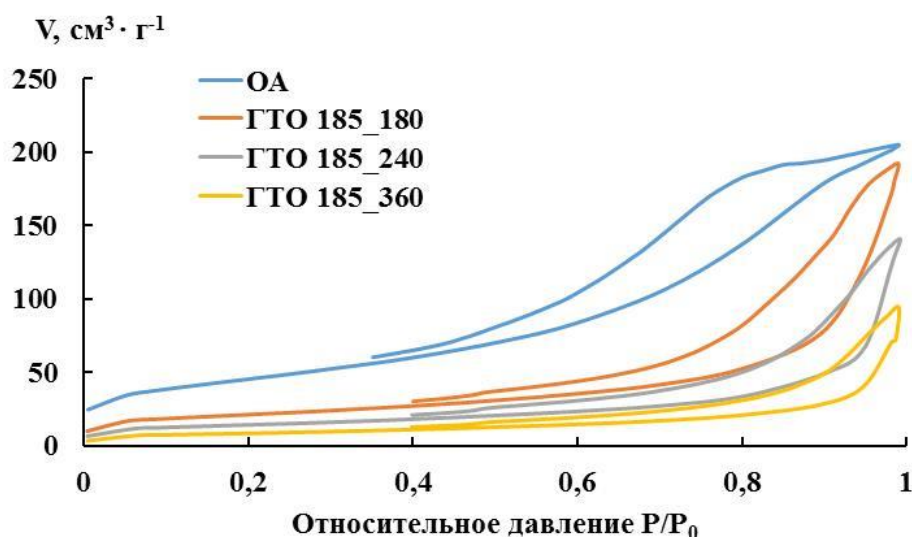


Рис. 3.7 – Изотермы адсорбции-десорбции азота

Текстурные характеристики объектов приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Поверхность и объем пор (масса ОА 100 г)

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Микропоры (t-метод)		Объем пор по азоту ($P/P_0 = 0,9900$), $\text{см}^3/\text{г}$
		$S_{\mu}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{ см}^3/\text{г}$	
ОА	163,3	0	0	0,3169
ГТО 185_180	75,8	9,2	0,0040	0,2962
ГТО 185_240	51,1	1,9	0,0003	0,2120
ГТО 185_360	30,6	1,3	0,0005	0,1404

Важно отметить, что текстура образцов, полученных в условиях различной загрузки гранул имеет определенные отличия. Образцы, полученные в условиях укрупненной загрузки, при соизмеримой удельной поверхности отличаются более высоким суммарным объемом пор и вырожденной микропористой составляющей (см. табл. 3.4). Такое различие может быть связано с тем, что при малой загрузке гранулы в реакторе были расположены в виде монослоя (относительно небольшое количество контактов между частицами, отсутствие межчастичного пористого пространства), а при загрузке 100 граммов оксида алюминия гранулы формировали объемный зернистый слой.

Исходя из существенного увеличения гидротермальной стабильности образцов ГТО-ОА в области удельной поверхности 60-40 $\text{м}^2/\text{г}$, для синтеза катализатора гидрогенолиза ДМФК был выбран носитель, полученный при укрупненной загрузке ОА ГТО-ОА 185_240 с удельной поверхностью $\sim 51,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Отмечу, что для проверки воспроизводимости синтеза носителя были проведены дополнительные эксперименты, показавшие, что удельная поверхность образцов в серии характеризуется удельной поверхностью на уровне $48 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наряду с каталитическими свойствами (активность и селективность) механическая прочность промышленных катализаторов играет ключевую роль во всем их производственном цикле, начиная от изготовления и упаковки, заканчивая загрузкой и эксплуатацией в реакторах.

Для каждого образца, приведенного в таблице 3.4 (рис. 3.8) определялось усилие разрушения для выборки из 30 гранул [177].



Рис. 3.8 – Гранулы оксида алюминия до (слева) и после (справа) гидротермального модифицирования ГТО 185_240

Значения удельной поверхности и механической прочности (среднее, минимальное и максимальное по выборке) приведены в таблице 3.5. Для сравнения в таблицу включены показатели отработанного в течение 8000 часов оксида алюминия АОК-63-22К, использованного в качестве катализатора газофазной дегидратации 1-фенилэтанола (ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, Республика Татарстан, РФ); срок промышленной эксплуатации алюмооксидного катализатора дегидратации АОК-63-22К в соответствии с технологическим регламентом составляет 1 год [178].

Таблица 3.5 – Изменение удельной поверхности и механической прочности гранул ОА при гидротермальном модифицировании

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	МПР, Н/мм		
		Средняя	Min	Max
Исходный АОК-63-22К	163,3	7,3 (6,8[179])	5,5	10,3
ГТО 185_180	75,8	6,6	4,1	10,7
ГТО 185_240	51,1	6,3	4,1	9,2
ГТО 185_360	30,6	6,3	3,4	9,3
Отработанный АОК-63-22К [179]	80,0	5,1	2,4	9,1

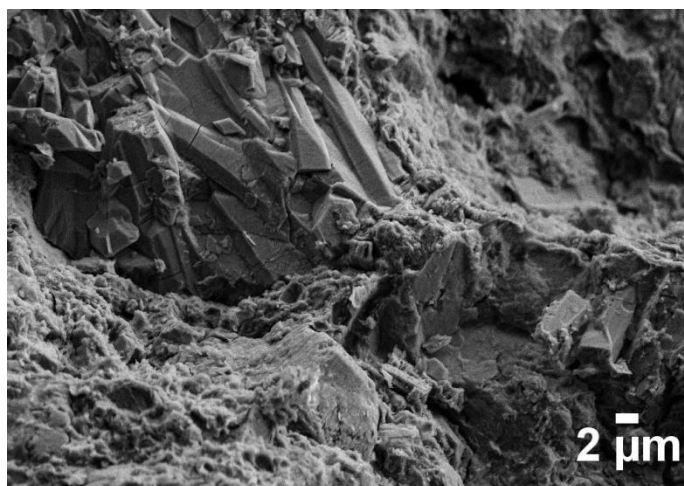
Среднее значение МПР гранул образцов ГТО-ОА соизмеримо и составляет ~86-90% от МПР исходного ОА, в то время как у отработанного ОА ~70%. Максимальное значение МПР образцов после ГТО и отработанного катализатора принципиально не отличается, однако минимальное значение МПР отработанного ОА заметно ниже, чем у образцов после ГТО.

Таким образом, гидротермальное модифицирование оксида алюминия позволяет получать гранулированный носитель с различной удельной поверхностью для синтеза катализаторов неподвижного слоя, поскольку не сопровождается принципиальным снижением механической прочности гранул.

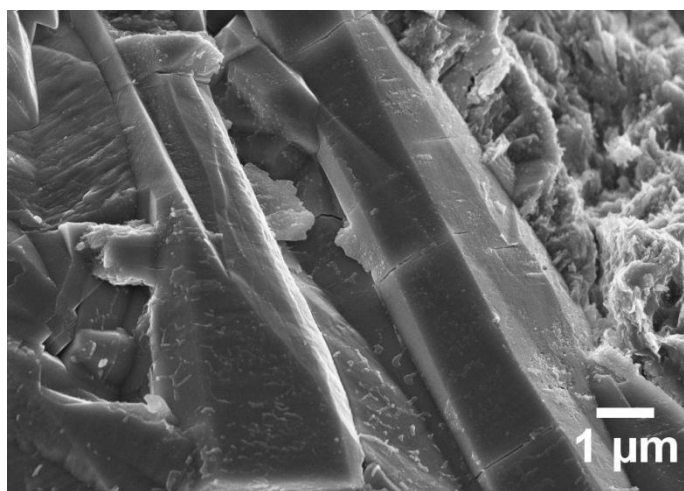
3.1.4 Исследование морфологии частиц в пористой структуре гранул

Общепринято, что гидротермальная обработка оксида алюминия сопровождается процессами растворения-осаждения твердой фазы [174]. В результате изменяется морфология и упаковка частиц, формирующих пористую структуру материала. В соответствии с макромоделью строения оксида алюминия [180] мезо- и макропористая структура оксида алюминия формируется вторичными и третичными частицами. Морфологические особенности поверхности исходного ОА и ГТО-ОА 185_240 исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

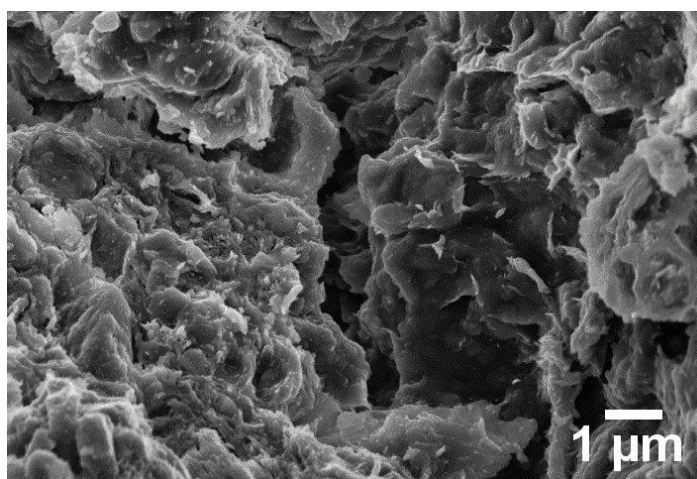
Структура гранул оксида алюминия является плотной, слоистой, с включениями агрегатов хорошо окристаллизованных макрокристаллов, в том числе формы близкой к гексагональной (рис. 3.9, а и б). Макропоровое пространство можно рассматривать как систему пор длиной ~1000-2000 нм и шириной ~100-300 нм (рис. 3.9, в). При гидротермальной обработке ОА происходит зарастание макропорового пространства пластинчатыми кристаллами бемита размером 100-300 нм (рис. 3.10, а). Следует отметить, что наличие в структуре гранул гексагональных макрокристаллов оксида алюминия свидетельствует о крайне низкой скорости их трансформации в условиях ГТО (рис. 3.10, б и в).



а

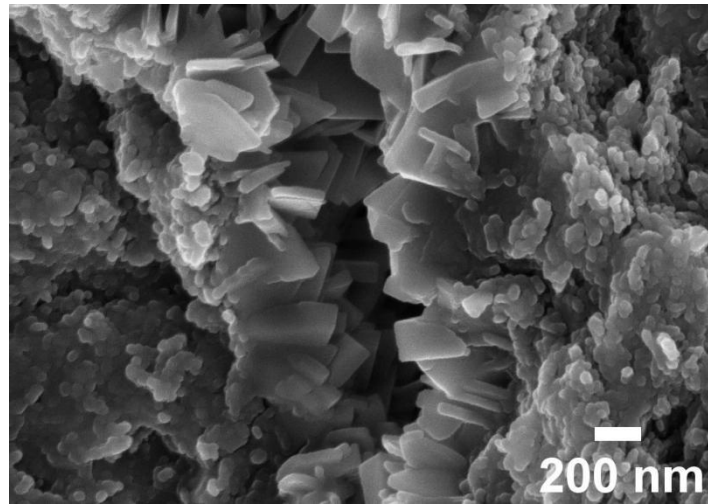


б

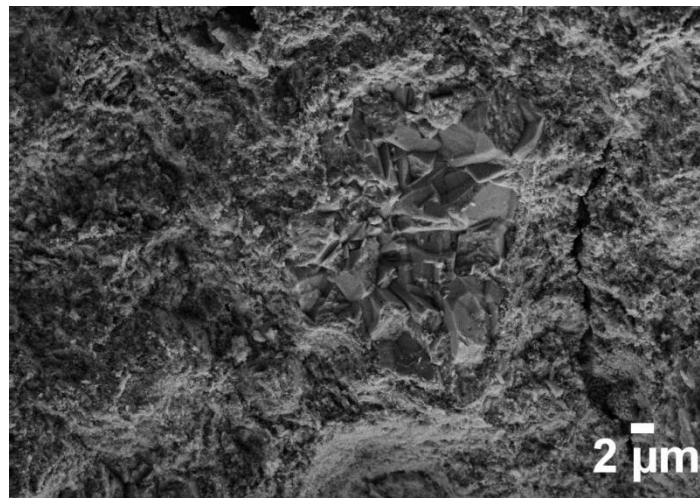


в

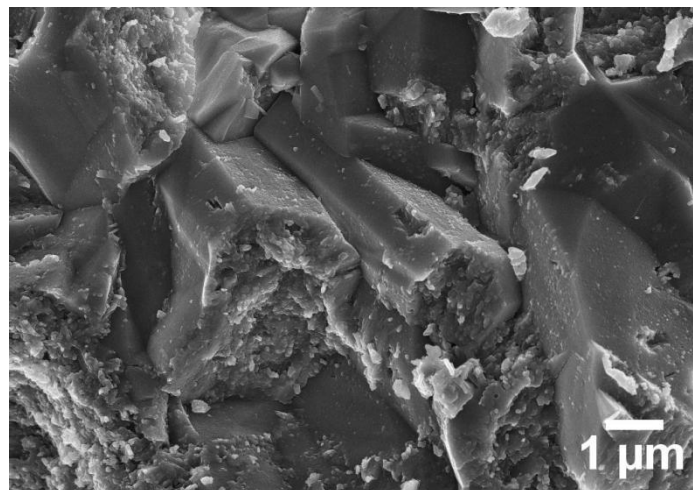
Рис. 3.9 – СЭМ-изображение частиц в структуре скола гранулы коммерческого оксида алюминия



а



б



в

Рис. 3.10 – СЭМ-изображение частиц в структуре скола гранулы носителя, полученного путем гидротермальной обработки коммерческого оксида алюминия (ГТО 185_240)

3.1.5 Гравиметрия и термогравиметрический анализ

В ходе гидротермальной обработки ОА изменяется фазовый состав материала в ряду «оксид алюминия – бемит». На рисунке 3.11 представлена зависимость «содержание бемита – время ГТО» для серии образцов, полученных при температуре 150°C. Как видно, после ~40 часов обработки содержание бемита стабилизируется с выходом на плато, что наиболее вероятно, связано с крайне медленной скоростью трансформации крупных макрокристаллов ОА.

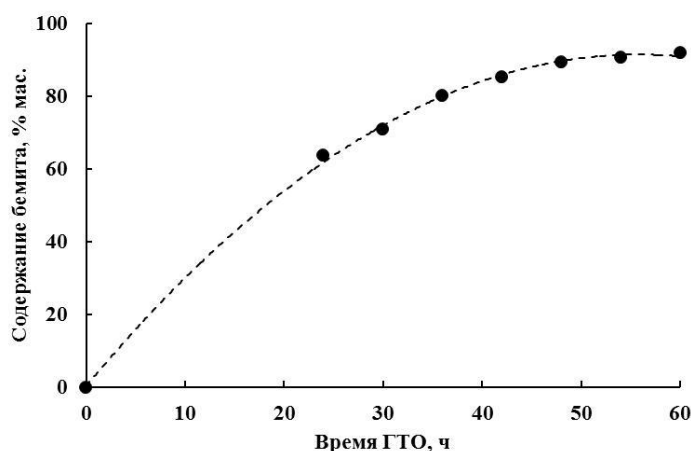


Рис. 3.11 – Зависимость содержания бемита от длительности гидротермальной обработки (150°C)

По данным термогравиметрического анализа физически адсорбированная вода из образцов носителей выделяется в интервале температур 150-350°C. В интервале температур 350-600°C наблюдается фазовый переход бемита в оксид алюминия. Содержание бемита рассчитывали по количеству воды, выделяющейся по реакции: $2\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. В качестве примера на рисунке 3.12 приведены результаты термогравиметрического анализа для образца носителя с удельной поверхностью 75,8 м²/г.

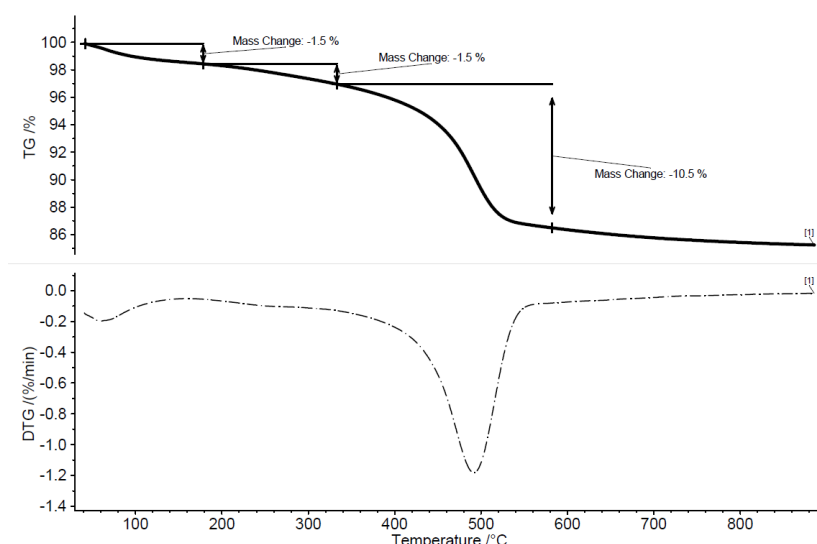


Рис. 3.12 – Результаты термогравиметрического анализа образца ГТО 185_180

В таблицу 3.6 внесены данные по содержанию бемита, полученные по данным гравиметрии (первый массив данных для образцов при 150°C при варьировании времени ГТО, второй для образцов при варьировании температуры и времени ГТО) и термогравиметрического анализа. Для каждого массива данных приведены результаты корреляционного анализа между удельной поверхностью и содержанием бемита.

Таблица 3.6 – Зависимость удельной поверхности от содержания бемита

Методы анализа					
Гравиметрия (масса ОА 10 г)				ТГА (масса ОА 100 г)	
Содержание бемита, % мас.	S _{БЭТ} , м ² /г	Содержание бемита, % мас.	S _{БЭТ} , м ² /г	Содержание бемита, % мас.	S _{БЭТ} , м ² /г
63,84	98,8	50,24	117,9	69,93	75,8
71,03	81,3	60,35	99,9	80,58	51,1
80,16	63,0	73,05	79,4	92,57	30,6
85,36	55,1	72,68	70,7		
89,49	46,5	80,95	55,1		
90,79	42,3				
91,95	39,6				
Коэффициент корреляции Пирсона					
0,9983		0,9883		0,9962	

Как видно, во-первых, образцы с соизмеримыми удельными поверхностями имеют соизмеримое содержание бемита. Во-вторых, величина коэффициентов корреляции Пирсона не зависит от условий проведения ГТО. Исходя из этого, на следующем шаге для оценки зависимости удельной поверхности от содержания бемита был использован объединенный массив данных табл. 3.6.

Соответствующая зависимость приведена на рисунке 3.13. Как видно она является близкой к линейной, при этом коэффициент корреляции Пирсона для объединенного массива данных составляет 0,9830, что соизмеримо с коэффициентами корреляции Пирсона для отдельных зависимостей. Полученная зависимость позволяет оценить, как удельную поверхность образца ГТО-ОА при заданном его составе, так и наоборот, состав образца при заданной удельной поверхности. Отметим, что экстраполяция полученной зависимости дает для образца со 100%-ным содержанием бемита удельную поверхность 22 м²/г, что хорошо соотносится со значениями удельной поверхности, полученными А.В. Опаркиным [169].

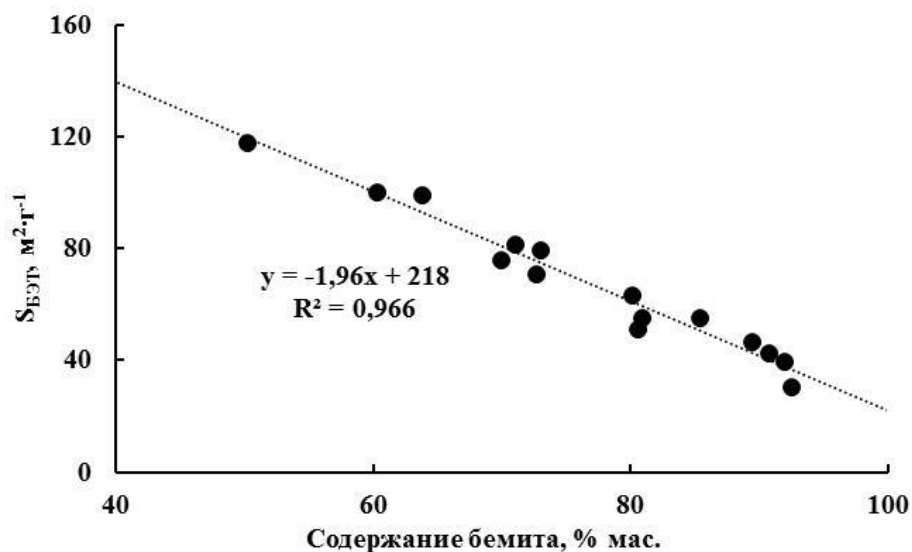


Рис. 3.13 – Зависимость удельной поверхности носителей от содержания бемита

3.2 Синтез и исследование физико-химических свойств палладиевого катализатора на основе носителя

3.2.1 Обоснование выбора каталитически активного компонента и методики синтеза

Как было отмечено выше (анализ охранных документов), использование в качестве каталитически активных компонентов Cu или Pd является предпочтительным вариантом при синтезе монофункционального катализатора гидрирования или бифункционального катализатора для реакции гидрогенолиза ДМФК.

Преимущество меди, в первую очередь, связывают с практически полной инертностью по отношению к реакции гидрирования ароматического кольца в широком диапазоне температур [126], а их определенным недостатком относительно невысокую гидрирующую активность по отношению к двойной связи моноолефинов по сравнению с катализаторами на основе палладия [126].

Отмечается также, что при проведении реакций жидкофазного гидрирования в присутствии каталитических систем на основе нуль-валентной меди необходимо учитывать температуру начала рекристаллизации (спекания) каталитически активного компонента [169]. Температура Хюттига ($0,3 \cdot T_{\text{плавления}}$) для меди составляет 407 К или 134°C [142], для снижения скорости рекристаллизации меди (соответственно скорости дезактивации катализатора) рекомендуется, чтобы верхняя граница рабочих температур процесса была существенно ниже этой температуры. Как отмечалось выше, для подавления дезактивации каталитически активного компонента в состав медных катализаторов необходимо вводить стабилизирующие добавки (промоторы) [169].

Палладиевые катализаторы находят широкое применение в химической промышленности, в частности в процессах селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в олефинсодержащих потоках [181]. Содержание палладия Pd в составе отечественных и зарубежных катализаторов гидрирования находится в диапазоне от 0,03-0,5% мас. [182].

Применение катализаторов на основе палладия удовлетворяет условиям протекания реакции гидрогенолиза ДМФК (диапазон рабочих температур до 230°C, см. выше с. 33), поскольку температура Хюттига для палладия составляет 548 К или 275°C [142]. Следует отметить, что именно палладиевый катализатор используется за рубежом для селективного гидрирования альфа-метилстирола до изопропилбензола (палладиевый алюмооксидный катализатор «0,5% Pd/Al 5637 E 1/12"» компании BASF SE) [183].

Для нанесения соли каталитически активного компонента на поверхность носителя был использован метод адсорбционного осаждения прекурсора палладия из избытка растворителя. Выбор в качестве прекурсора ацетата палладия (соль была получена по методике [184]), имеющего температуру разложения 205°C, обусловлен, в том числе тем, что верхняя граница температуры при синтезе катализатора была заложена на уровне 290°C. Как было показано выше (данные ТГА), увеличение температуры до ~350°C приведет к изменению фазового состояния носителя в результате дегидратация бемита до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рисунке 3.14 приведены макрофотографии синтезированных катализаторов с различным расчетным содержанием палладия (образцы после окислительной обработки при 290°C).



Рис. 3.14 – Гранулированные палладиевые катализаторы:
а) Pd(0,2)/ГТО-ОА; б) Pd(0,3)/ГТО-ОА; в) Pd(0,4)/ГТО-ОА

3.2.2 Текстуальные характеристики оксида алюминия, носителя и палладиевого катализатора

Поскольку при синтезе катализаторов использовался один и тот же носитель, в качестве объекта исследования был выбран катализатор со средним в ряду расчетным содержанием палладия (0,3 % мас.).

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота ОА и ГТО-ОА обсуждены выше. Изотерма катализатора Pd(0,3)/ГТО-ОА, как и в случае носителя ГТО-ОА, относится к III типу с H3 петлей гистерезиса (IUPAC), соответственно, мезопористая структура порового пространства катализатора в основном формируется щелевидными порами между плоскопараллельными частицами (рис. 3.15).

Следует отметить, что авторы работы [185] использовали для синтеза палладиевых катализаторов алюмосиликатные мезопористые носители именно со щелевидными порами.

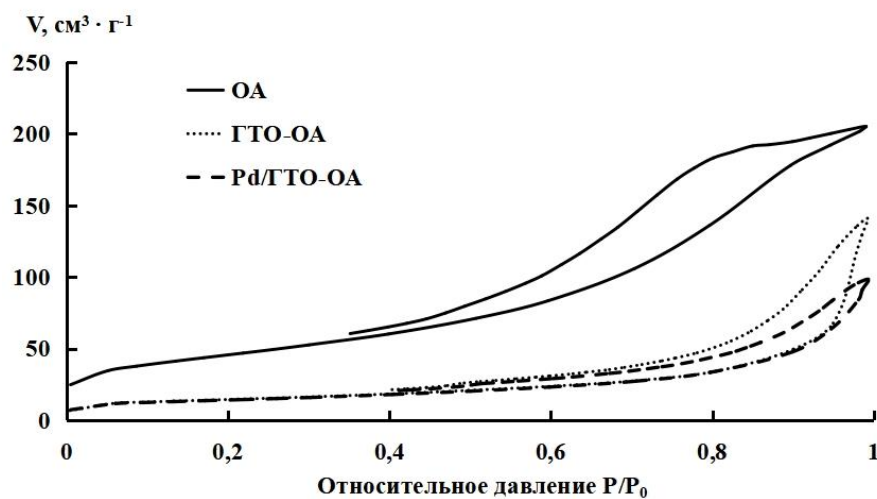


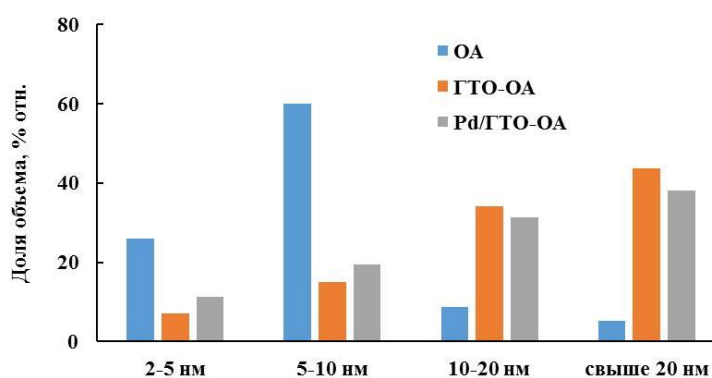
Рис. 3.15 – Изотермы адсорбции-десорбции азота

Текстуальные характеристики объектов приведены в таблице 3.7 и на рисунках 3.16, 3.17.

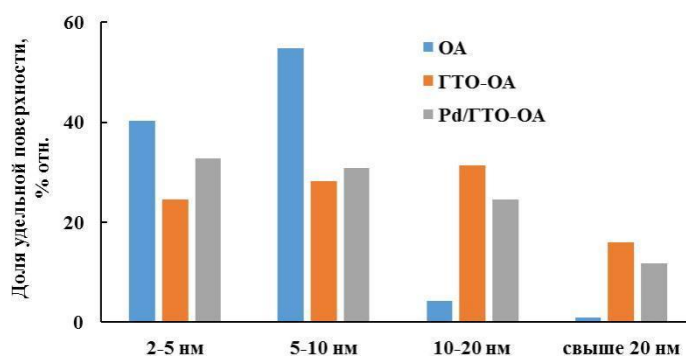
Таблица 3.7 – Поверхность, объем и средний диаметр пор

№	Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	t-метод		NLDFIT		V_{Σ} (по азоту), $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм
			S_{μ} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$	S_{Σ} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$		
1	ОА	163,3	0	0	0	0	0,3169	7,8
2	ГТО-ОА	51,1	1,9	0,0003	50,0	0,1940	0,2120	17,1
3	Pd/ГТО-ОА	49,9	2,2	0,0005	49,7	0,1340	0,1571	12,2

Удельная поверхность, как и поверхность микропор, носителя и катализатора практически не отличаются, однако общий объем пор по азоту у катализатора по сравнению с носителем снижается в $\sim 1,3$ раза, а объем микропор, наоборот, увеличивается в $\sim 1,6$ раза.



а



б

Рис. 3.16– Распределение объема (а) и поверхности (б) мезопор по диаметрам пор

Объем (более 85%) и удельная поверхность (более 94%) ОА в основном формируются порами диаметром менее 10 нм, в то время как у носителя и катализатора

основной объем (70–80%) мезопор обусловлен порами диаметром свыше 10 нм, вклад которых в удельную поверхность составляет (35-45%).

Трансформация пористой структуры катализатора по сравнению с носителем характеризуется снижением объема мезопор диаметром свыше 10 нм при увеличении объема мезопор в области диаметров 2-5 и 5-10 нм. Вероятная причина – частичное заполнение пор диаметром более 10 нм каталитически активным компонентом. Подобную интерпретацию дают авторы работы [186] при сравнении текстурных характеристик синтезированных образцов носителя и катализатора: «...небольшое снижение удельной площади поверхности, диаметра и объема пор можно объяснить частичной блокировкой пор наночастицами металла...».

Микропористая составляющая носителя и катализатора (рис. 3.17) формируется порами диаметром 1,5–2,0 нм, а увеличение суммарного объема микропор у катализатора можно связать с частичным заполнением каталитически активным компонентом мезопор малого диаметра (менее 5 нм).

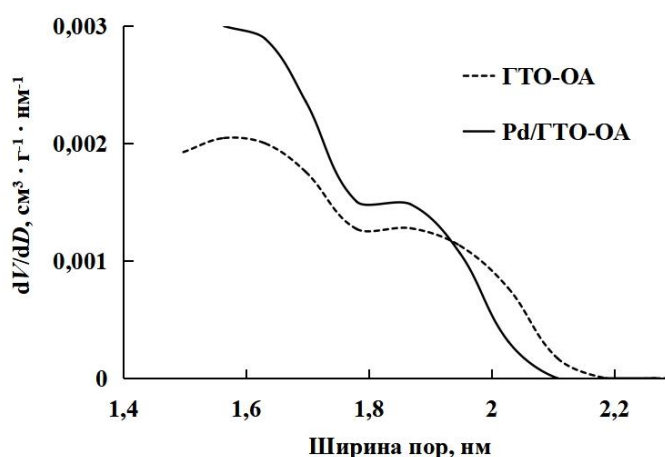


Рис. 3.17 – Распределения объема микропор по размерам

3.2.3 Исследование палладиевых катализаторов методами атомно-эмиссионной спектроскопии, конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии

По данным атомно-эмиссионной спектроскопии интегральное содержание палладия в составе образцов катализаторов совпадает с расчетным содержанием

палладия, что свидетельствует о практически полном нанесении каталитически активного компонента на носитель (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Интегральное содержание палладия

№	Образцы катализаторов	Содержание палладия, % мас.	
		Аналитическое	Расчетное
1	Pd(0,2)/ГТО-ОА	0,20	0,20
2	Pd(0,3)/ГТО-ОА	0,29	0,30
3	Pd(0,4)/ГТО-ОА	0,40	0,40

Глубина проникновения каталитически активного компонента от внутренней и наружной поверхности в объем гранулы по данным конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (замер в перпендикулярном направлении от поверхности кольца в объем гранулы) в среднем составляет: 150 и 170 мкм при интегральном содержании палладия 0,2% мас.; 180 и 230 мкм при интегральном содержании палладия 0,29% мас. (рис. 3.18); 280 и 320 мкм при интегральном содержании палладия 0,4% мас. В целом, независимо от содержания палладия глубина его проникновения в кольцевую гранулы от наружной поверхности в $\sim 1,1$ - $1,3$ раз больше, чем от внутренней.

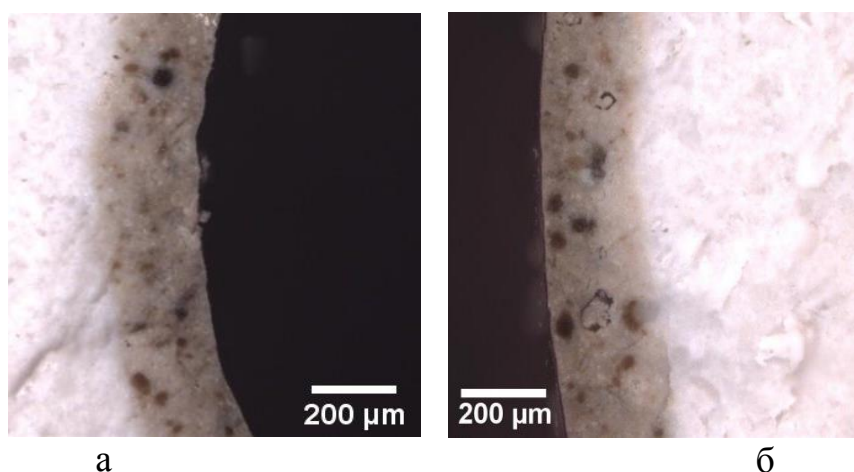


Рис. 3.18 – КЛСМ-изображение поперечного скола гранулы катализатора Pd(0,3)/ГТО-ОА. Глубина проникновения каталитически активного компонента: а – внутренняя поверхность кольца гранулы; б – наружная поверхность кольца гранулы

Оценочно, объем приповерхностных областей гранулы, в которых локализован каталитически активный компонент, составляет ~10%, 14%, 19% от общего объема гранулы при интегральном содержании палладия 0,2% мас., 0,29% мас., 0,4% мас. соответственно.

Для сравнения, Pd/Al₂O₃ катализатор G-58E (Süd-Chemie, Германия), используемый для селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в составе этан-этиленовой фракции, с удельной поверхностью 154 м²/г и содержанием палладия 0,03% мас. характеризуется локализацией каталитически активного компонента на расстоянии 300–400 мкм (рис. 3.19) от наружной поверхности сферической гранулы диаметром 3 мм [187, 188]. Соответственно, объем приповерхностной области гранулы G-58E, в которой локализован палладий, составляет ~55% от ее общего объема.

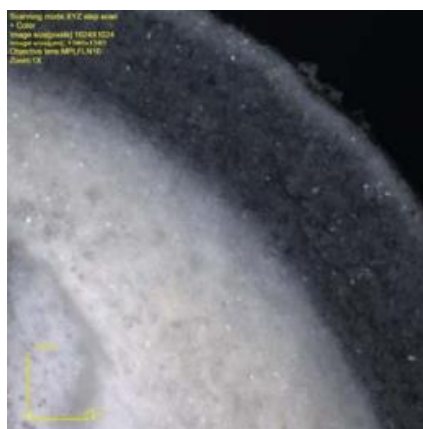


Рис. 3.19 – КЛСМ-изображение поперечного скола гранулы катализатора G-58E (увеличение 215х, режим съемки – черно-белый) [188]

Ниже приведено СЭМ-изображение поперечного скола гранулы катализатора с интегральным содержанием палладия 0,29% мас. (далее – Pd/ГТО-ОА). «Спектрами» отмечены области зондирования при проведении локального энергодисперсионного спектрометрического анализа (рис. 3.20, а и б). Расстояние от наружной и внутренней границы приповерхностной области до первой области зондирования (спектр 1) составляет 40 мкм (масштаб 1:2,75).

По результатам локального энергодисперсионного спектрометрического анализа глубина проникновения палладия в объем гранулы образца Pd/ГТО-ОА составляет 160 мкм от внутренней и 200 мкм от наружной поверхности кольца (рис. 3.20, в). В целом, концентрация палладия в приповерхностной области гранулы в ~3 раза выше, чем на границе его проникновения в объем гранулы.

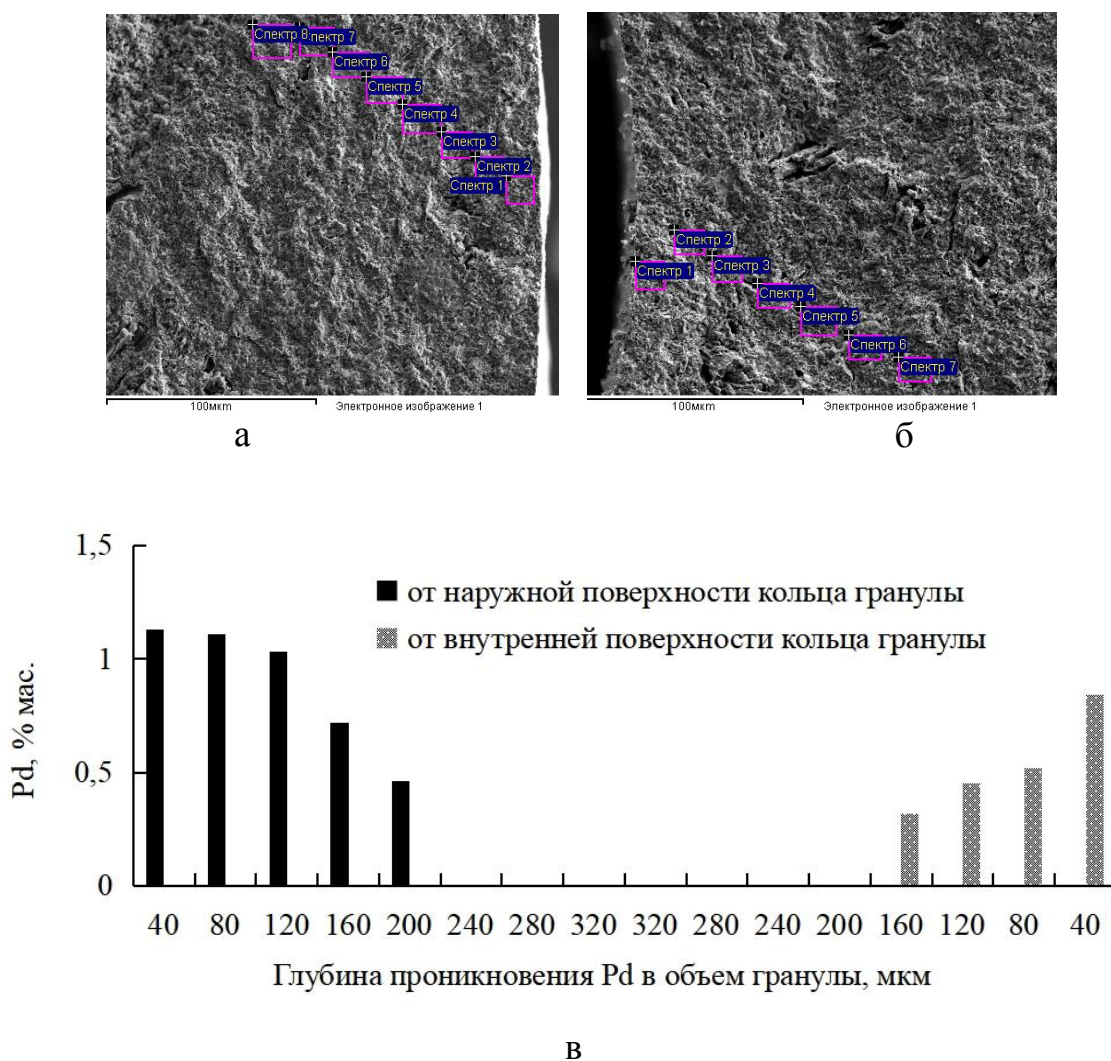


Рис. 3.20 – СЭМ-изображение скола гранулы катализатора Pd/ГТО-ОА с указанием областей элементного анализа (а и б); локальная концентрация Pd по сечению гранулы (в)

По характеру распределения каталитически активного компонента в объем гранулы Pd/ГТО-ОА можно отнести к катализатору с «корочковым» распределением (англ. «egg-shell» catalyst) [189].

Локальный энергодисперсионный спектрометрический анализ показывает наличие достаточно равномерного распределения частиц каталитически активного компонента, как на поверхности, так и в приповерхностной области поперечного сечения кольца гранулы. В качестве примера на рисунке 3.21 приведена приповерхностная область поперечного сечения кольца гранулы с высокой концентрацией палладия.

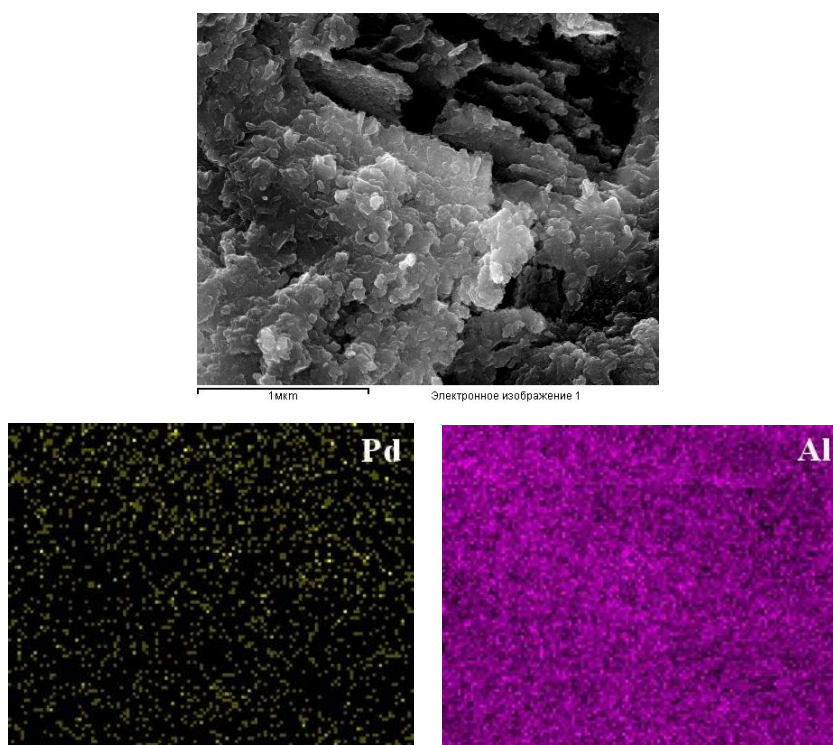
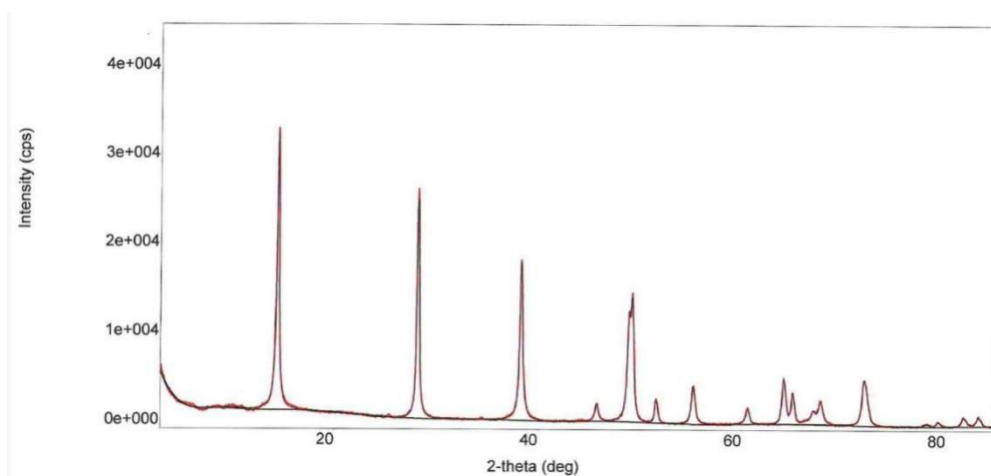


Рис. 3.21 – СЭМ-изображение приповерхностной области гранулы катализатора (шкала 1 мкм) с элементным картированием (Pd и Al)

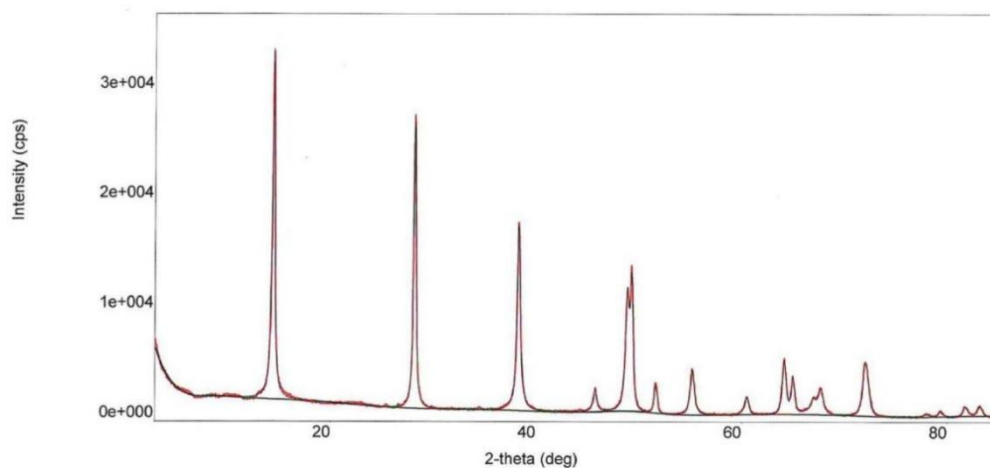
С учетом масштаба СЭМ-изображения размер частиц палладия существенно меньше 10 нм. Дальнейшее увеличение разрешения СЭМ для оценки размера частиц палладия является не целесообразным, поскольку начинают заметно проявляться частицы углерода размером, в основном, ~5-10 нм (углеродное покрытие толщиной ~5-15 нм). Исходя из предположения, что размер частиц палладия в первую очередь зависит от способа нанесения прекурсора палладия на поверхность носителя, можно полагать, что размер частиц составляет ~1-2 нм, как это было установлено методом просвечивающей электронной микроскопии автором [190], использовавшем в качестве носителя оксид алюминия с поверхностью ~70 м²/г.

3.2.4 Фазовый состав носителя и палладиевого катализатора

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) фазовый состав образцов представлен только хорошо окристаллизованным бемитом, отклики палладия (оксида палладия) и оксида алюминия не прослеживаются (рис. 3.22), что можно связать с их низкой концентрацией в составе образцов и с малым размером частиц (нанокластеров) палладия.



а



б

Рис. 3.22 – Дифрактограммы образцов: а) – носителя ГТО-ОА; б) – катализатора Pd/ГТО-ОА (подвергнутого предварительной окислительной обработке при температуре 290°C)

Среднее значение области когерентного рассеяния (ОКР) бемита в обоих образцах составляет ~ 20 нм (табл. 3.9), что свидетельствует об отсутствии изменения кристаллической структуры носителя в процессе синтеза катализатора.

Таблица 3.9 – Характеристики носителя и катализатора по данным РСА

Образец	Фазовый состав	Содержание, % мас.	ОКР, нм
ГТО-ОА	Бемит	100	22,3
Pd/ГТО-ОА	Бемит	100	21,9

3.2.5 Температурно-программируемое восстановление

Кривая ТПВ- H_2 объекта Pd/ГТО-ОА, полученного окислительной обработкой носителя с осажденным ацетатом палладия, приведена на рисунке 3.23.

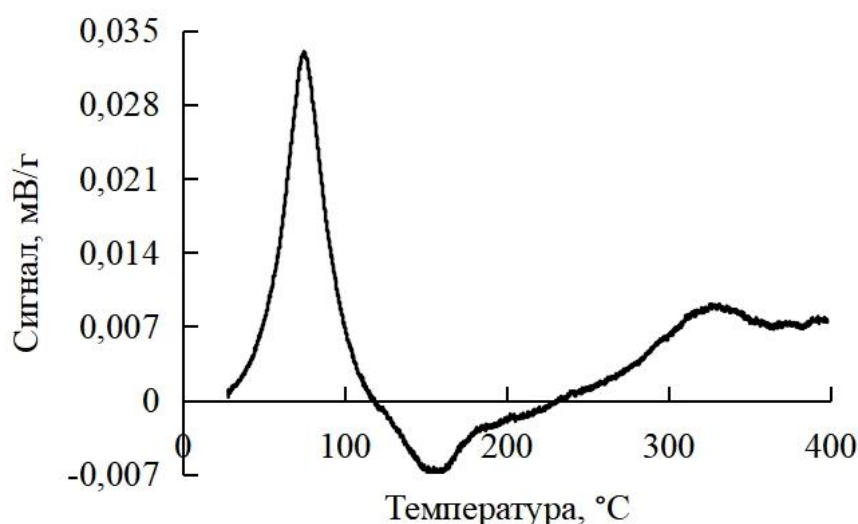


Рис. 3.23 – Профиль ТПВ- H_2 Pd/ГТО-ОА, подвергнутого предварительной окислительной обработке при температуре 290°C

Первый узкий пик с высокой интенсивностью в области температур $50\text{--}100^\circ\text{C}$ характерен для восстановления частиц оксида палладия PdO [190]. Наличие обратного пика десорбции водорода (область температур $\sim 154^\circ\text{C}$) связывают с разрушением гидридной фазы в структуре крупных частиц палладия (более $35\text{ \AA}$) [191]. Широкий сигнал поглощения с низкой интенсивностью в области температур 300--

350°C может быть связан с прочносвязанными с поверхностью носителя катионами Pd (II) [192].

Исходя из того, что по данным ТПВ-Н₂ оксид палладия, образующийся при разложении Pd(OAc)₂, легко восстанавливается в температурном диапазоне ~50–100°C, в дальнейшем для активации катализатора была выбрана температура 100°C.

3.3 Синтез и исследование физико-химических свойств вольфрамсодержащего катализатора

3.3.1 Обоснование выбора оксида вольфрама и методики синтеза

Модифицирование промоторами поверхности нанесенных гетерогенных катализаторов имеет решающее значение для обеспечения высокой селективности и активности. Смешанные оксиды переходных металлов, содержащие WO₃ и MoO₃, на носителях широко распространены в каталитических реакциях. Например, WO_x на основе оксидов, таких как ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и SnO₂, показали выраженную каталитическую активность в изомеризации алканов и алкенов, дегидратации спиртов, гидратации алкенов, частичном окислении спиртов, селективном восстановлении оксида азота и метатезисе алкенов [193]. Показано также [165], что добавки оксидов Mo, W и V заметно увеличивают дегидратирующую активность гамма-оксида алюминия по отношению к гидроксильной группе ароматического вторичного спирта 1-фенилэтанола (гомофазная реакция, газовая фаза). Очевидно, что при выборе активирующей добавки для катализатора гетерофазной (газ-жидкость) реакции гидрогенолиза ДМФК следует учитывать растворимость промотора в воде, являющейся побочным продуктом реакции. Согласно литературным данным, растворимость в воде оксидов Mo, W и V увеличивается в ряду WO₃ < V₂O₅ < MoO₃ [194, 195], поэтому в качестве активирующей добавки (промотора) был выбран оксид вольфрама WO₃.

Известно, что WO_3 обладает кислотными свойствами, поэтому его можно использовать для повышения кислотности обычных катализаторов, применяемых в кислотно-катализируемых реакциях [196, 197]. Многие исследовательские группы сообщали о каталитической эффективности нанесенных катализаторов на основе WO_x в реакциях дегидратации спиртов [198-201], связывая действие WO_x с образованием новых Бренстедовских кислотных центров. В охранном документе [202] при синтезе бифункционального катализатора гидрогенолиза ДМФК предлагается использовать добавки ниобия и вольфрама для улучшения кислотности катализатора.

Исходя из апробированной методики нанесения оксида вольфрама на поверхность монофазного гама-оксида алюминия, в качестве прекурсора при поверхностном модифицировании двухфазного оксида алюминия был использован аммоний вольфрамовокислый $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [165]. Использование в качестве носителя оксида алюминия, а не ГТО-ОА было обусловлено тем, что разложение прекурсора до оксида вольфрама происходит при температурах выше 400°C [203], то есть будет сопровождаться дегидратацией бемита до гамма-оксида алюминия.

3.3.2 Текстульные характеристики оксида алюминия и вольфрамсодержащего катализатора

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота ОА и вольфрамсодержащего катализатора $\text{WO}_3/\text{ОА}$ относятся к IV типу с H_2 петлей гистерезиса (IUPAC) [176], что свидетельствует о выраженной мезопористой структуре порового пространства, сформированного глобулярными частицами (рис. 3.24).

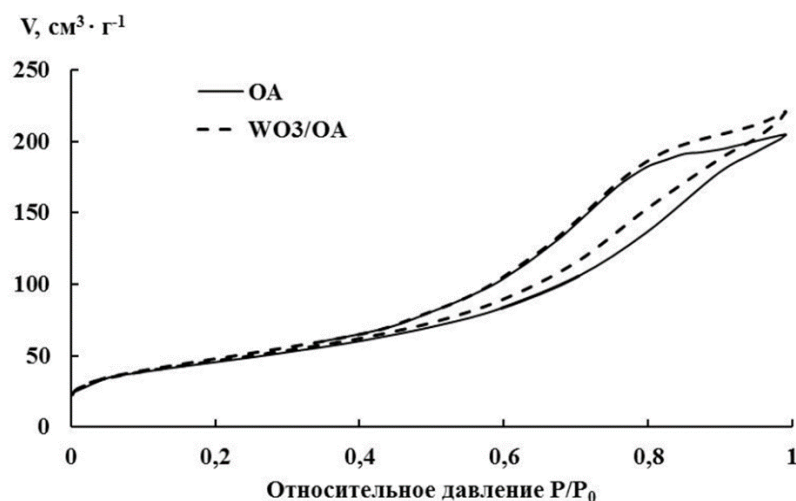


Рис. 3.24 – Изотермы адсорбции-десорбции азота

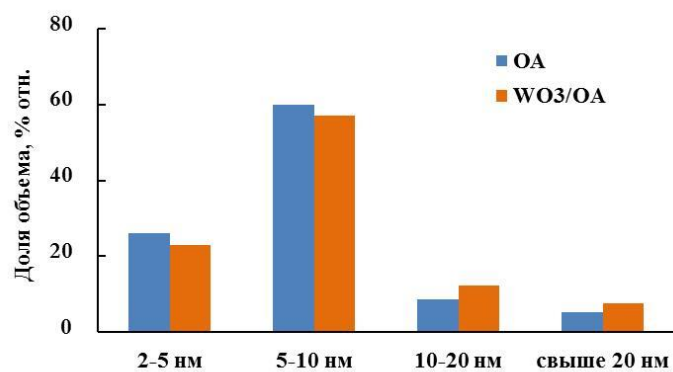
Текстульные характеристики объектов приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Поверхность и объем пор

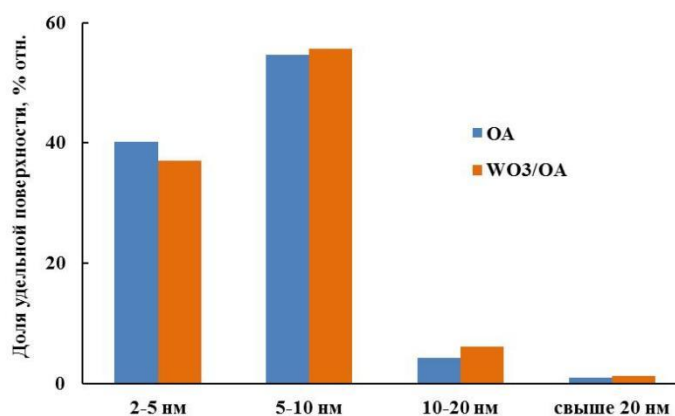
№	Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	t-метод		БДХ		V_{Σ} (по азоту), $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{ нм}$
			$S_{\mu}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\Sigma}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$		
1	ОА	163,3	0	0	201,4	0,3210	0,3169	7,8
2	WO ₃ /ОА	167,4	0	0	203,0	0,3453	0,3417	8,2

Нанесение оксида вольфрама (расчетное содержание вольфрама ~0,9% мас. по влагоемкости носителя) на оксид алюминия приводит к незначительному увеличению удельной поверхности по БЭТ, суммарной удельной поверхности и объема пор по БДХ, объема пор по азоту и среднего диаметра пор по сравнению с носителем. Увеличение удельной поверхности при нанесении оксида вольфрама на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отмечено в работе [204]: в области концентраций оксида вольфрама 1-3% мас. удельная поверхность изменяется от 222 до 251 $\text{м}^2/\text{г}$.

Распределение объема и удельной поверхности мезопор по диаметрам пор приведено на рисунке 3.25.



а



б

Рис. 3.25 – Распределение объема (а) и поверхности (б) мезопор по диаметрам пор

Основной вклад в объем и удельную поверхность для обоих объектов вносят поры диаметром 2-10 нм. При нанесении WO₃ объем этих пор уменьшается при одновременном увеличении объема пор диаметром свыше 10 нм. Вероятно, что причина этого частичное заполнение пор диаметром ниже 10 нм оксидом вольфрама.

3.3.3 Фазовый состав носителя и вольфрамсодержащего катализатора

Рентгеновские дифрактограммы носителя OA и вольфрамсодержащего катализатора WO₃/OA приведены на рисунке 3.26 со штрих-диаграммой носителя OA.

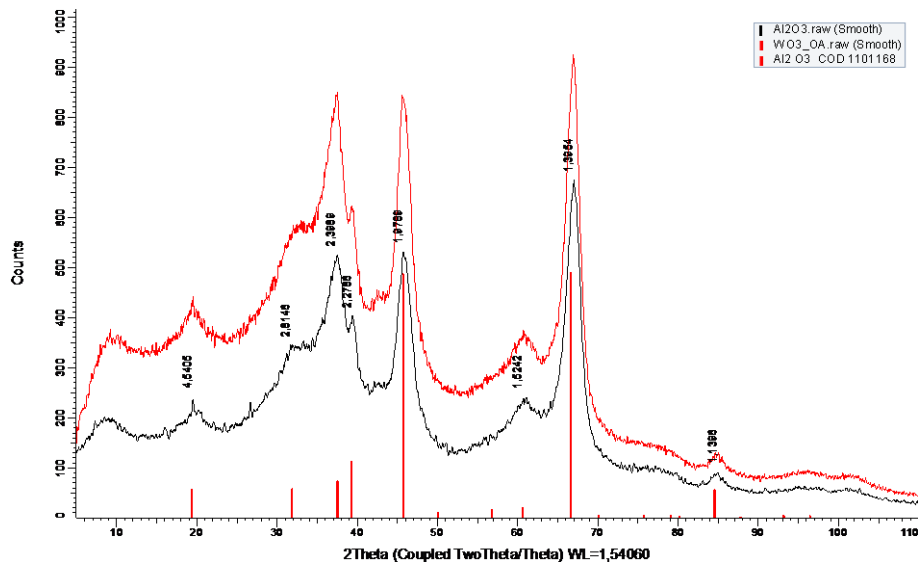


Рис. 3.26 – Дифрактограммы образцов носителя ОА и катализатора WO_3/OA

Сопоставление рентгенограммы исходного ОА (COD № 1101168) показывает, что преобладающие дифракционные пики, соответствующие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, находятся при $2\theta = 46^\circ$; $37,46^\circ$; $45,81^\circ$; $67,0^\circ$. Дифракционный пик при значении 2θ , составляющем $85,05^\circ$, был выбран для расчета размеров кристаллитов для исходного оксида алюминия. Размер кристаллитов оценивался размерами усредненного значения ОКР по всем характеристическим направлениям в программном модуле DIFFRAC.TOPAS (v-4.2) и составил для исходного ОА 11 нм, что соизмеримо с размером кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [204]. Однако рентгенограмма WO_3/OA показала отражения, типичные для фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и не содержит фазы оксида вольфрама, что свидетельствует о невысоком содержании вольфрама в образце. Полученные результаты согласуются с работами [196, 204], в которых отмечено, что даже при содержании оксида вольфрама 10-20% мас. дифракционные пики относятся только к фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Авторы связывают отсутствие объемной фазы оксида вольфрама с тем, что он находится преимущественно в аморфном состоянии и (или) в виде мелких кристаллитов. В то же время, дальнейшее увеличение содержания оксида вольфрама 28-44% мас. сопровождается появлением отражений, соответствующей фазе оксида вольфрама, и уменьшению интенсивности дифракционных пиков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.27).

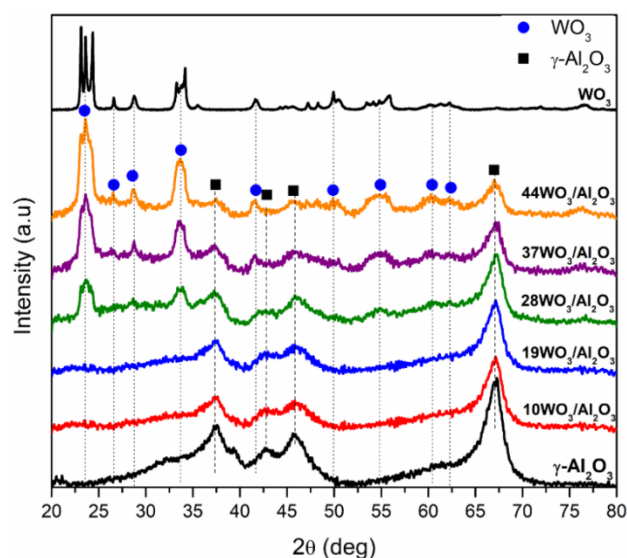


Рис. 3.27 – Дифрактограммы катализаторов $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [196]

3.3.4 Поверхностная кислотность

Общую кислотность (бренstedовскую и льюисовскую) носителя ОА и катализатора WO_3/OA исследовали методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3). Для расчета концентраций слабых, средних и сильных кислотных центров (КЦ) использовались температурные интервалы согласно работе [205]. Профили кривых ТПД- NH_3 образцов носителя ОА и катализатора WO_3/OA приведены на рисунке 3.28, количественные параметры кислотности в таблице 3.11.

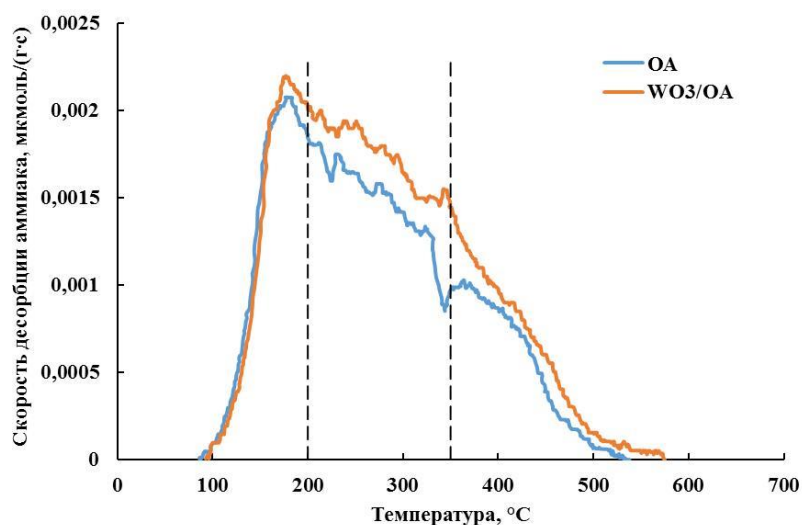


Рис. 3.28 – Кривые ТПД- NH_3

Таблица 3.11 – Поверхностная кислотность образцов

Образец	Концентрация КЦ, мкмоль/г				Максимальная температура десорбции аммиака, °С
	Слабые	Средние	Сильные	Сумма	
	80-200°С	200-350°С	свыше 350°С		
ОА	86	138	58	282	538
WO ₃ /ОА	81	163	74	318	575

Качественно, нанесение оксида вольфрама на оксид алюминия приводит к увеличению максимальной температуры десорбции аммиака на 37°С, что свидетельствует о наличии на поверхности WO₃/ОА более «сильных» кислотных центров по сравнению с сильными кислотными центрами образца ОА. Количественно, суммарная концентрация кислотных центров на поверхности образца WO₃/ОА возрастает по сравнению с ОА за счет увеличения концентрации средних и сильных кислотных центров при практически неизменной концентрации слабых центров. Используя подход, изложенный в работе [206], для образцов была рассчитана доля активной площади поверхности, то есть площадь поверхности, занимаемая кислотными центрами (слабыми, средними, сильными и суммарными). Для расчета использовались следующие параметры: концентрация кислотных центров (см. табл. 3.11), площадь поперечного сечения молекулы аммиака (0,14 нм²/молекула) и удельная площадь поверхности S_{БЭТ}, принятое допущение – равномерное распределение оксида вольфрама по всей поверхности носителя. Полученные результаты приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Доля активной площади поверхности

Образец	Доля активной площади поверхности, % отн.			
	Слабые КЦ	Средние КЦ	Сильные КЦ	Сумма
ОА	4,4	7,1	3,0	14,5
WO ₃ /ОА	4,1	8,2	3,7	16,0

Как видно, несмотря на различную концентрацию кислотных центров, доля активной площади поверхности у образцов соизмерима. Следует отметить, что во многих случаях при исследовании поверхностной кислотности методом ТПД-NH₃

приводится только интегральная (суммарная) концентрация кислотных центров, без дифференциации их по силе. Причиной этого может быть определенный разброс температурных интервалов десорбции NH_3 , относимых к центрам различной силы. Например, в работе [207] предлагается разделить кривую десорбции по следующим температурным областям: 50-200°C (слабые КЦ), 200-400°C (средние КЦ), свыше 400°C (сильные КЦ). Авторы работы [208] указывают другие диапазоны 100-230°C (слабые КЦ), 230-450°C (средние КЦ), свыше 450°C (сильные КЦ). В работе [209] использованы температурные диапазоны ниже 200°C (слабые КЦ), 200-300°C (средние КЦ), свыше 300°C (сильные КЦ). Более того, авторы работы [210] оговаривают, что распределение кривых ТПД- NH_3 на температурные области, соответствующие определенным кислотным центрам по силе, не представляется возможным. Применительно к кислотности обсуждаемой системы WO_3/OA , следует подчеркнуть, что в работе [196] опубликованной в 2022 году, был использован аналогичный способ нанесения оксида вольфрама на поверхность гамма-оксида алюминия, однако увеличение активности катализаторов в реакции гидролиза диметилового эфира авторы связали только с увеличением общего количества кислотных центров, не дифференцируя их по силе. При этом, как минимум, на качественном уровне (рис. 3.29) наблюдается явное увеличение предельной температуры десорбции с ростом содержания оксида вольфрама в катализаторах, что не обсуждается авторами [196].

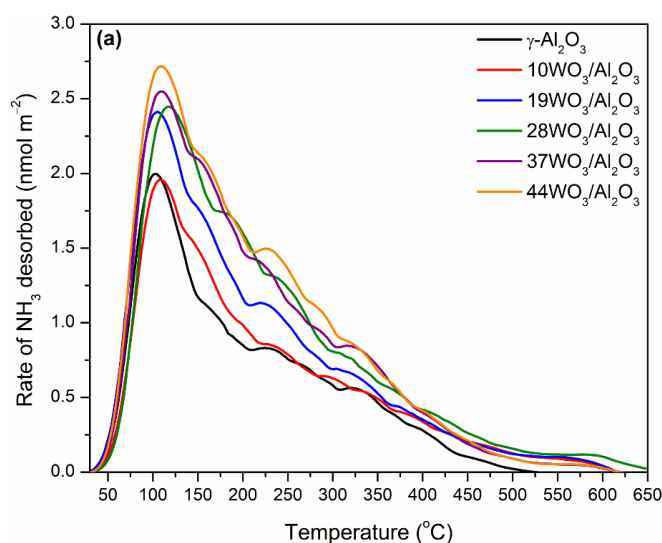


Рис. 3.29 – Кривые ТПД- NH_3 [200]

3.3.5 Исследование вольфрамсодержащего катализатора методами атомно-эмиссионной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии

По данным атомно-эмиссионной спектроскопии (табл. 3.13) интегральное содержание вольфрама в составе образца катализатора WO_3/OA в 3 раза меньше, чем его расчетное содержание, что может быть связано с неравномерным распределении каталитически активного компонента по грануле катализатора (предварительная подготовка образца перед измерением включала его измельчение до тонкодисперсного порошка).

Таблица 3.13 – Интегральное содержание вольфрама в составе WO_3/OA

Образец катализатора	Содержание вольфрама, % мас.	
	Аналитическое	Расчетное
WO_3/OA	0,3	0,9

Действительно, по результатам локального энергодисперсионного спектрометрического анализа, количественно, независимо от наружной и внутренней поверхности кольца гранулы концентрация вольфрама в приповерхностной области гранулы в ~5 раза выше, чем на границе его проникновения в объем гранулы. В отличие от палладия, вольфрам локализуется и во внутреннем объеме гранулы. Оценочно, среднее содержание вольфрама во внутреннем объеме составляет ~1 % мас., что коррелирует с расчетным содержанием вольфрама (рис. 3.30).



Рис. 3.30 – Концентрационный профиль W по сечению гранулы

С учетом повышенной концентрации вольфрама в приповерхностных областях гранулы, распределение каталитически активного компонента по грануле катализатора можно представить в виде комбинации «корочкового» (англ. «egg-shell» catalyst) и «равномерного» распределения (англ. «uniform» catalyst) [169].

Как и в случае палладиевого катализатора, исходя из результатов СЭМ можно полагать, что размер частиц оксида вольфрама существенно ниже 10 нм, даже в областях с высокой его концентрацией (рис. 3.31).

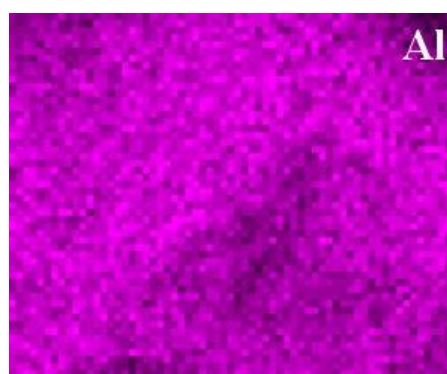
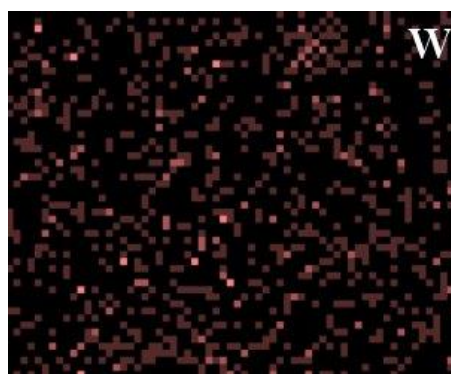
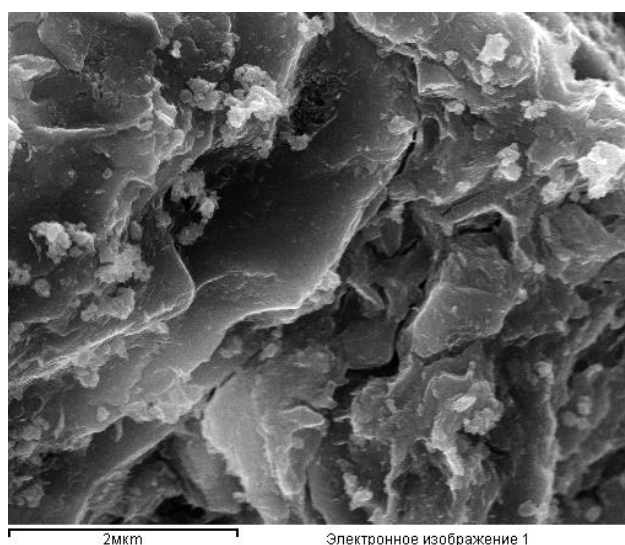


Рис. 3.31 – СЭМ-изображение приповерхностной области гранулы катализатора (шкала 2 мкм) с элементным картированием (W и Al)

3.5 Каталитические испытания

3.5.1 Оценка гидрирующей и дегидратирующей активности палладиевого катализатора на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия

В лабораторных условиях быстрое исследование каталитических свойств образцов по отношению к низкокипящим компонентам удобнее проводить в гомогенной системе (газовая фаза) при атмосферном давлении с использованием дисперсных катализаторов. В такой системе нет необходимости регулировать скорость массопереноса водорода через границу раздела фаз, отделять дисперсный катализатор от реакционной смеси, исключено попадание микрочастиц катализатора в испаритель хроматографа при вводе пробы, нивелируется внутридиффузионное торможение в пористой структуре катализатора.

Оценка гидрирующей и дегидратирующей активности палладиевого катализатора в газофазных реакциях была проведена с использованием модельных объектов (моноолефин, ароматический непредельный углеводород, алифатический третичный спирт), во всех экспериментах в систему вводился молярный избыток водорода по отношению к реагенту.

В качестве исходных веществ были использованы гексен-1, этилен, альфа-метилстирол, трет-бутанол. Выбор этих соединений обусловлен, в частности тем, что они принимают участие в каталитических реакциях гидрирования и дегидратации, в технологических процессах химической и нефтехимической промышленности. При селективном гидрировании этан-этиленовой фракции пиролиза углеводородов протекает побочная реакция гидрирования этилена [211]. Гидрирование альфа-метилстирола [212] выделяют как отдельную стадию в процессе совместного получения фенола и ацетона, а также при переработке тяжелого эпоксида после реакции дегидратации диметилфенилкарбинола в процессе Sumitomo (кумольная технология получения оксида пропилена, РОС) [7]. Дегидратация трет-бутанола, как одна из стадий, используется в процессе выделения изобутилена из изобутан-

изобутиленовой фракции пиролиза и каталитического крекинга углеводородов [213], а также в Халкон-процессе (совместное производство оксида пропилен и трет-бутанола РО/ТВА) [7]. Гексен-1, как полупродукт в нефтехимическом синтезе, применяется для получения полигексена [214] и сополимера этилен/1-гексен полимеризацией, протекающей в присутствии катализаторов Циглера-Натта [215]. В таких процессах в качестве агента переноса цепи для регулирования молекулярной массы полиолефинов является водород. В работе [214] по исследованию полимеризации гексена-1 изучалось влияние водорода на активность и молекулярно-массовые характеристики полигексена. Вероятно, в процессе полимеризации в присутствии водорода протекает и побочная реакция гидрирования гексена-1.

Для оценки каталитических свойств был использован катализатор Pd/ГТО-ОА со средним содержанием палладия 0,29% мас.

В связи с тем, что исследование каталитической активности проводилось в условиях газофазных реакций, начальная температура для объектов, находящихся при комнатной температуре в конденсированном (жидком) состоянии, определялась нормальной температурой кипения компонентов сырья. Конечная температура ограничивалась температурой разложения бемита γ -AlOOH.

Высокая гидрирующая активность Pd/ГТО-ОА по отношению к двойной связи этилена проявляется уже в области комнатной температуры (табл. 3.14).

Таблица 3.14 – Состав сырья и продуктов реакции (гидрирование этан-этиленовой фракции)

Компонент	Содержание, % мас.		
	Сырье	Катализат	
		28°C	58°C
этилен	56,49	1,02	0,97
этан	43,28	98,75	98,76
пропилен	0,21	0,04	0,02
пропан	0,02	0,19	0,25

В случае гидрообработки линейного альфа-олефина было установлено наличие у катализатора не только гидрирующей, но и изомеризирующей активности по отношению к двойной связи (табл. 3.15).

Таблица 3.15 – Состав сырья и продуктов реакции (гидрирование гексена-1)

Компонент	Содержание, % мас.			
	Сырье	Катализат		
		70°C	130°C	150°C
гексен-1	96,72	13,73	0	0
н-гексан	1,97	41,77	97,66	97,55
ц-гексен-3	0,88	32,05	0,02	0
т-гексен-3	0,44	12,25	0,01	0
3-метилпентан	0	0,20	2,31	2,45

Присутствие в продуктах реакции 3-метилпентана можно связать с наличием у катализатора гидроизомеризирующей активности в реакции скелетной изомеризации парафиновых углеводородов [216].

Результаты экспериментов с использованием ненасыщенного ароматического углеводорода (альфа-метилстирол) представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Состав сырья и продуктов реакции (гидрирование альфа-метилстирола)

Компонент	Содержание, % мас.						
	Сырье	Катализат					
		170°C	190°C	210°C	230°C	240°C	270°C
АМСТ	99,99	12,32	13,33	6,35	2,31	0,93	0,47
ИПБ	0	87,44	86,49	93,59	97,68	99,06	99,53
ИПЦГ	0	0,24	0,18	0,07	0,02	0,01	следы

Во всем интервале исследованных температур катализатор проявляет высокую гидрирующую активность по отношению к боковой двойной связи альфа-метилстирола и низкую гидрирующую активность по отношению к ароматическому кольцу.

По виду температурных зависимостей расчетной константы равновесия (K_p) реакции гидрирования ароматического кольца в молекуле н-пропилциклогексана и экспериментальной концентрации (C) изопропилциклогексана (ИПЦГ), можно полагать, что снижение выхода циклоалкана с ростом температуры связано с достижением положения равновесия (рис. 3.32). Константы равновесия рассчитывали по величине изменения энергии Гиббса реакции, используя первое приближение Улиха [217, 218].

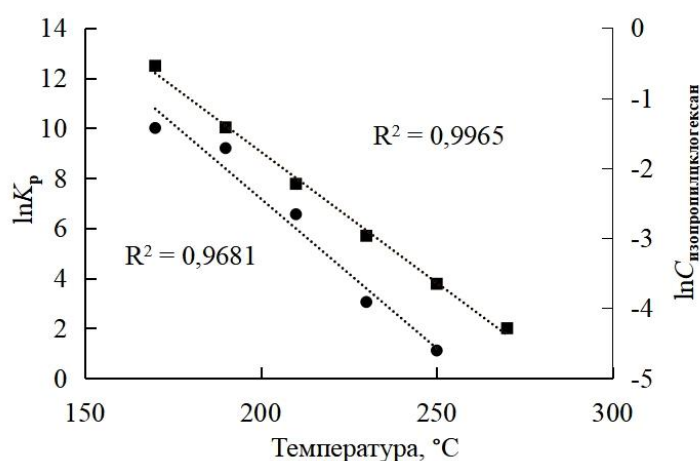


Рис. 3.32 – Температурная зависимость константы равновесия (●) и концентрации изопропилциклогексана (■)

Поскольку исходный ОА проявляет высокую дегидратирующую активность по отношению к спиртовой группе изомерных первичного и вторичного фенилэтанолов в условиях газофазной реакции [122, 219], представляло интерес сравнить дегидратирующую активность по отношению к третичному алифатическому спирту (трет-бутанол) самого ОА и полученных на его основе носителя и катализатора (табл. 3.17).

Таблица 3.17 – Содержание изобутилена в реакционном потоке

Катализатор	Содержание, % мас.					
	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C
ОА	0	следы	0,01	0,05	0,48	5,63
ГТО-ОА	0	следы	следы	0,01	0,02	0,15
Pd/ГТО-ОА*	0	следы	0,02	0,10	0,25	0,84

Примечание: (*) – суммарное содержание изобутилена и изобутана

Все образцы обладают дегидратирующей активностью, в заметной степени, проявляющейся в области температуры $\sim 160^{\circ}\text{C}$, при этом активность снижается в ряду $\text{OA} \gg \text{Pd/ГТО-OA} > \text{ГТО-OA}$. Изменение активности в случае ОА и ГТО-ОА можно связать с уменьшением концентрации поверхностных кислотных центров вследствие изменения фазового состава и снижения удельной поверхности при гидротермальной обработке ОА [138]. В случае Pd/ГТО-ОА и ГТО-ОА – с тем, что на металлическом палладии некоторое количество водорода хемосорбируется гетеролитически с образованием протонных кислотных центров [220].

Таким образом, синтезированный палладиевый катализатор Pd/ГТО-ОА характеризуется высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной связи моноолефинов различной структуры (этилен, гексен-1, альфа-метилстирол), низкой гидрирующей активностью по отношению к ароматическому кольцу алкилбензола (изопропилбензол), относительно высокой (на уровне 15% по сравнению с исходным ОА) дегидратирующей активностью по отношению к третичному спирту (трет-бутанол). Кроме того, катализатор обладает высокой изомеризирующей активностью по отношению к положению двойной связи гексена-1 и проявляет активность в реакции скелетной изомеризации гексана [221].

Установленное на этапе предварительной оценки каталитических свойств наличие у катализатора Pd/ГТО-ОА бифункциональной активности, показало, что этот катализатор, как минимум, может быть использован в каталитической системе для проведения гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола.

3.5.2 Скрининг катализаторов на модельной системе «ДМФК-толуол»

Целью скрининговых экспериментов является сравнительное оценка активности и селективности серии катализаторов в интересующей исследователя реакции без варьирования условий проведения эксперимента.

В качестве сырья для скрининговых экспериментов использовали бинарный модельный раствор «ДМФК-растворитель».

В качестве катализаторов, помимо синтезированных ГТО-ОА, Pd/ГТО-ОА и WO₃/ОА, были использованы – коммерческий меднохромбариевый катализатор марки Е-108 («BASF SE», Людвигсхафен, Германия); (Cu+ZnO)/ГТО-ОА – медный катализатор на основе ГТО-ОА [169, 222], Cu/Fe-PilAlSi – медный катализатор на основе Fe-пилларного алюмосиликата (образец синтезирован аспирантом кафедры ПТНиП ФГБОУ ВО «КНИТУ» Александровым К.С. под руководством к.г.-м.н Шинкарева А.А. мл.).

Текстурные характеристики МХБ, (Cu+ZnO)/ГТО-ОА и Cu/Fe-PilAlSi катализаторов приведены в таблицах 3.18, 3.19.

Таблица 3.18 – Поверхность и объем пор

№	Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	t-метод		БДХ		V _Σ (по азоту), см ³ /г
			S _μ , м ² /г	V _μ , см ³ /г	S, м ² /г	V, см ³ /г	
1	МХБ	59,8	0	0	60,9	0,1925	0,1893
3	(Cu+ZnO)/ГТО-ОА	31,3	0	0	39,4	0,1438	0,1434
5	Cu/Fe-PilAlSi	135,5	0	0	128,7	0,1568	0,1731

Таблица 3.19 – Распределение объема и поверхности мезопор по диаметрам пор

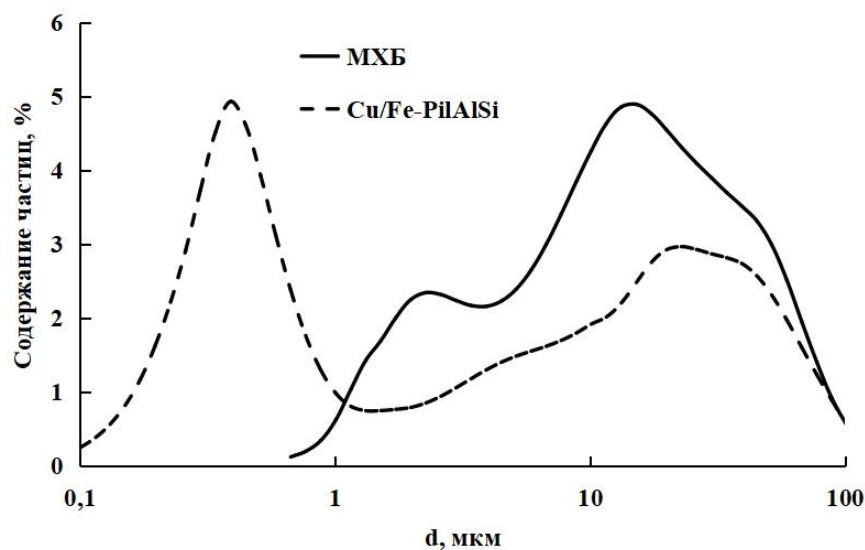
Объект	Диапазон диаметров пор, нм			
	2-5	5-10	10-20	свыше 20
МХБ	7,8/24,7*	25,0/41,6	24,8/21,6	42,3/12,2
(Cu+ZnO)/ГТО-ОА	7,6/28,3	13,2/24,7	41,4/34,5	37,7/12,5
Cu/Fe-PilAlSi	69/86,8	13,5/9,5	7,7/2,7	9,8/1,1

Примечание: (*) – доля объема, % отн./доля поверхности, % отн.

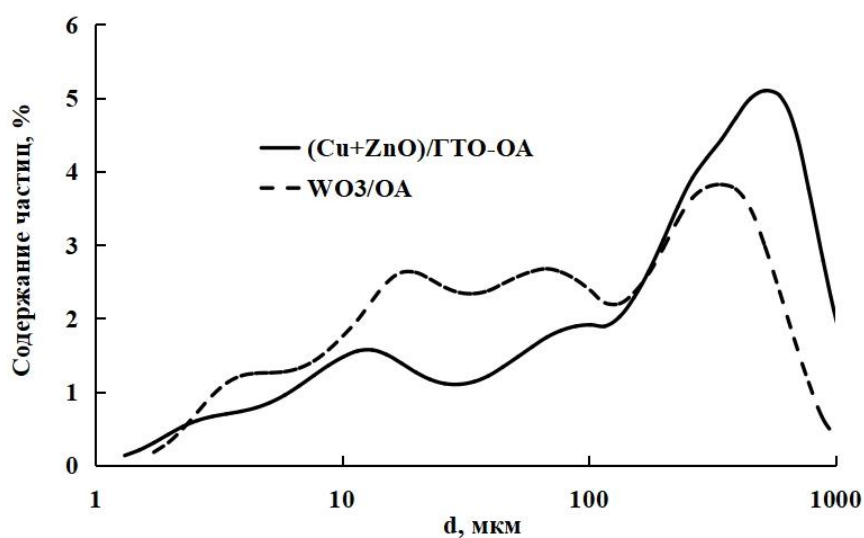
Поскольку катализаторы МХБ и Cu/Fe-PilAlSi представляют собой дисперсные порошки, а остальные объекты гранулы, для вырождения внутридиффузионного торможения гранулированные образцы перед экспериментом измельчались в агатовой ступке и просеивались через сито с размером ячейки 1,0 мм.

Анализ дисперсного состава образцов методом лазерной дифракции показал, что все исследованные объекты являются полидисперсными системами (рис. 3.33). Для образца Cu/Fe-PilAlSi основной диапазон размеров частиц составляет 0,1-100

мкм, для МХБ – 1-100 мкм, для остальных – 2-1000 мкм с долей частиц размером до 100 мкм в пределах $50 \pm 10\%$.



а



б

Рис. 3.33 – Кривые распределения частиц по размерам:
(а) – МХБ и Cu/Fe-PilAlSi; (б) – (Cu+ZnO)/ГТО-OA и WO₃/OA

Для определения температуры проведения скрининговых каталитических экспериментов предварительно была исследована кинетика некаталитической (термической) дегидратации ДМФК (рис. 3.34).

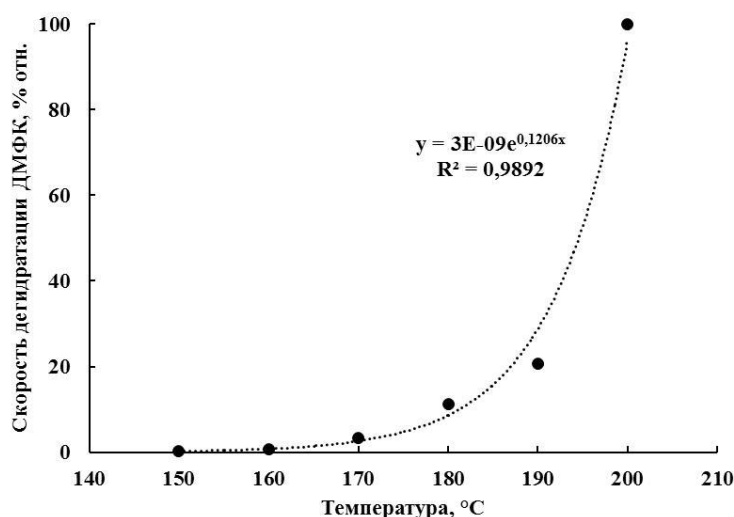


Рис. 3.34 – Температурная зависимость скорости дегидратации ДМФК

С учетом того, что скорость термической дегидратации заметно возрастает в области $\sim 170^{\circ}\text{C}$, в качестве рабочей температуры каталитических экспериментов была выбрана температура 160°C , как максимальная температура, при которой можно пренебречь некаталитической составляющей скорости реакции.

Результаты исследования каталитической активности представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Состав реакционной смеси (без учета растворителя и воды), конверсия спирта и выход целевого продукта

Катализатор	Содержание, % мас.			$K_{\text{ДМФК}}, \%$	$\beta_{\text{ИПБ}}^*, \%$
	ДМФК	АМСТ	ИПБ		
Без катализатора	99,87	0,13	0	0,3	0
МХБ	54,16	0,32	45,52	49,4	97,7
ГТО-OA	99,85	0,15	0	0,3	0
(Cu+ZnO)/ГТО-OA	95,47	0,99	3,54	5,3	75,4
WO ₃ /OA	56,49	43,51	0	47,0	0
Cu/Fe-PilAlSi	0	9,14**	0,95	100	0,9
WO ₃ /OA + (Cu+ZnO)/ГТО-OA	47,54	24,09	28,37	56,0	53,2
WO ₃ /OA + Pd/ГТО-OA	46,03	12,44	41,53	57,5	75,3

Пояснения к таблице 3.20: (*) – из расчета на превращенный ДМФК; (**) – димеры альфа-метилстирола: циклический 2,3-дигидро-1,1,3-триметил-3-фенил-

инден (Д1), линейные 2,4-дифенил-4-метилпент-1-ен (Д2) и 2,4-дифенил-4-метилпент-2-ен (Д3) до 99,05%.

В ряду исследованных образцов все медьсодержащие катализаторы проявляют бифункциональные свойства, при этом дегидратирующая активность возрастает в ряду $(\text{Cu}+\text{ZnO})/\text{ГТО-OA} \ll \text{МХБ} < \text{Cu/Fe-PilAlSi}$, а гидрирующая в ряду $\text{Cu/Fe-PilAlSi} \ll (\text{Cu}+\text{ZnO})/\text{ГТО-OA} < \text{МХБ}$. В случае $(\text{Cu}+\text{ZnO})/\text{ГТО-OA}$, дегидратирующие свойства, вероятно, определяются нанесенной системой, а не носителем, поскольку конверсия спирта в присутствии носителя соизмерима с холостым экспериментом. Отметим, что помимо дегидратирующей активности, необходимо учитывать и возможную олигомеризующую активность катализатора гидрогенолиза. Например, в присутствии Cu/Fe-PilAlSi большая часть α -метилстирола (АМСТ) переходит в димеры, преимущественно циклической структуры, в то время как образец WO_3/OA , обладающий высокой дегидратирующей активностью, не проявляет олигомеризующих свойств. На рисунке 3.35 схематично представлено образование димеров из АМСТ.

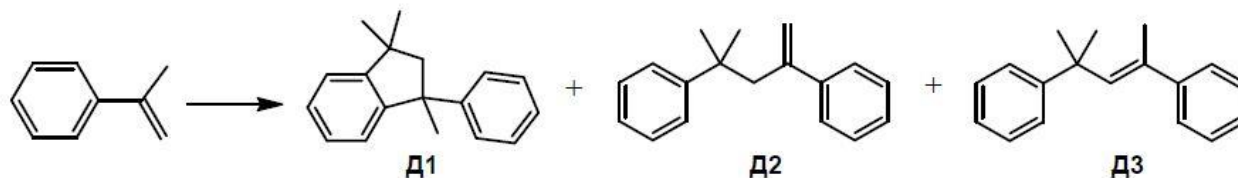


Рис. 3.35 – Димеры АМСТ

Как отмечает автор работы [223] образование циклического димера связано со стерическим фактором, объемные молекулы которого «легче образуются и десорбируются с внешней поверхности кристаллитов цеолитов». Отсутствие превращения димеров в тримеры АМСТ, вероятно, связано с вкладом мезопор меньших размеров 2-5 нм в поровый объем образца катализатора Cu/Fe-PilAlSi , что вызывает ограниченную эффективность диффузии объемных молекул димеров в эти поры. В то же время бинарная система « $\text{WO}_3/\text{OA} + (\text{Cu}+\text{ZnO})/\text{ГТО-OA}$ » характеризуется соизмеримой с МХБ дегидратирующей активностью (конверсия ДМФК $\sim 50\text{-}55\%$).

Более низкая гидрирующая активность бинарной системы, вероятно, связана с различием содержания меди в (Cu+ZnO)/ГТО-ОА и МХБ: ~ 3 и 30% мас. соответственно. Исходя из близкого содержания АМСТ и ИПБ в катализате, полученном в присутствии бинарной системы, для обеспечения полноты гидрогенолиза ДМФК массовое соотношение (Cu+ZnO)/ГТО-ОА : WO₃/ОА при загрузке должно составлять не менее 2 : 1 [224].

Бинарная система «WO₃/ОА + (Cu+ZnO)/ГТО-ОА» обладает соизмеримой с бинарной системой «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» дегидратирующей активностью, при этом гидрирующая активность «WO₃/ОА + (Cu+ZnO)/ГТО-ОА» составляет 71% от гидрирующей активности «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА», которая соизмерима с МХБ.

Дальнейшие эксперименты были направлены на выявление кинетических закономерностей каталитической реакции дегидратации диметилфенилкарбинола в присутствии катализатора WO₃/ОА с кислотной функцией, обеспечивающей высокую дегидратирующую активность по отношению к гидроксильной группе диметилфенилкарбинола.

3.6 Кинетические закономерности некаталитической и каталитической реакции дегидратации диметилфенилкарбинола

Для вырождения внутридиффузионного торможения в каталитических экспериментах использовали измельченный катализатор (фракция 1,0-1,4 мм).

Эмпирическое кинетическое уравнение, отражающее скорость каталитической дегидратации диметилфенилкарбинола, может быть представлено в виде:

$$r = \left| \frac{dC_{\text{ДМФК}}}{d\tau} \right| = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{ДМФК}}^x \cdot C_{\text{кат}}^y \quad (3.1)$$

где r – скорость каталитической реакции, выраженная через изменение концентрации реагента, моль/(л·мин); $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости; $C_{\text{ДМФК}}$ – концентрация диметилфенилкарбинола в жидкой фазе, моль/л; $C_{\text{кат}}$ – массо-объемная

концентрация катализатора в жидкой фазе, г/л; x и y – наблюдаемые порядки по спирту и катализатору.

Пример кинетической зависимости изменения молярной концентрации ДМФК во времени приведен на рисунке 3.36. При расчете молярной концентрации плотность раствора принималась равной плотности растворителя (NIST (National Institute of Standards and Technology) Chemistry WebBook [217]).

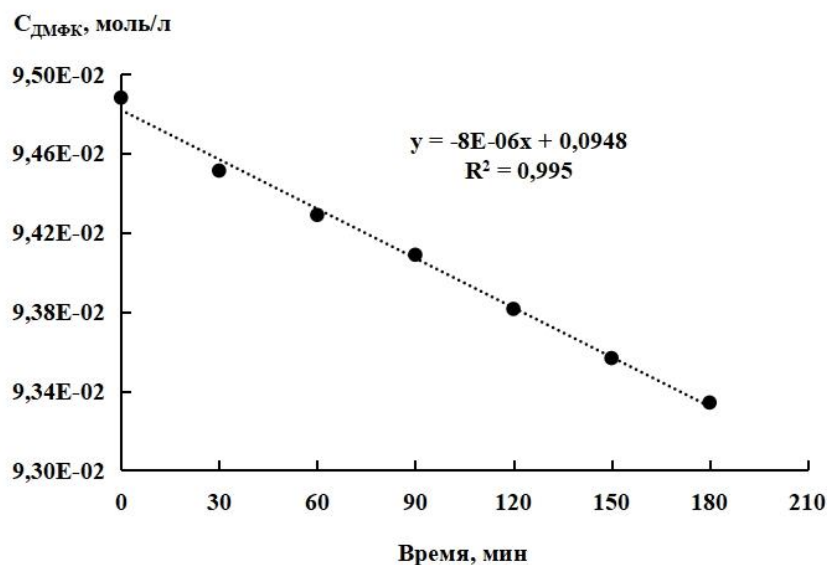


Рис. 3.36 – Кинетическая кривая расхождения ДМФК в диапазоне концентраций 0,0933-0,1 моль/л ($t = 135^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{маном}} = 35,1 \text{ кгс/см}^2$)

Линейная зависимость изменения концентрации ДМФК от времени свидетельствует о псевдонулевом наблюдаемом порядке по спирту в области его концентраций свыше 0,0933 моль/л. Соответствующее значение скорости (и эффективной константы скорости) дегидратации при данной температуре составляет $8,319 \cdot 10^{-6} \pm 6,793 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·мин) при относительной погрешности 8,2% (по результатам регрессионного анализа).

Порядок по катализатору был принят равным единице, исходя из низкой скорости реакции в условиях эксперимента.

Для упрощения расчета константы скорости, с учетом порядков по ДМФК и катализатору, кинетическое уравнение (3.1) было преобразовано к виду:

$$\frac{(C_0 - C_\tau)_{\text{ДМФК}}}{\tau} \cdot \frac{m_{\text{ДМФК}}}{M_{\text{ДМФК}}} \cdot \frac{1}{V_{\text{р-ра}}} = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{кат}} \cdot \frac{1}{V_{\text{р-ра}}}. \quad (3.2)$$

$$k_{\text{эфф}} = \frac{(C_0 - C_\tau)_{\text{ДМФК}}}{\tau} \cdot \frac{m_{\text{ДМФК}}}{M_{\text{ДМФК}}} \cdot \frac{1}{C_{\text{кат}}}, \quad (3.3)$$

где $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, моль/(г_{кат}·мин); C_0 – начальная массовая концентрация диметилфенилкарбинола в расчете на бинарную смесь ДМФК и АМС (без учета растворителя и воды), в долях единицы; C_τ – массовая концентрация диметилфенилкарбинола в расчете на бинарную смесь ДМФК и АМСТ через время τ , в долях единицы.; τ – время, мин; $m_{\text{ДМФК}}$ – масса загрузки диметилфенилкарбинола в реактор, г; $M_{\text{ДМФК}}$ – молярная масса диметилфенилкарбинола, г/моль; $C_{\text{кат}}$ – массо-объемная концентрация катализатора в жидкой фазе, г/л, $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора (объем толуола), л.

Аррениусовская зависимость эффективной константы скорости гетерогенно-каталитической дегидратации ДМФК приведена на рисунке 3.37.

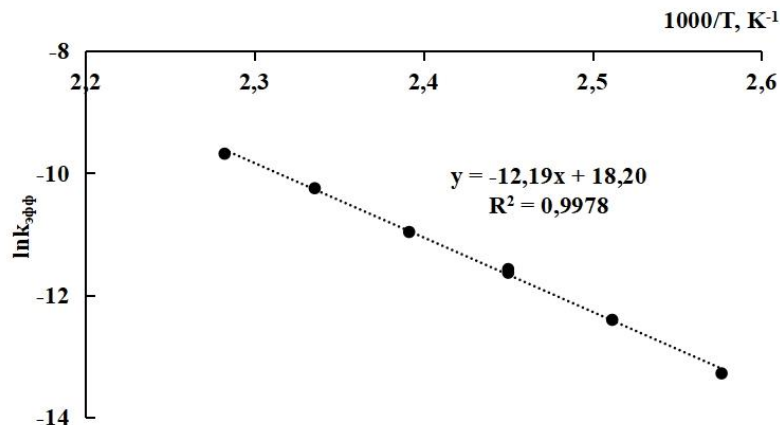


Рис. 3.37 – Температурная зависимость эффективной константы скорости гетерогенно-каталитической дегидратации ДМФК (псевдонулевой порядок по реагенту, диапазон температур 115-165°C, дисперсный катализатор WO₃/ОА)

Результаты регрессионного анализа массива данных, соответствующего зависимости на рисунке 3.37, приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Регрессионный анализ температурной зависимости эффективной константы скорости гетерогенно-каталитической дегидратации ДМФК, псевдонулевой порядок по реагенту (уровень надежности 95%)

Регрессионная статистика		
Множественный R	0,9989	
R-квадрат	0,9978	
Наблюдения	7	
F расчетное	2242	
Значимость F	8·10 ⁻⁸	
Коэффициенты уравнения линейной регрессии		
Параметр уравнения	свободный член	угловой коэффициент
Значение	1,820·10	-1,219·10
Стандартная ошибка	6,256·10 ⁻¹	2,575·10 ⁻¹
P-значение	9,0·10 ⁻⁷	8,0·10 ⁻⁸

Для некаталитической реакции дегидратации ДМФК порядок по спирту также был принят псевдонулевым, исходя из низкой скорости реакции (по аналогии с определением порядка методом избыточных концентраций изменением концентрации ДМФК в ходе эксперимента можно пренебречь). После преобразований уравнение для расчета константы скорости выглядит как:

$$r = \left| \frac{dC_{\text{ДМФК}}}{d\tau} \right| = k_{\text{эфф}} \cdot C_{\text{ДМФК}}^0 \quad (3.4)$$

$$k_{\text{эфф}} = \frac{(C_0 - C_{\tau})_{\text{ДМФК}}}{\tau} \cdot \frac{m_{\text{ДМФК}}}{M_{\text{ДМФК}}} \cdot \frac{1}{V_{\text{р-ра}}}, \quad (3.5)$$

Температурная зависимость эффективной константы скорости некаталитической дегидратации ДМФК приведена на рисунке 3.38.

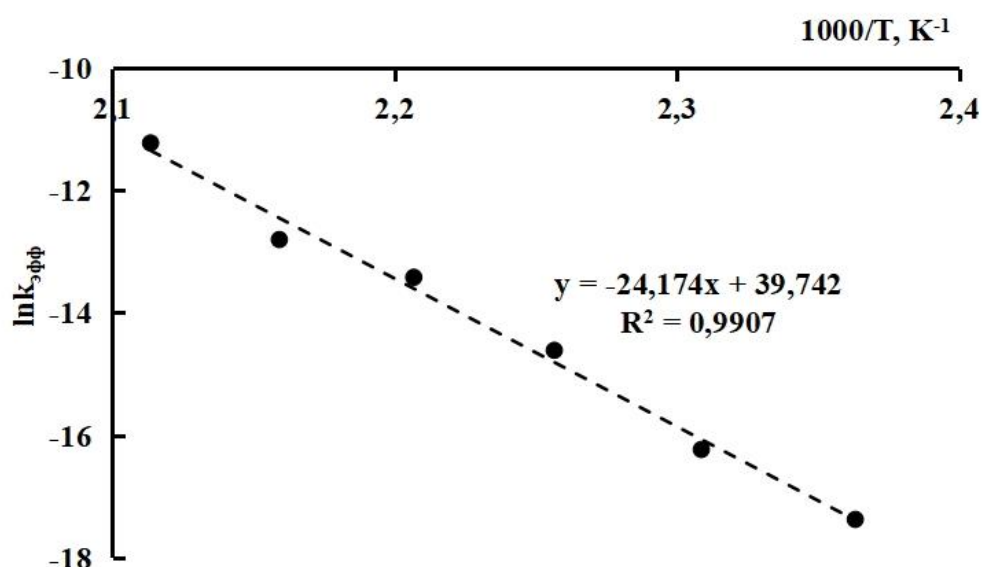


Рис. 3.38 – Температурная зависимость эффективной константы скорости некаталитической дегидратации ДМФК (диапазон температур 150-200°C)

Результаты регрессионного анализа массива данных, соответствующего зависимости на рисунке 3.38, приведены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Регрессионный анализ температурной зависимости эффективной константы скорости некаталитической дегидратации ДМФК, псевдонулевой порядок по реагенту (уровень надежности 95%)

Регрессионная статистика		
Множественный R	0,9954	
R-квадрат	0,9907	
Наблюдения	6	
F расчетное	428	
Значимость F	3,0·10 ⁻⁵	
Коэффициенты уравнения линейной регрессии		
Параметр уравнения	свободный член	угловой коэффициент
Значение	3,974·10	-24,174
Стандартная ошибка	2,612	1,168
P-значение	1,0·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁵

Доверительные интервалы коэффициентов линейной регрессии Аррениусовских зависимостей приведены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Граничные значения коэффициентов линейной регрессии для температурных зависимостей эффективных констант скоростей некаталитической и каталитической дегидратации ДМФК, псевдонулевой порядок по реагенту

Массив данных	Свободный член		Угловой коэффициент	
	нижняя граница	верхняя граница	нижняя граница	верхняя граница
Некаталитическая дегидратация	32,4898	46,9944	-27,4171	-20,9310
Каталитическая дегидратация	16,5891	19,8056	-12,8514	-11,5277

Итого, с учетом статистической погрешности значения параметров уравнения Аррениуса составляют: для каталитической дегидратации ДМФК $\ln A = 18,2 \pm 1,6$ (размерность A «моль/(г_{кат}·мин)»), $E_{\text{набл}} = 101 \pm 6$ кДж/моль; для некаталитической дегидратации ДМФК $\ln A = 39,7 \pm 7,3$ (размерность A «моль/(л·мин)»), $E_{\text{набл}} = 201 \pm 27$ кДж/моль. Г.К. Боресков в монографии «Гетерогенный катализ» [225] отмечает, что «...в случае мономолекулярной реакции с лимитирующей стадией химического превращения и равновесием хемосорбции теплота адсорбции активированного комплекса равна уменьшению энергии активации каталитической реакции по сравнению с реакцией без участия катализатора...».

Соответственно, при допущении, что именно эта стадия является лимитирующей при жидкофазной гетерогенно-каталитической дегидратации ДМФК в исследуемой системе, величина теплоты адсорбции активированного комплекса на WO_3 составляет $Q_{\text{адс}} = (201-101) \pm (27+6) = 100 \pm 33$ кДж/моль.

В работе [226] приведено значение энергии активации реакции гомогенно-каталитической жидкофазной дегидратации ДМФК (катализатор H_2SO_4) для области температур 90-115°C составляющее 118,4 кДж/моль, без указания доверительного интервала. Проведенный нами регрессионный анализ температурной зависимости эффективной константы скорости (с использованием данных работы [226])

позволил определить статистическую погрешность параметров уравнения Аррениуса: $\ln A = 31,3 \pm 3,3$ (размерность A «с⁻¹»), $E_{\text{набл}} = 119 \pm 10$ кДж/моль.

Как видно, с учетом погрешности наблюдаемые энергии активации гомогенно- и гетерогенно- каталитической дегидратации ДМФК в жидкой фазе соизмеримы. Следует, однако учесть, что истинная энергия активации гетерогенно-каталитической реакции превышает величину наблюдаемой энергии активации на теплоту хемосорбции реагента, поэтому величина истинной энергии активации гетерогенно-каталитической дегидратации ДМФК должна существенно превышать 101 ± 6 кДж/моль.

3.7 Качественный и количественный компонентный состав ДМФК-фракции

Результаты качественного анализа тяжелого эпоксида (ДМФК-фракции) приведены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 – Идентифицированные компоненты ДМФК-фракции

№	Компонент	Детектор МСД		Детектор ПИД
		Полярная колонка	Неполярная колонка	Неполярная колонка
1	ИПБ	+	+	+
2	ДМФК	+	+	+
3	АЦФ	+	+	+
4	АМСТ	+	+	+
5	Фенол (Ф)	+	+	+
6	ГПИПБ	-	+	+
7	ПБ	+	-	-
8	ИПЦГ	-	-	-
9	ЭБ	+	+	+
10	ЦГОЛ	-	-	-
11	Ацетон	+	+	+
12	Изопропанол	+	+	+
13	Пропиленгликоль	-	+	+
14	1-изопропокси-2-пропанол	+	+	+
15	2-изопропокси-1-пропанол	+	+	+
16	(1-изопропокси-1-метилэтил)бензол	+	+	+
17	Дикумилпероксид	-	+	+

В составе исследованного образца ДМФК-фракции, помимо ИПБ и ДМФК, присутствуют компоненты, наличие которых отражено в охранных документах: АЦФ, АМСТ, Ф, ГПИПБ, ПБ, ЭБ. Наличие ЭБ может быть связано, во-первых, со следовыми количествами этилена в составе пропилена, поступающего на алкилирование. Во-вторых, тем, что эпокси́дирование проводилось в присутствии гомогенного молибденового катализатора КМК, который получают при взаимодействии дисперсного металлического молибдена с гидропероксидом этилбензола в растворе этилбензола [227]. Понятным является отсутствие продуктов гидрирования ароматического кольца (ИПЦГ и ЦГОЛ) – ДМФК-фракция не подвергалась гидрогенизационной обработке. В составе фракции обнаружены также вещества, наличие которых не отражено в охранных документах: ацетон, ИПС, пропиленгликоль (ПГ), дикумилпероксид (ДКП), 1-изопропокси-2-пропанол, 2-изопропокси-1-пропанол, (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол. Наличие в составе фракции ИПС связано с тем, что вторичный алифатический спирт вводили в реакционную систему для повышения конверсии ГПИПБ и селективности по целевому продукту [228, 229]. Вероятный источник ПГ – гидратация ОП при взаимодействии его с водой, выделяющейся при дегидратации ДМФК. Появление в исследуемой системе ДКП может быть связано как с наличием этого соединения в составе сырьевого потока окислителя (ГПИПБ) [230], так и с побочными реакциями с участием ГПИПБ, ДМФК и АМСТ, протекающими при эпокси́дировании [231]. Вероятное направление реакций, приводящих к образованию простых несимметричных эфиров 1-изопропокси-2-пропанола и 2-изопропокси-1-пропанола – взаимодействие ОП и ИПС. Известно, что в качестве катализаторов реакций окси́да пропи́лена с алифатическими спиртами могут быть использованы как кислоты (H_2SO_4 , BF_3), так и основания (NaOH , KOH , холин гидроксид, пилларированные глины, нанокomпозитные core-shell структуры на основе слоистых гидроксидов); в тоже время отмечается, что реакция протекает и в отсутствии катализатора [232-235]. Вероятный механизм образования (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола – взаимодействие АМСТ с ИПС. Известно применение в качестве катализаторов подобных реакций твердых кислот (например, ионообменных смол и цеолитов в Н-форме) [166, 236].

Наличие несимметричных простых эфиров в исследуемом объекте было подтверждено сравнительным анализом времени удерживания данных соединений в составе продуктов независимого синтеза и в составе ДМФК-фракции (табл. 3.25).

Таблица 3.25 – Сравнительный анализ времен удерживания эфиров

Соединение	Время удерживания, мин			
	Неполярная колонка (ПВД)		Полярная колонка (МСД)	
	Фракция	Синтез	Фракция	Синтез
1-изопропокси-2-пропанол	16,693	16,684	11,129	11,093
2-изопропокси-1-пропанол	17,043	17,037	12,487	12,487
(1-изопропокси-1-метилэтил)бензол	29,658	29,688	18,875	18,979

В качестве иллюстрации достоверности идентификации эфиров на рисунках 3.39 и 3.40 приведены масс-спектры продукта синтеза и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола) из библиотечной базы данных «Хроматэк Аналитик».

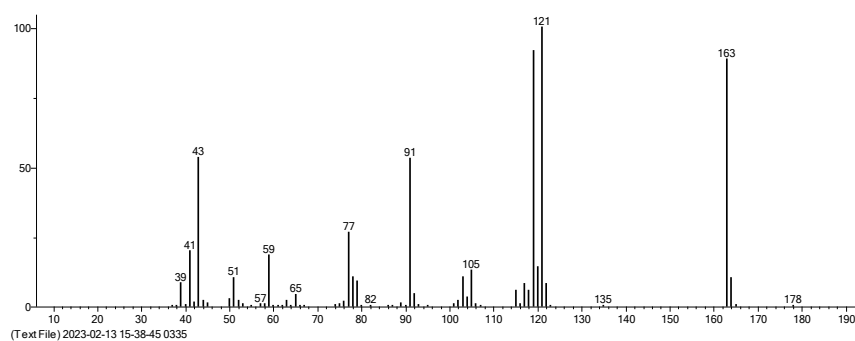


Рис. 3.39 – Масс-спектр синтезированного (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола

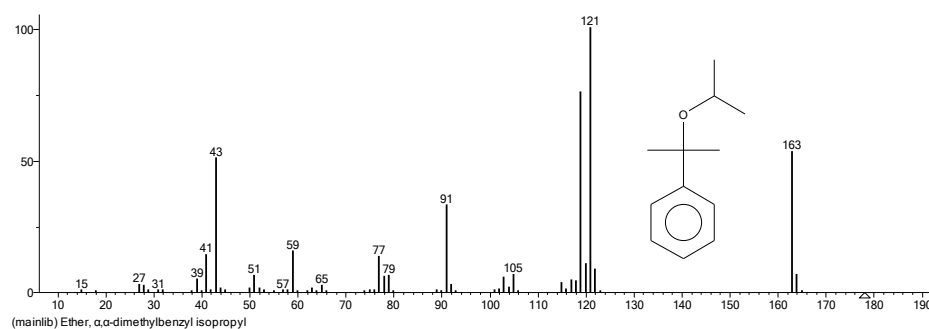


Рис. 3.40 – Масс-спектр (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола из библиотеки масс-спектров National Institute of Standards and Technology (NIST'20)

Сравнение экспериментальных и расчетных ГК некоторых компонентов ДМФК-фракции (ДМФК, АЦФ, АМСТ, ИПС) показало, что погрешность расчетных коэффициентов не превышает 5% отн., что согласуется с данными [237], поэтому для остальных компонентов, содержащихся в составе ДМФК-фракции, ГК определялись расчетным путем. Приведенные в таблице экспериментальные значения ГК являются усредненными для трех значений, рассчитанных по трем независимым количественным анализам одной и той же искусственной смеси, содержащей ИПБ, ДМФК, АЦФ, АМСТ, ИПС.

Сравнительные результаты количественного анализа тяжелого эпоксида по методу внутренней нормализации приведены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Количественный компонентный состав ДМФК-фракции

Компонент	ГК для ПИД	Концентрация, % мас.	
		Без ГК	С учетом ГК
ИПБ	1,0000*	78,400	74,765
ДМФК	1,1948*	18,023	20,536
АЦФ	1,2310*	1,366	1,604
АМСТ	0,9513*	0,604	0,548
Фенол (Ф)	1,3423	0,442	0,566
ГПИПБ	1,5400	0,189	0,278
ЭБ	0,9937	0,020	0,019
Ацетон	2,1745	0,027	0,056
ИПС	1,9391*	0,202	0,374
Пропиленгликоль	3,4533	0,099	0,326
1-изопропокси-2-пропанол	2,0821	0,125	0,248
2-изопропокси-1-пропанол	2,0111	0,135	0,259
(1-изопропокси-1-метилэтил)бензол	1,2135	0,190	0,220
Дикумилпероксид	1,2653	0,168	0,203

Примечание: (*) – экспериментальные ГК

Оценочно, из расчета на производительность кумольного производства оксида пропилена 70000 т/год на стадии эпоксидирования пропилен ГПИПБ образуется порядка 100000 кг/ч ДМФК-фракции с массовой долей ДМФК ~20 % мас. (табл. 3.26). Общее содержание 1-изопропокси-2-пропанола и 2-изопропокси-1-

пропанола в составе фракции составляет ~0,5% мас. (табл. 3.34). Соответственно, количество образующихся эфиров составляет: $100000 \cdot 0,005 = 500$ кг/ч или 4000 т/год. Как отмечалось выше (в главе Литературный обзор), монозамещенные простые эфиры пропиленгликоля представляют коммерческий интерес в качестве самостоятельных продуктов, поэтому для понимания места расположения узла их выделения важно было определить реакционную способность этих соединений в условиях гидрогенизационной обработки ДМФК-фракции.

Наиболее вероятным направлением превращений простых эфиров в присутствии катализатора с кислотной функцией в конденсированной системе, содержащей воду, является гидролиз с образованием соответствующих спиртов (ПГ и ИПС) [200]. Предварительные эксперименты, проведенные на модельном соединении (1-метокси-2-пропанол), показали, что в области температур 150-170°C этот эфир гидролизу не подвергается. Таким образом, при разработке технологической схемы процесса целесообразно рассматривать расположение узла выделения 1-изопропокси-2-пропанола и 2-изопропокси-1-пропанола не до, а после стадии гидрогенолиза ДМФК-фракции.

3.8 Тестирование смешанной бинарной каталитической системы на модельном растворе диметилфенилкарбинола

В эксперименте использовались гранулированные катализаторы Pd/ГТО-ОА и WO₃/ОА.

Установлено, что при гидрогенизационной обработке бинарного модельного раствора диметилфенилкарбинола («ДМФК-толуол») в диапазоне температур 140-170°C и давлений 30-35 кгс/см² (повышение рабочего давления в ~2 раза по сравнению со скрининговыми экспериментами) продуктами превращений диметилфенилкарбинола являются только альфа-метилстирол и изопропилбензол, продукты гидрирования ароматического кольца изопропилбензола (изопропилциклогексан) и олигомеризации альфа-метилстирола (циклический 2,3-дигидро-1,1,3-триметил-

3-фенил-инден, линейные 2,4-дифенил-4-метилпент-1-ен и 2,4-дифенил-4-метилпент-2-ен) в катализате (гидрогенизате) отсутствуют.

В отличие от ранее проведенного эксперимента по оценке каталитической активности палладиевого катализатора Pd/ГТО-ОА в реакции гидрирования альфа-метилстирола в газовой фазе (см. выше с. 100), отсутствие изопропилциклогексана можно связать с наличием в реакционной смеси значительного количества воды, как побочного продукта гидрогенолиза диметилфенилкарбинола. В качестве возможного механизма можно предполагать конкурирующую адсорбцию воды на поверхности палладия, препятствующую хемосорбции алкилбензола по ароматическому кольцу при сохранении возможности хемосорбции олефина (АМСТ) по двойной связи.

Для реакции дегидратации диметилфенилкарбинола (как лимитирующей стадии реакции гидрогенолиза ДМФК) были рассчитаны значения эффективных констант скорости (уравнение (3.3)), их температурная зависимость представлена на рисунке 3.41.

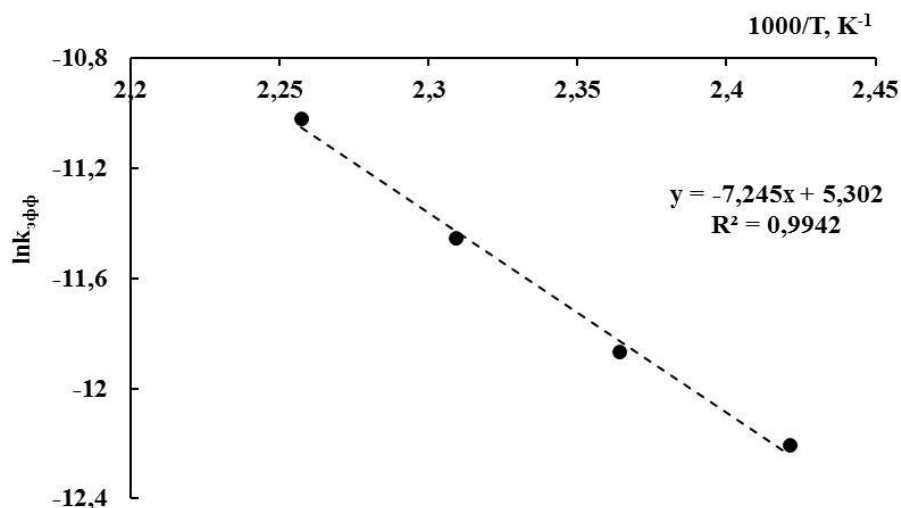


Рис. 3.41 – Температурная зависимость эффективной константы скорости гетерогенно-каталитической дегидратации ДМФК (псевдонулевой порядок по реагенту, диапазон температур 140-170°C, гранулированный катализатор WO₃/ОА)

Результаты регрессионного анализа массива данных, соответствующего зависимости на рисунке 3.41, приведены в таблице 3.27.

Таблица 3.27 – Регрессионный анализ температурной зависимости эффективной константы скорости гетерогенно-каталитической дегидратации ДМФК, псевдонулевой порядок по реагенту (уровень надежности 95%)

Регрессионная статистика		
Множественный R	0,9971	
R-квадрат	0,9942	
Наблюдения	4	
F расчетное	341	
Значимость F	3·10 ⁻³	
Коэффициенты уравнения линейной регрессии		
Параметр уравнения	свободный член	угловой коэффициент
Значение	5,302	-7,245
Стандартная ошибка	9,179·10 ⁻¹	3,924·10 ⁻¹
P-значение	2,9·10 ⁻²	2,9·10 ⁻³
Нижняя граница	1,353	-8,934
Верхняя граница	9,252	-5,566

По результатам регрессионного анализа значения параметров уравнения Аррениуса составляют: $\ln A = 5,3 \pm 3,9$ (размерность A «моль/(Г_{кат}·мин)»), $E_{\text{набл}} = 60 \pm 14$ кДж/моль. Наблюдаемая энергия активации дегидратации ДМФК в присутствии гранулированного катализатора WO₃/ОА снижается по сравнению с дисперсным катализатором (размер частиц 1,0-1,4 мм) в ~1,7 раза (от 101 до 60 кДж/моль), что свидетельствует о переходе реакции из кинетической во внутридиффузионную область.

3.9 Тестирование смешанной бинарной каталитической системы на диметилфенилкарбинольной фракции

На заключительном этапе диссертационной работы было проведено тестирование смешанной бинарной каталитической системы «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» на реальной многокомпонентной диметилфенилкарбинольной фракции.

Гидрогенизационная обработка фракции проводилась при двух рабочих температурах 170°C и 205°C и давлениях 30-60 кгс/см² (верхняя граница рабочей температуры обусловлена рекомендуемой рабочей температурой магнитной муфты привода мешалки автоклава).

Результаты количественного компонентного состава полученных гидрогенизатов представлены в таблице 3.28.

Таблица 3.28 – Количественный компонентный состав гидрогенизата (детектор ПИД)

Компоненты	Концентрация, % мас.		
	ДМФК-фракция	170°C	205°C
Изопропилбензол	74,765	87,021	93,774
Диметилфенилкарбинол	20,536	4,272	0
Ацетофенон	1,604	2,649	2,032
Альфа-метилстирол	0,548	3,285	0,272
Фенол	0,566	0,576	0,559
Гидропероксид изопропилбензола	0,278	0	0
1-фенилэтанол	0	0,279	0,608
Этилбензол	0,019	0,052	0,296
Ацетон	0,056	0,156	0,166
Изопропанол	0,374	0,343	0,348
Пропиленгликоль	0,326	-	-
1-изопропокси-2-пропанол	0,248	0,212	0,215
2-изопропокси-1-пропанол	0,259	0,263	0,287
(1-изопропокси-1-метилэтил)бензол	0,220	0	0
Дикумилпероксид	0,203	0	0
Остальные компоненты	-	0,892	1,443

Примечание: (*) – 16 часов, манометрическое давление 30 кгс/см², (**) – 24 часа, манометрическое давление 60 кгс/см²

Как видно, смешанная бинарная каталитическая система «WO₃/OA + Pd/ГТО-OA» обеспечивает количественное превращение диметилфенилкарбинола в реальной многокомпонентной смеси.

Увеличение концентрации ацетофенона (и продуктов его гидрирования и гидрогенолиза) в гидрогенизате можно связать с неселективным разложением гидропероксида изопропилбензола ($\text{ГПИПБ} \rightarrow \text{АЦФ} + \text{метанол}$).

Следует отметить относительно низкую реакционную способность карбонильной группы ацетофенона и гидроксильной группы вторичного спирта 1-фенилэтанола в условиях гидрогенизационной обработки: $C_{\text{АЦФ}} > C_{1\text{-ФЭТ}} > C_{\text{ЭБ}}$. В целом, это согласуется с тем, что наиболее высокую гидрирующую активность по отношению к карбонильной группе ацетофенона проявляют катализаторы на основе меди [168].

Наличие в гидрогенизате ацетона и изопропанола подтверждает относительно низкую активность исследуемой каталитической системы по отношению к карбонильной группе кетона и гидроксильной группе вторичного спирта.

С учетом того, что механизм гидрирования карбонильной группы ацетофенона и ацетона подразумевает их хемосорбцию на палладии, карбонильные соединения могут снижать скорость гидрирования двойной связи альфа-метилстирола. В дальнейшем, в качестве возможного способа увеличения скорости гидрирования целевой реакции целесообразно оценить возможность предварительного гидрирования ацетофенона и ацетона в составе фракции в присутствии катализатора на основе меди.

Реакции гидрирования ароматического кольца (изопропилбензол $\rightarrow$ изопропилциклогексан, ацетофенон $\rightarrow$ метилциклогексилкетон, 1-фенилэтанол $\rightarrow$ метилциклогексилкарбинол, этилбензол $\rightarrow$ этилциклогексан и фенол $\rightarrow$ циклогексанол) не протекают даже в жестких условиях проведения эксперимента.

Высокая устойчивость несимметричных простых эфиров 1-изопропокси-2-пропанол и 2-изопропокси-1-пропанол согласуется с результатами эксперимента на модельном соединении (1-метокси-2-пропанол) в присутствии катализатора с кислотной функцией в условиях, приближенных к условиям гидрогенизационной обработки диметилфенилкарбинольной фракции (см. выше с. 117). В отличие от алифатических простых эфиров, простой эфир, содержащий ароматический фрагмент, полностью реагирует уже при температуре 170°C.

В целом, по результатам экспериментов по гидрогенизационной обработке диметилфенилкарбинольной фракции в присутствии смешанной бинарной каталитической системы «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» можно сделать вывод о высокой селективности целевой реакции гидрогенолиза ДМФК до ИПБ. Оценочно, с учетом погрешности хроматографического анализа, выход алкилбензола на превращенный спирт превышает 98 %. Полученный результат позволяет рекомендовать бинарную каталитическую систему «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» для проведения дальнейших испытаний в реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе непрерывного действия.

На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях по теме диссертации являлись Каралин Э.А., Харлампики Х.Э., Елиманова Г.Г., Бочков М.А., Опаркин А.В., Абрамов А.Г., Васильев В.А., Елкин Н.С., Балыев С., Шинкарев А.А.

Каралин Э.А. являлся научным руководителем по работе, роль которого заключалась в консультировании при постановке цели и задач исследования, обсуждении результатов и выводов, участии в написании публикаций. Харлампики Х.Э. осуществлял консультации в области технического и технологического оформления кумольного процесса получения оксида пропилена. Елиманова Г.Г. и Бочков М.А. осуществляли консультации по экспериментальным установкам для каталитических испытаний и хроматографическому анализу. Опаркин А.В., Абрамов А.Г., Васильев В.А. принимали участие в обсуждении методики проведения и результатов гидротермальной модификации оксида алюминия. Елкин Н.С. принимал участие в проведении патентного поиска. Балыев С. осуществлял консультации по методике измерения механической прочности гранул. Шинкарев А.А. осуществлял методическое руководство по синтезу носителя катализатора Cu/Fe-PilAlSi и принимал участие в обсуждении его каталитической активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан низкотемпературный способ управления удельной поверхностью носителя путем гидротермального модифицирования оксида алюминия. Получен бемитный носитель с остаточным содержанием оксида алюминия ~15 % мас., характеризующийся сформированной щелевидными порами мезопористой структурой ($S_{\text{БЭТ}}$ 51,1 м²/г, V_{Σ} 0,21 см³/г) и на основе которого синтезирована серия палладиевых катализаторов Pd/ГТО-ОА корочкового типа (C_{Pd} 0,2-0,4 % мас.).

2. Синтезированные Pd/ГТО-ОА катализаторы характеризуются высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной связи моноолефинов различной структуры и низкой гидрирующей активностью по отношению к ароматическому кольцу.

3. Нанесение WO₃ на поверхность оксида алюминия сопровождается увеличением концентрации средних и сильных (по ТПД-NH₃) кислотных центров. Определены области нижнего температурного порога и значения активационных параметров некаталитической (термической) и каталитической (WO₃/ОА) реакций дегидратации диметилфенилкарбинола в жидкой фазе: ~140-150°C и ~90-100°C; $\ln A = 39,6 \pm 7,3$ и $\ln A = 18,2 \pm 1,6$; $E_{\text{набл}} = 201 \pm 27$ кДж/моль и $E_{\text{набл}} = 101 \pm 6$ кДж/моль соответственно.

4. Установлено, что смешанная бинарная каталитическая система «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» характеризуется высокой дегидратирующей активностью по отношению к гидроксильной группе диметилфенилкарбинола, высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной боковой связи альфа-метилстирола, отсутствием гидрирующей активности по отношению к ароматическому кольцу изопропилбензола, не вызывает протекание реакций олигомеризации альфа-метилстирола.

5. Установлено, что побочными продуктами эпексидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов и изопропанола как сорастворителя являются несимметричные простые эфиры 1-изопропокси-2-пропанол, 2-изопропокси-1-пропанол, (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол.

6. Установлено, что при гидрогенизационной обработке диметилфенилкарбинольной фракции в присутствии смешанной бинарной системы «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» в диапазоне температур 170-205°C и давлений 30-60 кгс/см² выход изопропилбензола в реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола близок к количественному.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Проведенные исследования направлены на развитие представлений о процессах жидкофазного гидрогенолиза спиртов в присутствии гетерогенных катализаторов неподвижного слоя. Дальнейшее развитие тематики может быть направлено на разработку способов синтеза на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия катализаторов селективного гидрирования высоконепредельных соединений в составе C₂ и C₃ углеводородных фракций пиролиза и разработку эффективных способов повышения гидротермальной устойчивости оксида алюминия.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОП – оксид пропилена

ГПИПБ – гидропероксид изопропилбензола

ДМФК – диметилфенилкарбинол

АМСТ – альфа-метилстирол

ИПБ – изопропилбензол

АЦФ – ацетофенон

ЭБ – этилбензол

ИПС – изопропиловый спирт

ИПЦГ – изопропилциклогексан

ЦГОЛ – циклогексанол

ПБ – пропилбензол

БЭТ – Брунауэра-Эммета-Теллера

БДХ – Баррета-Джойнера-Халенды

МПР – механическая прочность на раздавливание

ТГА – термогравиметрический анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

КЛСМ – конфокальная лазерная сканирующая микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТПВ-Н₂ – температурно-программируемое восстановление водородом

ТПД-NH₃ – температурно-программируемая десорбция аммиака

ДТП – детектор по теплопроводности

ПВД – пламенно-ионизационный детектор

МСД – масс-спектрометрический детектор

ГК – градуировочный коэффициент

ОА – оксид алюминия

ГТО – гидротермальная обработка

ГТО-ОА – гидротермально модифицированный оксид алюминия

Pd/ГТО-ОА – палладий, нанесенный на гидротермально модифицированный оксид алюминия

WO₃/ОА – оксид вольфрама, нанесенный на оксид алюминия

КЦ – кислотные центры

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawabata, T. Trends and views in the development of technologies for propylene oxide production / T. Kawabata, H. Koike, J. Yamamoto, S. Yoshida // Sumitomo Kagaku. – 2019. V. 2019 – P. 1-9. https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/files/docs/2019E_1.pdf
2. Folmer, B.J. Gold Catalysts for Direct Propene Oxide Synthesis: Master Thesis / B.J. Folmer. – Utrecht, 2021. – P. 73.
3. ChemAnalyst [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/propylene-oxide-po-market-755>, свободный.
4. Trent, D.L. Propylene Oxide: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology / D.L. Trent. – New York: John Wiley & Sons, 2001. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1618151620180514.a01.pub2>
5. Lu, X., Selective synthesis of propylene oxide through liquid-phase epoxidation of propylene with H₂O₂ over formed Ti-MWW catalyst / X. Lu, H. Wu, J. Jiang, M. He, P. Wu // Journal of Catalysis. – 2016. – V. 324. – P. 173-183. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.020>
6. Пинаева, Л.Г. Перспективы развития катализаторов окислительных процессов глубокой переработки пропилена / Л.Г. Пинаева, А.С. Носков // Катализ в промышленности. – 2020. – Т. 20, №1. – С. 6-32. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-1-6-32>. EDN VHHGWN
7. Ягудин, Д.И. Возможные направления образования побочных продуктов на стадии эпексидирования в кумольной технологии получения оксида пропилена / Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, Н.С. Елкин, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампики // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, №12. – С. 78-84. EDN ORNBVQ
8. Зарифьянова, М.З. Извлечение молибдена из отхода производства оксида пропилена / М.З. Зарифьянова, И.Ш. Хуснутдинов, А.В. Константинова, Вафина С.Д., Гайфуллин А.А. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, №3. – С. 3-9. EDN OUWZUX

9. Воронов, Н.А. Анализ современных технологий производства оксида пропилена / Н.А. Воронов // НефтеГазоХимия. – 2022. – №3. – С. 22-26. – <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2022-3-22-26>. EDN DARETY
10. Russo, V. Chemical and technical aspects of propene oxide production via hydrogen peroxide (HPPO process) / V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M.D. Serio // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 52, №3. – P. 1168-1178. <https://doi.org/10.1021/ie3023862>
11. RUPEC [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://rupec.ru/news/51095/>, свободный.
12. Маркет Репорт Компании [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mrc.ru/news/406671-lyondellbasell-zapustila-novoe-proizvodstvo-okisi-propilena-v-tehase>, свободный.
13. Nexant ChemSystems PERP Program: Propylene Oxide, report abstract 2009 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.nexanteca.com/sites/default/files/report/field_attachment_abstract/200811/0708_6_abs.pdf, свободный.
14. Nemeth, L. Chapter One - Science and Technology of Framework Metal-Containing Zeotype Catalysts / L. Nemeth, S.R. Bare // Advances in Catalysis. – 2014. – V. 57. – P. 1-97. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800127-1.00001-1>
15. Обзор промышленных методов производства пероксида водорода / А. С. Тихонов, Д. Н. Чепайкин, И. А. Суворова, В. И. Анисимова // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 16. – С. 42-43. – EDN ZI-VWNZ.
16. KBR [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.kbr.com/en/insights-news/press-release/kbr-and-sumitomo-chemical-form-technology-licensing-alliance-sustainable-propylene-oxide-production>, свободный.
17. Аналитика товарного рынка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mrc.ru/news/399151-bpcl-otkazivaetsya-ot-stroitelstva-proizvodstva-poliolov-v-indii>, свободный.

18. NexantECA [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.nexanteca.com/blog/202302/technological-independence-china%E2%80%99s-propylene-oxide-industry>, свободный.
19. Misono, M. Recent progress in catalytic technology in Japan / M. Misono, N. Nojiri // *Applied Catalysis*. – 1990. – V. 64. – P. 1-30. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81550-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81550-X)
20. Nojiri, N. Recent progress in catalytic technology in Japan— a supplement / N. Nojiri, M. Misono // *Applied Catalysis A: General*. – 1993. – V. 93, №2. – P. 103-122. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85187-T](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85187-T)
21. Muroi, T. Recent progress in catalytic technology in Japan – II (1994–2009) / T. Muroi, N. Nojiri, T. Deguchi // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 389. – P. 27-45. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.061>
22. Cavani, F. Synthesis of Propene Oxide: A Successful Example of Sustainable Industrial Chemistry / F. Cavani, A.M. Gaffney // *Sustainable Industrial Chemistry*. – 2009. – P. 319–365. <https://doi.org/10.1002/9783527629114.ch6>
23. Sumitomo Chemical [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sumitomo-chem.co.jp/technology-licensing/our-licenses/рус/>, свободный.
24. Ciszek, B. Homogeneous Palladium-Catalyzed Transfer Hydrogenolysis of Benzylic Alcohols Using Formic Acid as Reductant / B. Ciszek, I. Fleischer // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – V. 24, №47. – P. 12259-12263. <https://doi.org/doi:10.1002/chem.201801466>
25. Thakar, N. Deuteration study to elucidate hydrogenolysis of benzylic alcohols over supported palladium catalysts / N. Thakar, N.F. Polder, K. Djanashvili, H. van Bekkum, F. Kapteijn, J.A. Moulijn // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 246. – P. 344-350. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.12.016>
26. Ranade, V.S. Hydrogenolysis of Benzylic Alcohols on Rhodium Catalysts / V.S. Ranade, R. Prins // *Chemistry - A European Journal*. – 2000. – V. 6, №2. – P. 313-320. [https://doi.org/doi:10.1002/\(sici\)1521-3765\(20000117\)6:2<313::aid-chem313>3.0.co;2-9](https://doi.org/doi:10.1002/(sici)1521-3765(20000117)6:2<313::aid-chem313>3.0.co;2-9)

27. Nakagawa, Y. Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol / Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2, №19. – P. 6688-6702. <https://doi.org/doi:10.1039/c3ta15384c>

28. Zhu, S. Alkaline metals modified Pt–H₄SiW₁₂O₄₀/ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol / S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Zhu, X. Xiang, C. Yu, Y. Li // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 140-141. – P. 60-67. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.041

29. Lin, H.-W. Aromatic hydrogenation of benzyl alcohol and its derivatives using compressed CO₂/water as the solvent / H.-W. Lin, C.H. Yen, C.-S. Tan // *Green Chemistry*. – 2012. – V. 14, №3. – P. 682-687. <https://doi.org/doi:10.1039/c2gc15999f>

30. Cheng, G. Importance of interface open circuit potential on aqueous hydrogenolytic reduction of benzyl alcohol over Pd/C / G. Cheng, W. Zhang, A. Jentys, E.E. Ember, O.Y. Gutiérrez, Y. Liu, J.A. Lercher // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13. – Article 7967. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35554-1>

31. Kwak, B.S. Hydrogenolysis of alpha-methylbenzyl alcohol over bifunctional catalysts / B.S. Kwak, T.J. Kim, S.I. Lee // *Applied Catalysis A.: General*. – 2003. – V. 238. – P. 141-148. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00347-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00347-2)

32. Ukisu, Y. Pd-catalyzed transfer hydrogenolysis of benzylic alcohol in acidic 2-propanol / Y. Ukisu // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2021. – V. 134. – P. 273-283. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02063-z>

33. Wang, B. Hydrogenation Performance of Acetophenone to 1-Phenylethanol on Highly Active Nano Cu/SiO₂ / B. Wang, M. Jin, H. An, Z. Guo, Z. Lv // *Catalysis Letters*. – 2020. – V. 150. – P. 56-64. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02908-2>

34. Musolino, M.G. Aromatic Alcohols as Model Molecules for Studying Hydrogenolysis Reactions Promoted by Palladium Catalysts / M.G. Musolino, F. Mauriello, C. Busacca, R. Pietropaolo // *Topics in Catalysis*. – 2015. – V. 58. – P. 1077-1084. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0476-8>

35. Sawadjoon, S. Pd-catalyzed transfer hydrogenolysis of primary, secondary, and tertiary benzylic alcohols by formic acid: a mechanistic study / S. Sawadjoon, A. Lundstedt, J.S.M. Samec // *ACS Catalysis*. – 2013. – V. 3. – P. 635-642. <https://doi.org/10.1021/cs300785r>
36. Liu, X. Catalytic transfer hydrogenolysis of 2-phenyl-2-propanol over palladium supported on activated carbon / X. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, X. Wang // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V. 252. – P. 176-180. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.055>
37. Feng, J. Catalytic transfer hydrogenolysis of α -methylbenzyl alcohol using palladium catalysts and formic acid / J. Feng, C. Yang, D. Zhang, J. Wang, H. Fu, H. Chen, X. Li // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 354. – P. 38-43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.008>
38. Wojcik, B. Hydrogenolysis of alcohols to hydrocarbons / B. Wojcik, H. Adkins // *Journal of the American Chemical Society*. – 1933. – V. 55. – P. 1293-1294. <https://doi.org/10.1021/ja01330a506>
39. Mitsui, S. Stereochemistry and Mechanism of Catalytic Hydrogenation and Hydrogenolysis. III. Catalytic Hydrogenolysis of Benzyl-type Alcohols and Their Derivatives / S. Mitsui, S. Imaizumi, Y. Esashi // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1970. – V. 43. – P. 2143-2152. <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.2143>
40. Kobylinski, T.P. Hydrogenolysis of alcohols: III. Effect of supports on reduced nickel oxide for the conversion of alcohols to ethers / T.P. Kobylinski, H. Pines // *Journal of Catalysis*. – 1970. – V. 17, №3. – P. 384-393. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(70\)90115-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90115-6)
41. Musolino, M.G. Unravelling the effect of Lewis acid properties of the support on the performance of palladium based catalyst in hydrogenation and hydrogenolysis reactions / M.G. Musolino, F. Mauriello, C. Busacca, R. Pietropaolo // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 241. – P. 208-213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.068>

42. Zhang, X.B. Preparation of 1-phenylethanol by selective hydrogenation of acetophenone over alumina-supported Co catalysts / X.B. Zhang // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2011. – V. 102. – P. 417-424. <https://doi.org/10.1007/s11144-010-0268-x>

43. Пат. 2022/0331785 US. Catalyst for producing isopropylbenzene and the production method and use thereof / L. Zhongneng, Z. Duo, L. Yuhao, M. Wendi, G. Guoyao; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chemical Corporation, Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Sinopec. – №17/764366; заявл. 29.09.2020; опубл. 20.10.2022.

44. Григорьева, Н.Г. Низкомолекулярная олигомеризация виниаренов, циклических и линейных олефинов в присутствии цеолитных катализаторов: автореф... дис. докт. хим. наук. – Уфа.: 2012. – 48 с.

45. База патентной информации Espacenet [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://worldwide.espacenet.com/>, свободный.

46. Пат. 20120070164 KR. Method for preparing alpha methyl styrene / S.J. Yoo, S.B. Ha, D.H. Cho; заявитель и патентообладатель LG Chemical Limited. – №0131598; заявл. 21.12.2010; опубл. 29.06.2012.

47. Пат. 20130011770 KR. Method for preparing phenol, acetone and alpha methyl styrene / S.B. Ha, S.J. Yoo, D.H. Cho, T.C. Lee; заявитель и патентообладатель LG Chemical Limited. – №0073166; заявл. 11.12.2012; опубл. 30.01.2013.

48. Пат. 20130017943 KR. Method for preparing phenol, acetone and alpha methyl styrene / S.J. Yoo, S.B. Ha, D.H. Cho, T.C. Lee; заявитель и патентообладатель LG Chemical Limited. – №0080697; заявл. 11.12.2012; опубл. 20.02.2013.

49. Пат. 103052611 CN. Method for preparing alpha methyl styrene / S.B. Ha, S.J. Yoo, D.H. Cho; заявитель и патентообладатель LG Chemical Limited. – №201180037274.2; заявл. 10.10.2011; опубл. 17.04.2013.

50. Пат. 20130028479 KR. Method for preparing alpha methyl styrene / T.C. Lee, S.B. Ha, S.J. Yoo, D.H. Cho; заявитель и патентообладатель LG Chemical Limited. – №0092075; заявл. 09.09.2011; опубл. 19.03.2013.

51. Пат. 103562168 CN. Method of preparing cumyl alcohol and method of preparing phenol, acetone and alpha-methyl styrene / S.B. Ha, S.J. Yoo, D.H. Cho, T.C. Lee; заявитель и патентообладатель LG Chemical Limited. – №201280023345.8; заявл. 12.07.2012; опубл. 05.02.2014.

52. Пат. 3337646 US. Hydrogenation of cumyl alcohol to cumene / S. Khoobiar, N.J. Clifton; заявитель и патентообладатель Halcon International Inc. – №380931; завл. 07.07.1964; опубл. 22.08.1967.

53. Пат. 1108043 GB. Production of epoxy compounds / J. Kollar; заявитель и патентообладатель Halcon International Inc. – №24858/65; заявл. 11.06.1965; опубл. 27.03.1968.

54. Пат. 1115186 GB. Epoxidation process / J.L. Russell, C.N. Winnick, J. Kollar; заявитель и патентообладатель Halcon International Inc. – №24610/65; заявл. 10.06.1965; опубл. 29.05.1968.

55. Пат. 1116378 GB. Alcohol hydrogenolysis / S. Khoobiar; заявитель и патентообладатель Halcon International Inc. – №28296/64; заявл. 05.07.1965; опубл. 06.06.1968.

56. Пат. 2001270873 JP. Method for producing propylene oxide / T. Ito, S. Omae; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №83958; заявл. 24.03.2000; опубл. 02.10.2001.

57. Пат. 2001270878 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, N. Oki; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №83963; заявл. 24.03.2000; опубл. 02.10.2001.

58. Пат. 2001270880 JP. Method for producing propylene oxide / T. Ito, T. Seo; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №83967; заявл. 24.03.2000; опубл. 02.10.2001.

59. Пат. 2002/0151730 US. Process for producing propylene oxide / N. Oku, T. Seo; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/042136; заявл. 11.01.2002; опубл. 17.10.2002.

60. Пат. 2003/0139615 US. Process for producing propylene oxide / T. Seo, J. Tsuji; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/220501; заявл. 19.03.2001; опубл. 24.07.2003.

61. Пат. 2003/0032822 US. Process for producing propylene oxide / J. Tsuji, T. Omae; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/221354; заявл. 19.03.2001; опубл. 13.02.2003.

62. Пат. 2003/0032823 US. Process for producing propylene oxide / J. Tsuji, J. Yamamoto; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/221357; заявл. 19.03.2001; опубл. 13.02.2003.

63. Пат. 2003/0023102 US. Process for producing propylene oxide / N. Oku, T. Omae; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/221366; заявл. 19.03.2001; опубл. 30.01.2003.

64. Пат. 2003160572 JP. Method of conversion of organic hydroperoxide / T. Suzuki, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №362169; заявл. 28.11.2001; опубл. 03.06.2003.

65. Пат. 2003261550 JP. Process for producing propylene oxide and propyl alcohol / K. Ito, M. Katao; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №60253; заявл. 06.03.2002; опубл. 19.09.2003.

66. Пат. 2003261551 JP. Method of producing propylene oxide and cumene dimer / K. Ito, M. Katao; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №60254; заявл. 06.03.2002; опубл. 19.09.2003.

67. Пат. 2004/0260134 US. Process for producing cumene / J. Tsuji, N. Oku; заявитель и патентообладатель Tsuji Junpei, Oku Noriaki. – №10/489184; заявл. 10.09.2002; опубл. 23.12.2004.

68. Пат. 2004/0210068 US. Process for producing cumene / J. Tsuji, N. Oku; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/489241; заявл. 10.09.2002; опубл. 21.10.2004.

69. Пат. 2004/0254386 US. Process for preparation of propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/489955; заявл. 12.09.2002; опубл. 16.12.2004.

70. Пат. 2005/0085647 US. Process for production of propylene oxide / J. Tsuji; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/500720; заявл. 26.12.2002; опубл. 21.05.2005.

71. Пат. 2004203753 JP. Method for producing cumene / J. Tsuji, T. Seo; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №371732; заявл. 24.12.2002; опубл. 22.07.2004.

72. Пат. 2004210734 JP. Method for production of cumene / J. Tsuji; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №894; заявл. 07.01.2003; опубл. 29.07.2004.

73. Пат. 2004292335 JP. Method for producing alpha-methylstyrene / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №85100; заявл. 26.03.2003; опубл. 21.10.2004.

74. Пат. 2004292336 JP. Method for producing cumene / M. Ishino, J. Tsuji; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №85108; заявл. 26.03.2003; опубл. 21.10.2004.

75. Пат. 2004269505 JP. Method for producing cumene / S. Shiraishi, M. Katao; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №404227; заявл. 03.12.2003; опубл. 30.09.2004.

76. Пат. 2005089380 JP. Manufacturing method of cumene / J. Yamamoto, M. Katao; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №325742; заявл. 18.09.2003; опубл. 07.04.2005.

77. Пат. 2005089381 JP. Manufacturing method of cumene / J. Yamamoto, M. Katao; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №325743; заявл. 18.09.2003; опубл. 07.04.2005.

78. Пат. 2005097175 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, T. Nakayama; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333144; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

79. Пат. 2005097178 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, T. Ito; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333147; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

80. Пат. 2005097180 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333149; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

81. Пат. 2005097181 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333150; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

82. Пат. 2005097182 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333151; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

83. Пат. 2005097183 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333152; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

84. Пат. 2005097186 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333155; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

85. Пат. 2005097187 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333156; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

86. Пат. 2005097207 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №335327; заявл. 26.09.2003; опубл. 14.04.2005.

87. Пат. 2005097208 JP. Method for producing propylene oxide / T. Suzuki, K. Akutsu; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №335328; заявл. 26.09.2003; опубл. 14.04.2005.

88. Пат. 2005097210 JP. Method for producing cumene / J. Yamamoto; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №335330; заявл. 26.09.2003; опубл. 14.04.2005.

89. Пат. 2005097211 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №335331; заявл. 26.09.2003; опубл. 14.04.2005.

90. Пат. 2005097212 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №335332; заявл. 26.09.2003; опубл. 14.04.2005.

91. Пат. 2005097213 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №335333; заявл. 26.09.2003; опубл. 14.04.2005.

92. Пат. 2005097214 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №335334; заявл. 26.09.2003; опубл. 14.04.2005.

93. Пат. 2005097188 JP. Method for production of cumene / J. Yamamoto, T. Suzuki; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333160; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

94. Пат. 2005097185 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №333154; заявл. 25.09.2003; опубл. 14.04.2005.

95. Пат. 2005097184 JP. Method for producing propylene oxide / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №335153; заявл. 26.09.2003; опубл. 14.04.2005.

96. Пат. 2006/0183926 US. Process for producing cumene / J. Tsuji, M. Ishino; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/540029; заявл. 16.12.2003; опубл. 17.08.2006.

97. Пат. 2006/0258892 US. Process for producing cumene / J. Yamamoto, M. Katao; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/571471; заявл. 10.09.2004; опубл. 16.11.2006.

98. Пат. 2006/0217566 US. Process for producing cumene and process for propylene oxide production including the production process / T. Suzuki, M. Ishino,

T. Nakayama; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/572450; заявл. 15.09.2004; опубл. 28.09.2006.

99. Пат. 2006/0281935 US. Process for producing propylene oxide / J. Tsuji, Y. Itou; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №10/572878; заявл. 16.09.2004; опубл. 14.12.2006.

100. Пат. 102464567 CN. Method for preparing isopropylbenzene by using hydrogenolysis alpha, alpha-dimethylbenzyl alcohol / W. Hui, W. Deju, L. Zhongneng, G. Youdi; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chemical, Shanghai Res Inst Petrochemical Technology Sinopec. – №201010552760.5; заявл. 17.11.2010; опубл. 23.05.2012.

101. Пат. 104230640 CN. Alpha, alpha-dimethylbenzyl alcohol hydrogenolysis method for preparing isopropyl benzene / W. Hui, L. Zhongneng, W. Deju, H. Qinqin, Z. Qin, L. Zejun; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chemical, Sinopec Shanghai Res Inst Petrochemical Tech. – №201310237084.6; заявл. 17.06.2013; опубл. 24.12.2014.

102. Пат. 104230642 CN. Alpha, alpha-dimethyl-benzyl carbinol direct hydrogenolysis method for preparing isopropyl benzene / W. Hui, L. Zhongneng, W. Deju, Z. Qin, G. Guoyao; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chemical, Sinopec Shanghai Res Inst Petrochemical Tech. – №201310237167.5; заявл. 17.06.2013; опубл. 24.12.2014.

103. Пат. 104230856 CN. Production method of epoxybutane / G. Jin, H. Gao, C. Kang, H. Yang, Z. Huang, L. Ding; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chemical, Sinopec Shanghai Res Inst Petrochemical Tech. – №201310237302.6; заявл. 17.06.2013; опубл. 24.12.2014.

104. Пат. 104277013 CN. Method for preparing epoxybutane / G. Jin, H. Gao, C. Kang, H. Yang, Z. Huang, L. Ding; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chemical, Sinopec Shanghai Res Inst Petrochemical Tech. – №201310286108.7; заявл. 09.07.2013; опубл. 14.01.2015.

105. Пат. 104876894 CN. Method for cumyl-hydroperoxide-propylene-oxide (CHPPO)-based propylene oxide generating device with by-product dicumyl peroxide (DCP) / J. Yang, K. He, Y. Li, B. Zhang, Z. Li, E. Xu; заявитель и патентообладатель Sinopec Shanghai Eng Company Limited, Sinopec Engineering Group Company. – №201510152691.1; заявл. 01.04.2015; опубл. 02.09.2015.

106. Пат. 108947757 CN. Method for preparing isopropylbenzene through catalytic hydrogenolysis of alpha,alpha-dimethyl-benzyl carbinol / J. Cui, Y. Zhu; заявитель и патентообладатель Cui Jiuxiang. – №201810891735.6; заявл. 07.08.2018; опубл. 07.12.2018.

107. Пат. 110075857 CN. Dimethyl benzyl alcohol hydrogenolysis catalyst and preparation method thereof / Z. Li, K. Sun, H. Yu, Y. Sha, C. Yan, J. Zhan, T. Wang, F. Ye, L. Wang, Q. Wang, Y. Li; заявитель и патентообладатель Wanhua Chemical Group Company Limited. – №201910382162.9; заявл. 09.05.2019; опубл. 02.08.2019.

108. Пат. 112723968 CN. Hydrogenation method of alpha, alpha-dimethyl benzyl alcohol hydrocarbon material and isopropylbenzene obtained by hydrogenation method / Z. Liu, D. Zhao, Y. Lyu, W. Ma, Y. Wang, Y. Han; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chem Corp, Sinopec Shanghai Res Instf Petrochemical Tech. – №201910973310.4; заявл. 14.10.2019; опубл. 30.04.2021.

109. Пат. 112661585 CN. Method for preparing isopropylbenzene by hydrogenolysis of alpha, alpha-dimethyl benzyl alcohol, and application / Z. Liu, D. Zhao, Y. Lyu, W. Ma, G. Gu, Y. Lin; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chem Corp, Sinopec Shanghai Res Instf Petrochemical Tech. – №201910975863.3; заявл. 15.10.2019; опубл. 16.04.2021.

110. Пат. 112569930 CN. Preparation method of isopropylbenzene and obtained isopropylbenzene / Y. Lyu, Z. Liu, D. Zhao, W. Ma, Y. Wang, Y. Lin; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chem Corp, Sinopec Shanghai Res Instf Petrochemical Tech. – №201910921428.2; заявл. 27.09.2019; опубл. 30.03.2021.

111. Пат. 112570041 CN. Pretreatment method of isopropylbenzene catalyst as well as preparation method and application of isopropylbenzene / D. Zhao, Z. Liu, W. Ma, Y. Lyu, Y. Wang; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chem Corp, Sinopec Shanghai Res Instf Petrochemical Tech. – №201910921605.7; заявл. 27.09.2019; опубл. 30.03.2021.

112. Пат. 112569931 CN. Hydrogenation catalyst and preparation method and application thereof / Y. Lyu, Z. Liu, D. Zhao, W. Ma; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chem Corp, Sinopec Shanghai Res Instf Petrochemical Tech. – №201910921609.5; заявл. 27.09.2019; опубл. 30.03.2021.

113. Пат. 2022/0363611 US. Method for producing cumene / H. Koike, T. Uekusa, S. Ikeda; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company Limited. – №17/633744; заявл. 06.08.2020; опубл. 17.11.2022.

114. Пат. 114192162 CN. Dimethylbenzyl alcohol hydrogenolysis catalyst as well as preparation method and application thereof / Z. Li, J. Zhan, H. Yu, Y. Sha, K. Sun, T. Wang, F. Ye, L. Wang, M. Meng, Q. Wang, Y. Li; заявитель и патентообладатель Wanhua Chemical Group Company Limited. – №202111522871.6; заявл. 13.12.2021; опубл. 18.03.2022.

115. Пат. 114426526 CN. Preparation method of epoxyp propane and epoxyp propane obtained by preparation method / G. In, C. Wang, C. Kang, H. Gao, H.-W. Yang, Z. Huang, L. Ding; заявитель и патентообладатель Chinese Petrochemical Industry Ltd Company, Shanghai Petrochemical Res Institute Of China Petrochemical Industry Limited Company. – №202011037436.X; заявл. 28.09.2020; опубл. 03.05.2022.

116. Пат. 2022/126825 WO. Dimethylbenzyl alcohol hydrogenolysis catalyst and preparation method therefor / Z. Li, D. Yang, L. Wang, J. Zhan, Y. Sha, H. Yu, K. Sun, Y. Li; заявитель и патентообладатель Wanhua Chemical Group Company Limited. – №2021/073011; заявл. 21.01.2021; опубл. 23.06.2022.

117. Пат. 2023/070262 WO. Device and method for producing cumene by hydrogenolysis of α,α -dimethylbenzyl alcohol / J. Zhan, Q. Wang, Y. Sha, Z. Li, K.

Sun, H. Yu, Y. Li; заявитель и патентообладатель Wanhua Chemical Group Company Limited. – №2021/126080; заявл. 25.10.2021; опубл. 04.05.2023.

118. Nijhuis, T.A. The production of propene oxide: catalytic processes and recent developments / T.A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45, №10. – P. 3447-3459. <https://doi.org/10.1021/ie0513090>

119. Черных, С.П. Новые процессы органического синтеза [Текст] / Под ред. С.П. Черных. – М.: Химия, 1989. – 400 с.

120. Oyama, S.T. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis / S.T. Oyama. – Blacksburg: Elsevier, 2008. – P. 355-371.

121. Васильев, В.А. Гомогенно-каталитическая дегидратация изомерных фенилэтанолов / В.А. Васильев, А.С. Малямов, Э.А. Каралин // *Вестник Технологического университета*. – 2016. – Т. 19, №14. – С. 51-52. EDN WJCZPV

122. Каралин, Э.А. Межмолекулярная каталитическая дегидратация изомерных фенилэтанолов в газовой фазе / Э.А. Каралин, В.А. Васильев, А.С. Малямов, А.В. Опаркин // *Вестник Технологического университета*. – 2016. – Т. 19, №17. – С. 23-24. EDN WXBUGR

123. Bassler, P. The new HPPO Process for Propylene Oxide: From Joint Development to Worldscale Production / P. Bassler, M. Weidenbach, H.-S. Goebbel // *Chemical engineering transactions*. – 2010. – V. 21. – P. 571-576. <https://www.aidic.it/cet/10/21/096.pdf>

124. Кирпичников, П.А. Альбом синтетического каучука / П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова. – Ленинград: Химия, 1986. – 224 с.

125. Чудинова, А.А. Термодинамический анализ процесса алкилирования бензола пропиленом / А.А. Чудинова, А.Е. Нурмаканова, А.А. Салищева, Е.Н. Ивашкина // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2015. – Т. 326, №7. – С. 121-129. EDN SJEOYW

126. Опаркин А.В., Переработка диметилфенилкарбинола в рамках технологии СНРО / А.В. Опаркин, Э.А. Каралин, Н.Ф. Муртазин, Х.Э. Харлампиди // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, №10. – С. 118-120. EDN UCBPGR

127. Лисицын, А.С. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов / А.С. Лисицын, В.Н. Пармон, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, №4. – С. 140-154. EDN HVDDQT

128. Маркова, М.Е. Исследование структуры кобальтсодержащих катализаторов, синтезированных в субкритических условиях / М.Е. Маркова, А.В. Гавриленко, А.А. Степачева, Молчанов В.П., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, №5. – С. 624-632. <https://doi.org/10.1134/S0453881119050022>. EDN COMHWW

129. Иванова, А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение / А.С. Иванова // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, №4. – С. 446-460. EDN OZLEAP

130. Samain, L. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃ / L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.-K. Seo, F. Javier Garcia-Garcia, U. Häussermann // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – V. 217. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.004>

131. Загузин, АС. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками / А.С. Загузин, А.В. Романенко, М.В. Бухтиярова // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, №8. – С. 1079-1090. <https://doi.org/10.31857/S0044461820080022>. EDN GJRRFZ

132. Пат. 117205908 CN. Aluminum oxide and calcium silicate composite catalyst as well as preparation method and application thereof / Z. Xiaohui, Z. Ligang, C. Xueyun; заявитель и патентообладатель Shanghai Yinguo Environmental Protection Technology Company Limited. – №202311482449.1; заявл. 09.11.2023; опубл. 12.12.2023.

133. Пат. 116273099 CN. Silicon-aluminum composite oxide carrier supported catalyst as well as preparation method and application thereof / X. Guangyong, T. Wanjun, X. Yan, Y. Qingliang; заявитель и патентообладатель Univ South Central Nationaliti. – №202310127780.5; заявл. 17.02.2023; опубл. 23.06.2023.

134. Пат. 114539715 CN. Modified aluminum oxide needled felt filled epoxy resin composite material and preparation method thereof / Y. Guisheng, W. Anqi, Y. Chenguang, Z. Chong, J. Chaojie; заявитель и патентообладатель Hefen Jiaji New Material Company Limited. – №202011342337.2; заявл. 25.11.2020; опубл. 27.05.2022.

135. Al'myasheva, O.V. Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions / O.V. Al'myasheva, E.N. Korytkova, A.V. Maslov, V.V. Gusarov // *Inorganic Materials*. – 2005. – V. 41, №5. – P. 460–467. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0152-7>

136. Mironenko, R.M. Effect of γ -Al₂O₃ hydrothermal treatment on the formation and properties of platinum sites in Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts / R.M. Mironenko, O.B. Belskaya, V.P. Talsi, T.I. Gulyaeva, M.O. Kazakov, A.I. Nizovskii, A.V. Kalinkin, V.I. Bukhtiyarov, A.V. Lavrenov, V.A. Likholobov // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – V. 469. – P. 472–482. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.027>

137. Girel, E. Selective carbon deposition on γ -alumina acid sites: towards the design of catalyst supports with improved hydrothermal stability in aqueous media / E. Girel, A. Cabiach, A. Chaumonnot, M. Besson, A. Tuel // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – V. 12. – P. 13558–13567. <https://doi.org/doi:10.1021/acsami.0c01646>

138. Ravenelle, R.M. Structural Changes of γ -Al₂O₃-Supported Catalysts in Hot Liquid Water / R.M. Ravenelle, J.R. Copeland, W.-G. Kim, J.C. Crittenden, C. Sievers // *ACS Catalysis*. – 2011. – V. 1, №5. – P. 552–561. <https://doi.org/doi:10.1021/cs100151>

139. Mukhambetov, I.N. Hydrothermal modification of the alumina catalyst for the skeletal isomerization of n-butenes / I. N. Mukhambetov, S. R. Egorova, A. N. Mukhamed'yarova, A. A. Lamberov // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – V. 554. – P. 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.024>

140. Jiajie H. Improving Hydrothermal Stability of Supported Metal Catalysts for Biomass Conversions: A Review / H. Jiajie, T. Jean-Philippe, H.S. Brent // *ACS Catalysis*. – 2021. – V. 11, №9. – P. 5248-5270. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00197>

141. Li, H. Structural and textural evolution of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst under hydrothermal conditions / H. Li, Y. Xu, C. Gao, Y. Zhao // *Catalysis Today*. – 2010. – V. 158. – P. 475-480. <https://doi.org/doi:10.1016/j.cattod.2010.07>

142. Каралин, Э.А. Дезактивация катализаторов на примере технологии совместного получения оксида пропилена и стирола: учеб. пособие для студентов вузов / Э.А. Каралин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампики. – Казань: РИЦ «Школа», 2020. – 130 с.

143. Zhang, Y. Thermal and hydrothermal stability of pure and silica-doped mesoporous aluminas / Y. Zhang, B. Huang, M.K. Mardkhe, B.F. Woodfield // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – V. 284. – P. 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.005>

144. Nikolopoulos, N. Alumina binder effects on the hydrothermal stability of shaped zeolite-based catalyst bodies / N. Nikolopoulos, A. Wickramasinghe, G.T. Whiting, B.M. Weckhuysen // *Catalysis Science and Technology*. – 2023. – V. 13, №3. – P. 862-873. <https://doi.org/10.1039/D2CY01894B>

145. Mo, Yufan. Hydrothermal stability of gamma-Al₂O₃ supports varied with crystal plane orientation of pseudo-boehmite precursor / Y. Mo, C. Li, H. Li, L.A. Estudillo-Wong, L. Wu, Y. Wang, H. Yu, D. Li, Y. Feng // *Chemical Engineering Science*. – 2024. – V. 287. – Article 119705. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119705>

146. Pham, H.N. Improved Hydrothermal Stability of Mesoporous Oxides for Reactions in the Aqueous Phase / H.N. Pham, A.E. Anderson, R.L. Johnson, K.

Schmidt-Rohr, A.K. Datye // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – V. 51. – P. 13163-13167. <https://doi.org/doi:10.1002/anie.201206675>

147. Xiong, H. Graphitic-Carbon Layers on Oxides: Toward Stable Heterogeneous Catalysts for Biomass Conversion Reactions / H. Xiong, T.J. Schwartz, N.I. Andersen, J.A. Dumesic, A.K. Datye // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V. 54. – P. 7939-7943. <https://doi.org/10.1002/anie.201502206>

148. Abi Aad, J. Inhibition by Inorganic Dopants of γ -Alumina Chemical Weathering under Hydrothermal Conditions: Identification of Reactive Sites and their Influence in Fischer-Tropsch Synthesis / J. Abi Aad, P. Courty, D. Decottignies, M. Michau, F. Diehl, X. Carrier, E. Marceau // *ChemCatChem*. – 2017. – V. 9, №12. – P. 2106-2117. <https://doi.org/doi:10.1002/cctc.201700140>

149. Liu, F. Silica deposition as an approach for improving the hydrothermal stability of an alumina support during glycerol aqueous phase reforming / F. Liu, C. Okolie, R.M. Ravenelle, J.C. Crittenden, C. Sievers, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – V. 551. – P. 13-22. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.025>

150. Van Cleve, T. Enhanced Hydrothermal Stability of γ -Al₂O₃ Catalyst Supports with Alkyl Phosphonate Coatings / T. Van Cleve, D. Underhill, M. Veiga Rodrigues, C. Sievers, J.W. Medlin // *Langmuir*. – 2018. – V. 34. – P. 3619-3625. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00465>

151. Ravenelle, R.M. Effects of Metal Precursors on the Stability and Observed Reactivity of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Phase Reactions / R.M. Ravenelle, F.Z. Diallo, J.C. Crittenden, C. Sievers // *ChemCatChem*. – 2012. – V. 4. – P. 492-494. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100307>

152. Lee, Y.-J. Hydrothermal stability of promoted Co/ γ -Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst: effect of alumina support modification / Y.-J. Lee, P.S.-J. Jun, G.J. Kwak, H.-G. Park // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. – 2017. – V. 254.

153. Ravenelle, R.M. Stability of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Model Biomass Solutions / R.M. Ravenelle, J.R. Copeland, A.H. Van Pelt, J.C. Crittenden, C. Sievers

// Topics in Catalysis. – 2012. – V. 55. – P. 162-174.
<https://doi.org/doi:10.1007/s11244-012-9785-3>

154. Jongerius, A.L. Stability of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Lignin and Lignin Model Compound Solutions under Liquid Phase Reforming Reaction Conditions / A.L. Jongerius, J.R. Copeland, G.S. Foo, J.P. Hofmann, P.C.A. Bruijninx, C. Sievers, B.M. Weckhuysen // ACS Catalysis. – 2013. – V. 3, №3. – P. 464-473.
<https://doi.org/doi:10.1021/cs300684y>

155. Copeland, J.R. Surface Interactions of Glycerol with Acidic and Basic Metal Oxides / J.R. Copeland, I.A. Santillan, S.M. Schimming, J.L. Ewbank, C. Sievers // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117, №41. – P. 21413-21425. <https://doi.org/doi:10.1021/jp4078695>

156. Никульшин, П.А. Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей: автореф... дис. д. хим. наук. – Москва.: 2015. – 52 с.

157. Пат. 2451547 RU. Способ получения пористого углеродного носителя / О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, А.В. Лавренов, О.А. Княжева, В.А. Лихолобов; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – №2010136625/04; заявл. 31.08.2010; опубл. 27.05.2012.

158. Пат. 112619634 CN. Modified alumina, preparation method and application thereof / L. Yuhao, L. Zhongneng, Z. Duo, M. Wendi; заявитель и патентообладатель China Petroleum & Chem Corp, Sinopec Shanghai Res Instf Petrochemical Tech. – №201910947869.X; завл. 10.08.2019; опубл. 09.04.2021.

159. Zhang, Y. Facile Preparation and Promising Hydrothermal Stability of Spherical γ -Alumina Support with High Specific Surface Area / Y. Zhang, Y. Lv, Y. Mo, H. Li, P. Tang, D. Li, Y. Feng // Catalysts. – 2022. – V. 12, №11. – Article 1416. <https://doi.org/10.3390/catal12111416>

160. Lv, Y. A simple and promoter free way to synthesize spherical γ -alumina with high hydrothermal stability / Y. Lv, D. Li, P. Tang, Y. Feng // Materials Letters. – 2015. – V. 155. – P. 75-77. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.122>

161. Axens [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://blog.axens.net/specific-surface-area-stability-a-key-to-prolonged-optimum-performance-from-naphtha-reforming-catalyst>, свободный.

162. Пат. 2705589 RU. Способ получения катализатора для жидкофазного гидрирования смесей, содержащих карбонильные и гидроксильные производные ароматических углеводородов / А.В. Опаркин, Э.А. Каралин, Н.П. Мирошкин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампики; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – №2019119281; заявл. 19.06.2019; опубл. 11.11.2019.

163. Timoshina, Y.A. Russian-Produced Nanostructured Carbon Sorbents As a Base for the Creation of Filtering-Sorbing Textile Materials / Y.A. Timoshina, E.F. Voznesenskii, E.A. Karalin, I.I. Morozova, N.V. Tikhonova, G.G. Lutfullina // *Nanobiotechnology Reports*. – 2022. – V. 17. – P. 788-793. <https://doi.org/10.1134/S2635167622040279>

164. Ласкин, А.И. Трансформация солей палладия в процессе синтеза катализатора селективного гидрирования: Дисс... канд. хим. наук. Казань, 2022. – 169 с.

165. Солдатов, И.В. Кислотные свойства и активность катализаторов на основе γ - Al_2O_3 в реакции внутримолекулярной дегидратации 1-фенилэтанола: Дисс... канд. хим. наук. Казань, 2009. – 114 с.

166. Verevkin, S.P. Chemical Equilibrium Study in the Reacting System of the (1-Alkoxyethyl)benzene Synthesis from Alkanols and Styrene / S.P. Verevkin, A. Heintz // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2001. – Т. 46, №4. – С. 984-990. <https://doi.org/10.1021/je000378c>

167. Ахмеров, О.И. Влияние соединений церия на каталитическую активность оксидных систем в реакции дегидрирования метилбутенов / О.И. Ахмеров, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампики // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17, №23. – С. 45-46. EDN TCCVTL

168. Мухамбетов, И.Н. Алюмооксидный катализатор скелетной изомеризации н-бутиленов, модифицированный в гидротермальных условиях: Дисс... канд. хим. наук. Казань, 2017. – 132с.

169. Опаркин, А.В. Гетерофазное селективное гидрирование карбонильной группы кетонов в реакторе с неподвижным слоем катализатора: Дисс... канд. техн. наук. Казань, 2021. – 163 с.

170. Опаркин, А.В. Катализатор жидкофазного гидрирования карбонилсодержащих соединений / А.В. Опаркин, Д.И. Ягудин, А.А. Шинкарев, Э.А. Каралин, Х.Э. Харлампики // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, 20-25 сентября 2021 г.): сб. тез. докл. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2021. – С. 779-780.

171. Пат. 2915365 US. Method of preparing activated alumina from commercial alpha alumina trihydrate / F. Saussol; заявитель и патентообладатель Pechiney Prod Chimiques Sa. – №516719; заявл. 20.06.1955; опубл. 01.12.1959.

172. Васильев, В.А. Дегидратация изомерных фенилэтанола на алюмооксидных катализаторах: Дисс... канд. хим. наук. – Казань, 2017. – 145с.

173. Пат. 112934231 CN. C2 fraction front-depropanization front-hydrogenation catalyst / L. Yulong, C. Chunxia, W. Tao, W. Tiefeng, Z. Yulong, G. Galian, H. Wei, W. He, B. Jiejun, L. Yifan; заявитель и патентообладатель PetroChina Company Limited. – №201911186465.X; заявл. 26.11.2019; опубл. 11.06.2021.

174. Пат. 2817112 RU. Способ получения носителя на основе оксида алюминия с регулируемой удельной поверхностью / Д.И. Ягудин, А.В. Опаркин, Э.А. Каралин, Г.Г. Елиманова, А.Г. Абрамов, В.А. Васильев, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампики; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – №2023127187; заявл. 24.10.23; опубл. 10.04.24.

175. Ягудин, Д.И. Технологические основы получения носителей гетерогенных катализаторов с регулируемой удельной поверхностью / Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, А.В. Опаркин, Х.Э. Харлампики // Международная научно-практическая конференция «Научно-технологическое развитие нефтегазохимической отрасли России: новые точки роста» (Казань, МВЦ «Казань Экспо»,

31 августа 2022 г.): сб. тез. докл. – Казань: АО «Татнефтехиминвест-холдинг», 2022. – С. 15-16.

176. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. – С. 160-161.

177. Ягудин, Д.И. Механическая прочность гранул гидротермально модифицированного оксида алюминия / Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, С. Балыев, Х.Э. Харлампики // I Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 30 марта – 1 апреля 2023 г.): сб. мат-в. – Казань: Издательство КНИТУ, 2023. – С. 145-148.

178. Karalin, E.A. Using the spent alumina catalysts of methyl phenyl carbinol dehydration / E.A. Karalin, D.V. Ksenofontov, I.V. Soldatov, N.P. Miroshkin, Kh.E. Kharlampidi, A.G. Abramov, A.S. Pavlov, T.V. Turkova, A.I. Aleshin, T.V. Borisova, N.V. Elokhina // *Catalysis in Industry*. – 2010. – V. 2, №3. – P. 278-281. <https://doi.org/10.1134/S2070050410030128>

179. Васильев, В.А. Изменение механической прочности алюмооксидного катализатора дегидратации 1-фенилэтанола в условиях промышленного процесса / В.А. Васильев, Э.А. Каралин, К.Н. Галямова, А.В. Опаркин, А.Р. Гарифуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 4. – С. 115-116. EDN TMYUHD

180. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин. – М.: Принта, 2012. – 288 с.

181. Kang, L. Pd/MCM-41 catalyst for acetylene hydrogenation to ethylene / L. Kang, B. Cheng, M. Zhu // *Royal Society Open Science* – 2019. – V. 6. – Article 191155. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.191155>

182. Куттубаев, С.Н. Исследование эффективности очистки этан-этиленовой фракции пиролиза от ацетиленистых соединений на различных катализаторах / С.Н. Куттубаев, М.Н. Рахимов, М.Л. Павлов. Басимова Р.А., Кутепов

Б.И. // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2012. – № 4. – С. 165-178. EDN RLEVJH

183. BASF Catalysts [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://catalysts.basf.com/>, свободный.

184. Столяров, И.П. Препаративный синтез ацетата палладия(II): реакции, промежуточные и побочные продукты / И.П. Столяров, Л.И. Демина, Н.В. Черкашина // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, №10. – С. 1611-1616. EDN OFRLHP

185. Liu, J. Silylated Pd/Ti-MCM-41 catalyst for the selective production of propylene oxide from the oxidation of propylene with cumene hydroperoxide. Powder Technology / J. Liu, S. Fang, R. Jian, F. Wu, P. Jian // Powder Technology – 2018. – V. 329. – P. 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.066>

186. Демихова, Н.Р. Микро-мезопористый катализатор на основе деалюминированных нанотрубок галлуазита для изомеризации ароматической фракции С-8 / Н.Р. Демихова, С.С. Боев, М.В. Решетина, К.А. Чередниченко, В.А. Винокуров, А.П. Глотов // Наногетерогенный катализ. – 2021. – Т. 6, №2. – С. 63-74. <https://doi.org/10.56304/S2414215821020039>. EDN YURTOS

187. Бурганов, Б.Т. Катализатор селективного гидрирования ацетилен на основе оксида алюминия А-64 / Б.Т. Бурганов, Э.А. Каралин. В.А. Васильев, Х.Э. Харлампики // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, №23. – С. 53-55. EDN TCCVUP

188. Васильев, В.А. Исследование поверхности гетерогенных катализаторов методом конфокальной оптической микроскопии / В.А. Васильев, И.С. Михтахов, А.В. Опаркин, Э.А. Каралин // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, №10. – С. 95-97. EDN UCBPDN

189. Zhuang, Y.Q. Novel synthesis route for egg-shell, egg-white and egg-yolk type of cobalt on silica catalysts / Y.Q. Zhuang, M. Claeys, E. van Steen // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 301. – P. 138-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.029>

190. Laskin, A. Transformation of the active component during oxidative and reductive activation of the palladium hydrogenation catalyst / A. Laskin, I. Ilyasov, A. Lamberov // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 44. – P. 1719-1732. <https://doi.org/10.1039/c9nj05578a>
191. Liu, R.-J. Metal sintering mechanisms and regeneration of palladium/alumina hydrogenation catalysts / R.-J. Liu, P.A. Crozier, C.M. Smith, D.A. Hucul, J. Blackson, G. Salaita // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 282. – P. 111-121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.015>
192. Мулагалеев, Р.Ф. Ацетаты палладия: молекулярная схема взаимного превращения / Р.Ф. Мулагалеев, С.Д. Кирик, Н.Н. Головнев // *Журнал Сибирского Федерального университета. Химия*. – 2008. – Т. 1, №3. – С. 249-259. EDN JVYAZF
193. Rousseau, R. Dehydration, dehydrogenation, and condensation of alcohols on supported oxide catalysts based on cyclic $(\text{WO}_3)_3$ and $(\text{MoO}_3)_3$ clusters / R. Rousseau, D.A. Dixon, B.D. Kay, Z. Dohnálek // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – P. 7664-7680. <https://doi.org/10.1039/c3cs60445d>
194. Карякин, Ю.В. Чистые химические / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 406 с.
195. ChemSpider [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chemspider.com/>, свободный.
196. Smyrnioti, M. Dimethyl Ether Hydrolysis over $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Supported Catalysts / M. Smyrnioti, T. Ioannides // *Catalysts*. – 2022. – V. 12, №4. – Article 396. <https://doi.org/10.3390/catal12040396>
197. Can, F. Tungsten-Based Catalysts for Environmental Applications / F. Can, X. Courtois, D. Duprez // *Catalysts*. – 2021. – V. 11, №6. – Article 703. <https://doi.org/10.3390/catal11060703>
198. Hong, E. The Effect of Brønsted Acidity of WO_3/ZrO_2 Catalysts in Dehydration Reactions of C_3 and C_4 Alcohols / E. Hong, H.-I. Sim, C.-H. Shin // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 292. – P. 156-162. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.042>

199. Ladera, R. Supported WO_x -Based Catalysts for Methanol Dehydration to Dimethyl Ether / R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, G. Busca, J.L.G. Fierro, M. Ojeda // *Fuel*. – 2013. – V. 113. – P. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.083>
200. Witoon, T. Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO_2 and H_2 over Novel Bifunctional Catalysts Containing CuO-ZnO-ZrO_2 Catalyst Admixed with WO_x/ZrO_2 Catalysts / T. Witoon, P. Kidkhunthod, M. Chareonpanich, J. Limtrakul // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 348. – P. 713-722. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.057>
201. Suwannapichat, Y. Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO_2 Hydrogenation over Novel Hybrid Catalysts Containing a Cu-ZnO-ZrO_2 Catalyst Admixed with $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts: Effects of Pore Size of Al_2O_3 Support and W Loading Content / Y. Suwannapichat, T. Numpilai, N. Chanlek, K. Faungnawakij, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, T. Witoon // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – V. 159. – P.20-29. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.016>
202. Пат. 114042460 CN. Catalyst for hydrogenolysis of alpha, alpha-dimethyl benzyl alcohol / Z. Jishan, S. Kang, W. Leilei, S. Yu, L. Zuojin, Li. Yuan; заявитель и патентообладатель Wanhua Chemical Group Company Limited. – №202111351784.9; заявл. 16.11.2021; опубл. 15.02.2022.
203. Said, A.E.-A.A. The role of acid sites in the catalytic performance of tungsten oxide during the dehydration of isopropyl and methyl alcohols / A.E.-A.A. Said, M.M.M. Abd El-Wahab, and M. Abd El-Aal // *Chemical and Materials Engineering*. – 2016. – V. 4, №2. – P. 17-23. <https://doi.org/10.13189/cme.2016.040202>
204. Said, A.E.-A.A. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over nanosized $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system under inert and oxidative atmosphere / A.E.-A.A. Said, M.M.M. Abd El-Wahab, M. Abd El-Aal // *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*. – 2016. – V. 147, №9. – P. 1507-1516. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1649-7>
205. Васильев, В.А. Дегидратация изомерных фенилэтанола на алюмооксидных катализаторах: автореф... дис. канд. хим. наук. – Казань.: 2017. – 24 с.

206. Fulvio, P.F. Synthesis of Mesoporous Alumina from Boehmite in the Presence of Triblock Copolymer / P.F. Fulvio, R.I. Brosey, M. Jaroniec // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2010. – V. 2, №2. – P. 588-593. <https://doi.org/10.1021/am9009023>

207. Fernández-Ropero, A.J. Continuous 2-Methyl-3-butyn-2-ol Selective Hydrogenation on Pd/ γ -Al₂O₃ as a Green Pathway of Vitamin A Precursor Synthesis / A.J. Fernández-Ropero, B. Zawadzki, E. Kowalewski, I.S. Pieta, M. Krawczyk, K. Matus, D. Lisovytskiy, A. Śrębowata // *Catalysts*. – 2021. – V. 11, №4. – Article 501. <https://doi.org/10.3390/catal11040501>

208. Борецкая, А.В. Трансформация аморфного оксида алюминия в каталитической реакции дегидратации ароматического спирта / А.В. Борецкая, М.И. Фарид, С.Р. Егорова, А.А. Ламберов // *Катализ в промышленности*. – 2023. – Т. 23, №2. – С. 48-57. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-2-48-57>. EDN BLEZLP

209. Ильясов, И.Р. Синтез и исследование палладиевых катализаторов, нанесенных на композит δ -Al₂O₃/Ni / И.Р. Ильясов, М.В. Назаров, А.А. Ламберов // *Катализ в промышленности*. – 2014. – №6. – С. 50-58. EDN TABMVV

210. Галанов, С.И. Влияние кислородных соединений фосфора на структурные, кислотные и каталитические свойства γ -Al₂O₃ в реакции аммонолиза уксусной кислоты / С.И. Галанов, О.И. Сидорова // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54, №5. – С. 394. <https://doi.org/10.7868/S0028242114050049>. EDN SMMOCL

211. Rötzer, M.D. Ethylene hydrogenation on supported Pd nanoparticles: Influence of support on catalyst activity and deactivation / M.D. Rötzer, M. Krause, M. Huber, F.F. Schweinberger, A.S Crampton, U. Heiz // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 397. – P. 90-97. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.03.012>

212. Meille, V. Kinetics of α -Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ / V. Meille, C. de Bellefon, D. Schweich // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – V. 41, №7. – P. 1711-1715. <https://doi.org/10.1021/ie010460g>

213. Бурмистров, Д.А. Исследование процесса дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокатионитных катализаторах в условиях прямоточного

течения жидкой и паровой фаз / Д.А. Бурмистров, Ф.А. Байгузин, А.В. Раков, С.А. Ирдинкин // Катализ в промышленности. – 2017. – №3. – С. 252-257. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-3-252-257>. EDN YULTRN

214. Матковский, П.Е. Полимеризация этилена и сополимеризация его с гексеном-1 под действием нанесенных металлоценовых катализаторов на основе $(C_5H_5)_4Zr$ и метилалюмоксана / П.Е. Матковский, В.Д. Махаев, С.М. Алдошин, Л.Н. Россиян, Г.П. Старцева, Ю.И. Злобинский, Л.Н. Распопов, И.В. Седов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49, №5. – С. 771-778. EDN IAQZTL

215. Мацько, М.А. Полимеризация гексена-1 на высокоактивном титан-магниево катализаторе / М.А. Мацько, Л.Г. Ечевская, В.А. Захаров // Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61, №1. – С. 45-62. <https://doi.org/10.31857/S0453881120010062>. EDN NTKUVP

216. Luu Cam, L. Kinetics of n-hexane isomerization over supported palladium catalysts / L. Luu Cam, T. Nguyen, T. Dao Thi Kim, N.A. Gaidai, Yu.A. Agafonov, A. Ha Cam, C. Hoang Tien, A.L. Lapidus // Kinetics and Catalysis. – 2017. – V. 58, №3. – P. 311-320. <https://doi.org/10.1134/S0023158417030090>

217. Peter Linstrom / NIST Chemistry WebBook - SRD 69, National Institute of Standards and Technology, 2017. URL: <https://doi.org/10.18434/T4D303>

218. Липович, В.Г. Алкилирование ароматических углеводородов / В.Г. Липович, М.Ф. Полубенцева. – М.: Химия, 1985. – С. 13-14.

219. Васильев, В.А. Фазовый состав промышленных алюмооксидных катализаторов газофазной дегидратации 1-фенилэтанола / В.А. Васильев, А.А. Шинкарев Мл, А.В. Опаркин, Э.А. Каралин // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, №20. – С. 33-35. EDN VBWNVV

220. Пат. 2236437 RU. Способ каталитической гидрогенизационной обработки легкой фракции пиролизной смолы / В.Н. Кудряшов, Г.П. Фафанов, Н.Н. Файзрахманов, Х.Э. Харлампики, Э.А. Каралин, Д.В. Ксенофонтов, Р.И.

Измайлов, Н.П. Мирошкин, Е.И. Черкасова, Е.А. Алишкина; заявитель и патентообладатель Казанское открытое акционерное общество «Органический синтез». – №2003107309/04; заявл. 17.03.2003; опубл. 20.09.2004.

221. Ягудин, Д.И. Палладий, нанесенный на гидротермально модифицированный оксид алюминия: физико-химические и каталитические свойства / Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампики // Журнал прикладной химии. – 2024. – Т. 97, №2. – С. 161-169. – <https://doi.org/10.31857/S0044461824020063>. EDN SGFALR.

222. Ягудин, Д.И. Катализатор жидкофазного гидрирования карбонильных и гидроксильных производных ароматических углеводородов / Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, А.В. Опаркин, Х.Э. Харлампики // Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология» (Новомосковск, Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, 31 октября – 2 ноября 2022 г.): сб. мат-в. – Новомосковск: Новомосковский институт РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2022. – С. 198-203.

223. Григорьева, Н.Г. Цеолиты типа Y в реакции димеризации α -метилстирола / Н.Г. Григорьева, Е.А. Паукштис, Б.И. Кутепов, Галяутдинова Р.Р., У.М. Джемилев // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, №6. – С. 453-459. EDN HSCXNR

224. Ягудин, Д.И. Каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола / Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампики // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, №7. – С. 44-49. EDN DQDJKY

225. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков. – М.: Наука, 1986. – 304 с.

226. Гагарин, М.А. Жидкофазная дегидратация диметилфенилкарбинола, катализируемая кислотами / М.А. Гагарин, Э.М. Мамедов, Х.Э. Харлампики // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42, №3. – С. 209-213. EDN FVXLEC

227. Елиманова, Г.Г. Каталитическая активность перекисного соединения молибдена в реакции эпоксицирования октена-1 / Г.Г. Елиманова, К.Р.

Бугрова, Н.П. Мирошкин, А.А. Гайфуллин // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21, №6. – С. 9-12. EDN XUALLN

228. Пат. 2463297 RU. Способ получения оксидов олефинов / Н.Н. Батыршин, Р.А. Смолин, Г.Г. Елиманова, Н.П. Мирошкин, В.И. Валеева, Л.Ф. Стоянова, Х.Э. Харлампики; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Общая химическая технология». – №2011104983/04; заявл. 10.02.2011; опубл. 10.10.2012.

229. Пат. 2461553 RU. Способ получения оксидов олефинов / Н.Н. Батыршин, Г.Г. Елиманова, Н.П. Мирошкин, В.И. Валеева, Р.А. Смолин, Э.А. Каралин, Д.В. Ксенофонтов, Л.Ф. Стоянова, Х.Э. Харлампики; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Общая химическая технология». – №2010127100/04; заявл. 01.07.2010; опубл. 20.09.2012.

230. Закошанский, В.М. Механизм окисления кумола / В.М. Закошанский, А.В. Бударев // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, №4. – С. 72-88. EDN JTFEMF

231. Beltrame, P. L. Side Reactions in the Phenol/Acetone Process. A Kinetic Study / P.L. Beltrame, P. Carniti, A. Gamba, O. Cappellazzo, L. Lorenzoni, G. Messina // Industrial & Engineering Chemistry Research. <https://doi.org/10.1021/ie00073a002>

232. Chitwood, H.C. The Reaction of Propylene Oxide with Alcohols / H.C. Chitwood, B.T. Freure // Journal of the American Chemical Society. – 1946. – V. 68, №4. – P. 680-683. <https://doi.org/10.1021/ja01208a047>

233. De, C. Highly selective synthesis of propylene glycol ether from methanol and propylene oxide catalyzed by basic ionic liquid / C. De, Q. Cai, X. Wang, J. Zhao, B. Lu // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2010. – V. 86, №1. – P. 105-108. <https://doi.org/10.1002/jctb.2488>

234. Timofeeva, M.N. Factors Affecting the Catalytic Performance of Zr,Al-Pillared Clays in the Synthesis of Propylene Glycol Methyl Ether / M.N. Timofeeva,

V.N. Panchenko, M.M. Matrosova A.S. Andreev, S.V. Tsybulya, A. Gil, M.A. Vicente // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – V. 53, №35. – P. 13565-13574. <https://doi.org/10.1021/ie501048a>

235. Wang, K. Different morphologies of SiO₂@Mg-Al-LDH nanocomposites as catalyst for the synthesis of propylene glycol methyl ether / K. Wang, X. Huang, Y. Liu, W. Fei, Z. Gu // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 2. – Article 501. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04868-w>

236. Раскильдина, Г.З. Гетерогенно-каталитическое присоединение спиртов к терминальным олефинам / Г.З. Раскильдина, Н.Г. Григорьева, Б.И. Кутепов, А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский, П.А. Красуцкий // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, №3. – С. 101-105. EDN NWLQMG

237. Сакодынский, К.И. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодын-ский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский, Э.С. Ганкина, В.Д. Щатц. – М.: Химия, 1993. – С. 402-405.