

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



**БОЧКОВ МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА  
И МЕТИЛБУТЕНОВ В АСПЕКТЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
И ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Н.В. Улитин

Казань-2025

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Процессы дегидрирования углеводородов.....	9
1.1.1 Процесс дегидрирования этилбензола.....	10
1.1.2 Процесс дегидрирования метилбутенов.....	11
1.2 Катализаторы процессов дегидрирования углеводородов.....	13
1.3 Кинетика дегидрирования этилбензола и метилбутенов.....	20
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1 Исходные вещества.....	36
2.2 Получение железооксидных катализаторов.....	37
2.3 Рентгенофазовый анализ образцов железооксидных катализаторов.....	39
2.4 Химические свойства железооксидных катализаторов.....	39
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	45
3.1 Влияние условий термообработки на фазовые составы железооксидных катализаторов.....	45
3.2 Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте кинетического моделирования .....	50
3.3 Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа.....	77
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	84
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	86

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Процессы дегидрирования этилбензола и метилбутенов (смеси изомеров – 3-метилбутена-1, 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2) представляют практический интерес как процессы получения крупнотоннажных мономеров – стирола и изопрена. Дегидрирование этилбензола и метилбутенов протекает в схожих условиях и с использованием одних и тех же железооксидных катализаторов. То есть, разрабатывая катализатор для дегидрирования этилбензола, можно надеяться, что он может хорошо себя зарекомендовать и для процесса дегидрирования метилбутенов. Разработке железооксидных катализаторов и их применению в процессах дегидрирования этилбензола и метилбутенов посвящено огромное количество работ экспериментального характера. Кроме того, есть довольно значительное количество работ теоретического характера, посвященных кинетическому моделированию этих процессов. Следует отметить, что теоретические работы ограничиваются лишь поиском констант скоростей реакций в рамках решения обратной кинетической задачи и совершенно не затрагивают вопросы анализа этих процессов в аспекте кинетического моделирования и существующих теорий гетерогенного катализа. Поэтому проведение подобных исследований является **актуальной задачей**. В связи с этим **целью работы** стал анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа.

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

- 1) построение и параметризация кинетических моделей процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов на основе экспериментальных данных по кинетике рассматриваемых процессов в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава;
- 2) анализ рассматриваемых процессов в аспекте кинетического моделирования;

3) анализ рассматриваемых процессов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа.

### **Научная новизна работы**

В гомогенном приближении построены и параметризованы по экспериментальным данным кинетические модели гетерогенно-каталитических процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов в присутствии железоксидных катализаторов различного фазового состава.

Показано:

- целевая (прямая) реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола определяет скорость процесса дегидрирования этилбензола и конверсию этилбензола; целевая (прямая) реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола и реакция крекинга этилбензола до бензола и этилена в процессе дегидрирования этилбензола являются ключевыми в отношении селективности;

- целевые (прямые) реакции в обратимых реакциях дегидрирования метилбуленов и реакция крекинга 2-метилбутена-1 являются ключевыми в отношении скорости процесса дегидрирования метилбуленов, конверсии метилбуленов и селективности;

- найденные значения кинетических параметров (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций) для реакций, которые являются ключевыми в отношении конверсий этилбензола и метилбуленов и селективностей, согласуются со значениями, характерными для мономолекулярных реакций;

- ряд активностей железоксидных катализаторов различного фазового состава в процессе дегидрирования этилбензола имеет отрицательную корреляцию со значениями энергий выхода электрона из металлов;

- лимитирующей стадией каталитического цикла целевой реакции процесса дегидрирования этилбензола является выход электрона от железоксидного катализатора с молекулой водорода, поскольку увеличение скорости этой стадии

способствует увеличению скорости процесса (это согласуется с электронной теорией гетерогенного катализа);

- в процессе дегидрирования метилбутонов железоксидный катализатор, термообработанный при температуре 1073 К, обеспечивает более высокие значения конверсии метилбутонов и селективность по сравнению с катализатором, термообработанным при 923 К, поскольку в первом случае катализатор в качестве основного компонента содержит более плотноупакованный полиферрит калия, а во втором – менее плотноупакованный моноферрит калия, причем более плотная упаковка обеспечивает снижение работы выхода электрона и, согласно электронной теории гетерогенного катализа, ускоряет десорбцию молекулы водорода с поверхности катализатора и способствует увеличению скорости процесса.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты работы расширяют теоретические представления о процессах дегидрирования этилбензола и метилбутонов.

Поскольку кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутонов построены в гомогенном приближении, они могут быть включены в качестве кинетических модулей в технологические модели, построенные в универсальных моделирующих программах.

### **Методология и методы исследования**

При выполнении диссертационной работы использовали современные методы синтеза и методы установления химических свойств железоксидных катализаторов. Анализ сырья и реакционной смеси дегидрирования этилбензола и метилбутонов проводили хроматографическим методом. Для изучения фазового состава железоксидных катализаторов использовали рентгенофазовый анализ. Уравнения кинетической модели записывали по закону действующих масс. Обратные кинетические задачи по нахождению кинетических параметров элементарных реакций решали путем минимизации методом прямого поиска нулевого порядка (методом Хука-Дживса) суммы квадратов разницы между данными, рассчитанными по кинетическим моделям, и экспериментальными

данными. Программную реализацию кинетического моделирования осуществили в программе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica, метод решения систем дифференциальных уравнений (кинетических моделей) определялся на основе их жесткости с помощью автоматизированной процедуры, заложенной в эту программу.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Кинетические модели и кинетические параметры процессов дегидрирования этилбензола и метилбутонов в присутствии железоксидных катализаторов различного фазового состава.

2. Результаты анализа рассматриваемых процессов в аспекте кинетического моделирования.

3. Результаты анализа рассматриваемых процессов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа

**Достоверность результатов работы и обоснованность положений, выносимых на защиту**, обусловлена получением результатов работы с помощью общепринятых надежных экспериментальных и теоретических методов и согласованием результатов расчетов с экспериментальными данными.

**Личный вклад автора** заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

### **Соответствие специальности**

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 1. в части «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений»; п. 2. в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений».

### **Апробация результатов работы**

Результаты обсуждались на Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020 г.), IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 г.), XIII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2023 г.), II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение-2024) (Казань, 2024 г.), Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, 2024 г.), IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2024 г.).

### **Публикации**

Результаты работы представлены в 3 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, и 8 публикациях в сборниках материалов конференций.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 108 страницах, содержит 12 рисунков и 17 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 137 наименований.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Процессы дегидрирования этилбензола и метилбутенов (смеси изомеров – 3-метилбутена-1, 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2) выбраны в настоящей диссертации в качестве объектов исследования, поскольку представляют практический интерес как процессы получения крупнотоннажных мономеров – стирола и изопрена.

Из стирола синтезируются полимеры, находящие применение в быту, здравоохранении, автомобилестроении, электронике [1-5]. В промышленности стирол в основном производится дегидрированием этилбензола [1-5]. На эту технологию приходится 85-90% производимого стирола [2, 5]. Здесь следует отметить, что постоянный рост мирового производства стирола (в частности, с 33.44 млн. тонн в 2024 г. до 44.62 млн. тонн к 2029 г. по прогнозам, при этом среднегодовой темп роста спроса на стирол составляет 5.32% [6]) способствует проведению исследований, направленных на разработку эффективных катализаторов дегидрирования этилбензола [7].

Около 95% производимого изопрена идет на получение изопренового синтетического каучука [8] (так, в 2021 г. мировое производство изопренового синтетического каучука составило 29.3 млн. тонн [9], при этом среднегодовой темп роста спроса на изопрен с 2022 г. по 2029 г. по прогнозам составит 7.5% [10]), применяющегося в виде вулканизатов (в основном серных) для изготовления шин, обуви, резинотехнических изделий, а остальные 5% – на производство других полимеров (прежде всего, сополимеров – например, бутилкаучука – сополимера изобутилена и изопрена) [8, 11, 12]. В отличие от дегидрирования этилбензола дегидрирование метилбутенов является одной из технологий получения изопрена среди прочих [12].

## 1.1 Процессы дегидрирования углеводородов

Процессы дегидрирования этилбензола, пропана, изобутана, изопентана, бутана, метилбутиенов широко используются во многих отраслях промышленности для производства различной продукции [1-5, 13-15]. Селективность процессов каталитического дегидрирования углеводородов может достигать 97% [16]. Следует также отметить, что водород, получаемый как побочный продукт в процессах дегидрирования углеводородов, может быть востребован в качестве источника «зеленой» энергии [17].

Процессы дегидрирования углеводородов эндотермичны, причем для достижения высокой конверсии углеводородов требуется температура 833-973 К, что делает эти процессы энергоемкими [18, 19]. При высоких температурах возникает еще одна проблема: реакции крекинга углеводородов ускоряются с повышением температуры, ухудшая селективность [3, 19, 20]. Кроме того, в процессах дегидрирования углеводородов увеличивается объем газовой фазы, что побуждает проводить процессы при пониженном давлении [19]. При проведении процессов дегидрирования углеводородов, во избежание дезактивации катализатора и протекания побочных реакций, обычно используют температуру не выше 923 К [18, 21]. Процессы дегидрирования этилбензола и метилбутиенов проводят в присутствии большого количества перегретого водяного пара [1, 15, 17, 18]. Это позволяет снизить парциальные давления реагентов, что способствует увеличению конверсий реагентов и предотвращает образование кокса на поверхности катализатора [1, 15, 17, 18].

Все большую актуальность приобретает поиск альтернативных способов дегидрирования этилбензола. Окислительное дегидрирование этилбензола, в основу которого заложено введение окислителя в сырье, вызывает интерес из-за низких энергетических затрат [18, 22-25]. В настоящее время в качестве окислителя применяются такие соединения, как молекулярный кислород  $O_2$  [18, 23], оксид азота  $N_2O$  [24], диоксид углерода  $CO_2$  [22, 25]. У окислительного дегидрирования этилбензола есть ряд преимуществ перед прямым

дегидрированием: снижение термодинамических ограничений и температуры процесса, отсутствие подачи перегретого пара, повышение экологичности процесса [18]. Учитывая более высокую селективность по сравнению с окислительным дегидрированием этилбензола, прямое дегидрирование в присутствии железооксидных катализаторов в настоящее время является основной совершенствуемой промышленной технологией [26]. Однако и данная технология не лишена недостатков: возможна быстрая дезактивация катализатора, присутствует высокое потребление энергии [1, 15, 17, 18].

Процессы дегидрирования этилбензола и метилбуленов интересны тем, что протекают в одних и тех же условиях и в присутствии одних и тех же катализаторов [27]. То есть, разрабатывая катализатор для дегидрирования этилбензола, можно надеяться, что он может хорошо себя зарекомендовать и для процесса дегидрирования метилбуленов.

### **1.1.1 Процесс дегидрирования этилбензола**

85-90% мирового объема стирола производится по технологии каталитического дегидрирования этилбензола Classic SM™ (компания ABB Lummus/UOP, США) [2, 5, 17, 28, 29]. Остальную долю мирового объема стирола обеспечивают технология SMPO (компания Shell plc, Великобритания), заключающаяся в дегидратации метилфенилкарбинола с совместным получением стирола и окиси пропилена, технология STEX (компания Toray Industries, Япония), заключающаяся в извлечении стирола из пиролизного бензина, и технология изотермического дегидрирования этилбензола (компания Lurgi AG, Германия) [17, 28]. 75% заводов, производящих стирол, используют процесс Classic SM™ с применением железооксидных катализаторов [17, 28, 29]. Средний срок службы катализатора составляет 1-2 года [28]. Принципиальная технологическая схема процесса дегидрирования этилбензола по технологии Classic SM™ (компания ABB Lummus/UOP, США) приведена на рис. 1.

В этой технологии этилбензол дегидрируется до стирола в присутствии водяного пара в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора (рис. 1, поз. 4, 8) при высоких температурах 833-973 К [5, 29]. Пар используется для разбавления испаряемого сырья, представляющего собой смесь свежего этилбензола и возвратного этилбензола [28].

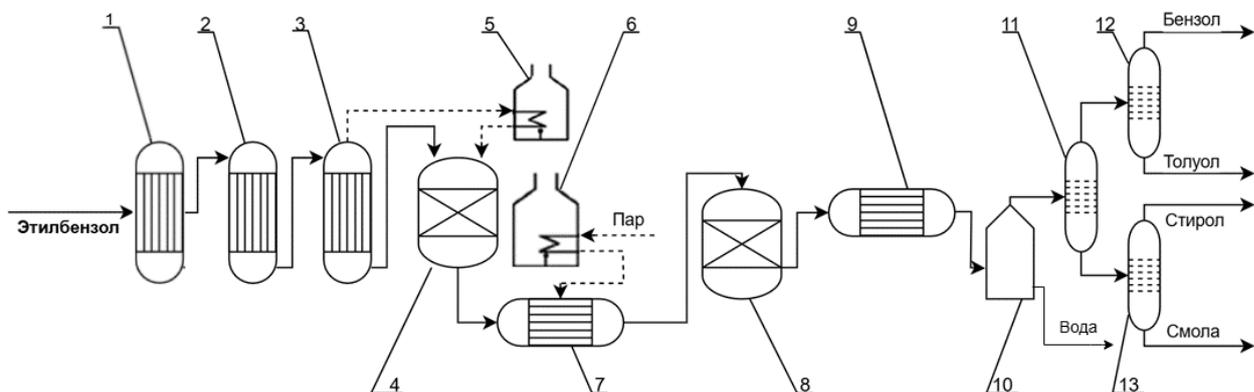


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема процесса дегидрирования этилбензола в стирол [28, 29]: 1 – теплообменник; 2 – испаритель; 3 – перегреватель; 4, 8 – реакторы; 5, 6 – трубчатые печи; 7 – межступенчатый перегреватель; 9 – теплообменник; 10 – сепаратор; 11-13 – ректификационные колонны

Выходящий из реактора (поз. 8) поток конденсируется и в сепараторе (поз. 10) разделяется на дегидрированную смесь и поток парового конденсата [28]. Дегидрированную смесь направляют в ректификационные колонны (поз. 11-13) для извлечения стирола, извлечения и повторного использования этилбензола и отделения побочных продуктов (бензола и толуола) [28]. Для предотвращения в ректификационной колонне (поз. 13) возможной полимеризации стирола в дегидрированную смесь вводятся ингибиторы полимеризации [28, 29].

### 1.1.2 Процесс дегидрирования метилбутенов

Дегидрирование метилбутенов протекает в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах 853-903 К в присутствии перегретого водяного пара [15, 30, 31]. Процесс дегидрирования метилбутенов

осуществляется следующим образом. Метилбутены проходят предварительную стадию нагрева в теплообменнике (рис. 2, поз. 1), затем испаряются и перегреваются до температуры 803 К в трубчатой печи (поз. 3) [31]. Затем смешиваются с водяным паром, и смесь пара и метилбутонов подается в реакторы (поз. 4, 5), где в слое катализатора образуется контактный газ. Контактный газ далее направляется на охлаждение, очистку и разделение (рис. 2) [31].

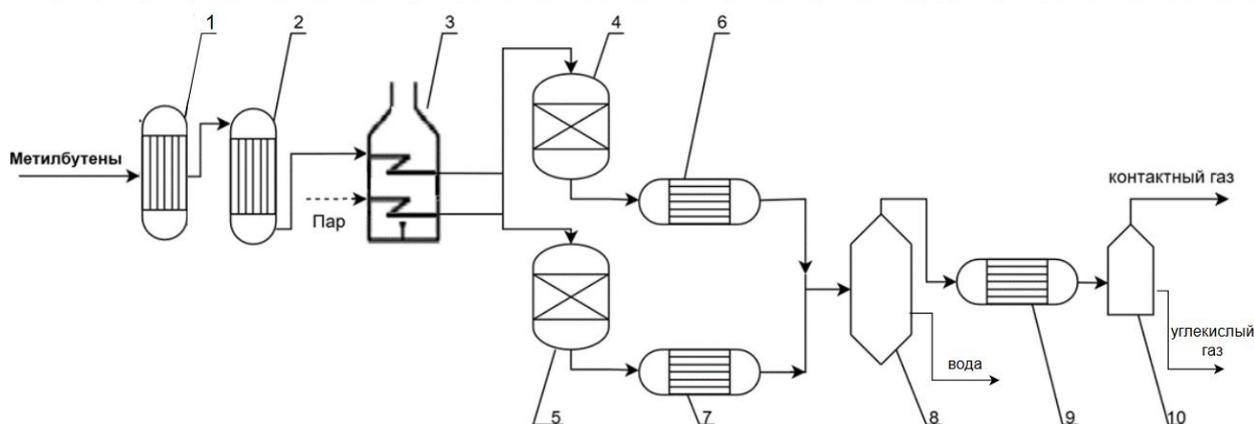


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема процесса дегидрирования метилбутонов в изопрен [15]: 1 – теплообменник; 2 – испаритель; 3 – трубчатая печь; 4, 5 – реакторы; 6, 7, 9 – теплообменник; 8 – скруббер; 10 – сепаратор

В промышленных процессах дегидрирования этилбензола и метилбутонов наиболее распространены железоксидные катализаторы, которые производят и поставляют компании АО НИИ «Ярсинтез», АО «Синтез-Каучук», Shell (Великобритания), BASF (Германия) [32]. Разработанный Казанским (Приволжским) федеральным университетом (КФУ) совместно с ПАО «Нижнекамскнефтехим» отечественный катализатор марки КДО позволил заметно улучшить технико-экономические показатели работы установок дегидрирования [15, 33, 34]. Одним из главных достоинств катализатора КДО являлась его низкая стоимость, но из-за невысокой механической прочности применение катализатора КДО было прекращено [15, 33, 34]. На замену катализатора КДО на ПАО «Нижнекамскнефтехим» пришел железоксидный катализатор КДЭ-1, обладающий высокой механической прочностью (разработка АО НИИ «Ярсинтез») [35].

## 1.2 Катализаторы процессов дегидрирования углеводородов

Многочисленные применения катализаторов в нефтехимической промышленности начались после 1920-х гг. с быстрым ростом после 1940-х гг. [36].

С 1950-х гг. для процессов дегидрирования углеводородов активно применяются алюмохромовые катализаторы [37-45], ведутся работы по применению алюмохромовых катализаторов для процесса дегидрирования этилбензола [43, 44]. Достоинствами алюмохромовых катализаторов является высокая активность и повышенная термостабильность [45, 46]. Срок службы таких катализаторов не превышает 4000 часов [45]. Недостатком алюмохромовых катализаторов является неустойчивость к влаге, поэтому они не могут функционировать в среде водяного пара [45, 46].

Кальций-никель-фосфатный катализатор является эффективным катализатором дегидрирования углеводородов ( $C_4$ - $C_5$  олефины, бутанол-2), но ему необходима регенерация паровоздушной смесью каждые 30 минут [45-47]. Состав этого катализатора в общем виде описывается формулой  $Ca_3Ni(PO_4)_6$  [45, 46]. Активные центры в нем образованы соединениями, содержащими никель, функцию носителя, стабилизирующего ионы никеля, выполняет фосфат кальция  $Ca_3(PO_4)_2$  [46, 47]. Кальций-никель-фосфатный катализатор работает в неподвижном слое при разбавлении сырья водяным паром [46, 47].

Как уже было отмечено выше, на сегодняшний день в процессах дегидрирования этилбензола и метилбутенов применяются железоксидные катализаторы [46, 48, 49]. Главное их преимущество перед кальций-никель-фосфатным катализатором заключается в способности к саморегенерации [46, 48, 49].

Производство железоксидного катализатора включает в себя следующие стадии.

I. Получение оксида железа. Основным компонентом железоксидных катализаторов является оксид железа [27, 50-52]. Метод получения оксида железа

представляет собой термическое разложение солей железа  $\text{Fe}^{2+}$  или оксигидроксида железа, полученного осаждением из солей железа  $\text{Fe}^{3+}$  [51]. В настоящее время большинство производителей используют в качестве основного компонента для приготовления катализаторов высокочистые железоксидные пигменты, содержащие более 95% масс. оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что исключает стадию приготовления оксида железа из солей и гидроксидов [50, 52]. Железоксидные пигменты в основном содержат гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с примесями менее 1% масс. маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [50, 52].

II. Введение промотора. Промоторами железоксидных катализаторов являются соединения калия, церия, магния, молибдена, кальция [32]. Они могут вводиться в виде соответствующих порошков или растворов как на стадии осаждения оксигидроксида железа, так и непосредственно перед формированием гранул железоксидного катализатора [32].

III. Формирование гранул. Форма гранул железоксидного катализатора зависит от используемой фильеры экструдера. Гранулы могут быть звездчатыми, трехлепестковыми, цилиндрическими [32]. Изменяя давление формования, можно изменять пористую структуру железоксидного катализатора без воздействия на его фазовый состав [32].

IV. Термообработка. Термообработка приводит к взаимодействию промоторов с оксидом железа, в результате чего формируется фазовый состав железоксидного катализатора [53].

Железоксидный катализатор, наряду с оксидом железа, содержит в своем составе соединения калия [54-61]. Содержание калия в железоксидном катализаторе составляет от 2 до 20% масс. (концентрация в пересчете на оксид калия  $\text{K}_2\text{O}$ ) [54-61]. Калий обеспечивает протекание регенерирующих процессов на поверхности катализатора [62-64]. Они заключаются во взаимодействии кокса с водяным паром с получением газообразного диоксида углерода  $\text{CO}_2$  [62-65]. Основными же функциями калия являются увеличение количества активных центров железоксидного катализатора и их стабилизация в реакционной среде [62-64].

Активный центр катализатора – это атом или группа атомов (ионов) активной каталитической фазы, при взаимодействии которых с молекулами (ионами, радикалами) реагентов или интермедиатов происходит ускорение химических реакций [66].

Каталитически активными фазами железоксидного катализатора являются фазы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , моноферрита калия  $\text{KFeO}_2$ , полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  [49, 51-53, 67-70]. Исследование железоксидных катализаторов дегидрирования этилбензола и метилбутенов [71] показало, что:

1) активными центрами катализатора являются ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в составе гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или моноферрита калия  $\text{KFeO}_2$ ;

2) магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  является более слабой активной фазой катализатора по сравнению с гематитом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;

3) дезактивация непромотированного, то есть не имеющего добавок, катализатора происходит при восстановлении гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и при образовании кокса, следовательно, дезактивация катализатора может быть предотвращена подачей небольшого количества кислорода;

4) калий подавляет восстановление гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и катализирует удаление кокса;

5) устойчивыми фазами являются моноферрит калия  $\text{KFeO}_2$  (преимущественно) и полиферрит калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ .

Каталитическая активность фазы моноферрита калия  $\text{KFeO}_2$  совпадает с каталитической активностью промышленного железоксидного катализатора дегидрирования этилбензола и метилбутенов [71]. Это подтверждает, что моноферрит калия  $\text{KFeO}_2$  выступает в роли каталитически активной фазы железоксидного катализатора дегидрирования этилбензола и метилбутенов [65, 69, 71].

В работах [72, 73] показали, что в железоксидном катализаторе дегидрирования этилбензола каталитически активными фазами являются полиферрит калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ , моноферрит калия  $\text{KFeO}_2$  и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Полиферрит калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  формирует активные центры катализатора, на

которых протекает реакция дегидрирования этилбензола, магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – активные центры катализатора, на которых образуется кокс и продукты олигомеризации углеводородов, моноферрит калия  $\text{KFeO}_2$  – активные центры катализатора, на которых происходит удаление кокса и продуктов олигомеризации углеводородов с поверхности железоксидного катализатора [72, 73].

Полиферрит калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  находится в равновесном состоянии с моноферритом калия  $\text{KFeO}_2$  и структурой магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [71]. Кристаллическая решетка моноферрита калия  $\text{KFeO}_2$  (рис. 3, Б) – орторомбическая, содержащая бесконечно связанные  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$  тетраэдры [74]. Структура полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  (рис. 3, А) является нестехиометрической фазой [68]. Кристаллическая решетка представляет собой три блока структуры  $\{\text{Fe}_{11}\text{O}_{16}\}^+$  [68]. Блоки связаны между собой путем трехкратной винтовой оси [74]. Элементарная ячейка полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  содержит три шпинелеподобных блока, содержащих как тетраэдрические, так и октаэдрические атомы железа [68, 74]. Эти слои разделены и связаны столбиками  $[\text{FeO}_4]$ , образующими полости, в которых расположены катионы калия  $\text{K}^+$  и которые окружены девятью атомами кислорода [68, 74]. Часть тетраэдрических и октаэдрических пустот в блоке заняты ионами железа  $\text{Fe}^{3+}$  [68, 74]. Ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  располагаются в октаэдрических пустотах, примыкая непосредственно к плоскостям, разделяющим блоки [74].

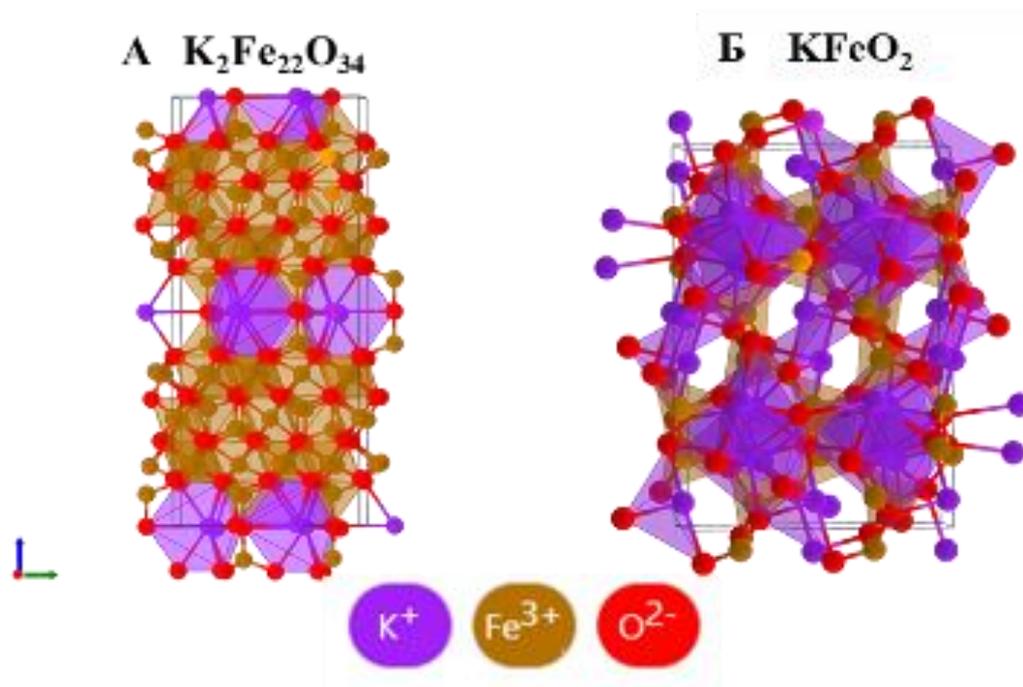


Рис. 3. Структурные модели соединений полифerrита калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  (А) и монофerrита калия  $KFeO_2$  (Б) [69]

В железоксидном катализаторе дегидрирования этилбензола и метилбутонов в атмосфере воздуха при температуре 700 К образуется фаза монофerrита калия  $KFeO_2$ , а при температуре 873 К – фаза полифerrита калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  [69]. В атмосфере водяного пара и водорода при температуре 873 К (условия приближены к реакционной среде) полифerrит калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  частично покрыт монофerrитом калия  $KFeO_2$  [69]. При повышении температуры с 873 до 1123 К происходит уменьшение содержания фазы монофerrита калия  $KFeO_2$  в железоксидном катализаторе с 23.25 до 11.40% масс. и увеличение содержания фазы полифerrита калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  с 5.22 до 79.73% масс. [75].

В процессе эксплуатации железоксидного катализатора происходит снижение содержания калия в верхнем слое катализатора в результате разложения полифerrита калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  на гематит  $\alpha-Fe_2O_3$  и соединения калия, находящиеся в виде жидкой пленки на поверхности катализатора [76]. В полифerrите калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  протекает диффузия калия в плоскости ионной проводимости, что приводит к частичной сегрегации калия на внешней поверхности частицы полифerrита калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  [77]. При температуре

эксплуатации железоксидного катализатора свыше 800 К возможна десорбция калия с поверхности железоксидного катализатора [77].

Дополнительно в состав железоксидного катализатора в качестве промоторов могут вводиться следующие соединения: оксид церия  $\text{CeO}_2$  [75, 78-85], оксид циркония  $\text{ZrO}_2$  [84, 85], оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  [86, 87], оксид цинка  $\text{ZnO}$  [88, 89], оксид магния  $\text{MgO}$  [89], оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [89, 90].

Оксид церия  $\text{CeO}_2$  привлек внимание в катализе из-за способности аккумулировать кислород в своей кристаллической решетке и отдавать или принимать его в пределах структуры катализатора [79, 80]. Оксид церия  $\text{CeO}_2$  повышает способность поверхности железоксидного катализатора десорбировать водород  $\text{H}_2$  [81]. При промотировании железоксидного катализатора оксидом церия  $\text{CeO}_2$  температура образования фазы полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  в катализаторе уменьшается, а температура образования фазы моноферрита калия  $\text{KFeO}_2$  увеличивается [75].

Оксид церия  $\text{CeO}_2$  способствует электронному обмену между железом  $\text{Fe}^{2+}$  и железом  $\text{Fe}^{3+}$  и ингибирует восстановление полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  до магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [78]. Оптимальное содержание оксида церия  $\text{CeO}_2$  в железоксидном катализаторе составляет 8.7% масс. [78]. При более высоком содержании оксида церия  $\text{CeO}_2$  в железоксидном катализаторе, наблюдается ингибирование образования фазы полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  [78, 82]. Оксид церия  $\text{CeO}_2$  может модифицировать поверхностные электронные свойства полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  и в определенной степени ингибировать десорбцию калия К с поверхности железоксидного катализатора [83-85].

В работах [84, 85] изучили влияние четырехзарядных катионов циркония  $\text{Zr}^{4+}$ , титана  $\text{Ti}^{4+}$  и церия  $\text{Ce}^{4+}$  на состав и селективность железоксидного катализатора дегидрирования этилбензола. Промотирование железоксидного катализатора четырехзарядными катионами, приводит к росту селективности в процессе дегидрирования этилбензола [84, 85]. Четырехзарядные катионы циркония  $\text{Zr}^{4+}$ , титана  $\text{Ti}^{4+}$  и церия  $\text{Ce}^{4+}$  замещают железо  $\text{Fe}^{3+}$  в шпинелеподобных блоках ромбоэдрической структуры полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ , при этом часть

трехзарядного железа  $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливается до двухзарядного состояния железа  $\text{Fe}^{2+}$ . Добавки циркония  $\text{Zr}$  в небольших количествах стабилизируют калий в структуре полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ . Размещение большого по размеру иона  $\text{Zr}^{4+}$  в шпинелеподобном блоке полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  приводит к сужению межблочного пространства и, как следствие, к снижению подвижности ионов калия. Предполагается, что цирконий может повысить термическую стабильность железоксидного катализатора [84, 85].

Промотирование железоксидного катализатора оксидом молибдена  $\text{MoO}_3$  приводит к образованию фаз молибдата калия  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и молибдата железа  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [86]. Фазы молибдатов покрывают поверхность железоксидного катализатора и эффективно ингибируют активные центры катализатора, на которых протекают побочные реакции процесса дегидрирования этилбензола [86]. Введение в состав железоксидного катализатора оксида молибдена  $\text{MoO}_3$  приводит к повышению селективности процесса дегидрирования этилбензола и относительно небольшому увеличению конверсии этилбензола [87].

Оксид цинка  $\text{ZnO}$  способен стабилизировать активный центр  $\text{Fe}^{3+}$  железоксидного катализатора [88]. Промотирование железоксидного катализатора оксидом цинка  $\text{ZnO}$  приводит к увеличению активности катализатора в процессе дегидрирования этилбензола, но селективность при этом не изменяется [89].

Оксид магния  $\text{MgO}$  в железоксидном катализаторе ограничивает рост кристаллов гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что делает более доступными активные центры  $\text{Fe}^{3+}$  гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [89]. Оксид магния  $\text{MgO}$  рассматривают как замену оксиду калия  $\text{K}_2\text{O}$  в железоксидном катализаторе [89].

Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически не оказывает влияния на каталитическую активность железоксидного катализатора и улучшает только удельную поверхность железоксидного катализатора [89]. Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в железоксидном катализаторе ингибирует образование ферритов калия [90].

### 1.3 Кинетика дегидрирования этилбензола и метилбутенов

Кинетическое моделирование позволяет оценить роль и степень влияния катализатора на уровне отдельных реакций в механизмах процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов [91-94].

Для эффективного кинетического моделирования сначала необходимо провести многофакторный эксперимент [95]. Полученные экспериментальные данные по составу реакционной смеси позволяют перейти к составлению кинетической схемы процесса [95]. Затем на основе кинетической схемы по закону действующих масс записываются уравнения кинетической модели [95]. При кинетическом моделировании гетерогенно-каталитических процессов возможны два варианта моделирования: гомогенное приближение и гетерогенное рассмотрение [7, 96-101]. Гомогенное приближение описывает гетерогенно-каталитический процесс так, словно все компоненты реакционной смеси (реагенты, продукты и катализатор) находятся в одной фазе [97, 99, 100]. Гетерогенное рассмотрение учитывает диффузионные процессы через поры катализатора, обеспечивая расчет истинных скоростей реакций [7, 98, 101].

Следующим этапом становится решение обратной кинетической задачи – нахождение параметров кинетической модели путем минимизации (как правило, с использованием какого-либо метода оптимизации) расхождения между экспериментальными и расчетными данными [95, 102-104]. После решения обратной кинетической задачи модель можно использовать для исследования процесса. Следует отметить, что такая кинетическая модель в дальнейшем может быть модифицирована до макрокинетической модели, способной описать каталитический процесс в реальном реакторе [7, 96, 97, 105-107], или встроена в модель химико-технологического процесса [92, 93, 98].

В табл. 1 и 2 обобщены сведения, содержащиеся в работах, которые посвящены моделированию процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов.

Обзор работ по кинетическому моделированию процесса дегидрирования этилбензола

Условия проведения эксперимента	Катализатор	Кинетическая схема	Сущность кинетической модели	Метод решения обратной кинетической задачи	Результаты	Ссылка, год
1	2	3	4	5	6	7
Гомогенное приближение						
Промышленный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр реактора 1.95 м. Высота реактора не указана. Высота слоя катализатора 1.606 м. Давление на входе в реактор 233 кПа. Температура на входе в реактор 923 К. Температура на выходе из реактора 850 К.	Промышленный катализатор. Количественный и качественный составы не раскрыты.	$C_6H_5-C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5-C_2H_3 + H_2$ , (I.1) $C_6H_5-C_2H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4$ , (I.2) $C_6H_5-C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + CH_4$ , (I.3) $0.5C_2H_4 + H_2O \rightarrow CO + 2H_2$ , (I.4) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ , (I.5) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ , (I.6) где $C_6H_5-C_2H_5$ – этилбензол, $C_6H_5-C_2H_3$ – стирол, $H_2$ – водород, $C_6H_6$ – бензол, $C_2H_4$ – этилен, $C_6H_5-CH_3$ – толуол, $CH_4$ – метан, $CO$ – угарный газ, $H_2O$ – вода, $CO_2$ – углекислый газ.	Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали следующим образом: $k_i = \exp\left(F_i - \frac{E_i}{RT}\right)$ где $F_i$ – частотный фактор, безразмерная величина; $E_i$ – энергия активации реакции, Дж/моль; $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; $T$ – температура процесса, К.	В качестве метода оптимизации использовали метод Розенброка*; для численного решения дифференциальных уравнений использовали метод Рунге-Кутты 4-го порядка**.	К уравнениям кинетической модели добавили уравнения материального и теплового балансов. Построили макрокинетическую модель реактора с одним и двумя неподвижными слоями катализатора. Показали, что прибыль изменяется незначительно при проведении процесса с двумя слоями катализатора.	[97], 1969

\* Метод Розенброка – прямой метод (метод спуска 0-го порядка) для решения задач многомерной оптимизации. Суть метода заключается во вращении системы координат в соответствии с изменением скорости убывания целевой функции. Новые направления координатных осей определяются таким образом, чтобы одна из них соответствовала направлению наиболее быстрого убывания целевой функции, а остальные находятся из условия ортогональности [Benner, P. Rosenbrock methods for solving Riccati differential equations / P. Benner, H. Mena // IEEE Transactions on Automatic Control. – 2013. – V. 58, №11. – P. 2950-2956. <https://doi.org/10.1109/tac.2013.2258495>].

\*\* Метод Рунге-Кутты 4-го порядка – итеративный метод для решения обыкновенных дифференциальных уравнений, обеспечивающий четвертый порядок точности за счет четырех вычислений функции на каждом шаге, что позволяет минимизировать ошибку вычислений без необходимости расчета производных высших порядков [Hussain, K. Runge-Kutta type methods for directly solving special fourth-order ordinary differential equations / K. Hussain, F. Ismail, N. Senu // Mathematical Problems in Engineering. – 2015. – V. 2015. – Article 893763. <https://doi.org/10.1155/2015/893763>].

1	2	3	4	5	6	7
<p>Промышленные реакторы с неподвижным слоем катализатора:</p> <p>1) завод USS Chemicals в Хьюстоне, США: внутренний диаметр и высота реактора не указаны, высота слоя катализатора не указана, давление на входе в реактор 240-277 кПа, температура на входе в реактор 920-923 К, температура на выходе из реактора 841-866 К;</p> <p>2) завод Polymers Corporation в Онтарио, Канада: внутренний диаметр и высота реактора не указаны, высота слоя катализатора не указана, давление на входе в реактор 170-246 кПа, температура на входе в реактор 890-905 К, температура на выходе из реактора 831-844 К.</p>	<p>Промышленные железоксидные катализаторы Shell-105 (на заводе USS Chemicals) и Shell-015 (на заводе Polymers Corporation). Количественный и качественный составы не раскрыты.</p>	<p>Такая же, как в работе [97]: реакции (I.1)-(I.6).</p>	<p>Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали так же, как в работе [97]:</p> $k_i = \exp\left(F_i - \frac{E_i}{RT}\right).$	<p>В качестве метода оптимизации для поиска видимых констант скоростей реакций использовали метод Левенберга-Марквардта*; для определения параметров в уравнении Аррениуса использовали линейную регрессию. Метод решения системы дифференциальных уравнений не раскрыт.</p>	<p>С помощью кинетической модели определили оптимальные условия процесса на заводе USS Chemicals для катализатора Shell-105. Смоделировали применение на заводе USS Chemicals более селективного катализатора Shell-015 с завода Polymers Corporation. Показали, что применение более селективного катализатора Shell-015 на заводе USS Chemicals прибыльнее по сравнению с оптимизацией условий существующего процесса.</p>	<p>[99], 1985</p>

\* Метод Левенберга-Марквардта предназначен для оптимизации параметров нелинейных регрессионных моделей путем последовательного приближения начальных значений параметров к локальному оптимуму [Umar, A.O. On damping parameters of Levenberg-Marquardt algorithm for nonlinear least square problems / A.O. Umar, I.M. Sulaiman, M. Mamat, M.Y. Waziri, N. Zamri // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1734. – Article 012018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1734/1/012018>].

1	2	3	4	5	6	7
<p>Лабораторный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр реактора 0.0075 м. Высота реактора 0.0065 м. Масса загрузки катализатора 1 г. Давление на входе в реактор 113 кПа. Температуры процесса 773-1013 К.</p> <p>Промышленный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр реактора 1.95 м. Высота реактора не указана. Высота слоя катализатора 1.7 м. Давление на входе в реактор 200 кПа. Температура на входе в реактор 923 К.</p>	<p>В лабораторном реакторе использовали 3 катализатора следующего состава: 1) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80% масс.) + K<sub>2</sub>O (20% масс.); 2) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (75% масс.) + K<sub>2</sub>O (20% масс.) + CeO<sub>2</sub> (5% масс.); 3) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70% масс.) + K<sub>2</sub>O (20% масс.) + CeO<sub>2</sub> (5% масс.) + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% масс.).</p> <p>Рассматривали использование промышленного катализатора в промышленном реакторе. Количественный и качественный составы не раскрыты.</p>	<p>Такая же, как в работах [97, 99]: реакции (I.1)-(I.6).</p>	<p>Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса.</p>	<p>В качестве метода оптимизации использовали метод градиентного спуска*. Метод решения системы дифференциальных уравнений не раскрыт.</p>	<p>Рассчитали параметры, входящие в уравнение Аррениуса. Использовали полученные данные для создания модели в гетерогенном рассмотрении (см. ниже).</p>	<p>[100], 1994</p>

\* Метод градиентного спуска – это численный метод оптимизации, который находит локальный минимум или максимум функции путем итеративного движения вдоль градиента [Tapkir, A. A comprehensive overview of gradient descent and its optimization algorithms / A. Tapkir // International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology. – 2023. – V. 10, №11. – P. 37-45. <https://doi.org/10.17148/IARJSET.2023.101106>].

1	2	3	4	5	6	7
<p>Промышленный реактор. Слой катализатора находится в реакторе в виде полого цилиндра. Высота реактора не указана. Внутренний диаметр цилиндра катализатора 0.99 м. Внешний диаметр цилиндра 2.11 м. Средняя высота цилиндра 6.08 м. Давление на входе в реактор 68 кПа. Температура на входе в реактор 898 К.</p>	<p>Промышленный катализатор Girdler (G-84C). Количественный и качественный составы не раскрыты.</p>	<p>Такая же, как в работах [97, 99, 100]: реакции (I.1)-(I.6).</p>	<p>Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса.</p>	<p>В качестве метода оптимизации использовали метод Розенброка. Метод решения системы дифференциальных уравнений не раскрыт.</p>	<p>К уравнениям кинетической модели добавили уравнения материального и теплового балансов, уравнения скорости диффузии в порах катализатора. Построили макрокинетическую модель реактора, с помощью которой определили, что диффузия этилбензола в поры катализатора способствует уменьшению давления в системе и большему выходу стирола.</p>	<p>[101], 2012</p>

1	2	3	4	5	6	7
Гетерогенное рассмотрение						
<p>Промышленный реактор (завод Polymer Coprogation Сарния, Онтарио, Канада). Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны. Высота слоя катализатора не указана. Давление на входе в реактор 170-246 кПа. Температура на входе в реактор 890-905 К. Температура на выходе из реактора 831-844 К.</p>	<p>Оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированный добавками оксидов калия K<sub>2</sub>O и хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количественный состав не раскрыт.</p>	<p>Такая же, как в работах [97, 99-101]: реакции (I.1)-(I.6).</p>	<p>Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс через парциальные давления. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса. К уравнениям скоростей химических реакций добавили уравнение Стефана-Максвелла для многокомпонентной диффузии в пористых гранулах катализатора.</p>	<p>Температурные зависимости констант скоростей реакций приняли по данным работы [97]. Обратную кинетическую задачу решали перебором на этапе моделирования макрокинетики.</p>	<p>Кинетическую модель модифицировали до макрокинетической модели реактора, основанной на уравнении Стефана-Максвелла. Макрокинетическая модель позволила выделить из кажущейся скорости процесса скорость диффузии в порах катализатора.</p>	<p>[105], 1993</p>

1	2	3	4	5	6	7
<p>Промышленный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр реактора 1.95 м. Высота реактора не указана. Высота слоя катализатора 1.7 м. Давление на входе в реактор 200 кПа. Температура на входе в реактор 923 К.</p>	<p>Промышленный катализатор. Количественный и качественный составы не раскрыты.</p>	<p>Такая же, как в работах [97, 99-101, 105]: реакции (I.1)-(I.6).</p>	<p>Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс через парциальные давления. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса. К кинетической модели добавили уравнения энергетического и материального балансов. Для расчета реактора с псевдооживленным слоем катализатора в модели учли следующие параметры: средний диаметр пузырьков и их скорость подъема; образование пустот в слое при минимальной псевдооживленности; коэффициенты диффузии; общий коэффициент массопередачи; общий коэффициент теплопередачи.</p>	<p>Температурные зависимости констант скоростей реакций приняли по данным работы [105]. Обратную кинетическую задачу решали перебором на этапе моделирования макрокинетики.</p>	<p>Смоделировали проведение процесса дегидрирования с псевдооживленным слоем катализатора. Показали, что использование псевдооживленного слоя катализатора увеличивает конверсию этилбензола, но не увеличивает выход стирола.</p>	<p>[106], 1995</p>

1	2	3	4	5	6	7
Лабораторный реактор. Неподвижный слой катализатора. Размеры реактора не указаны. Высота слоя катализатора не указана. Давление 100 кПа. Температура процесса 870 К.	Монокристаллические нанесенные слои магнетита Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , гематита α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Количественные составы не раскрыты.	Адсорбция: $C_6H_5-C_2H_5 + * \rightarrow C_6H_5-C_2H_5^*$ , $C_6H_5-C_2H_3 + * \rightarrow C_6H_5-C_2H_3^*$ , $H_2O + * \rightarrow H_2O^*$ . Десорбция: $C_6H_5-C_2H_5^* \rightarrow C_6H_5-C_2H_5 + *$ , $C_6H_5-C_2H_3^* \rightarrow C_6H_5-C_2H_3 + *$ , $H_2O^* \rightarrow H_2O + *$ . Реакции на поверхности катализатора: $C_6H_5-C_2H_5^* \rightarrow C_6H_5-C_2H_3^* + H_2$ , $C_6H_5-C_2H_3^* \rightarrow C_{\text{кокс}}^* + 2H_2$ . Газофикация кокса: $C_{\text{кокс}}^* + 8H_2O \rightarrow 8CO + 10H_2$ , $C_{\text{кокс}}^* + 5O_2 \rightarrow 8CO + 2H_2O$ . Фазовые превращения катализатора: $3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$ , $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3$ . Здесь * – активный центр катализатора, C <sub>кокс</sub> – кокс, O <sub>2</sub> – кислород.	Скорость адсорбции компонентов на поверхности катализатора задавали следующим образом: $J_{\text{ads},i} = \frac{p_i}{(2\pi RT M_i)^{0.5}} \sigma_{i,s} \times \times (1-\theta_s) A_s,$ где p <sub>i</sub> – парциальное давление i-го компонента (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O); M <sub>i</sub> – молярная масса i-го компонента; σ <sub>i,s</sub> – коэффициент сорбции i-го компонента к поверхности фазы s катализатора (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>кокс</sub> ); θ <sub>s</sub> – доля занятой поверхности s; A <sub>s</sub> – площадь поверхности s. Скорость десорбции с поверхности катализатора задавали следующим образом: $J_{\text{des},i} = f_i e^{-E_{k,s}^{\text{des}}/RT} n_{k,s} A_s,$ где f <sub>i</sub> – частотный фактор i-го компонента; E <sub>k,s</sub> <sup>des</sup> – энергия десорбции k-го компонента	Параметры модели определили методом подбора в результате сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Для дискретизации дифференциальных уравнений использовали метод конечных разностей*. Для решения уравнений использовали метод Ньютона**.	С помощью макрокинетической модели описали процессы, происходящие в монокристаллическом слое катализатора. Предположили, что с помощью такого подхода можно описать процессы, протекающие в порах катализатора.	[107], 2005

\* Метод конечных разностей – численный метод решения дифференциальных уравнений, основанный на замене непрерывных производных приближенными разностными отношениями в узлах дискретной сетки, что позволяет свести задачу к решению системы линейных алгебраических уравнений [Chen, Ch.-H. Topology optimization for particle flow problems using Eulerian-Eulerian model with a finite difference method/ Ch.-H. Chen, K. Yaji // Computers and Fluids. – 2025. – V. 291. – Article 106573. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2025.106573>].

\*\* Метод Ньютона – это итеративный численный метод для нахождения корней нелинейных уравнений, основанный на последовательной аппроксимации исходной функции через касательную в текущей точке приближения [Ypma, T.J. Historical development of the Newton–Raphson method / T.J. Ypma // SIAM Review. – 1995. – V. 37, №4. – P. 531-551. <https://doi.org/10.1137/1037125>].

1	2	3	4	5	6	7
			<p>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>*, H<sub>2</sub>O*) с поверхности фазы s;  <math>n_{k,s}</math> – количество вещества k десорбированного с поверхности фазы s.  Скорость реакций газификации кокса задавали следующим образом:  <math display="block">J_{j,i}^{reac} = k_{j,s}^0 e^{-E_{j,s}^{reac} / R(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} A_s</math> где <math>k_{j,s}^0</math> – частотный фактор j-го компонента; <math>E_{j,s}^{reac}</math> – энергия десорбции j-го компонента (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) с поверхности фазы s катализатора; <math>p_j</math> – парциальное давление j-го компонента.  Скорость реакций с участием адсорбированных частиц задавали следующим образом:  <math display="block">J_{k,s}^{reac} = k_{k,s}^0 e^{-E_{k,s}^{reac} / R(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} n_{k,s} A_s</math> где <math>k_{k,s}^0</math> – частотный фактор k-го компонента; <math>E_{k,s}^{reac}</math> – энергия адсорбции k-го компонента (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>*) с поверхности фазы s;  <math>n_{k,s}</math> – количество вещества k с поверхности фазы s.</p>			

1	2	3	4	5	6	7
Лабораторный реактор. Псевдооживленный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны. Давление на входе в реактор 101.3 кПа. Температура на входе в реактор 673-823 К.	Смешанные оксидные катализаторы $Mg_3Fe_{0.25}Me_{0.25}Al_{0.5}$ , (Me= Co, Mn, Ni). Количественный состав не раскрыт.	Реакции (I.1), (I.2) из работ [97, 99-101, 105, 106].	Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс через парциальные давления. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали следующим образом: $k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$ где $k_{i0}$ – предэкспоненциальный множитель i-ой реакции, $m^3/(кг \cdot кат \cdot с)$ ; $T_0$ – средняя температура процесса, К. Моделирование проводили с учетом дезактивации катализатора. Функцию дезактивации катализатора задавали следующим образом: $\varphi = \exp(-\lambda(1 - u_{EB}))$ $\lambda$ – константа дезактивации катализатора, $u_{EB}$ – массовая доля этилбензола.	Минимизацию отклонения между экспериментальными данными и расчетными данными осуществляли методом наименьших квадратов; для численного решения дифференциальных уравнений использовали метод Рунге-Кутты 4-го порядка.	Оценили влияние качественного состава катализатора $Mg_3Fe_{0.25}Me_{0.25}Al_{0.5}$ (Me= Co, Mn, Ni) на энергии активации реакций (I.1), (I.2).	[95], 2011

1	2	3	4	5	6	7
Лабораторный реактор. Псевдооживленный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны. Давление на входе в реактор 101.3 кПа. Температура на входе в реактор 623-823 К.	Катализатор Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (21% масс.)/мезо-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Реакции (I.1)-(I.3) из работ [97, 99-101, 105, 106] и реакция C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → C <sub>рокс</sub> +H <sub>2</sub> . (I.7)	Уравнения скоростей реакций записали по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали также, как в работе [95].	В качестве метода оптимизации использовали метод Марквардта*; для численного решения дифференциальных уравнений использовали метод Рунге-Кутты 4-го порядка.	С использованием кинетической модели показали, что энергии активации реакции крекинга выше, чем энергия активации реакции дегидрирования.	[3], 2012
Лабораторный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны. Давление на входе в реактор 104 кПа. Температура на входе в реактор 873-913 К.	Промышленный катализатор (Saint-Gobain NorPro, D-99). Количественный и качественный составы не раскрыты.	Реакции (I.1)-(I.3) из работ [97, 99-101, 105, 106] и реакция C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub> . (I.8)	Уравнения скоростей реакций записали по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Уотсона**. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали по уравнению Аррениуса. Температурные зависимости констант скоростей реакций адсорбции задавали следующим образом: $k_i = A_i \exp\left(F_i - \frac{\Delta H_{\alpha,i}}{RT}\right),$ где A <sub>i</sub> – предэкспоненциальный множитель; ΔH <sub>α,i</sub> – энтальпия адсорбции.	Те же методы, что и в работе [7].	Построили концептуальную модель производства стирола в программном пакете Aspen Plus. Экономический анализ показывает, что стоимость генерации пара в условиях вакуума с последующей механической рекомпрессией преобладает над стоимостью замены реакторного оборудования.	[98], 2019

\* Отличие метода Левенберга от Левенберга-Марквардта в историческом происхождении: Левенберг в 1944 году предложил диагональную регуляризацию, Марквардт в 1963 году предложил регуляризирующий множитель. Позже два их метода объединили в гибридный метод с регуляризирующим множителем [Kanzow, Ch. Levenberg-Marquardt methods with strong local convergence properties for solving nonlinear equations with convex constraints / Ch. Kanzow, N. Yamashita, M. Fukushima // Journal of Computational and Applied Mathematics. – 2004. – V. 172, №2. – P. 375-397. <https://doi.org/10.1016/j.cam.2004.02.013>].

\*\* Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда полагает сохранение адсорбционного равновесия в течение реакции и то, что скорость реакции намного меньше скорости адсорбции-десорбции, а механизм Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Уотсона полагает, что лимитирующей стадией является адсорбция, хотя учитывается протекание реакции [Azarhoosh, M.J. Presenting a new kinetic model for methanol to light olefins reactions over a hierarchical SAPO-34 catalyst using the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson mechanism/ M.J. Azarhoosh, R. Halladj, S. Askari // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29, №42. – Article 425202. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa85f0>].

Обзор работ по кинетическому моделированию процесса дегидрирования метилбуленов

Условия проведения эксперимента	Катализатор	Кинетическая схема	Сущность кинетической модели	Метод решения обратной кинетической задачи	Вывод	Ссылка, год
1	2	3	4	5	6	7
Гомогенное приближение						
Лабораторный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны. Объем загрузки катализатора 1 см <sup>3</sup> . Давление на входе в реактор 101.3 кПа. Температура процесса 593 К.	Количественный и качественный составы не раскрыты.	$\alpha\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2$ , (II.1) $\beta\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2$ , (II.2) $\gamma\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2$ , (II.3) $\alpha\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightleftharpoons \beta\text{-C}_5\text{H}_{10}$ , (II.4) $\alpha\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightleftharpoons \gamma\text{-C}_5\text{H}_{10}$ , (II.5) $\beta\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightleftharpoons \gamma\text{-C}_5\text{H}_{10}$ , (II.6) где $\alpha\text{-C}_5\text{H}_{10}$ – 3-метилбутен-1, $\text{C}_5\text{H}_8$ – изопрен, $\text{H}_2$ – водород, $\beta\text{-C}_5\text{H}_{10}$ – 2-метилбутен-2, $\gamma\text{-C}_5\text{H}_{10}$ – 2-метилбутен-1.	Уравнения скоростей реакций записали по закону действующих масс через парциальные давления компонентов. Температурные зависимости констант скоростей реакций не задавали.	Минимизацию отклонения между экспериментальными данными и расчетными данными осуществляли методом наименьших квадратов. Начальные скорости определили путем графического дифференцирования начальных участков кинетических кривых.	Построена и верифицирована кинетическая модель.	[108], 1967
Гетерогенное рассмотрение						
Лабораторный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны. Объем загрузки катализатора 30 см <sup>3</sup> . Давление на входе в реактор 101.3 кПа. Температура процесса 873 К-913 К.	Промышленные катализаторы 2-х марок производства АО НИИ «Ярсинтез»: 1) К-24И; 2) К-24ИМ.	Реакции (II.1)-(II.3) из работы [108] и реакции $i\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons i\text{-C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2$ , (II.7) $\text{C}_5\text{H}_8 \rightarrow \nu_1 \text{C}_{\text{кокс}} + \nu_2 \text{H}_2 + \nu_3 \text{ПК}$ , (II.8) $\text{C}_{\text{кокс}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ , (II.9) где $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ – изопентан, $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ – изомеры метилбуленов, $\nu_i$ – неизвестные стехиометрические коэффициенты, $\text{C}_{\text{кокс}}$ – кокс, ПК – продукты крекинга, $\text{H}_2\text{O}$ – вода, $\text{CO}_2$ – углекислый газ.	Уравнения скоростей реакций записали по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали следующим образом: $k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$	Поиск кинетических параметров осуществляли с помощью комплекса компьютерных программ. В качестве метода оптимизации использовали метод случайного поиска*.	На основе кинетической модели провели вычислительный эксперимент и нашли зависимость выхода изопрена от различных параметров: скорости подачи метилбуленов, мольного разбавления сырья водяным паром.	[109], 2004

\* Метод случайного поиска – численный алгоритм оптимизации, основанный на случайном выборе точек в области поиска с последующей оценкой целевой функции. [Alrefaei, M.H. Solution quality of random search methods for discrete stochastic optimization/ M.H. Alrefaei, A.J. Alawneh // Mathematics and Computers in Simulation. – 2005. – V. 68, №2. – P. 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.matcom.2004.10.004>].

1	2	3	4	5	6	7
Лабораторный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр 0.025 м. Высота реактора не указана. Объем загрузки катализатора 40 см <sup>3</sup> . Высота слоя катализатора 0.14 м. Давление на входе в реактор 101.3 кПа. Температура процесса 863-893 К.	Катализатор КДОМ (разработка КФУ). Количественный и качественный составы не раскрыты.	Реакции (II.1)-(II.3) из работ [108, 109] и реакция (II.9) из работы [109].	Уравнения скоростей реакций записали по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Температурные зависимости констант скоростей каждой прямой реакции задавали следующим образом: $k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right).$ Температурную зависимость константы скорости каждой обратной реакции задали следующим образом: $k(T,p) = \frac{p-1-\alpha}{p-\alpha} \left(\frac{M_b M_c}{M_a M_d}\right) \times \exp\left[-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right],$ где p – равновесная константа давления; α – массовая доля реакционной смеси в общем потоке газа (смесь + водяной пар); M <sub>a</sub> – молярная масса метилбутенов; M <sub>b</sub> – молярная масса изопрена; M <sub>c</sub> – молярная масса водорода; M <sub>d</sub> – молярная масса воды.	Значения энергий активаций и константы прямых реакций определили в ходе экспериментальных исследований. Константы равновесия каждой реакции превращения определили на основе изотермы Вант-Гоффа по методу Темкина-Шварцмана*. Минимизацию отклонения между экспериментальными данными и расчетными данными осуществляли методом наименьших квадратов.	Построена и верифицирована макрокинетическая модель, учитывающая размер гранул катализатора, эффективный коэффициент диффузии, константы скоростей и энергии активации прямой и обратной реакции дегидрирования метилбутенов. Модель не позволяет оптимизировать параметры промышленного процесса из-за отсутствия в модели вторичных реакций и реакции дезактивации катализатора.	[48], 2012

\* Метод Темкина-Шварцмана – термодинамический алгоритм расчета стандартной функции Гиббса и константы равновесия для химических реакций, основанный на аппроксимации изменения теплоемкости через степенной полином [Герайбейли, С.А. Термодинамическое изучение реакции паровой конверсии этанола в водород / С.А. Герайбейли, С.М. Алиева, В.Л. Багиев // Azərbaycan kimya jurnalı. – 2012. – №4. – С. 42-44.].

1	2	3	4	5	6	7
Лабораторный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр 0.025 м. Высота реактора не указана. Объем загрузки катализатора 40 см <sup>3</sup> . Высота слоя катализатора 0.14 м. Давление на входе в реактор 101.3 кПа. Температура процесса 843-903 К. Промышленный реактор на ПАО «Нижнекамскнефтех им». неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны. Температура процесса 843-903 К.	Катализаторы КДОМ-08, КДО, ЖКД-3 (разработка КФУ). Количественные и качественные составы не раскрыты.	Реакция (II.9) из работ [48, 109] и реакции $C_5H_{10} \rightarrow C_5H_8 + H_2$ , (II.10) $C_5H_{10} \rightarrow \nu_1 C_{\text{кокс}} + \nu_2 H_2 + \nu_3 PK$ . (II.11) Реакция (II.10) – это суммарное дегидрирование смеси изомеров метилбутонов (реакции (II.1)-(II.3) из работ [108, 109]).	Уравнения скоростей реакций записали по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали также, как в работе [48].	Значения энергий активаций и константы прямых реакций определили в ходе экспериментальных исследований. Обратную кинетическую задачу не решали.	Построена и верифицирована макрокинетическая модель, учитывающая, кроме параметров из работы [48], реакции крекинга метилбутонов и изопрена. Модель описала работу промышленного реактора. Модель применима для оптимизации технологических параметров процесса.	[110], 2014
Промышленный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны. Объем загрузки катализатора 18 м <sup>3</sup> . Температура процесса 863-913 К.	Промышленный катализатор. Количественный и качественный составы не раскрыты.	Реакции (II.7)-(II.9) из работы [109] и реакция (II.10) из работы [110].	Уравнения скоростей реакций записали по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Температурные зависимости констант скоростей реакций задавали также, как в работе [48].	В качестве метода оптимизации использовали метод глобальной минимизации на основе адаптивных диагональных кривых*.	Нашли оптимальные параметры процесса для максимального выхода изопрена.	[111], 2014

\* Метод глобальной минимизации на основе адаптивных диагональных кривых – это численный алгоритм, который последовательно разбивает область поиска на интервалы, используя адаптивные диагональные кривые для оценки целевой функции [Квасов, Д.Е. Диагональные алгоритмы решения задач липшицевой глобальной оптимизации: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Д.Е. Квасов. – Н. Новгород, 2006. –208 с.].

1	2	3	4	5	6	7
Промышленный реактор. Неподвижный слой катализатора. Внутренний диаметр и высота реактора не указаны.	Промышленный железоксидный катализатор. Количественный и качественный составы не раскрыты.	Реакции (II.7)-(II.9) из работ [109, 111] и реакция (II.10) из работ [110, 111].	Уравнения скоростей реакций записали по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Температурные зависимости констант скоростей реакций не задавали.	Поиск кинетических параметров осуществляли с помощью искусственных нейронных сетей. Минимизацию отклонения между экспериментальными данными (концентрации метилбутена и изопрена при режиме работы реактора с постоянной температурой) и расчетными данными осуществляли по алгоритму второго порядка точности Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно*.	Разработанная модель процесса дегидрирования метилбутенов позволила спрогнозировать выход изопрена, определить оптимальное время работы катализатора и найти оптимальную температуру процесса.	[112], 2017

Судя по обзору работ, приведенных в табл. 1 и 2, теоретические исследования в основном ограничиваются лишь поиском констант скоростей реакций в рамках решения обратной кинетической задачи, рассматривают вопросы влияния отдельных факторов на показатели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов и совершенно не затрагивают вопросы анализа этих процессов с позиций кинетического моделирования и существующих теорий гетерогенного катализа.

\* Алгоритм Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно – это итерационный метод второго порядка численной оптимизации, предназначенный для нахождения локального максимума/минимума нелинейного функционала без ограничений [Забиняко, Г.И. Применение квазиньютоновских алгоритмов для решения больших задач / Г.И. Забиняко // Вычислительные технологии. – 2017. – №5. – С. 47-57.].

Процессы дегидрирования этилбензола и метилбутенов (смеси изомеров – 3-метилбутена-1, 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2) представляют практический интерес как процессы получения крупнотоннажных мономеров – стирола и изопрена. Дегидрирование этилбензола и метилбутенов протекает в схожих условиях и с использованием одних и тех же железооксидных катализаторов. То есть, разрабатывая катализатор для дегидрирования этилбензола, можно надеяться, что он может хорошо себя зарекомендовать и для процесса дегидрирования метилбутенов. Разработке железооксидных катализаторов и их применению в процессах дегидрирования этилбензола и метилбутенов посвящено огромное количество работ экспериментального характера. Кроме того, есть довольно значительное количество работ теоретического характера, посвященных кинетическому моделированию этих процессов. Следует отметить, что теоретические работы ограничиваются лишь поиском констант скоростей реакций в рамках решения обратной кинетической задачи и совершенно не затрагивают вопросы анализа этих процессов в аспекте кинетического моделирования и существующих теорий гетерогенного катализа. Поэтому проведение подобных исследований является актуальной задачей. В связи с этим целью работы стал анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1) построение и параметризация кинетических моделей процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов на основе экспериментальных данных по кинетике рассматриваемых процессов в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава;

2) анализ рассматриваемых процессов в аспекте кинетического моделирования;

3) анализ рассматриваемых процессов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходные вещества

В экспериментах использовали следующие вещества:

- 1) нитрат железа 9-водный  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  квалификации «Ч», ТУ 6-09-02-553-96;
- 2) гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  квалификации «ЧДА», ГОСТ 4328-77;
- 3) вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;
- 4) карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  квалификации «Ч», ГОСТ 4221-76;
- 5) нитрат церия 6-водный  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ЧДА», ТУ 6-0-4081-75;
- 6) хлорид железа  $\text{FeCl}_3$  квалификации «Ч», ГОСТ 4147-74;
- 7) гидроксид калия  $\text{KOH}$  квалификации «ЧДА», ГОСТ 24363-80;
- 8) этилбензол 99.8% производства Acros Organics;
- 9) промышленная фракция метилбуленов производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» (состав промышленной фракции метилбуленов приведен в табл. 3, общая доля метилбуленов в промышленной фракции составляет 84.5% масс.).

Таблица 3

Состав промышленной фракции метилбуленов

Компонент	Концентрация, % масс
продукты крекинга*	0.95
изопентан	0.14
3-метилбутен-1	3.28
пентан	8.28
пентен-1	1.06
2-метилбутен-1	28.95
пентен-2	4.40
2-метилбутен-2	52.01
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	1.37

\*Под продуктами крекинга понимаются углеводороды  $\text{C}_2\text{-C}_4$ .

## 2.2 Получение железоксидных катализаторов

Гидроксид железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  получали методом осаждения. Использовали 0.5 М водный раствор нитрата железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  и 0.5 М водный раствор гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ . Растворы подавали одновременно при перемешивании верхнеприводной мешалкой в колбу, содержащей 100 мл дистиллированной воды. Синтез гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  проводили при постоянном значении  $\text{pH} = 9.0$  в течение 3 часов. Гидроксид железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  отмывали дистиллированной водой многократным центрифугированием. Сушку гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  производили на воздухе при 298 К. Образцы гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  термообработывали в среде воздуха или азота в трубчатой муфельной печи при 873 К в течение 2 часов. Дополнительно образец гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  термообработывали в среде водорода в трубчатой муфельной печи при 623 К в течение 2 часов. При термообработке гидроксид железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  разлагается с образованием оксида железа.

Введение в состав оксида железа промоторов осуществляли методом пропитки. В качестве промоторов выбрали следующие соли: карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , нитрат церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . В водный раствор соли промотора при перемешивании помещали расчетное количество оксида железа. Состав выдерживали 5 часов при температуре 333 К при перемешивании. После чего выпаривали воду на водяной бане при температуре 348-363 К. Сушку образца осуществляли на воздухе при 298 К до постоянной массы. Перед исследованием химических свойств катализаторов проводили их термообработку в трубчатой муфельной печи в среде воздуха при 873 К.

Оксид железа, промотированный калием и церием, получали методом соосаждения. Использовали 0.5 М водный раствор хлорида железа  $\text{FeCl}_3$ , 0.5 М водный раствор нитрата церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и 1 М водный раствор гидроксида калия  $\text{KOH}$ . Растворы подавали одновременно при перемешивании верхнеприводной мешалкой в термостатируемый стакан, содержащий 100 мл

дистиллированной воды. Синтез оксида железа, промотированного калием и церием, проводили при постоянном значении  $\text{pH} = 10.0$  в течение 3 часов. Температуру 333 К в термостатируемом стакане поддерживали с помощью водяной бани. Образцы отмывали дистиллированной водой многократным центрифугированием, затем в состоянии вязкой пасты смешивали с карбонатом калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Далее образцы высушивали при 378 К на воздухе. Образцы оксида железа, промотированного калием и церием, термообработывали в муфельной печи при 923 К и 1073 К в течение 2 часов в среде воздуха.

После этого полученные железоксидные катализаторы дробили в ступке и отбирали фракцию гранул 0.2-0.5 мм. Данную фракцию использовали для исследования химических свойств железоксидных катализаторов в процессах дегидрирования этилбензола и метилбутонов. Химический состав железоксидных катализаторов представлен в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав железоксидных катализаторов (в пересчете на соответствующий оксид)

Катализатор	Химический состав, % масс.	
	Дегидрирование этилбензола	Дегидрирование метилбутонов
Fe*	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 100$	–
Fe-K	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 85; \text{K}_2\text{O} - 15$	–
Fe-Ce	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 97; \text{Ce}_2\text{O}_3 - 3$	–
Fe-K-Ce	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 82; \text{K}_2\text{O} - 14; \text{Ce}_2\text{O}_3 - 4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 70; \text{K}_2\text{O} - 20; \text{Ce}_2\text{O}_3 - 10$

\* Здесь и далее при обозначении катализаторов используются химические символы элементов, оксиды которых входят в состав катализаторов: например, Fe – катализатор, представляющий собой оксид железа, Fe-K – катализатор, состоящий из оксидов железа и калия, и т.п.

Химические свойства и кинетические параметры, характеризующие железоксидные катализаторы, сравнивали с аналогичными данными для промышленного железоксидного катализатора BASF S6-32E.

### 2.3 Рентгенофазовый анализ образцов железоксидных катализаторов

Фазовую и структурную диагностику образцов железоксидных катализаторов проводили на порошковом дифрактометре D2 Phaser (производство фирмы Bruker) с геометрией съемки по Брэггу-Брентано  $\theta$ - $\theta$  [113] в интервале углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $100^\circ$  с шагом  $0.02^\circ 2\theta$ , экспозицией 2 с/шаг и вращением образцов в собственной плоскости 30 об/мин. Для съемки образцов железоксидных катализаторов использовали стандартную дисковую полиметилметакрилатную и бесфоновую кварцевую кювету. Фазовый состав образцов железоксидных катализаторов диагностировали с помощью программного приложения к прибору DIFFRAC.EVA (v. 3.1) и базы дифракционных данных PDF-2 (Release 2013), поставляемой вместе с прибором. Уточнение структуры и количественный расчет фаз железоксидных катализаторов проводили по методу Ритвельда [113] в программном приложении к прибору DIFFRAC.TOPAS (v. 4.2).

### 2.4 Химические свойства железоксидных катализаторов

В качестве химических свойств железоксидных катализаторов рассматривали конверсию реагентов (как характеристику активности) и селективность. Расчет значений конверсии реагентов вели по формуле:

$$\alpha = 100(w_0 - w) / w_0, \%$$

где  $w_0$  – массовая доля этилбензола или метилбутенов в сырье,  $w$  – массовая доля этилбензола или метилбутенов в реакционной смеси.

Расчет значений селективности вели по формуле:

$$S = 100(w_k - w_{k0}) / (w_0 - w), \%$$

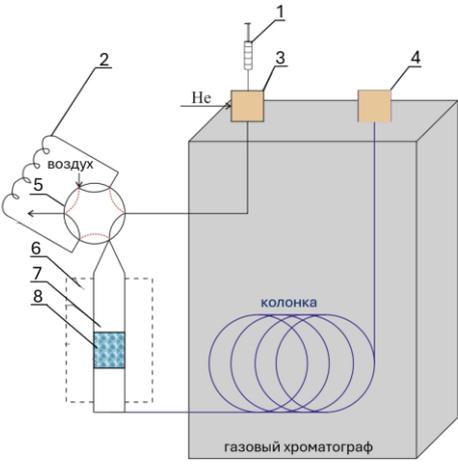
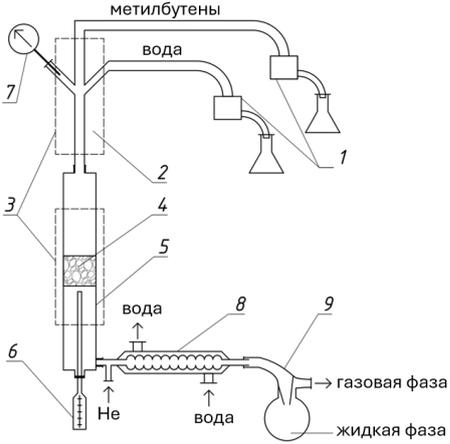
где  $w_k$  – массовая доля стирола или изопрена в реакционной смеси,  $w_{k0}$  – массовая доля стирола или изопрена в сырье.

Описания методов определения химических свойств железоксидных катализаторов, схем установок, условий и алгоритмов проведения экспериментов для их определения представлены в табл. 5.

Методы и условия определения химических свойств железоксидных катализаторов

Экспликация	Описание	
	Дегидрирование этилбензола	Дегидрирование метилбутенов
1	2	3
Метод определения	<p>Химические свойства железоксидных катализаторов определяли импульсным методом [114-116].</p> <p>Сущность метода состоит в том, что перед хроматографической колонкой устанавливается реактор с катализатором, в который вводится импульс сырья. Таким образом, импульс реакционной смеси на выходе из реактора сразу поступает в хроматограф. Установка, реализующая импульсный метод, собрана на базе хроматографа Chromos GH-1000.</p> <p>Импульс этилбензола вводили хроматографическим шприцем в испаритель хроматографа. В испарителе этилбензол испаряется и смешивается с потоком газ-носителя (гелия). Смесь проходит через обогреваемый шестиходовой кран и поступает в реактор. В реакторе смесь проходит через слой катализатора, где протекает процесс дегидрирования этилбензола.</p> <p>Реактор представляет собой трубку из стали марки 12X18H10T, диаметром <math>6 \cdot 10^{-3}</math> м и длиной 0.145 м. Температуру в реакторе поддерживали электрической печью. Контроль температуры реактора осуществляли с помощью термодпары, установленной внутри реактора под слоем катализатора. Регулировку температуры в реакторе осуществляли регулятором ТРМ10</p>	<p>Химические свойства катализаторов определяли на установке на основе реактора с неподвижным слоем катализатора.</p> <p>Промышленную фракцию метилбутенов и воду подавали, при помощи микронасосов марки ВЭДА-5 в предварительный подогреватель. Температуру в подогревателе поддерживали электрической печью. Контроль температуры подогревателя осуществляли с помощью термодпары, установленной внутри подогревателя. Регулировку температуры в подогревателе осуществляли регулятором ТРМ10 фирмы «ОВЕН». После подогревателя смесь промышленной фракции метилбутенов и водяного пара поступает в реактор. В реакторе смесь проходит через слой катализатора, где протекает процесс дегидрирования метилбутенов. Реактор представляет собой трубку из стали марки 12X18H10T диаметром <math>6 \cdot 10^{-3}</math> м и длиной 0.145 м. Температуру в реакторе поддерживали электрической печью. Контроль температуры реактора осуществляли с помощью термодпары, установленной внутри реактора</p>

1	2	3
	<p>фирмы «ОВЕН». После реактора продукты дегидрирования этилбензола попадают в хроматографическую колонку.</p> <p>Характеристики хроматографической колонки: длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм, наполнитель CHROMATON N-AW-DMCS с размером частиц 0.160-0.200 мм и содержанием неподвижной фазы Carbowax 6000 5% масс. Температура хроматографической колонки 373 К. Хроматограф оснащен детектором по теплопроводности. Температура испарителя хроматографа 423 К. Объемная скорость подачи газа-носителя 17 см<sup>3</sup>/мин. Управление хроматографом, сбор и обработку хроматографических данных осуществляли с использованием программного приложения к хроматографу Хромос (v. 2.2). Методом хроматографического анализа установили массовые доли компонентов реакционной смеси на выходе из реактора.</p>	<p>под слоем катализатора. Регулировку температуры в реакторе осуществляли регулятором ТРМ10 фирмы «ОВЕН». После реактора продукты дегидрирования метилбутенов попадают в холодильник. В холодильнике водяной пар конденсируется. На выходе из холодильника в сепараторе разделяется жидкая и газообразная фазы. Жидкая фаза – вода. Газовая фаза – углеводороды. Газовую фазу направляли на хроматографический анализ. Хроматографический анализ газовой фазы проводили на газовом хроматографе Хроматек-Кристал 5000.2. Хроматограф оснащен детектором по теплопроводности. Использовали капиллярную неполярную колонку ВР-1.</p> <p>Характеристики хроматографической колонки: длина 60 м, внутренний диаметр 0.25 мм. Температура хроматографической колонки 308 К. Температура испарителя хроматографа 373 К, объем запускаемой пробы на анализ 0.1 см<sup>3</sup>. Объемная скорость подачи газа-носителя 1 см<sup>3</sup>/мин. Обработку хроматограмм производили с использованием программного приложения к хроматографу «Хроматек Аналитик». Методом хроматографического анализа установили массовые доли компонентов реакционной смеси дегидрирования метилбутенов на выходе из реактора.</p>

1	2	3
<p>Схема установки</p>	 <p>1 – микрошприц, 2 – дозировочная петля, 3 – испаритель, 4 – детектор по теплопроводности, 5 – кран-дозатор, 6 – электрическая печь, 7 – реактор, 8 – неподвижный слой катализатора</p>	 <p>1 – шприцевой насос, 2 – предварительный подогреватель, 3 – электрическая печь, 4 – неподвижный слой катализатора, 5 – реактор, 6 – термопара, 7 – манометр, 8 – холодильник, 9 – сепаратор</p>
<p>Условия эксперимента</p>	<p>Диапазон температур процесса 623-773 К.  Давление на входе в реактор 101.3 кПа.  Объем загрузки катализатора 0.5 см<sup>3</sup>.  Объем импульса этилбензола 1 мкл.  Температура шестиходового крана 423 К.  Подача воды отсутствует.</p>	<p>Диапазон температур процесса 833-893 К.  Температура в подогревателе 573 К.  Давление на входе в реакторе 101.3 кПа.  Объем загрузки катализатора 0.7-1.6 см<sup>3</sup>.  Объемная скорость подачи метилбутиенов 1.5 см<sup>3</sup>/ч,  Объемная скорость подачи воды 4.7 см<sup>3</sup>/ч (мольное разбавление метилбутиенов водяным паром 1:20).</p>
<p>Алгоритм проведения эксперимента</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) загрузка железоксидного катализатора в реактор;</li> <li>2) установка режима работы хроматографа;</li> <li>3) нагрев реактора до температуры 773 К;</li> <li>4) выдержка железоксидного катализатора в токе гелия при температуре 773 К в течение 50 мин;</li> <li>5) ввод в реактор воздуха, 3 запуска по 2.15 см<sup>3</sup>;</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) загрузка железоксидного катализатора в реактор;</li> <li>2) подача в реактор азота с объемной скоростью 10 см<sup>3</sup>/мин;</li> <li>3) нагрев реактора до температуры 623 К;</li> <li>4) подача в реактор воды с объемной скоростью 2 см<sup>3</sup>/ч;</li> <li>5) нагрев реактора до температуры 893 К;</li> <li>6) выдержка железоксидного</li> </ol>

1	2	3
	б) серия из 5 импульсов этилбензола с интервалом 15 мин при температуре в реакторе 773 К; 7) ввод импульса этилбензола с последующим хроматографическим анализом реакционной смеси при температурах в реакторе 773, 748, 723, 713, 703, 693, 683 и 673 К (для Fe-K, Fe-K-Ce катализаторов добавляются температуры 663, 653, 643, 633 и 623 К).	катализатора в токе азота и водяного пара при температуре 873 К в течение 15 мин; 7) прекращение подачи азота и увеличение подачи воды до объемной скорости 4.7 см <sup>3</sup> /ч; 8) подача в реактор сырья с объемной скоростью 1.5 см <sup>3</sup> /ч; 9) отбор проб продуктов процесса дегидрирования метилбутенов при температурах в реакторе 893, 873, 853, 833 К; 10) хроматографический анализ продуктов процесса дегидрирования метилбутенов.

Использование импульсного метода определения химических свойств катализаторов имеет ряд достоинств [114-116]:

- 1) установка, реализующая импульсный метод, требует минимального дополнительного оборудования и проста в изготовлении;
- 2) реактор в импульсном методе работает автоматически, без вмешательства человека;
- 3) импульсный метод позволяет получить большое количество кинетических данных за короткий период времени;
- 4) импульсный метод позволяет максимально упростить проведение исследуемого процесса (в частности, дегидрирование этилбензола проводили без водяного пара и, поскольку время процесса в импульсном методе составляет доли секунды, катализатор не успевает закоксоваться). Процесс дегидрирования метилбутенов проводили в условиях, близких к промышленным, то есть в присутствии водяного пара.

Экспериментальные данные по дегидрированию этилбензола получены А.А. Емекеевым, О.И. Ахмеровым и Г.И. Федоровым под руководством Х.Э. Харлампида, опубликованы в открытых источниках [117] и вошли в диссертацию А.А. Емекеева на соискание ученой степени кандидата

химических наук [118]. Эти данные предоставлены автору настоящей диссертации руководителем диссертации А.А. Емеева – Х.Э. Харлампиди – и использовались автором настоящей диссертации для решения обратных кинетических задач.

## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Влияние условий термообработки на фазовые составы железоксидных катализаторов

Сначала рассмотрели влияние температуры термообработки и среды, в которой проводили термообработку, на фазовые составы непромотированных железоксидных катализаторов, получаемых в процессе термообработки гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – см. табл. 6.

Таблица 6

Фазовые составы непромотированных железоксидных катализаторов, полученных термообработкой гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (время термообработки – 2 часа)

Условия термообработки	298 К* воздух	623 К** водород***	873 К азот	873 К воздух
Фазовый состав, % масс.	$\gamma\text{-FeOOH}$ – 63.1, $\alpha\text{-FeOOH}$ – 27.7, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 9.2	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ – 96.9, Fe – 3.1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 95.8, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – 4.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 100

\* Сушка на воздухе.

\*\* Температура термообработки.

\*\*\* Среда, в которой проводили термообработку.

После чего на примере процесса дегидрирования метилбутенов рассмотрели влияние полученных таким образом непромотированных железоксидных катализаторов на составы реакционных смесей, конверсию метилбутенов и селективность (табл. 7).

Таблица 7

Влияние непромотированных железоксидных катализаторов, полученных термообработкой гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , на состав реакционной смеси процесса дегидрирования метилбутенов\*, конверсию метилбутенов и селективность (по результатам хроматографического анализа) в зависимости от условий термообработки

Компоненты реакционной смеси, химические свойства катализаторов	Состав сырья	Влияние катализаторов на состав реакционной смеси, конверсию метилбутенов и селективность в зависимости от условий термообработки			
		298 К** воздух	623 К*** водород	873 К азот****	873 К воздух
Состав реакционной смеси, % масс.					
2-метилбутен-2	52.01	31.37	23.79	32.01	36.99
2-метилбутен-1	28.95	18.43	13.92	18.55	21.22
3-метилбутен-1	3.28	3.70	2.74	3.67	3.97
изопрен	1.37	18.70	20.98	21.36	17.30
продукты крекинга*****	0.95	2.82	4.42	2.10	1.51
углекислый газ	0.00	14.13	24.30	10.89	6.97
изопентан	0.14	0.06	0.05	0.10	0.05
пентан	8.28	6.76	6.37	6.98	7.31
пентен-1	1.06	0.64	0.43	0.63	0.73
пентен-2	4.40	2.52	1.83	2.57	3.01
пентадиен-1,3	0.00	0.87	1.17	1.13	0.95
Химические свойства катализаторов, %					
конверсия метилбутенов	–	21	36	20	10
селективность	–	56	45	67	72

\* Температура процесса 873 К, давление на входе в реактор 101.3 кПа, объем загрузки катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость подачи промышленной фракции метилбутенов 1.5 см<sup>3</sup>/ч, объемная скорость подачи воды 4.7 см<sup>3</sup>/ч (мольное разбавление метилбутенов водяным паром 1:20).

\*\* Сушка на воздухе.

\*\*\* Температура термообработки.

\*\*\*\* Среда, в которой проводили термообработку.

\*\*\*\*\* За продукты крекинга принимали углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в реакционной смеси.

Установлено, что увеличение количества фазы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в составе железоксидного катализатора (за счет увеличения температуры

термообработки гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ : например, при сушке на воздухе при 298 К катализатор содержит 9.2% масс. гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а при температуре термообработки 873 К в среде воздуха – 100% масс. гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; а также за счет изменения среды, в которой проводили термообработку: например, в результате термообработки в азоте при температуре 873 К катализатор содержит 95.8% масс. гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а в результате термообработки в среде воздуха при температуре 873 К – 100% масс. гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) способствует снижению концентрации углекислого газа и продуктов крекинга в продуктах процесса дегидрирования метилбуленов, что способствует росту селективности и незначительному снижению конверсии метилбуленов (табл. 6 и 7). Поэтому процедуру термообработки промотированных железооксидных катализаторов проводили при температуре не ниже 873 К в среде воздуха – результаты рентгенофазового анализа катализаторов приведены в табл. 8.

Следует отметить, что все железооксидные катализаторы, полученные термообработкой гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , после проведения процесса дегидрирования метилбуленов (температура процесса 873 К, давление на входе в реактор 101.3 кПа, объем загрузки катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость подачи промышленной фракции метилбуленов 1.5 см<sup>3</sup>/ч, объемная скорость подачи воды 4.7 см<sup>3</sup>/ч (мольное разбавление метилбуленов водяным паром 1:20)) состоят из единственной фазы – фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (это показано в результате рентгенофазового анализа).

Таблица 8

Фазовые составы и химические свойства железоксидных катализаторов, промотированных калием, церием (среда, в которой проводили термообработку, – воздух, время термообработки – 2 часа)

Катализатор, температура термообработки	Фазовый состав, % масс.	Конверсия, %*	Селективность, %
Дегидрирование этилбензола			
Fe-K 873 К	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 68.1, KFeO <sub>2</sub> – 22.4, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 8.3, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 1.2	100	88
Fe-Ce 873 К	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 95.8, CeO <sub>2</sub> – 4.2	27	54
Fe-K-Ce 873 К	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 64.3, KFeO <sub>2</sub> – 21.5, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 9.1, CeO <sub>2</sub> – 4.2, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0.9	100	93
Дегидрирование метилбуленов			
Fe-K-Ce 923 К	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50.4, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 12.3, CeO <sub>2</sub> – 15.7, KFeO <sub>2</sub> – 20.7, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0.9	51	84
Fe-K-Ce 1073 К	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3.9, CeO <sub>2</sub> – 14.0, K <sub>2</sub> Fe <sub>22</sub> O <sub>34</sub> – 50.1, KFeO <sub>2</sub> – 31.6, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0.4	53	88

\* Конверсия этилбензола в случае дегидрирования этилбензола, конверсия метилбуленов в случае дегидрирования метилбуленов.

Железоксидный катализатор Fe-K, имеющий в своем составе фазу моноферрита калия KFeO<sub>2</sub>, обеспечивает более высокую конверсию этилбензола (100%) и селективность (88%) в процессе дегидрирования этилбензола, чем железоксидный катализатор Fe-Ce, имеющий в своем

составе фазу оксида церия  $\text{CeO}_2$  (27% и 54% соответственно) – см. табл. 8. При этом железоксидный катализатор Fe-K-Ce, имеющий в своем составе фазы моноферрита калия  $\text{KFeO}_2$  и оксида церия  $\text{CeO}_2$ , обеспечивает самые высокие значения конверсии этилбензола (100%) и селективности (93%) в процессе дегидрирования этилбензола (табл. 8). Здесь во всех случаях речь идет о катализаторах, термообработанных при 873 К в течение 2 часов на воздухе (табл. 8).

Термообработка железоксидного катализатора, промотированного калием и церием, при 1073 К в течение 2 часов на воздухе приводит к формированию фазы полиферрита калия  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  и в процессе дегидрирования метилбутиенов обеспечивает незначительное повышение конверсии метилбутиенов (53%) и существенное повышение селективности (88%) по сравнению с термообработкой катализатора при 923 К в течение 2 часов на воздухе (51% и 84% соответственно) – см. табл. 8.

Следует отметить, что катализаторы Fe-K-Ce, подвергшиеся термообработке при 923 К и 1073 К, после проведения процесса дегидрирования метилбутиенов (температура процесса 873 К, давление на входе в реактор 101.3 кПа, объем загрузки катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная скорость подачи промышленной фракции метилбутиенов 1.5 см<sup>3</sup>/ч, объемная скорость подачи воды 4.7 см<sup>3</sup>/ч (мольное разбавление метилбутиенов водяным паром 1:20)) имеют одинаковый фазовый состав (в % масс.): магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 62.2, вюстит  $\text{FeO}$  – 13.8, оксид церия  $\text{CeO}_2$  – 12.9, моноферрит калия  $\text{KFeO}_2$  – 8.0, карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 3.1 (это показано в результате рентгенофазового анализа). Наблюдаемое восстановление фаз оксидов железа в железоксидных катализаторах в процессе дегидрирования метилбутиенов может быть связано с активностью катализаторов. Непромотированный железоксидный катализатор, полученный термообработкой при 873 К гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (фазовый состав см. в табл. 6) в процессе дегидрирования метилбутиенов (температура процесса 873 К, давление на входе в реактор 101.3 кПа, объем загрузки катализатора 1 см<sup>3</sup>, объемная

скорость подачи промышленной фракции метилбуленов  $1.5 \text{ см}^3/\text{ч}$ , объемная скорость подачи воды  $4.7 \text{ см}^3/\text{ч}$  (мольное разбавление метилбуленов водяным паром 1:20)) обеспечивает конверсию метилбуленов 10% и селективность 72% и после проведения процесса состоит из единственной фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Железооксидный катализатор, промотированный калием и церием, обеспечивает более высокие значения конверсии и селективности (53% и 88% соответственно) в аналогичных условиях проведения процесса дегидрирования метилбуленов, чем непромотированный железооксидный катализатор. После проведения процесса железооксидный катализатор, промотированный калием и церием, имеет в своем составе более восстановленную фазу вюстита  $\text{FeO}$ , чем фаза магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в непромотированном железооксидном катализаторе.

### **3.2 Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов в аспекте кинетического моделирования**

В эксперименте по процессу дегидрирования этилбензола водяной пар не применялся, поэтому в реакционной смеси отсутствуют вода  $\text{H}_2\text{O}$ , угарный газ  $\text{CO}$  и углекислый газ  $\text{CO}_2$  и реакции с участием этих веществ не протекают. Кроме того, поскольку время процесса в эксперименте составляет доли секунды, катализатор не успевает закоксоваться, реакцией коксообразования можно пренебречь. Поэтому для процесса дегидрирования этилбензола рассматривали кинетическую схему, состоящую из реакций (I.1)-(I.4) – см. табл. 9.

Определение истинной начальной концентрации этилбензола, выраженной в моль/л и необходимой для решения системы дифференциальных уравнений, не представлялось возможным (поскольку импульс этилбензола объемом 1 мкл вводили хроматографическим шприцем в испаритель хроматографа с температурой 423 К, где этилбензол испарялся и смешивался с потоком гелия как газом-носителем), поэтому решили

преобразовать дифференциальные уравнения кинетической модели. Значения концентраций всех компонентов реакционной смеси нормировали относительно начальной концентрации этилбензола, поделив левую и правую части уравнений модели на начальную концентрацию этилбензола  $[EB]_0$  (см. модифицированную модель в табл. 9).

Расчет значений массовых долей компонентов реакционной смеси ( $w$ ) в процессе дегидрирования этилбензола вели по следующей формуле:

$$w_j = \frac{M_j C_j}{\sum_j M_j C_j},$$

где  $M_j$  и  $C_j$  – молярная масса и нормированная концентрация  $j$ -го компонента реакционной смеси.

Эксперимент по исследованию химических свойств железооксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутенов проводили в непрерывном, стационарном режиме и использовали водяной пар. В реакционной смеси детектировали продукт взаимодействия кокса с водой (углекислый газ  $CO_2$ ), продукты крекинга метилбутенов и изопрена, продукты изомеризации метилбутенов. Поэтому для процесса дегидрирования метилбутенов рассматривали кинетическую схему, состоящую из реакций (II.1)-(II.11) – см. табл. 9.

Результатами хроматографического анализа промышленной фракции метилбутенов (сырья) и реакционной смеси является концентрация, выраженная в % масс. Массовый расход сырья 0.975 г/ч (1.5 см<sup>3</sup>/ч), массовый расход воды 5.014 г/ч (мольное соотношение сырье: вода составляет 1 : 20). По закону сохранения массы рассчитали массовый расход сырья по каждому компоненту и образование каждого компонента реакционной смеси, выраженное в г/ч. Перевели полученные значения в моль/ч. В связи с тем, что процесс дегидрирования метилбутенов протекает в газовой фазе, рассчитали по уравнению Менделеева-Клайперона  $pV = \frac{m}{M}RT$  (где  $p$  – давление, Па;  $V$  – объем, л;  $m$  – масса, г;  $R = 8.314$  Дж/(моль·К) –

универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $M$  – молярная масса, г/моль) объемный расход сырья в газовой фазе и объемную скорость образования продуктов процесса дегидрирования метилбуленов для каждой рассматриваемой температуры. Из полученных значений рассчитали концентрации компонентов сырья и реакционной смеси, выраженные в моль/л.

Исходя из качественного и количественного состава продуктов крекинга, рассчитали средние числа атомов углерода и водорода в продуктах крекинга. В среднем на одну эффективную молекулу продуктов крекинга приходится 3.74 атома углерода и 9.09 атомов водорода, то есть  $C_{3.74}H_{9.09}$ .

Таблица 9

Кинетические схемы и соответствующие им кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов

Экспликация	Дегидрирование этилбензола*	Дегидрирование метилбуленов
1	2	3
Кинетическая схема	<p>- целевая реакция</p> $C_6H_5-C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5-C_2H_3 + H_2, \quad (I.1)$ <p>- крекинг</p> $C_6H_5-C_2H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4, \quad (I.2)$ $C_6H_5-C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + CH_4, \quad (I.3)$ $C_6H_5-C_2H_3 + 2H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + CH_4, \quad (I.4)$ <p>где <math>C_6H_5-C_2H_5</math> – этилбензол, <math>C_6H_5-C_2H_3</math> – стирол, <math>H_2</math> – водород, <math>C_6H_6</math> – бензол, <math>C_2H_4</math> – этилен, <math>C_6H_5-CH_3</math> – толуол, <math>CH_4</math> – метан.</p>	<p>- целевые реакции</p> $\alpha-C_5H_{10} \rightleftharpoons C_5H_8 + H_2, \quad (II.1)$ $\beta-C_5H_{10} \rightleftharpoons C_5H_8 + H_2, \quad (II.2)$ $\gamma-C_5H_{10} \rightleftharpoons C_5H_8 + H_2, \quad (II.3)$ <p>- изомеризация</p> $\alpha-C_5H_{10} \rightleftharpoons \beta-C_5H_{10}, \quad (II.4)$ $\alpha-C_5H_{10} \rightleftharpoons \gamma-C_5H_{10}, \quad (II.5)$ $\beta-C_5H_{10} \rightleftharpoons \gamma-C_5H_{10}, \quad (II.6)$ <p>- крекинг</p> $\alpha-C_5H_{10} \rightarrow v_1C_{\text{кокс}} + v_2H_2 + v_3\text{ПК}, \quad (II.7)$ $\beta-C_5H_{10} \rightarrow v_4C_{\text{кокс}} + v_5H_2 + v_6\text{ПК}, \quad (II.8)$ $\gamma-C_5H_{10} \rightarrow v_7C_{\text{кокс}} + v_8H_2 + v_9\text{ПК}, \quad (II.9)$ $C_5H_8 \rightarrow v_{10}C_{\text{кокс}} + v_{11}H_2 + v_{12}\text{ПК}, \quad (II.10)$ <p>- разложение кокса</p> $C_{\text{кокс}} + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2, \quad (II.11)$ <p>где <math>\alpha-C_5H_{10}</math> – 3-метилбутен-1, <math>\beta-C_5H_{10}</math> – 2-метилбутен-2, <math>\gamma-C_5H_{10}</math> – 2-метилбутен-1, <math>C_5H_8</math> – изопрен, <math>H_2</math> – водород, <math>C_{\text{кокс}}</math> – кокс, ПК – продукты крекинга (<math>C_{3.74}H_{9.09}</math>), <math>H_2O</math> – вода, <math>CO_2</math> – углекислый газ, <math>v_i</math> – неизвестные стехиометрические коэффициенты.</p>

1	2	3
Кинетическая модель	<p>Исходная модель:</p> $\frac{d[EB]}{dt} = -k_{I,1}[EB] + k_{-I,1}[ST][H_2] - k_{I,2}[EB] - k_{I,3}[EB][H_2],$ $\frac{d[ST]}{dt} = k_{I,1}[EB] - k_{-I,1}[ST][H_2] - k_{I,4}[ST][H_2]^2,$ $\frac{d[BZ]}{dt} = k_{I,2}[EB],$ $\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_{I,2}[EB],$ $\frac{d[TO]}{dt} = k_{I,3}[EB][H_2] + k_{I,4}[ST][H_2]^2,$ $\frac{d[CH_4]}{dt} = k_{I,3}[EB][H_2] + k_{I,4}[ST][H_2]^2,$ $\frac{d[H_2]}{dt} = k_{I,1}[EB] - k_{-I,1}[ST][H_2] - k_{I,3}[EB][H_2] - 2k_{I,4}[ST][H_2]^2,$ <p>где [EB], [ST], [H<sub>2</sub>], [BZ], [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], [TO], [CH<sub>4</sub>] – концентрации этилбензола, стирола, водорода, бензола, этилена, толуола и метана соответственно моль/л; t – время**; k<sub>i</sub> – константы скоростей реакций.</p> <p>Модифицированная модель:</p> $\frac{deb}{dt} = -k_{I,1} \cdot eb + k'_{-I,1} \cdot st \cdot h_2 - k_{I,2} \cdot eb - k'_{I,3} \cdot eb \cdot h_2,$ $\frac{dst}{dt} = k_{I,1} \cdot eb - k'_{-I,1} \cdot st \cdot h_2 - k'_{I,4} \cdot st \cdot h_2^2,$ $\frac{dbz}{dt} = k_{I,2} \cdot eb,$ $\frac{dc_2h_4}{dt} = k_{I,2} \cdot eb,$ $\frac{dto}{dt} = k'_{I,3} \cdot eb \cdot h_2 + k'_{I,4} \cdot st \cdot h_2^2,$ $\frac{dch_4}{dt} = k'_{I,3} \cdot eb \cdot h_2 + k'_{I,4} \cdot st \cdot h_2^2,$	$\frac{d[\alpha-MB]}{dt} = -k_{II,1}[\alpha-MB] + k_{-II,1}[IP][H_2] - k_{II,4}[\alpha-MB] + k_{-II,4}[\beta-MB] - k_{II,5}[\alpha-MB] + k_{-II,5}[\gamma-MB] - k_{II,7}[\alpha-MB],$ $\frac{d[\beta-MB]}{dt} = -k_{II,2}[\beta-MB] + k_{-II,2}[IP][H_2] - k_{II,4}[\alpha-MB] - k_{-II,4}[\beta-MB] - k_{II,6}[\beta-MB] + k_{-II,6}[\gamma-MB] - k_{II,8}[\beta-MB],$ $\frac{d[\gamma-MB]}{dt} = -k_{II,3}[\gamma-MB] + k_{-II,3}[IP][H_2] + k_{II,5}[\alpha-MB] - k_{-II,5}[\gamma-MB] + k_{II,6}[\beta-MB] - k_{-II,6}[\gamma-MB] - k_{II,9}[\gamma-MB],$ $\frac{d[IP]}{dt} = k_{II,1}[\alpha-MB] - k_{-II,1}[IP][H_2] + k_{II,2}[\beta-MB] - k_{-II,2}[IP][H_2] + k_{II,3}[\gamma-MB] - k_{-II,3}[IP][H_2] - k_{II,10}[IP],$ $\frac{d[C_{\text{кокс}}]}{dt} = \nu_1 k_{II,7}[\alpha-MB] + \nu_4 k_{II,8}[\beta-MB] + \nu_7 k_{II,9}[\gamma-MB] + \nu_{10} k_{II,10}[IP] - k_{II,11}[C_{\text{кокс}}][H_2O]^2,$ $\frac{d[H_2]}{dt} = k_{II,1}[\alpha-MB] - k_{-II,1}[IP][H_2] + k_{II,2}[\beta-MB] - k_{-II,2}[IP][H_2] + k_{II,3}[\gamma-MB] - k_{-II,3}[IP][H_2] + \nu_2 k_{II,7}[\alpha-MB] + \nu_5 k_{II,8}[\beta-MB] + \nu_8 k_{II,9}[\gamma-MB] + \nu_{11} k_{II,10}[IP] + 2k_{II,11}[C_{\text{кокс}}][H_2O]^2,$ $\frac{d[CO_2]}{dt} = k_{II,11}[C_{\text{кокс}}][H_2O]^2,$ $\frac{d[H_2O]}{dt} = -2k_{II,11}[C_{\text{кокс}}][H_2O]^2,$

1	2	3
	$\frac{dh_2}{dt} = k_{1.1} \cdot eb - k'_{-1.1} \cdot st \cdot h_2 -$ $-k'_{1.3} \cdot eb \cdot h_2 - 2k'_{1.4} \cdot st \cdot h_2^2,$ <p>где <math>eb = [EB]/[EB]_0</math>, <math>st = [ST]/[EB]_0</math>,  <math>h_2 = [H_2]/[EB]_0</math>, <math>bz = [BZ]/[EB]_0</math>,  <math>c_2h_4 = [C_2H_4]/[EB]_0</math>, <math>to = [TO]/[EB]_0</math>,  <math>ch_4 = [CH_4]/[EB]_0</math> – концентрации  этилбензола, стирола, водорода, бензола,  этилена, толуола, и метана, нормированные  относительно <math>[EB]_0</math>,  <math>k'_{-1.1} = k_{-1.1}[EB]_0</math>, <math>k'_{1.3} = k_{1.3}[EB]_0</math>,  <math>k'_{1.4} = k_{1.4}[EB]_0^2</math>.</p>	$\frac{d[ПК]}{dt} = \nu_3 k_{II.7} [\alpha\text{-МВ}] + \nu_6 k_{II.8} [\beta\text{-МВ}] +$ $+ \nu_9 k_{II.9} [\gamma\text{-МВ}] + \nu_{12} k_{II.10} [IP],$ <p>где <math>[\alpha\text{-МВ}]</math>, <math>[\beta\text{-МВ}]</math>, <math>[\gamma\text{-МВ}]</math>, <math>[H_2]</math>, <math>[IP]</math>, <math>[C_{\text{кокс}}]</math>,  <math>[ПК]</math>, <math>[H_2O]</math>, <math>[CO_2]</math> – концентрации  3-метилбутена-1, 2-метилбутена-2, водорода,  2-метилбутена-1, изопрена, кокса, продуктов  крекинга, воды, углекислого газа,  соответственно моль/л.</p>

\* Нумерации реакций в кинетических схемах справедливы только для главы 3.

\*\* В качестве времени  $t$  принимали время контакта, которое вычисляли по формуле:  $t = V_{\text{кат}}/V$ , где  $V_{\text{кат}}$  – объем загруженного катализатора,  $\text{см}^3$ ,  $V$  – объемная скорость парогазового потока,  $\text{см}^3/\text{с}$ .

Зависимости констант  $k_{1.1}$ ,  $k'_{-1.1}$ ,  $k_{1.2}$ ,  $k'_{1.3}$ ,  $k'_{1.4}$  от температуры сначала задавали по классическому уравнению Аррениуса:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

где  $A_i$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{с}^{-1}$ ,  $E_i$  – энергия активации, Дж/моль.

Такое представление зависимости констант скорости от температуры не позволило адекватно описать экспериментальные данные (массовые доли компонентов реакционной смеси, конверсию этилбензола и селективность) во всем рассматриваемом температурном диапазоне (623-773 К). Оно работало в отдельных интервалах температур (623-673 К, 673-723 К, 723-773 К) при условии, что для каждого интервала подбирались разные значения  $A_i$  и  $E_i$ .

После этого в попытках адекватно описать экспериментальные данные во всем рассматриваемом температурном диапазоне последовательно

представили зависимости констант  $k_{1.1}$ ,  $k'_{-1.1}$ ,  $k_{1.2}$ ,  $k'_{1.3}$ ,  $k'_{1.4}$  от температуры в виде следующих уравнений [119]:

$$k_i = k_{i0} T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

$$k_i = A_i \exp(-B_i T^{m_i}),$$

где  $n_i$ ,  $B_i$ ,  $m_i$  – константы, не зависящие от температуры. Ни та, ни другая попытка не привела к ожидаемому результату. Тогда приняли решение представить зависимости констант  $k_{1.1}$ ,  $k'_{-1.1}$ ,  $k_{1.2}$ ,  $k'_{1.3}$ ,  $k'_{1.4}$  от температуры в виде уравнения, обобщающего предыдущие два уравнения:

$$k_i = k_{i0} T^{n_i} \exp(-B_i T^{m_i}).$$

Представление констант  $k_{1.1}$ ,  $k'_{-1.1}$ ,  $k_{1.2}$ ,  $k'_{1.3}$ ,  $k'_{1.4}$  от температуры в виде последнего уравнения позволило адекватно описать экспериментальные данные (массовые доли компонентов реакционной смеси, конверсию этилбензола и селективность) во всем рассматриваемом температурном диапазоне (623-773 К) в рамках решения обратной кинетической задачи. В литературе для аналогичных экспериментов средняя арифметическая погрешность экспериментальных данных обычно не превышает 20% [121]. Полученные расчетные данные описали экспериментальные результаты с той же точностью, что и в литературных данных.

Кинетическое моделирование процесса дегидрирования метилбутенов начали с предположения, что реакции изомеризации метилбутенов (II.4)-(II.6) протекают быстрее целевых реакций (II.1)-(II.3) (для этого значения констант скоростей реакций изомеризации метилбутенов должны быть гораздо больше значений констант скоростей целевых реакций). То есть до начала протекания целевых реакций наступает химическое равновесие между изомерами метилбутенов. Химическое равновесие характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом диапазоне температур 833-893 К, для каждой температуры, вычислили по экспериментальным данным значения констант равновесия реакций изомеризации метилбутенов (II.4)-

(II.6) как отношения концентраций продуктов этих реакций к концентрациям реагентов:

$$K_{II.4} = \frac{[\beta\text{-MB}]}{[\alpha\text{-MB}]}, \quad K_{II.5} = \frac{[\gamma\text{-MB}]}{[\alpha\text{-MB}]}, \quad K_{II.6} = \frac{[\gamma\text{-MB}]}{[\beta\text{-MB}]}$$

Температурные зависимости констант равновесия реакций (II.4)-(II.6) графически представили в координатах «натуральный логарифм константы равновесия – обратная температура» (рис. 4).

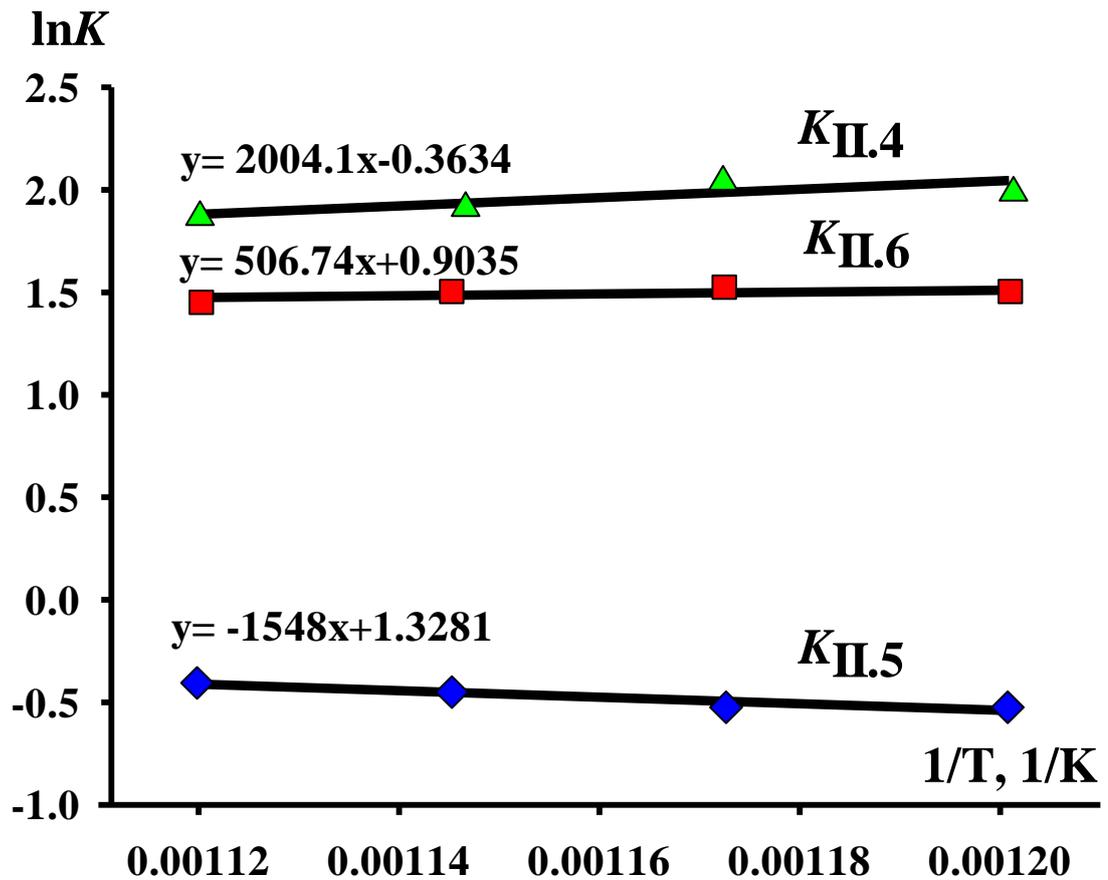


Рис. 4. Зависимости натуральных логарифмов констант равновесия реакций изомеризации метилбутенов (II.4)-(II.6) от обратной температуры

Далее поступили следующим образом. Подобрали значения констант скоростей реакций  $k_{II.4}$ ,  $k_{II.5}$ ,  $k_{II.6}$  в виде целых чисел так, чтобы концентрация каждого изомера метилбутенов достигала экспериментального значения за короткий промежуток времени. Константы скоростей реакций  $k_{II.4}$ ,  $k_{II.5}$ ,  $k_{II.6}$  не имеют температурной зависимости, а температурные зависимости

констант скоростей реакций  $k_{-II.4}$ ,  $k_{-II.5}$ ,  $k_{II.6}$  пересчитываются через температурные зависимости соответствующих констант равновесия. Поскольку  $K_i = k_i/k_{-i}$ , температурные зависимости констант скоростей реакций  $k_{-II.4}$ ,  $k_{-II.5}$ ,  $k_{II.6}$  можно вычислить по уравнениям:

$$k_{-II.4} = \frac{k_{II.4}}{K_{II.4}} = \frac{k_{II.4}}{A_{II.4} \exp(-\frac{E_{II.4}}{RT})}, \quad k_{-II.5} = \frac{k_{II.5}}{K_{II.5}} = \frac{k_{II.5}}{A_{II.5} \exp(-\frac{E_{II.5}}{RT})},$$

$$k_{II.6} = k_{-II.6} K_{II.6} = k_{-II.6} A_{II.6} \exp(-\frac{E_{II.6}}{RT}).$$

Температурные зависимости констант  $k_{II.1}$ ,  $k_{II.2}$ ,  $k_{II.3}$ ,  $k_{-II.1}$ ,  $k_{-II.2}$ ,  $k_{-II.3}$ ,  $k_{II.7}$ ,  $k_{II.8}$ ,  $k_{II.9}$ ,  $k_{II.10}$ ,  $k_{II.11}$  представили, как и в случае дегидрирования этилбензола, в виде уравнения  $k_i = k_{i0} T^{n_i} \exp(-B_i T^{m_i})$ . Кроме того, поскольку в реакциях крекинга (II.7)-(II.10) образуются одинаковые продукты, предположили, что стехиометрические коэффициенты перед одинаковыми продуктами реакции равны друг другу:

$$v_1 = v_4 = v_7 = v_{10}, \quad v_2 = v_5 = v_8 = v_{11}, \quad v_3 = v_6 = v_9 = v_{12}.$$

Стехиометрический коэффициент  $v_1$  определяли в результате решения обратной кинетической задачи. Стехиометрические коэффициенты  $v_2$  и  $v_3$  выразили следующим образом:  $v_2 = (9.09v_1 - 8.05)/7.48$  и  $v_3 = (5 - v_1)/3.74$ .

В конечном итоге все это позволило адекватно описать экспериментальные данные по процессу дегидрирования метилбутенов (концентрации компонентов реакционной смеси, конверсию метилбутенов и селективность) во всем рассматриваемом температурном диапазоне (833-893 К).

Кинетические параметры процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов (табл. 10) определили в результате решения обратной кинетической задачи путем минимизации методом прямого поиска нулевого порядка (методом Хука-Дживса) [121] суммы квадратов разницы между данными, рассчитанными по кинетическим моделям\*, и экспериментальными данными.

---

\* Программную реализацию кинетического моделирования осуществили в программе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica, метод решения систем дифференциальных уравнений (кинетических моделей) определялся на основе их жесткости с помощью автоматизированной процедуры, заложенной в эту программу.

Таблица 10

Кинетические параметры процессов дегидрирования этилбензола и метилбутиенов (результаты решения обратной кинетической задачи)

Дегидрирование этилбензола						Дегидрирование метилбутиенов		
Параметр*	Fe	Fe-K	Fe-Ce	Fe-K-Ce	BASF S6-32E	Fe-K-Ce 923 К**	Fe-K-Ce 1073 К	Параметр
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Целевые реакции								
$k_{I.10}$	$1.37 \cdot 10^{12}$	$1.73 \cdot 10^{12}$	$2.18 \cdot 10^{11}$	$1.73 \cdot 10^{12}$	$5.47 \cdot 10^{11}$	$3.97 \cdot 10^{16}$	$9.93 \cdot 10^{15}$	$k_{II.10}$
						$2.01 \cdot 10^{16}$	$1.43 \cdot 10^{16}$	$k_{II.20}$
						$9.91 \cdot 10^{15}$	$9.85 \cdot 10^{15}$	$k_{II.30}$
$k_{-I.10}$	$3.64 \cdot 10^{14}$	$3.64 \cdot 10^{14}$	$1.45 \cdot 10^{14}$	$3.64 \cdot 10^{14}$	$3.64 \cdot 10^{14}$	$1.10 \cdot 10^{11}$	$1.62 \cdot 10^{10}$	$k_{-II.10}$
						$1.17 \cdot 10^{11}$	$4.03 \cdot 10^{10}$	$k_{-II.20}$
						$1.09 \cdot 10^{11}$	$4.03 \cdot 10^{10}$	$k_{-II.30}$
$n_{I.1}$	-0.889	-0.849	-0.849	-0.849	-0.849	-1.000	-1.000	$n_{II.1}$
						-0.997	-1.004	$n_{II.2}$
						-0.997	-1.004	$n_{II.3}$
$n_{-I.1}$	-0.959	-0.959	-0.937	-0.959	-0.959	-1.003	-0.996	$n_{-II.1}$
						-1.003	-0.996	$n_{-II.2}$
						-1.003	-0.996	$n_{-II.3}$
$B_{I.1}$	10806	10320	10560	10320	10560	17602	16333	$B_{II.1}$
						18003	16113	$B_{II.2}$
						17722	16207	$B_{II.3}$
$B_{-I.1}$	13323	13323	12434	13323	13323	15219	15317	$B_{-II.1}$
						15498	15396	$B_{-II.2}$
						15292	15390	$B_{-II.3}$
$m_{I.1}$	-0.952	-0.957	-0.954	-0.957	-0.957	-0.943	-0.936	$m_{II.1}$
						-0.943	-0.933	$m_{II.2}$
						-0.943	-0.933	$m_{II.3}$
$m_{-I.1}$	-0.897	-0.897	-0.857	-0.897	-0.897	-0.977	-0.983	$m_{-II.1}$
						-0.977	-0.983	$m_{-II.2}$
						-0.977	-0.983	$m_{-II.3}$

Продолжение табл. 10

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Изомеризация								
-						10	10	$k_{II.4}$
						1.52	1.29	$k_{II.4}$ при T = 893 К
						10.00	10.00	$k_{II.5}$
						2.29	2.20	$k_{II.5}$ при T = 893 К
						53.22	46.97	$k_{II.6}$ при T = 893 К
						80.00	80.00	$k_{II.6}$
						10.00	10.00	$A_{II.4}$
						14.40	14.40	$A_{II.4}$
						10.00	10.00	$A_{II.5}$
						4.00	4.00	$A_{II.5}$
						21.20	21.20	$A_{II.6}$
						80.00	80.00	$A_{II.6}$
						0	0	$E_{II.4}$
						16600	16600	$E_{II.4}$
						0	0	$E_{II.5}$
						4200	4200	$E_{II.5}$
12800	12800	$E_{II.6}$						
0	0	$E_{II.6}$						
Крекинг								
$k_{I.20}$	$9.65 \cdot 10^{16}$	$3.84 \cdot 10^{17}$	$1.22 \cdot 10^{17}$	$3.84 \cdot 10^{17}$	$6.09 \cdot 10^{16}$	$1.42 \cdot 10^9$	$1.43 \cdot 10^9$	$k_{II.70}$
$k_{I.30}$	$1.38 \cdot 10^{28}$	$4.36 \cdot 10^{28}$	$4.36 \cdot 10^{24}$	$4.36 \cdot 10^{28}$	$4.36 \cdot 10^{28}$	$1.72 \cdot 10^{12}$	$1.03 \cdot 10^{12}$	$k_{II.80}$
$k_{I.40}$	$2.91 \cdot 10^{13}$	$7.19 \cdot 10^{11}$	$2.20 \cdot 10^{11}$	$k_{II.90}$				
						$1.39 \cdot 10^8$	$1.39 \cdot 10^8$	$k_{II.100}$
$n_{I.2}$	-0.953	-0.953	-0.9979	-0.953	-0.953	-0.993	-0.988	$n_{II.7}$
$n_{I.3}$	-0.954	-0.954	-0.954	-0.954	-0.954	-0.977	-0.973	$n_{II.8}$
$n_{I.4}$	-0.897	-0.897	-0.897	-0.897	-0.897	-1.003	-0.997	$n_{II.9}$
						-0.985	-0.985	$n_{II.10}$
$B_{I.2}$	18152	17862	17862	17862	17862	27018	28878	$B_{II.7}$
$B_{I.3}$	8351	8351	24932	31388	24932	25032	25907	$B_{II.8}$
$B_{I.4}$	13270	13270	13270	13270	13270	26032	26846	$B_{II.9}$
						38213	38213	$B_{II.10}$
$m_{I.2}$	-0.952	-0.952	-0.952	-0.952	-0.952	-1.003	-1.007	$m_{II.7}$
$m_{I.3}$	-0.767	-0.768	-0.924	-0.903	-0.924	-1.003	-1.007	$m_{II.8}$
$m_{I.4}$	-0.903	-0.903	-0.903	-0.903	-0.903	-1.003	-0.983	$m_{II.9}$
						-0.996	-0.996	$m_{II.10}$
						1.61	1.61	$v_1$
						0.88	0.88	$v_2$
						0.90	0.90	$v_3$

Окончание табл. 10

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Разложение кокса								
-						$1.06 \cdot 10^{10}$	$1.07 \cdot 10^{10}$	$k_{\text{П.110}}$
						-0.994	-0.988	$n_{\text{П.11}}$
						4449	3429	$B_{\text{П.11}}$
						-0.986	-0.991	$m_{\text{П.11}}$

\* Размерности кинетических параметров в дегидрировании этилбензола:  $k_{i0} - \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-n_i}$ ,  $B_i - \text{К}^{-m_i}$ ,  $n_i$ ,  $m_i$  – безразмерные величины; размерности кинетических параметров в дегидрировании метилбутонов:  $k_{i0} - \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-n_i}$  (для  $i = \text{П.1, П.2, П.3, П.7, П.8, П.9, П.10}$ ),  $B_i - \text{К}^{-m_i}$ ,  $n_i$ ,  $m_i$ ,  $v_j$  – безразмерные величины,  $A_i - \text{с}^{-1}$ ,  $E_i - \text{Дж/моль}$ .

\*\* Температура термообработки катализатора.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для процесса дегидрирования этилбензола представлено на рис. 5 и 6. На рис. 7 сопоставлены селективность и конверсия этилбензола, достигаемые в дегидрировании этилбензола при 673 и 773 К в присутствии различных катализаторов.

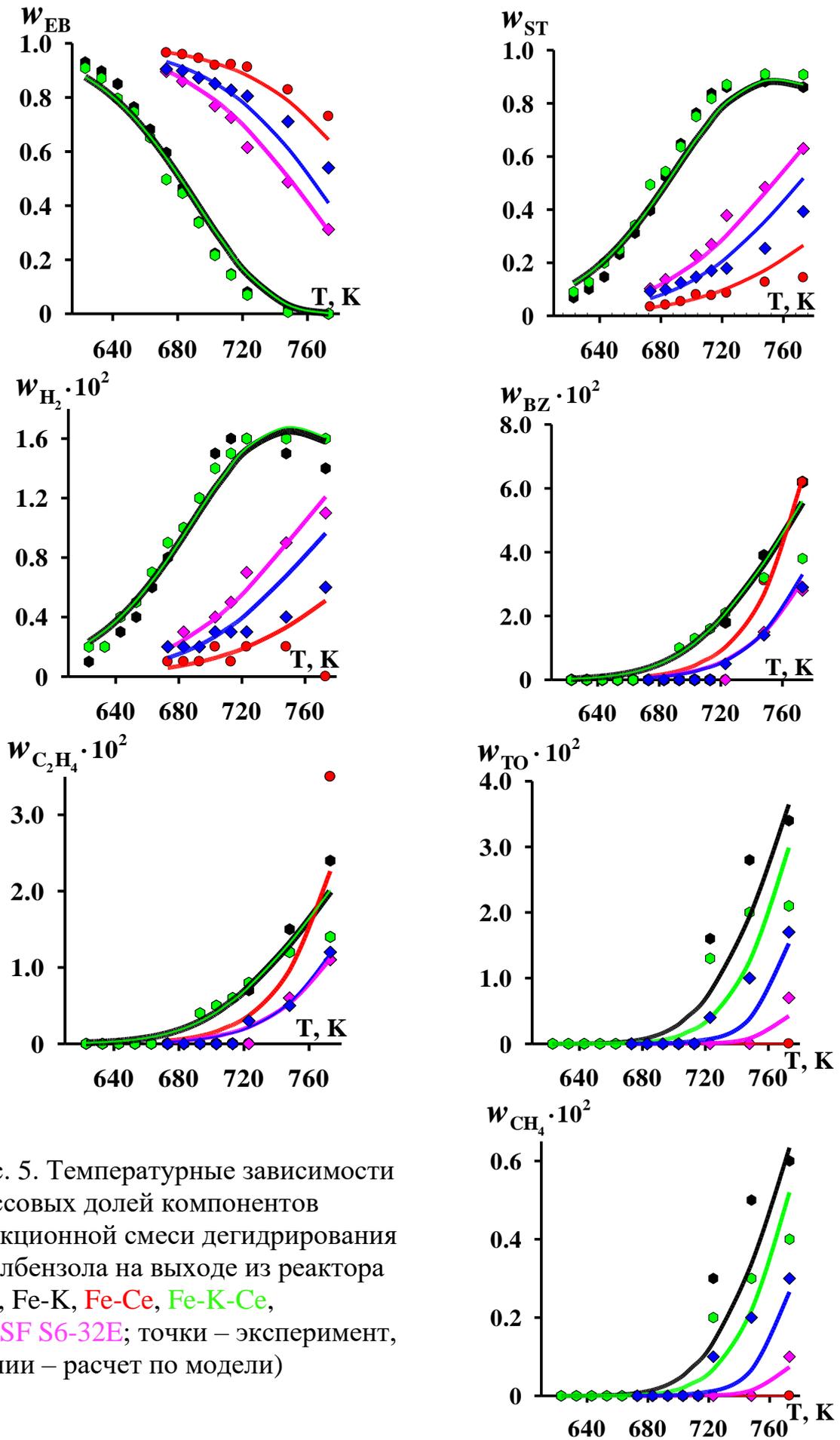


Рис. 5. Температурные зависимости массовых долей компонентов реакционной смеси дегидрирования этилбензола на выходе из реактора (Fe, Fe-K, Fe-Ce, Fe-K-Ce, BASF S6-32E; точки – эксперимент, линии – расчет по модели)

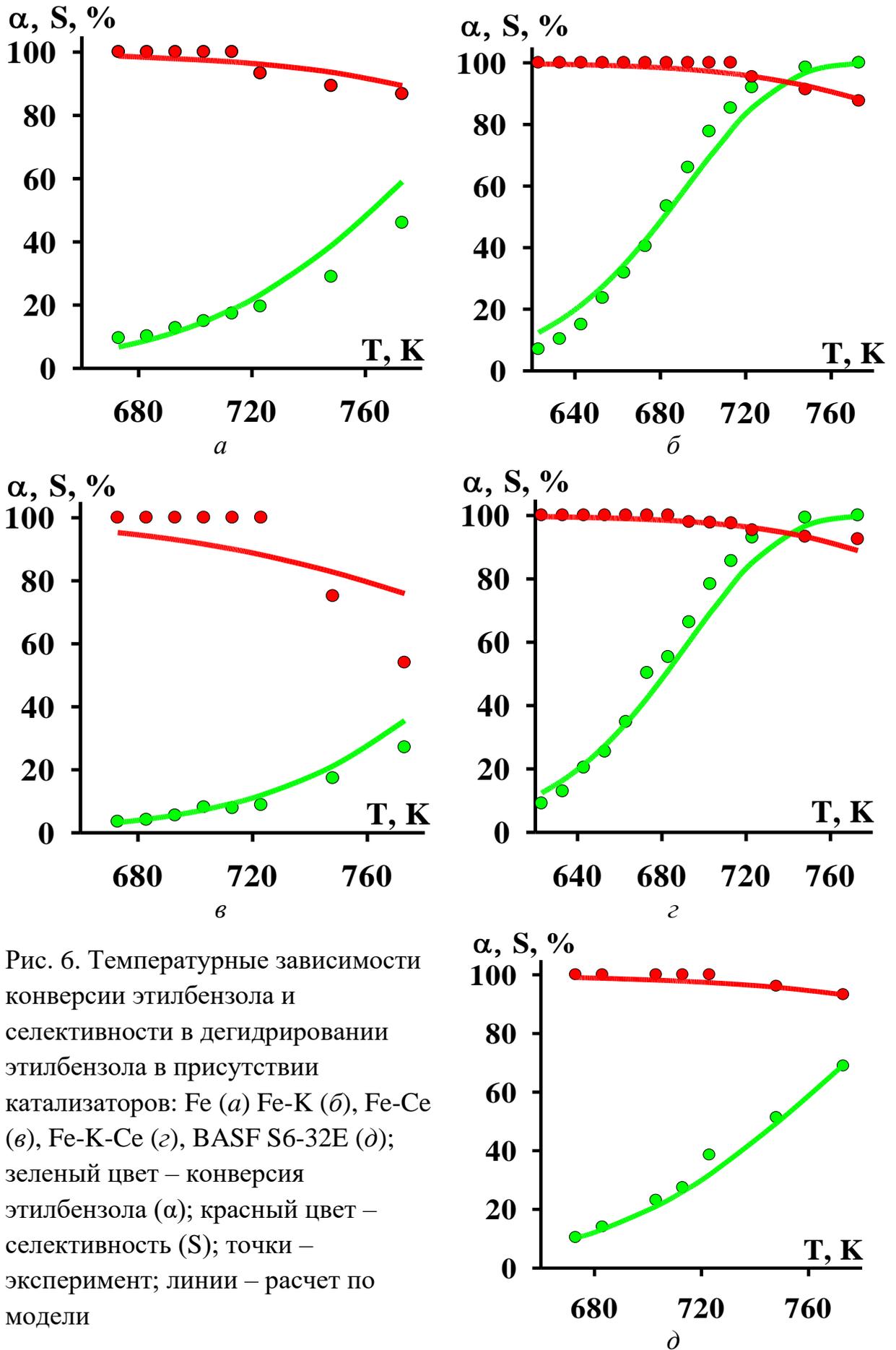


Рис. 6. Температурные зависимости конверсии этилбензола и селективности в дегидрировании этилбензола в присутствии катализаторов: Fe (а) Fe-K (б), Fe-Ce (в), Fe-K-Ce (з), BASF S6-32E (д); зеленый цвет – конверсия этилбензола ( $\alpha$ ); красный цвет – селективность ( $S$ ); точки – эксперимент; линии – расчет по модели

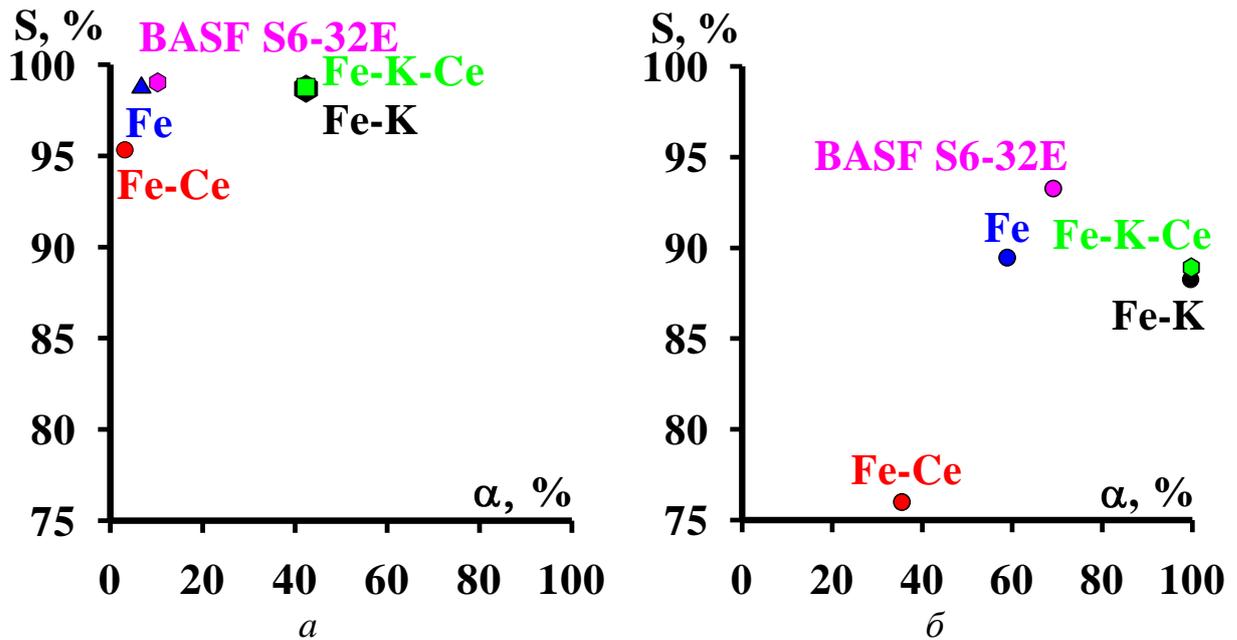


Рис. 7. Селективность и конверсия этилбензола в дегидрировании этилбензола при 673 (а) и 773 (б) К (расчет по модели)

Для объяснения закономерностей, отраженных на рис. 7, использовали значения скоростей (рассчитанные с помощью кинетической модели) и констант скоростей реакций процесса дегидрирования этилбензола (табл. 11). По полученным значениям скоростей и констант скоростей реакций могут быть сформулированы следующие выводы:

1)  $r_{1.1} \gg r_{-1.1}$ , поэтому химическое равновесие не достигается, то есть влиянием обратной реакции в обратимой реакции (I.1) на кинетику процесса можно пренебречь;

2)  $r_{1.1} \gg r_{1.2}, r_{1.3}$ , то есть конверсия этилбензола определяется константой скорости прямой реакции в обратимой реакции (I.1):

- при 673 К: Fe-Ce ( $5.82 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) < BASF S6-32E ( $1.97 \text{ c}^{-1}$ ) < Fe-K ( $10 \text{ c}^{-1}$ ) = Fe-K-Ce ( $10 \text{ c}^{-1}$ ) – см. соответствие с рис. 7, а и значениями конверсии этилбензола в табл. 11;

- при 773 К: Fe-Ce ( $7.07 \text{ c}^{-1}$ ) < BASF S6-32E ( $23.2 \text{ c}^{-1}$ ) < Fe-K ( $111 \text{ c}^{-1}$ ) = Fe-K-Ce ( $111 \text{ c}^{-1}$ ) – см. соответствие с рис. 7, б и значениями конверсии этилбензола в табл. 11;

3)  $r_{1.2} \geq r_{1.3}$ ,  $r_{1.2} \gg r_{1.4}$ , то есть в целом селективность определяется соотношением  $r_{1.1}/(r_{1.1} + r_{1.2})$ , или  $k_{1.1}/(k_{1.1} + k_{1.2})$ .

Скорости ( $r$ ) и константы скоростей реакций процесса дегидрирования этилбензола в сопоставлении с конверсией этилбензола и селективностью

Параметр*		Fe	Fe-K	Fe-Ce	Fe-K-Ce	BASF S6-32E
Целевые реакции						
$r_{1.1}$	673 К	1.18	5.77	$5.62 \cdot 10^{-1}$	5.77	1.77
	773 К	6.88	$2.43 \cdot 10^{-1}$	4.55	$2.63 \cdot 10^{-1}$	7.14
$k_{1.1}$	673 К	1.27	$1.00 \cdot 10^0$	$5.82 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^0$	1.97
	773 К	$1.68 \cdot 10^0$	$1.11 \cdot 10^2$	7.07	$1.11 \cdot 10^2$	$2.32 \cdot 10^0$
$r_{-1.1}$	673 К	$7.64 \cdot 10^{-11}$	$3.03 \cdot 10^{-9}$	$1.97 \cdot 10^{-15}$	$3.03 \cdot 10^{-9}$	$1.79 \cdot 10^{-10}$
	773 К	$3.26 \cdot 10^{-7}$	$8.92 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{-11}$	$9.14 \cdot 10^{-7}$	$5.00 \cdot 10^{-7}$
$k'_{-1.1}$	673 К	$1.17 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-9}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$
	773 К	$9.35 \cdot 10^{-4}$	$9.35 \cdot 10^{-4}$	$2.30 \cdot 10^{-7}$	$9.35 \cdot 10^{-4}$	$9.35 \cdot 10^{-4}$
Крекинг						
$r_{1.2}$	673 К	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$7.01 \cdot 10^{-2}$	$2.78 \cdot 10^{-2}$	$7.01 \cdot 10^{-2}$	$1.73 \cdot 10^{-2}$
	773 К	$5.85 \cdot 10^{-1}$	$2.09 \cdot 10^{-2}$	1.44	$2.25 \cdot 10^{-2}$	$4.65 \cdot 10^{-1}$
$k_{1.2}$	673 К	$1.69 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	$2.88 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	$1.93 \cdot 10^{-2}$
	773 К	1.43	9.54	2.25	9.53	1.51
$r_{1.3}$	673 К	$5.79 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$1.43 \cdot 10^{-9}$	$3.71 \cdot 10^{-3}$	$4.33 \cdot 10^{-5}$
	773 К	$4.54 \cdot 10^{-1}$	$2.28 \cdot 10^{-2}$	$9.47 \cdot 10^{-6}$	$2.01 \cdot 10^{-2}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$
$k'_{-1.3}$	673 К	6.30	$3.81 \cdot 10^0$	$3.20 \cdot 10^{-5}$	$5.96 \cdot 10^{-13}$	$3.20 \cdot 10^{-1}$
	773 К	$1.68 \cdot 10^3$	$9.62 \cdot 10^3$	$4.20 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-8}$	$4.20 \cdot 10^2$
$r_{1.4}$	673 К	$3.98 \cdot 10^{-15}$	$9.93 \cdot 10^{-13}$	$4.08 \cdot 10^{-16}$	$9.95 \cdot 10^{-13}$	$1.42 \cdot 10^{-14}$
	773 К	$9.88 \cdot 10^{-11}$	$4.44 \cdot 10^{-10}$	$1.42 \cdot 10^{-11}$	$4.63 \cdot 10^{-10}$	$1.90 \cdot 10^{-10}$
$k'_{-1.4}$	673 К	$6.16 \cdot 10^{-6}$				
	773 К	$4.29 \cdot 10^{-4}$				
Химические свойства катализаторов						
$100r_{1.1}/(r_{1.1} + r_{1.2})$	673 К	99	99	95	99	99
	773 К	92	92	76	92	94
$100k_{1.1}/(k_{1.1} + k_{1.2})$	673 К	99	99	95	99	99
	773 К	92	92	76	92	94
$\alpha_{расч}^{**}, \%$	673 К	7	42	3	42	10
	773 К	59	100	36	100	69
$S_{расч}^{**}, \%$	673 К	99	99	95	99	99
	773 К	89	88	76	89	93
$\alpha_{эксп}, \%$	673 К	9	40	3	50	10
	773 К	46	100	27	100	69
$S_{эксп}^{**}, \%$	673 К	99	99	99	99	99
	773 К	87	88	54	93	93

\* Размерность  $r_i$  и  $k_i$  –  $c^{-1}$ .

\*\* Расчет напрямую по модели.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для процесса дегидрирования метилбутенов представлено на рис. 8-10. На рис. 11 сопоставлены селективность и конверсия метилбутенов, достигаемые в дегидрировании метилбутенов при 833 и 893 К в присутствии катализаторов Fe-K-Ce, которые подвергались термообработке при 923 и 1073 К.

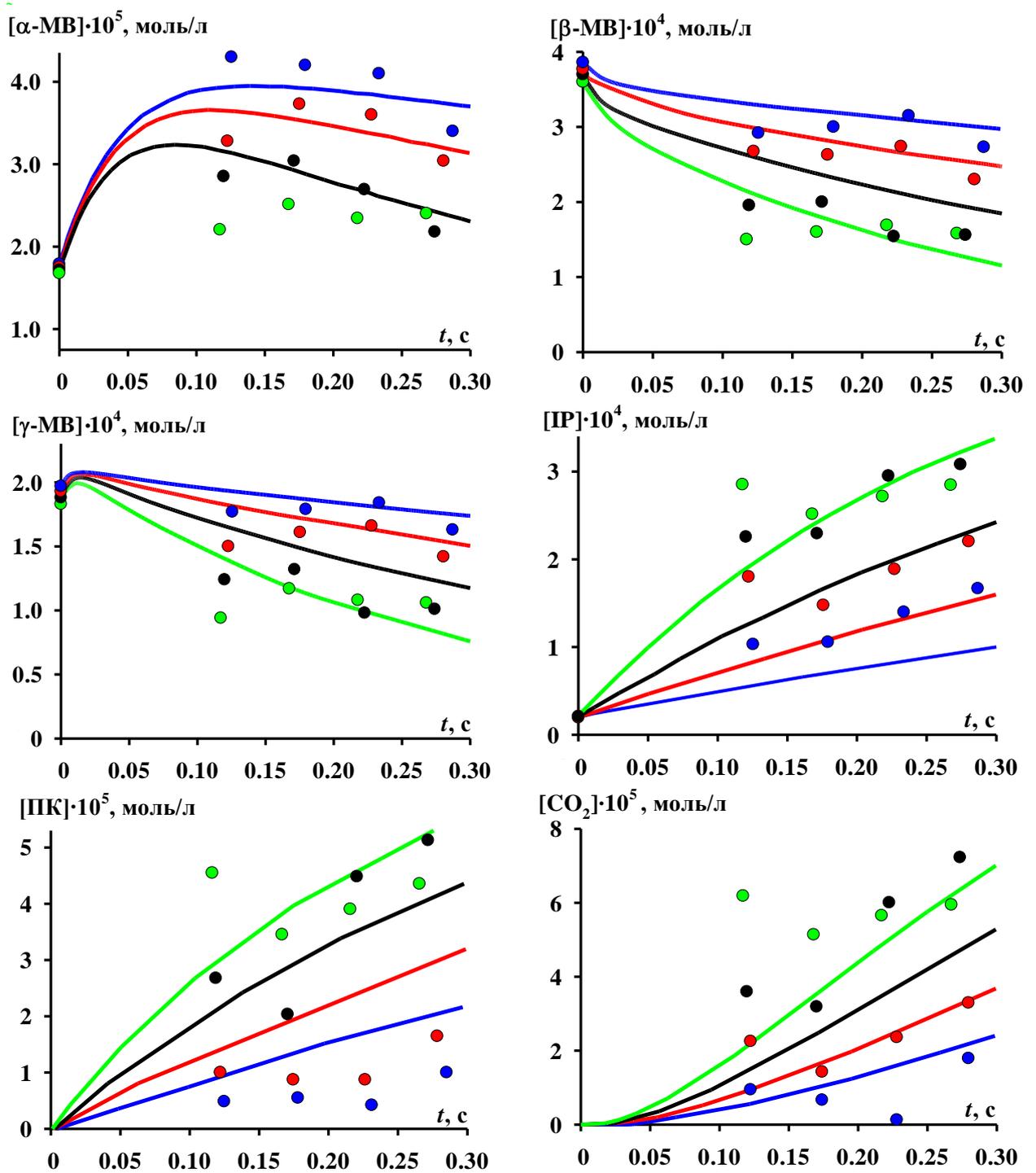


Рис. 8. Временные зависимости концентраций компонентов реакционной смеси при различных температурах дегидрирования метилбутенов на выходе из реактора (термообработка катализатора Fe-K-Ce при 923 К; точки – эксперимент, линии – расчет по модели; цвет точек и линий отражает температуру процесса: синий – 833 К, красный – 853 К, черный – 873 К, зеленый – 893 К)

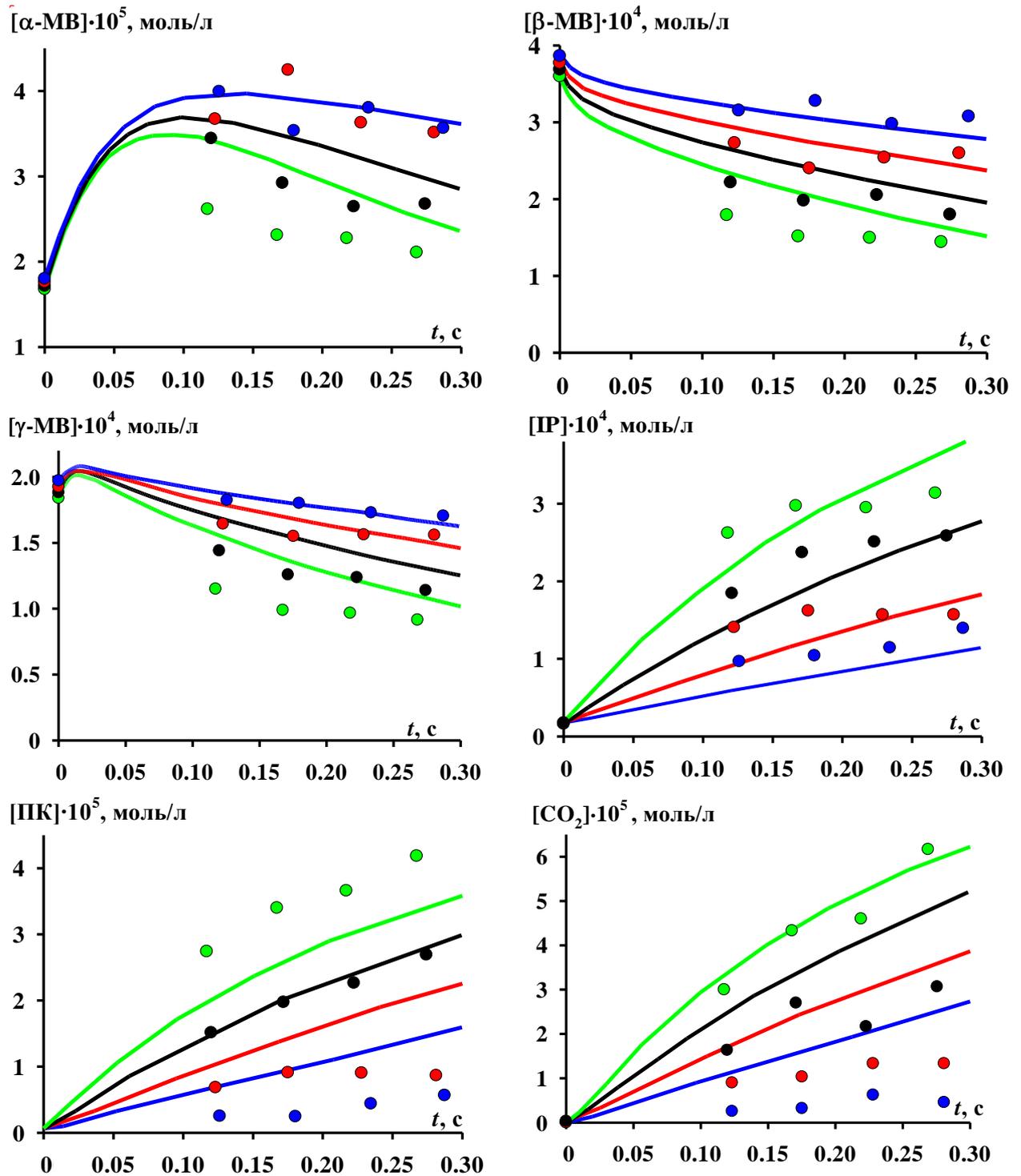


Рис. 9. Временные зависимости концентраций компонентов реакционной смеси при различных температурах дегидрирования метилбутенов на выходе из реактора (термообработка катализатора Fe-K-Ce при 1073 К; точки – эксперимент, линии – расчет по модели; цвет точек и линий отражает температуру процесса: синий – 833, красный – 853, черный – 873, зеленый – 893 К)

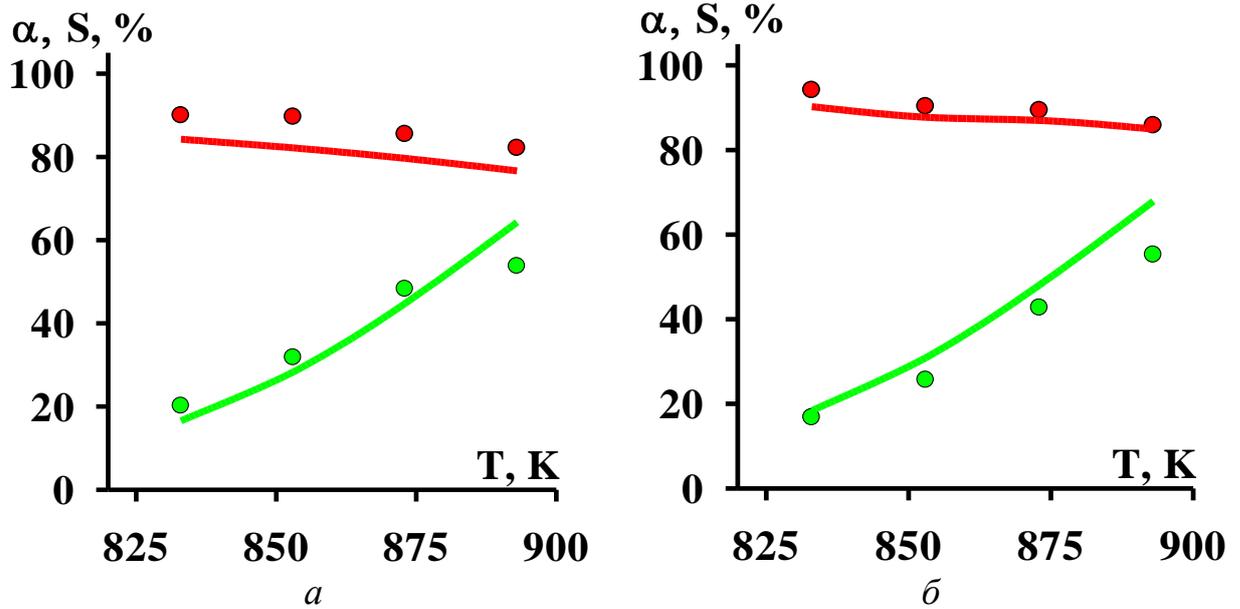


Рис. 10. Температурные зависимости конверсии метилбутенов и селективности в процессе дегидрирования метилбутенов в присутствии катализатора Fe-K-Ce: а) термообработка катализатора при 923 К, б) при 1073 К; точки – эксперимент, линии – расчет по модели; зеленый цвет – конверсия метилбутенов ( $\alpha$ ), красный – селективность ( $S$ )

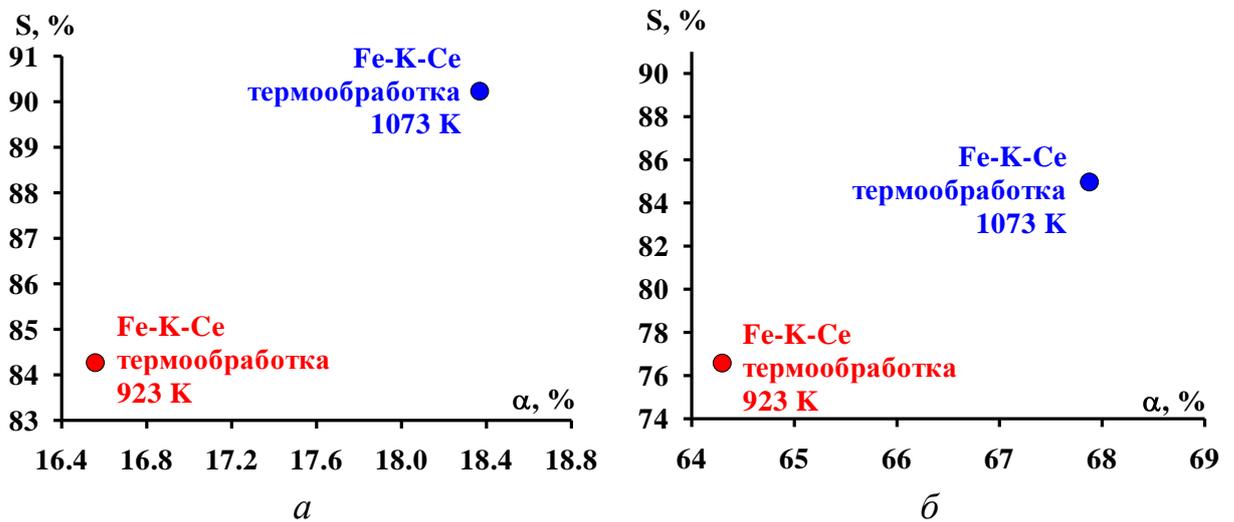


Рис. 11. Селективность и конверсия в дегидрировании метилбутенов при температурах процесса 833 (а) и 893 (б) К (расчет по модели)

Для объяснения закономерностей, отраженных на рис. 11, использовали значения скоростей реакций процесса дегидрирования метилбутенов,

рассчитанные с помощью кинетической модели (табл. 12). По полученным значениям скоростей реакций могут быть сформулированы следующие выводы:

1)  $r_{\text{II.4}} \approx r_{-\text{II.4}}$ ,  $r_{\text{II.5}} \approx r_{-\text{II.5}}$ ,  $r_{\text{II.6}} \approx r_{-\text{II.6}}$  – в реакциях изомеризации метилбуленов (II.4)-(II.6) достигается химическое равновесие, то есть обратимые реакции (II.4)-(II.6) не должны влиять на скорость процесса дегидрирования метилбуленов;

2)  $r_{\text{II.2}} > r_{\text{II.1}} \approx r_{\text{II.3}} \gg r_{-\text{II.1}} \approx r_{-\text{II.2}} \approx r_{-\text{II.3}}$  – химическое равновесие в целевых реакциях (II.1)-(II.3) не достигается, превалируют прямые реакции, то есть влиянием обратных реакций в обратимых реакциях (II.1)-(II.3) на скорость процесса дегидрирования метилбуленов можно пренебречь;

3)  $r_{\text{II.1}}$ ,  $r_{\text{II.2}}$ ,  $r_{\text{II.3}}$ ,  $r_{\text{II.9}} \gg r_{\text{II.8}} \gg r_{\text{II.7}}$  – скорость процесса дегидрирования метилбуленов и конверсия метилбуленов определяются скоростями прямых реакций в целевых реакциях (II.1)-(II.3) и скоростью реакции крекинга (II.9), а селективность определяется соотношением

$$(r_{\text{II.1}} + r_{\text{II.2}} + r_{\text{II.3}})/(r_{\text{II.1}} + r_{\text{II.2}} + r_{\text{II.3}} + r_{\text{II.9}});$$

4)  $r_{\text{II.11}} \gg r_{\text{II.9}} \gg r_{\text{II.8}} \gg r_{\text{II.7}} \gg r_{\text{II.10}}$  – образующийся кокс сразу разлагается.

Таблица 12

Скорости ( $r$ ) реакций процесса дегидрирования метилбутенов в сопоставлении с конверсией метилбутенов и селективностью

Параметр*	Значение при 833 К		Значение при 893 К	
	Fe-K-Ce 923 К**	Fe-K-Ce 1073 К	Fe-K-Ce 923 К	Fe-K-Ce 1073 К
Целевые реакции				
$r_{П.1}$	$6.06 \cdot 10^{-5}$	$2.09 \cdot 10^{-5}$	$1.41 \cdot 10^{-4}$	$5.57 \cdot 10^{-5}$
$r_{-П.1}$	$7.57 \cdot 10^{-10}$	$3.57 \cdot 10^{-10}$	$3.42 \cdot 10^{-8}$	$1.35 \cdot 10^{-8}$
$r_{П.2}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$	$3.39 \cdot 10^{-4}$	$4.32 \cdot 10^{-4}$
$r_{-П.2}$	$5.47 \cdot 10^{-10}$	$8.00 \cdot 10^{-10}$	$2.54 \cdot 10^{-8}$	$3.06 \cdot 10^{-8}$
$r_{П.3}$	$6.02 \cdot 10^{-5}$	$7.97 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$2.01 \cdot 10^{-4}$
$r_{-П.3}$	$6.80 \cdot 10^{-10}$	$8.06 \cdot 10^{-10}$	$3.09 \cdot 10^{-8}$	$3.08 \cdot 10^{-8}$
Изомеризация				
$r_{П.4}$	$3.61 \cdot 10^{-4}$	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$
$r_{-П.4}$	$3.81 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-4}$
$r_{П.5}$	$3.61 \cdot 10^{-4}$	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$
$r_{-П.5}$	$3.79 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$
$r_{П.6}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$6.02 \cdot 10^{-3}$	$5.26 \cdot 10^{-3}$
$r_{-П.6}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$5.96 \cdot 10^{-3}$	$5.26 \cdot 10^{-3}$
Крекинг				
$r_{П.7}$	$8.62 \cdot 10^{-13}$	$3.29 \cdot 10^{-13}$	$2.41 \cdot 10^{-12}$	$1.19 \cdot 10^{-12}$
$r_{П.8}$	$9.86 \cdot 10^{-8}$	$5.98 \cdot 10^{-8}$	$2.60 \cdot 10^{-8}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$
$r_{П.9}$	$7.28 \cdot 10^{-5}$	$5.19 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$7.41 \cdot 10^{-5}$
$r_{П.10}$	$7.89 \cdot 10^{-20}$	$8.89 \cdot 10^{-20}$	$5.94 \cdot 10^{-18}$	$6.37 \cdot 10^{-18}$
Разложение кокса				
$r_{П.11}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$8.27 \cdot 10^{-5}$	$2.48 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-4}$
Химические свойства катализаторов				
$r_{П.1} + r_{П.2} + r_{П.3} + r_{П.9}$	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$3.46 \cdot 10^{-4}$	$7.76 \cdot 10^{-4}$	$7.63 \cdot 10^{-4}$
$100(r_{П.1} + r_{П.2} + r_{П.3}) / (r_{П.1} + r_{П.2} + r_{П.3} + r_{П.9})$	84	90	73	85
$\alpha_{расч}^{***}, \%$	17	18	64	68
$S_{расч}^{***}, \%$	84	90	77	85
$\alpha_{эксп}, \%$	19	17	54	56
$S_{эксп}, \%$	90	94	82	86

\* Размерность  $r_i$  – л/(моль·с).

\*\* Температура термообработки катализатора.

\*\*\* Расчет напрямую по модели.

Далее для реакций, влияющих на конверсии реагентов и селективность (это реакции (I.1) и (I.2) процесса дегидрирования этилбензола и реакции (II.1)-(II.3), (II.7)-(II.9) процесса дегидрирования метилбутен-1), выразили в явном виде предэкспоненциальный множитель и энергию активации (значения см. в табл. 13), сопоставив принятое в настоящей работе уравнение  $k_i = k_{i0} T^{n_i} \exp(-B_i T^{m_i})$  с классическим уравнением Аррениуса

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right):$$

$$A_i = k_{i0} T^{n_i}, \quad E_i = B_i R T^{1+m_i}.$$

Таблица 13

Предэкспоненциальные множители и энергии активации реакций (I.1) и (I.2) процесса дегидрирования этилбензола при 773 К и реакций (II.1)-(II.3), (II.7)-(II.9) процесса дегидрирования метилбутен-1 при 893 К

Дегидрирование этилбензола						Дегидрирование метилбутен-1		
Параметр*	Fe	Fe-K	Fe-Ce	Fe-K-Ce	BASF S6-32E	Fe-K-Ce 923 К**	Fe-K-Ce 1073 К	Параметр
Целевые реакции								
$A_{I,1}$	$3.7 \cdot 10^9$	$6.1 \cdot 10^9$	$7.7 \cdot 10^8$	$6.1 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^9$	$4.4 \cdot 10^{13}$	$1.11 \cdot 10^{13}$	$A_{II,1}$
						$2.3 \cdot 10^{13}$	$1.56 \cdot 10^{13}$	$A_{II,2}$
						$1.1 \cdot 10^{13}$	$1.08 \cdot 10^{13}$	$A_{II,3}$
$E_{I,1}$	123	115	119	115	117	216	210	$E_{II,1}$
						221	212	$E_{II,2}$
						217	213	$E_{II,3}$
Крекинг								
$A_{I,2}$	$1.7 \cdot 10^{14}$	$6.8 \cdot 10^{14}$	$1.6 \cdot 10^{14}$	$6.8 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	$1.73 \cdot 10^6$	$1.73 \cdot 10^6$	$A_{II,7}$
						$1.38 \cdot 10^9$	$1.38 \cdot 10^9$	$A_{II,8}$
						$1.85 \cdot 10^7$	$1.85 \cdot 10^7$	$A_{II,9}$
$E_{I,2}$	208	205	205	205	205	223	228	$E_{II,7}$
						206	205	$E_{II,8}$
						211	213	$E_{II,9}$

\* Размерности:  $A_i - c^{-1}$ ,  $E_i - \text{кДж/моль}$ .

\*\* Температура термообработки катализатора.

В случае процесса дегидрирования этилбензола предэкспоненциальные множители и энергии активации для всех катализаторов, содержащих в составе соединение калия (Fe-K, Fe-K-Ce), одни и те же как для целевой (прямой) реакции (I.1), так и для реакции крекинга этилбензола (I.2) – см. табл. 13. Это говорит о том, что в этом процессе вклад соединений церия на химические свойства железооксидного катализатора незначителен.

Для целевых (прямых) реакций дегидрирования метилбутенов (II.1)-(II.3) энергии активации для катализаторов различного фазового состава примерно одни и те же (табл. 13). Это говорит о том, что формирование фазы полиферрита калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  при термообработке катализатора не приводит к образованию новых активных центров.

Сравнивая полученные в настоящей работе значения предэкспоненциальных множителей для целевой (прямой) реакции (I.1) и реакции крекинга этилбензола (I.2) процесса дегидрирования этилбензола со значениями из работ [98, 100, 101, 105, 106] (табл. 14), можно отметить, что полученные значения предэкспоненциальных множителей имеют такую же размерность, что и значения, приведенные в работах [105, 106] –  $s^{-1}$ , а размерности предэкспоненциальных множителей в работах [98, 100, 101] отличаются –  $кмоль/(кг \cdot ч \cdot бар)$  [100] и  $кмоль/(кг_{кат} \cdot ч)$  [98, 101]. Значения энергий активации, полученные в настоящей работе и приведенные в работах [98, 100, 101, 105, 106], имеют одинаковую размерность –  $кДж/моль$  (табл. 14). Очевидно, что сравнивать можно значения только с одинаковыми размерностями, поэтому в случае предэкспоненциальных множителей сопоставим значения, полученные в настоящей работе, и значения из работ [105, 106], а в случае энергий активации – результаты значения, полученные в настоящей работе, и значения из работ [98, 100, 101, 105, 106].

Полученные в настоящей работе значения предэкспоненциальных множителей ( $10^9 s^{-1}$  для прямой реакции (I.1) и  $10^{14} s^{-1}$  для реакции (I.2), см. табл. 14) близки к порядку значения предэкспоненциального множителя мономолекулярных реакций, которое дает теория переходного состояния –

$10^{13} \text{ с}^{-1}$  [122]. Среди значений предэкспоненциальных множителей, приведенных в работах [105, 106], только значение для реакции (I.2) из работы [105] имеет порядок  $10^9 \text{ с}^{-1}$ , наиболее близкий к  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , остальные значения имеют порядки, которые нельзя признать адекватными:  $10^4 \text{ с}^{-1}$  для прямой реакции (I.1) [105] и  $1 \text{ с}^{-1}$  для прямой реакции (I.1),  $10 \text{ с}^{-1}$  для реакции (I.2) [106] (табл. 14).

Значения полученных в настоящей работе энергий активации (115-208 кДж/моль, см. табл. 14) лежат в диапазоне значений, характерных для мономолекулярных реакций – 100-250 кДж/моль [122]. Значения энергий активации, полученные в работах [98, 100, 101, 105, 106], лежат в диапазоне 88-296 кДж/моль (табл. 14), который близок к диапазону значений, характерных для мономолекулярных реакций – 100-250 кДж/моль [122], сильно выбивается только значение 296 кДж/моль из работ [98, 101].

Таблица 14

Значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации и значений (при 773 К) констант скоростей целевой (прямой) реакции (I.1) и реакции крекинга этилбензола (I.2) процесса дегидрирования этилбензола в сопоставлении с данными источников

Дегидрирование этилбензола						Источники			
Параметр	Fe*	Fe-K*	Fe-Ce*	Fe-K-Ce*	BASF S6-32E*	[105]*	[100]**	[106]*	[98, 101]***
Целевые реакции									
$A_{I.1}$	$3.7 \cdot 10^9$	$6.1 \cdot 10^9$	$7.7 \cdot 10^8$	$6.1 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^9$	$8.32 \cdot 10^3$	0.30	0.85	$4.59 \cdot 10^9$
$E_{I.1}$	123	115	119	115	117	90	88	91	175
$k_{I.1}$	18.04	$1.03 \cdot 10^2$	7.07	$1.11 \cdot 10^2$	$2.32 \cdot 10$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$3.40 \cdot 10^{-7}$	$6.02 \cdot 10^{-7}$	$6.85 \cdot 10^{-3}$
Крекинг									
$A_{I.2}$	$1.7 \cdot 10^{14}$	$6.8 \cdot 10^{14}$	$1.6 \cdot 10^{14}$	$6.8 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	$4.29 \cdot 10^9$	13.25	14.00	$1.06 \cdot 10^{15}$
$E_{I.2}$	208	205	205	205	205	208	194	208	296
$k_{I.2}$	1.43	9.54	2.25	9.53	1.51	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-12}$	$1.23 \cdot 10^{-13}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$

\* Размерности:  $A_i, k_i - \text{с}^{-1}$ ,  $E_i - \text{кДж/моль}$ .

\*\* Размерности:  $A_i, k_i - \text{кмоль}/(\text{кг} \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$ ,  $E_i - \text{кДж/моль}$ .

\*\*\* Размерности:  $A_i, k_i - \text{кмоль}/(\text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ ,  $E_i - \text{кДж/моль}$ .

Полученные в настоящей работе значения (при 773 К) констант скоростей целевой (прямой) реакции (I.1) и реакции крекинга этилбензола (I.2) согласуются с таковыми для промышленного железоксидного катализатора BASF S6-32E и совершенно не согласуются с данными работ [98, 100, 101, 105, 106] – см. табл. 14.

Следует отметить, что значения энергий активации реакции крекинга этилбензола (I.2) примерно в 2 раза больше значений энергий активации целевой (прямой) реакции (I.1) (это наблюдается и для наших данных и для данных из работ [98, 100, 101, 105, 106]), то есть реакция крекинга будет сильнее реагировать на изменение температуры.

Полученные в настоящей работе для процесса дегидрирования метилбутонов значения предэкспоненциальных множителей (порядки  $10^6$ - $10^{13}$  с<sup>-1</sup>, см. табл. 15) и энергий активации целевых (прямых) реакций (II.1)-(II.3) и реакций крекинга (II.7)-(II.9) (в среднем 200 кДж/моль, см. табл. 15) близки к характерным значениям таковых для мономолекулярных реакций –  $10^{13}$  с<sup>-1</sup> и 100-250 кДж/моль [122].

В работах [108-110] значения предэкспоненциальных множителей реакций процесса дегидрирования метилбутонов не приводятся, в работе [48] приведено значение предэкспоненциального множителя обобщенной целевой (прямой) реакции процесса дегидрирования метилбутонов, равное 10 с<sup>-1</sup>, и это значение совершенно не согласуется со значением, характерным для мономолекулярных реакций –  $10^{13}$  с<sup>-1</sup> [122].

Полученные в настоящей работе значения энергий активации в целом согласуются с данными работ [48, 108-110] – 100-300 кДж/моль (табл. 15). Из диапазона, характерного для мономолекулярных реакций, – 100-250 кДж/моль [122], – сильно выбивается только значение из работы [48] – 300 кДж/моль – для обобщенной целевой (прямой) реакции процесса дегидрирования метилбутонов (табл. 15).

Как уже выше было отмечено, полученные в настоящей работе значения энергий активации целевых (прямых) реакций (II.1)-(II.3) и реакций крекинга

(II.7)-(II.9) примерно одинаковы (в среднем 200 кДж/моль, см. табл. 15), то есть на изменение температуры обе группы реакций будут реагировать одинаково.

Таблица 15

Значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации и значения (при 893 К) констант скоростей целевых (прямых) реакций (II.1)-(II.3) и реакций крекинга (II.7)-(II.9) процесса дегидрирования метилбутенов в сопоставлении с данными источников

Дегидрирование метилбутенов			Источники			
Параметр*	Fe-K-Ce 923 К**	Fe-K-Ce 1073 К	[108]	[109]	[48]	[110]
Целевые реакции						
$A_{II.1}$	$4.4 \cdot 10^{13}$	$1.11 \cdot 10^{13}$	–	–	10	–
$A_{II.2}$	$2.3 \cdot 10^{13}$	$1.56 \cdot 10^{13}$				
$A_{II.3}$	$1.1 \cdot 10^{13}$	$1.08 \cdot 10^{13}$				
$E_{II.1}$	216	210	–	147	300	100
$E_{II.2}$	221	212				
$E_{II.3}$	217	213				
$k_{II.1}$	11.26	5.59	0.7	6.32	25.23	7.02
$k_{II.2}$	3.01	6.46	1.1			
$k_{II.3}$	2.36	3.78	3.7			
Крекинг						
$A_{II.7}$	$1.73 \cdot 10^6$	$1.73 \cdot 10^6$	–	–	–	–
$A_{II.8}$	$1.38 \cdot 10^9$	$1.38 \cdot 10^9$				
$A_{II.9}$	$1.85 \cdot 10^7$	$1.85 \cdot 10^7$				
$E_{II.7}$	223	228	–	109	–	256
$E_{II.8}$	206	205				
$E_{II.9}$	211	213				
$k_{II.7}$	$2.39 \cdot 10^{-8}$	$7.68 \cdot 10^{-8}$	–	2.39	–	0.58
$k_{II.8}$	$3.36 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$				
$k_{II.9}$	0.42	1.12				

\* Размерности:  $A_i, k_i - c^{-1}$ ,  $E_i - \text{кДж/моль}$ .

\*\* Температура термообработки катализатора.

Полученные в настоящей работе значения (при 893 К) констант скоростей целевых (прямых) реакций (II.1)-(II.3) и реакций крекинга (II.7)-

(П.9) в целом согласуются с данными работ [48, 108-110]: порядки значений констант  $k_{П.1}-k_{П.3}$  составляют 1-10  $\text{с}^{-1}$ , порядки значений константы  $k_{П.9}$  совпадают с общим значением из работ [109, 110] для констант  $k_{П.7}-k_{П.9}$  и составляют 0.1-1  $\text{с}^{-1}$ .

Значения энергий активации целевой (прямой) реакции (I.1) процесса дегидрирования этилбензола меньше значений энергии активации целевых (прямых) реакций (П.1)-(П.3) процесса дегидрирования метилбутенов примерно в два раза (см. табл. 14 и 15). Такое различие можно объяснить тем, что бензольное кольцо молекулы этилбензола оттягивает на себя электронную плотность, тем самым понижая энергию связи углерод–водород у вторичного атома углерода в боковой цепи молекулы этилбензола. Двойная связь в молекулах метилбутенов тоже оттягивает на себя электронную плотность, но ее влияние на энергию связи углерод–водород у вторичного атома углерода в молекулах метилбутенов меньше, чем у бензольного кольца в молекуле этилбензола.

### **3.3 Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа**

В табл. 16 приведены фазовый состав железоксидных катализаторов процесса дегидрирования этилбензола и отдельные кинетические характеристики этого процесса при 773 К.

В п. 3.2 показали, что конверсия этилбензола (которую приняли в качестве характеристики активности катализаторов) в процессе дегидрирования этилбензола определяется константой скорости прямой реакции в обратимой реакции (I.1). Значения константы  $k_{I.1}$  для различных железоксидных катализаторов при 773 К формируют следующий ряд по убыванию (табл. 16):

$$1.11 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1} (\text{Fe-K, Fe-K-Ce}) > 1.68 \cdot 10 \text{ с}^{-1} (\text{Fe}) \approx 7.07 \text{ с}^{-1} (\text{Fe-Ce}).$$

Расположение катализаторов в этом ряду можно объяснить различием в работе выхода электрона у соответствующих металлов. Значения этой работы убывают в ряду [123]:

$$4.67 \text{ эВ (Fe)} \approx 4.53 \text{ эВ (Ce)} > 2.29 \text{ эВ (K)}.$$

Таблица 16

Фазовый состав железоксидных катализаторов и кинетические характеристики процесса дегидрирования этилбензола при 773 К

Катализатор	Фазовый состав, % масс.	$k_{L1}, \text{с}^{-1}$	$\alpha_{\text{эксп}}, \%$
Fe	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 100$	$1.68 \cdot 10$	46
Fe-K	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 68.1,$ $\text{KFeO}_2 - 22.4,$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 8.3,$ $\text{K}_2\text{CO}_3 - 1.2$	$1.11 \cdot 10^2$	100
Fe-Ce	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 95.8,$ $\text{CeO}_2 - 4.2$	7.07	27
Fe-K-Ce	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 64.3,$ $\text{KFeO}_2 - 21.5,$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 9.1,$ $\text{CeO}_2 - 4.2,$ $\text{K}_2\text{CO}_3 - 0.9$	$1.11 \cdot 10^2$	100

Из сопоставления этих двух рядов видно, что катализаторы, содержащие калий, имеют наибольшую активность в целевой (прямой) реакции (I.1) и меньшее среднее значение энергии выхода электронов у металлов, входящих в состав катализаторов (Fe и K), чем работа выхода электрона у железа в чистом железоксидном катализаторе. По-видимому, влияние церия Ce на активность катализатора является несущественным из-за очень низкого содержания соединений этого металла в составах катализаторов ( $\approx 4\%$  масс.) по сравнению с моноферритом калия  $\text{KFeO}_2$  ( $\approx 22\%$  масс.) и гематитом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\geq 64.3\%$  масс.) – см. табл. 16.

Такую корреляцию между активностями железоксидных катализаторов и работами выхода электрона у различных металлов можно объяснить

следующим образом. Каталитически активный центр  $\text{Fe}^{3+}$  железоксидного катализатора в целевой реакции процесса дегидрирования этилбензола восстанавливается до  $\text{Fe}^{2+}$  (рис. 12). Восстановление происходит в результате хемосорбции водорода на катализаторе. В результате последующей десорбции водорода с поверхности катализатора ион  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется до иона  $\text{Fe}^{3+}$ . То есть реакция протекает через стадии передачи электрона с атомом водорода от этилбензола к железоксидному катализатору и выхода электрона от железоксидного катализатора с молекулой водорода.

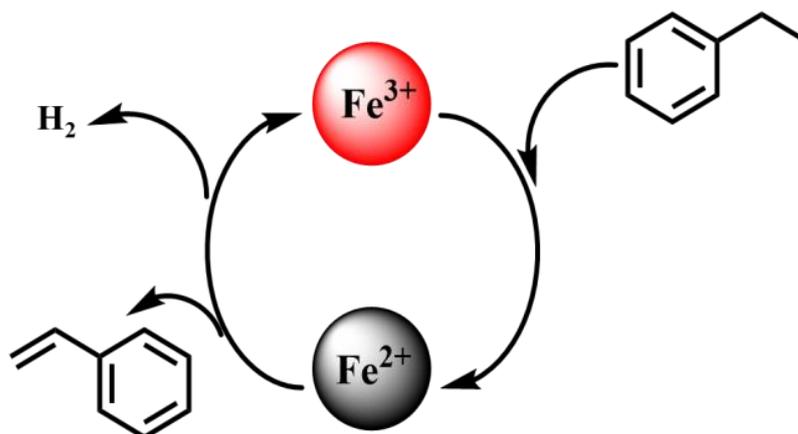


Рис. 12. Каталитический цикл целевой реакции в процессе дегидрирования этилбензола

Электронная теория гетерогенного катализа предполагает, что катализатор имеет свободные или слабосвязанные электроны, которые обеспечивают свободные валентности на его поверхности [124]. Эти электроны участвуют в хемосорбции реагентов, образуя промежуточные соединения, которые способствуют протеканию реакции [124]. Работа выхода электрона является важным фактором в электронной теории гетерогенного катализа, поскольку она влияет на электронные взаимодействия между катализатором и реагентами, что определяет скорость и направление реакции [124]. Снижение работы выхода электрона увеличивает скорость реакций, в которых электрон покидает атом металла катализатора и уменьшает скорость реакций, в которых электрон присоединяется к этим атомам металлов [124]. В итоге можно предположить,

что лимитирующей стадией этого двухстадийного каталитического цикла является выход электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода, поскольку увеличение скорости этой стадии способствует увеличению скорости всего процесса в целом.

В процессе дегидрирования метилбутонов катализатор Fe-K-Ce, термообработанный при температуре 1073 К, обеспечивает более высокие значения конверсии метилбутонов и селективность по сравнению с катализатором, термообработанным при 923 К (табл. 17). Это может быть связано с большим количеством активных центров на поверхностях кристаллов катализатора.

Таблица 17

Фазовый состав железооксидных катализаторов, конверсия метилбутонов и селективность в процессе дегидрирования метилбутонов

Катализатор	Фазовый состав, % масс.	$\alpha_{\text{эксп}}$ при 833 К, %	$S_{\text{эксп}}$ при 833 К, %	$\alpha_{\text{эксп}}$ при 893 К, %	$S_{\text{эксп}}$ при 893 К, %
Fe-K-Ce 923 К*	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 50.4 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 12.3 CeO <sub>2</sub> – 15.7 KFeO <sub>2</sub> – 20.7 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0.9	19	90	54	82
Fe-K-Ce 1073 К	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 3.9, CeO <sub>2</sub> – 14.0, K <sub>2</sub> Fe <sub>22</sub> O <sub>34</sub> – 50.1, KFeO <sub>2</sub> – 31.6, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0.4	17	94	56	86

\* Температура термообработки катализатора.

Поверхности кристаллических тел сформированы различными кристаллографическими плоскостями, обладающими характерным расположением атомов [125]. На поверхностях кристаллов металлов встречаются дефекты, например ступеньки, где атомы металла имеют более низкие координационные числа. Эти координационно ненасыщенные места обладают максимальной реакционной способностью и потенциально могут

являться активными центрами (или их предшественниками) катализаторов [125]. Все кристаллы содержат дефекты, но чем выше температура, при которой происходит изменение кристаллической структуры, тем больше будет в кристалле дефектов [125]. Катализатор Fe-K-Ce, термообработанный при температуре 1073 К, может обладать большим количеством дефектов на поверхностях кристаллов катализатора по сравнению с катализатором, термообработанным при температуре 923 К.

Работа выхода электрона чувствительна к дефектам структуры поверхности (наличие на плотноупакованной грани неупорядоченно расположенных атомов уменьшает ее) и к поверхностным примесям (электроотрицательные примеси обычно повышают работу выхода, электроположительные – понижают) [126]. Полиферрит калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  имеет более плотноупакованную кристаллическую решетку, чем моноферрит калия  $KFeO_2$  [68, 74, 77]. Плотноупакованная кристаллическая решетка снижает работу выхода электрона [126].

В полиферрите калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  протекает диффузия калия в плоскости ионной проводимости, что приводит к частичной сегрегации калия на внешней поверхности частицы полиферрита калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$  [77]. Калий является электроположительным компонентом, расположенным на поверхности полиферрита калия  $K_2Fe_{22}O_{34}$ , что также снижает работу выхода электрона. Снижение работы выхода электрона увеличивает скорость реакций, в которых электрон покидает атом металла катализатора, и уменьшает скорость реакций, в которых электрон присоединяется к этим атомам металла [124]. Тогда можно предположить, что лимитирующей стадией двухстадийного каталитического цикла в целевых реакциях процесса дегидрирования метилбутенов так же, как и в целевой реакции процесса дегидрирования этилбензола, является выход электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода, поскольку увеличение скорости этой стадии способствует увеличению скорости всего процесса в целом.

\*\*\*

Результаты диссертации расширяют теоретические представления о процессах дегидрирования этилбензола и метилбутенов. Кроме того, поскольку кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов построены в гомогенном приближении, они могут быть включены в качестве кинетических модулей в технологические модели, построенные в универсальных моделирующих программах.

Результаты диссертации полностью опубликованы в работах [127-137]. На разных этапах выполнения работы соавторами в публикациях являлись Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Х.Э. Харлампици, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, О.И. Ахмеров, О.Д. Бочкова, А.А. Муллахметов, А.П. Андреев, М.Г. Казанская, Я.Л. Люлинская, А.А. Шинкарев. Научный руководитель Н.В. Улитин поставил цель и задачи диссертации, принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций. К.А. Терещенко, Д.А. Шиян консультировали автора диссертации в области решения прямых и обратных кинетических задач, принимали участие в обсуждении результатов и написании публикаций. О.И. Ахмеров и О.Д. Бочкова консультировали автора диссертации по синтезу катализаторов и принимали участие в написании публикаций. А.А. Шинкарев провел рентгенофазовый анализ образцов катализаторов. Обсуждение результатов рентгенофазового анализа образцов катализаторов автор диссертации и А.А. Шинкарев проводили совместно. Х.Э. Харлампици консультировал автора диссертации по экспериментальному проведению процессов дегидрирования метилбутенов. С.Н. Тунцева и Т.Л. Пучкова участвовали в хроматографическом анализе реакционных смесей, обсуждении результатов хроматографического анализа, написании и подготовке публикаций.

Экспериментальные данные по дегидрированию этилбензола получены А.А. Емекеевым, О.И. Ахмеровым и Г.И. Федоровым под руководством Х.Э. Харлампици и вошли в диссертацию А.А. Емекеева на соискание ученой степени кандидата химических наук. Эти данные предоставлены автору

настоящей диссертации руководителем диссертации А.А. Емекеева – Х.Э. Харлампида – и использовались автором настоящей диссертации для решения обратных кинетических задач.

А.А. Муллахметов, А.П. Андреев, Я.Л. Люлинская, М.Г. Казанская принимали участие в проведении вычислительных экспериментов и визуализации данных.

Личный вклад автора диссертации заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования сформулированы следующие выводы.

1. В гомогенном приближении построены и параметризованы по экспериментальным данным кинетические модели гетерогенно-каталитических процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов (смеси изомеров – 3-метилбутен-1, 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2) в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава. Модели представляют собой системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих по закону действующих масс скорости временных изменений концентраций всех компонентов реакционной смеси. В модель дегидрирования этилбензола закладывали схему, состоящую из целевой обратимой реакции дегидрирования этилбензола, реакции крекинга этилбензола и реакций крекинга этилбензола и стирола с участием водорода. В модель дегидрирования метилбутенов закладывали схему, состоящую из целевых обратимых реакций дегидрирования метилбутенов, обратимых реакций изомеризации метилбутенов, реакций крекинга метилбутенов и изопрена, реакции разложения кокса с участием воды. Все реакции полагали каталитическими. Проведена параметризация моделей по экспериментальным данным: в результате решения обратной кинетической задачи найдены физически обоснованные значения параметров модели. Показано, что модели на основе закладываемых в них схем реакций описывают экспериментальные данные по кинетике процессов в пределах погрешности экспериментальных данных 20%.

2. При анализе процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте кинетического моделирования показано:

- целевая (прямая) реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола определяет скорость процесса дегидрирования этилбензола и конверсию этилбензола; целевая (прямая) реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола и реакция крекинга этилбензола до бензола и этилена в процессе дегидрирования этилбензола являются ключевыми в отношении селективности;

- целевые (прямые) реакции в обратимых реакциях дегидрирования метилбутенов и реакция крекинга 2-метилбутена-1 являются ключевыми в

отношении скорости процесса дегидрирования метилбуленов, конверсии метилбуленов и селективности;

- найденные значения кинетических параметров (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций) для реакций, которые являются ключевыми в отношении конверсий этилбензола и метилбуленов и селективностей, согласуются со значениями, характерными для мономолекулярных реакций;

**3.** При анализе процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа показано:

- ряд активностей железооксидных катализаторов различного фазового состава в процессе дегидрирования этилбензола имеет отрицательную корреляцию со значениями энергий выхода электрона из металлов;

- лимитирующей стадией каталитического цикла целевой реакции процесса дегидрирования этилбензола является выход электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода;

- в процессе дегидрирования метилбуленов железооксидный катализатор, термообработанный при температуре 1073 К, обеспечивает более высокие значения конверсии метилбуленов и селективность по сравнению с катализатором, термообработанным при 923 К, поскольку в первом случае катализатор в качестве основного компонента содержит более плотноупакованный полиферрит калия, а во втором – менее плотноупакованный моноферрит калия, причем более плотная упаковка обеспечивает снижение работы выхода электрона и ускоряет десорбцию молекулы водорода с поверхности катализатора и способствует увеличению скорости процесса.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации: решение задач, связанных с переносом установленных в диссертации кинетических закономерностей процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов на промышленный масштаб с помощью технологического моделирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedotov, A.S. Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K, Ce)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous ceramic catalytic converter / A.S. Fedotov, V.I. Uvarov, M.V. Tsodikov, S. Paul, P. Simon, M. Marinova, F. Dumeignil // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. – 2021. – V. 160. – Article 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
2. Liao, S.-J. Effect of TiO<sub>2</sub> on the structure and catalytic behavior of iron-potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene / S.-J. Liao, T. Chen, C.-X. Miao, W.-M. Yang, Z.-K. Xie, Q.-L. Chen // Catalysis Communications. – 2008. – V. 9, №9. – P. 1817-1821. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.02.009>
3. Hossain, M.M. Kinetics modeling of ethylbenzene dehydrogenation to styrene over a mesoporous alumina supported iron catalyst / M.M. Hossain, L. Atanda, N. Al-Yassir, S. Al-Khattaf // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 207-208. – P. 308-321. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.108>
4. Avasthi, K. Single step production of styrene from benzene by alkenylation over palladium-anchored thermal defect rich graphitic carbon nitride catalyst / K. Avasthi, A. Bohre, J. Teržan, I. Jerman, J. Kovač, B. Likozar // Molecular Catalysis. – 2021. – V. 514. – Article 111844. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111844>
5. Ghasemzadeh, K. CFD analysis of Pd-Ag membrane reactor performance during ethylbenzene dehydrogenation process / K. Ghasemzadeh, R. Zeynali, F. Bahadori, A. Basile // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43, №15. – P. 7675-7683. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.112>
6. Анализ размера и доли рынка стирола – тенденции роста и прогнозы (2024-2029 гг.) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/styrene-market>, свободный.

7. Lee, W.J. Ethylbenzene dehydrogenation into styrene: kinetic modeling and reactor simulation / W.J. Lee, G.F. Froment // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – V. 47, №23. – P. 9183-9194. <https://doi.org/10.1021/ie071098u>

8. Asghar, U. Economic analysis of isoprene production from Good year scientific process / U. Asghar, A. Masoom, A. Javed, A. Abbas // *American Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – V. 8, №3. – P. 63-69. <https://doi.org/10.11648/j.ajche.20200803.12>

9. Каучук РФ: разворот на Восток [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://nangs.org/news/markets/kauchuk-rf-razvorot-na-vostok>, свободный

10. Рынок изопрена по типу (полимерный и химический), применению (полиизопрен, стирол-изопрен-стирольный и изобутил-изопреновый каучук), отраслям конечного использования (блеск, шины и клеи) и по регионам (Северная Америка, Европа, Азиатско-Тихоокеанский регион, Южная Америка, Ближний Восток и Африка). Глобальные изменения и прогноз на период с 2022 по 2029 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://exactitudeconsultancy.com/ru/reports/24953/isoprene-market/>, свободный

11. Cruz-Morales, J.A. Synthetic polyisoprene rubber as a mimic of natural rubber: recent advances on synthesis, nanocomposites, and applications / J.A. Cruz-Morales, C. Gutiérrez-Flores, D. Zárate-Saldaña, M. Burelo, H. García-Ortega, S. Gutiérrez // *Polymers*. – 2023. – V. 15, №20. – Article 4074. <https://doi.org/10.3390/polym15204074>

12. Салямова, А.У. Новые способы получения изопрена / А.У. Салямова, Т.Р. Сафиуллина // *Инновационная наука*. – 2021. – №.6. – С. 17-18.

13. Zuo, C. Research progress on propylene preparation by propane dehydrogenation / C. Zuo, Q. Su // *Molecules*. – 2023. – V. 28, №8. – Article 3594. <https://doi.org/10.3390/molecules28083594>

14. Wang, Q. Comparison study for the oxidative dehydrogenation of isopentenes to isoprene in fixed and fluidized beds / Q. Wang, C. Zhang, Z. Zhu,

M.T. Arslan, L. Yang, F. Wei // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 276. – P. 78-84.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.032>

15. Набиуллин, И.Р. Производство мономеров в ПАО «Нижнекамскнефтехим» на основе процессов каталитического дегидрирования / И.Р. Набиуллин, А.В. Борецкая, М.В. Березкина, Р.Р. Гильмуллин, А.М. Бусыгина, А.З. Курбангалеева, С.Р. Егорова // *Катализ в промышленности*. – 2022. – Т. 22, №3. – С. 21-30.  
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-3-21-30> (Nabiullin, I.R. Production of monomers on the basis of catalytic dehydrogenation processes at Nizhnekamskneftekhim / I.R. Nabiullin, A.V. Boretskaya, M.V. Berezkina, R.R. Gil'mullin, A.M. Busygina, A.Z. Kurbangaleeva, S.R. Egorova // *Catalysis in Industry*. – 2022. – V. 14, №4. – P. 376-384.  
<https://doi.org/10.1134/S2070050422040080>)

16. Sancheti, S.V. Highly selective production of styrene by non-oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over molybdenum-zirconium mixed oxide catalyst in fixed bed reactor: activity, stability and kinetics / S.V. Sancheti, G.D. Yadav // *Catalysis Communications*. – 2021. – V. 154. – Article 106307.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106307>

17. Shelepova, E.V. Intensification of the dehydrogenation process of different hydrocarbons in a catalytic membrane reactor / E.V. Shelepova, A.A. Vedyagin // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. – 2020. – V. 155. – Article 108072. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108072>

18. Sheng, J. Preparation of oxygen reactivity-tuned FeO<sub>x</sub>/BN catalyst for selectively oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene / J. Sheng, W.-C. Li, W.-D. Lu, B. Yan, B. Qiu, X.-Q. Gao, R.-P. Zhang, S.-Z. Zhou, A.-H. Lu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – V. 305. – Article 121070. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121070>

19. Li, C. Dehydrogenation of light alkanes to mono-olefins / C. Li, G. Wang // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – V. 50, №7. – P. 4359-4381.  
<https://doi.org/10.1039/D0CS00983K>

20. Erdali, A.D. Investigation of isobutane dehydrogenation on  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in a membrane reactor / A.D. Erdali, S. Cetinyokus, M. Dogan // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2022. – V. 175. – Article 108904. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108904>

21. Vogt, E.T.C. Carbon deposit analysis in catalyst deactivation, regeneration, and rejuvenation / E.T.C. Vogt, D. Fu, B.M. Weckhuysen // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – V. 62, №29. – Article e202300319. <https://doi.org/10.1002/anie.202300319>

22. Wang, Q. A novel high-efficiency In-based catalyst for ethylbenzene dehydrogenation with  $\text{CO}_2$  / Q. Wang, R. Wei, M. Pan, Y. Liu, L. Zhang, J. Zheng, S. Chen, Y. Zong, H. Wang, K. Yin, Y. Yue, J. Li // *Journal of Porous Materials*. – 2024. – V. 31. – P. 1789-1800. <https://doi.org/10.1007/s10934-024-01633-5>

23. Melián-Cabrera, I. Unravelling a complex catalyst deactivation in which selectivity affects conversion: oxygen-assisted styrene synthesis at industrially-relevant conditions / I. Melián-Cabrera, V. Zarubina, H. Jansma // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – V. 494. – Article 152348. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152348>

24. Liu, Z. Promotional role of Ceria in  $\text{N}_2\text{O}$  assisted selective oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over  $\text{Ce-Co}_2\text{AlO}_4$  spinel catalysts / Z. Liu, Y. Li, Q. Gao, Z. Sui, X. Xu // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – V. 9, №4. – Article 105512. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105512>

25. Wang, H. Insights into the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with  $\text{CO}_2$  catalyzed by the ordered mesoporous  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  / H. Wang, W. Zhu, G.-Q. Yang, Y.-W. Zhang, Y.-H. Song, N. Jiang, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58, №47. – P. 21372-21381. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04286>

26. Solovev, S.A. CFD simulation of the ethylbenzene dehydrogenation reaction in the fixed bed reactor with a cylindrical catalyst of various sizes / S.A. Solovev, O.V. Soloveva, D.L. Paluku, A.A. Lamberov // *Chemical Product*

and Process Modeling. – 2022. – V. 17, №6. – P. 583-602.  
<https://doi.org/10.1515/cppm-2021-0002>

27. Набиуллин, И.Р. Изменение физико-химических и каталитических свойств железопотassiumовых катализаторов в результате эксплуатации в реакторе дегидрирования этилбензола в стирол ПАО «Нижнекамскнефтехим» / И.Р. Набиуллин, А.В. Борецкая, М.В. Березкина, Р.Р. Гильмуллин, С.Р. Егорова // Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22, №2. – С. 65-75.  
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-2-65-75> (Nabiullin, I.R. Changes in the physicochemical and catalytic properties of iron–potassium catalysts under operation in a reactor of ethylbenzene dehydrogenation to styrene at Nizhnekamskneftekhim / I.R. Nabiullin, A.V. Boretskaya, M.V. Berezkina, R.R. Gil'mullin, S.R. Egorova // Catalysis in Industry. – 2022. – V. 14, №4. – P. 327-335. <https://doi.org/10.1134/S2070050422040092>)

28. Catalysis for clean energy and environmental sustainability: Petrochemicals and Refining Processes – Volume 2 / ed. by K.K. Pant, S.K. Gupta, E. Ahmad. – Cham: Springer, 2021. – 755 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-65021-6>

29. Buchori, L. Pinch analysis for styrene production with Lummus/UOP Smart SM technology / L. Buchori, F.M.Y. Putri // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1053. – Article 012105.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1053/1/012105>

30. Пат. 2687491С1 РФ. Способ получения изопрена на железооксидных катализаторах в адиабатическом реакторе / Р.Р. Гильмуллин, С.М. Зайцев, И.Р. Мисбахов, И.И. Хуснуллин, М.В. Березкина, И.Р. Набиуллин; заявитель и патентообладатель ПАО «Нижнекамскнефтехим». – №2018139441; заявл. 07.11.2018; опубл. 14.05.2019.

31. Balzamor, D.S. Optimization of thermal conditions of heat recovery boilers with regenerative heating in the high-temperature section of isoamylene dehydrogenation / D.S. Balzamor, I.G. Akhmetova, V.V. Bronskaya,

O.S. Kharitonova, E.Yu. Balzamova // International Journal of Technology. – 2020. – V. 11, №8. – P. 1598-1607. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v11i8.4551>

32. Ламберов, А.А. Условия формования железоксидных катализаторов дегидрирования / А.А. Ламберов, Е.В. Дементьева, Д.И. Вавилов, Х.Х. Гильманов, Р.Р. Гильмуллин, Е.А. Павлова // Катализ в промышленности. – 2011. – №2. – С. 58-65. (Lamberov, A.A. Selecting the conditions of molding iron oxide catalysts for dehydrogenation / A.A. Lamberov, E.V. Dement'eva, D.I. Vavilov, Kh.Kh. Gil'manov, R.R. Gil'mullin, E.A. Pavlova // Catalysis in Industry. – 2011. – V. 3, №2. – P. 192-199. <https://doi.org/10.1134/S2070050411020206>)

33. Ламберов, А.А. Промышленные испытания отечественного и зарубежных катализаторов дегидрирования изоамиленов в изопрен / А.А. Ламберов, Е.В. Дементьева, Х.Х. Гильманов, Р.Р. Гильмуллин, Н.В. Качаева, А.В. Иванова // Катализ в промышленности. – 2008. – №4. – С. 29-35.

34. Ламберов, А.А. Опыт-промышленные испытания нового отечественного катализатора ЖКД дегидрирования изоамиленов в изопрен / А.А. Ламберов, Е.В. Дементьева, О.В. Кузьмина, Х.Х. Гильманов, Р.Р. Гильмуллин // Катализ в промышленности. – 2012. – №3. – С. 76-83. (Lamberov, A.A. Pilot tests of a new domestic catalyst ZhKD for the dehydrogenation of isoamylenes into isoprene / A.A. Lamberov, E.V. Dementeva, O.V. Kuzmina, Kh.Kh. Gilmanov, R.R. Gilmullin // Catalysis in Industry. – 2012. – V. 4, №3. – P. 195-201. <https://doi.org/10.1134/S2070050412030063>)

35. Kotel'nikov, G.R. Production and operation of dehydrogenation catalysts / G.R. Kotel'nikov, V.P. Bepalov, V.B. Sidnev, D.V. Kachalov // Catalysis in Industry. – 2009. – V. 1, №1. – P. 66-69. <https://doi.org/10.1134/S2070050409010097>

36. Armor, J.N. A history of industrial catalysis / J.N. Armor // Catalysis Today. – 2011. – V. 163, №1. – P. 3-9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>

37. Vora, B.V. Development of catalytic processes for the production of olefins / B.V. Vora // Transactions of the Indian National Academy of Engineering. – 2023. – V. 8, №2. – P. 201-219. <https://doi.org/10.1007/s41403-023-00401-2>
38. Egorova, S.R. Stabilizing effect of  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on highly active phases and catalytic performance of a chromium alumina catalyst in the process of isobutane dehydrogenation / S.R. Egorova, R.R. Tuktarov, A.V. Boretskaya, A.I. Laskin, R.N. Gizyatullof, A.A. Lamberov // Molecular Catalysis. – 2021. – V. 509. – Article 111610. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111610>
39. Shao, H. The active sites and catalytic properties of CrO<sub>x</sub>/Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for propane dehydrogenation / H. Shao, Q. He, D. Wang, Y. Zhang, T. Jiang, X. Guo // Applied Catalysis A: General. – 2022. – V. 637. – Article 118610. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118610>
40. Nazimov, D.A. Effect of alumina surface chemistry on chromia dispersion and dehydrogenation activity of CrO<sub>x</sub>/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with high Cr content / D.A. Nazimov, O.V. Klimov, A.V. Saiko, P.P. Dik, V.P. Pakharukova, T.S. Glazneva, E.Yu. Gerasimov, A.S. Noskov // Molecular Catalysis. – 2022. – V. 521. – Article 112180. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112180>
41. Fridman, V.Z. Investigating the CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts / V.Z. Fridman, R. Xing, M. Severance // Applied Catalysis A: General. – 2016. – V. 523. – P. 39-53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.008>
42. Egorova, S.R. Experience in the development and introduction of aluminochromic for fluidized-bed isobutane dehydrogenation / S.R. Egorova, A.A. Lamberov // Catalysis in Industry. – 2023. – V. 15, №2. – P. 212-219. <https://doi.org/10.1134/S2070050423020058>
43. Mamedova, M.T. Effect of carbon dioxide on oxidative ethylbenzene dehydrogenation in the presence of aluminum-chromium catalysts / M.T. Mamedova // Azerbaijan Chemical Journal. – 2021. – №2. – P. 69-79. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2021-2-69-79>

44. Sun, X. Promotional effect and mechanism of SiO<sub>2</sub> on Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for N<sub>2</sub>O-assisted oxidative dehydrogenation of ethylbenzene / X. Sun, Y. Li, K. Tang, J. Wang, Z. Sui, X. Xu // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2024. – V. 12, №2. – Article 112454. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112454>

45. Зарипов, Р.Р. Катализаторы, применяемые при каталитическом дегидрировании парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов / Р.Р. Зарипов, А.А. Назаров, С.И. Поникаров // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16, №10. – С. 67-70.

46. Buyanov, R.A. Catalysts and processes for paraffin and olefin dehydrogenation / R.A. Buyanov, N.A. Pakhomov // *Kinetics and Catalysis*. – 2001. – V. 42, №1. – P. 64-75. <https://doi.org/10.1023/A:1004852829938>

47. Benarafa, A. Characterisation of the active sites in butan-2-ol dehydrogenation over calcium–copper and calcium–sodium–copper phosphates / A. Benarafa, M. Kacimi, G. Coudurier, M. Ziyad // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – V. 196, №1. – P. 25-35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00446-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00446-9)

48. Егоров, А.Г. О диффузионной модели процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен с использованием железокалиевых катализаторов / А.Г. Егоров, А.А. Ламберов, Е.В. Дементьева, П.В. Уртыков // *Катализ в промышленности*. – 2011. – №5. – С. 54-61. (Egorov, A.G. A diffusion model for the dehydrogenation of isoamylenes to isoprene using iron–potassium catalysts / A.G. Egorov, A.A. Lamberov, E.V. Dement'eva, P.V. Urtyakov // *Catalysis in Industry*. – 2012. – V. 4, №1. – P. 67-72. <https://doi.org/10.1134/S2070050412010060>)

49. Гильманов, Х.Х. Влияние крекинга и коксообразования на селективность железооксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутенов в изопрен / Х.Х. Гильманов, А. А. Ламберов, Р.Р. Гильмуллин, Е.А. Павлова // *Нефтехимия*. – 2011. – Т. 51, №3. – С. 176-180. (Gil'manov, Kh.Kh. Effects of cracking and coke formation on the selectivity of iron oxide catalysts in the dehydrogenation of methylbutenes to isoprene / Kh.Kh. Gil'manov,

A.A. Lamberov, R.R. Gil'mullin, E.A. Pavlova // *Petroleum Chemistry*. – 2011. – V. 51. – P. 164-168. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030054>)

50. Гилмурахманов, Б.Ш. Катализаторы дегидрирования этилбензола в стирол на основе железооксидных пигментов различных производителей / Б.Ш. Гилмурахманов, И.Р. Набиуллин, А.З. Гайнуллин, М.В. Назаров // *Вестник технологического университета*. – 2019. – Т. 22, №6. – С. 44-47.

51. Muhler, M. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. 2. Surface chemistry of the active phase / M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl // *Journal of Catalysis*. – 1992. – V. 138, №2. – P. 413-444. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90295-S](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90295-S)

52. Ламберов, А.А. Катализаторы дегидрирования метилбутенов на основе железооксидных пигментов с различными физико-химическими свойствами / А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов, Е.В. Дементьева, Е.В. Шатохина, Д.К. Нургалиев, П.Г. Ясонов // *Катализ в промышленности*. – 2008. – №2. – С. 42-49.

53. Качалов, Д.В. Исследование процессов образования каталитически активных ферритов щелочных металлов / Д.В. Качалов, Е.Г. Степанов, Г.Р. Котельников // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. – 2008. – Т. 51, №7. – С. 45-47.

54. Пат. 5023225 US. Dehydrogenation catalyst and process for its preparation / D.L. Williams, K.J. Russ, E.K. Dienes, G.A. Laufer; заявитель и патентообладатель United Catalysts Inc. – №383177; заявл. 21.07.1989; опубл. 11.06.1991.

55. Пат. 5190906 US. Alkyl aromatic hydrocarbon dehydrogenation catalyst and method for producing the catalyst / A. Murakami, H. Unei, M. Teranishi, M. Ohta; заявитель и патентообладатель Nissan Girdler Catalysts Co., Ltd. – №843919; заявл. 27.02.1992; опубл. 02.03.1993.

56. Пат. 5689023 US. Process for preparing styrene from ethylbenzene using a iron oxide catalyst / D.M. Hamilton Jr.; заявитель и патентообладатель Shell Oil Company. – №677759; заявл. 10.07.1996; опубл. 18.11.1997.

57. Пат. 2076777С1 РФ. Способ разработки катализатора на основе оксида железа для дегидрирования олефиновых, алкилпиридиновых и алкилароматических углеводородов / Г.Р. Котельников, В.Б. Сиднев, А.Ю. Смирнов, В.В. Коваленко, Е.С. Нефедов; заявитель и патентообладатель Акционерное общество Научно-производственное предприятие «Ярсинтез». – №95108682/04; заявл. 29.05.1995; опубл. 10.04.1997.

58 Пат. 5824831 US. Catalyst for dehydrogenation of alkyl aromatic hydrocarbon and process for producing vinyl aromatic hydrocarbon using the same / Y. Shiraki, J. Matsui; заявитель и патентообладатель Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. – №676451; заявл. 08.07.1996; опубл. 20.10.1998.

59. Пат. 5962757 US. Dehydrogenation catalyst and process / S.N. Milam, В.Н. Shanks; заявитель и патентообладатель Shell Oil Company. – №08/839841; заявл. 17.04.1997; опубл. 05.10.1999.

60. Пат. 2614144С1 РФ. Способ получения железо-калиевого катализатора для дегидрирования метилбутенов, катализатор, полученный этим способом, и способ дегидрирования метилбутенов с использованием этого катализатора / А.Ш. Бикмурзин, А.А. Ламберов, Р.Г. Романова; заявитель и патентообладатель Ламберов Александр Адольфович. – №2016100634; заявл. 11.01.2016; опубл. 23.03.2017.

61. Пат. 2726125С1 РФ. Катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов / А.А. Ламберов, Б.Ш. Гилмурахманов; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Катализатор». – №2020101212; заявл. 10.01.2020; опубл. 09.07.2020.

62. Ndlela, S.C. Reducibility of potassium-promoted iron oxide under hydrogen conditions / S.C. Ndlela, В.Н. Shanks // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – V. 42, №10. – P. 2112-2121. <https://doi.org/10.1021/ie020841>

63. Muhler, M. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. 1. Solid-state chemistry and bulk characterization / M. Muhler, J. Schütze, M. Wesemann, T. Rayment, A. Dent, R. Schlögl, G. Ertl // *Journal of Catalysis*. – 1990. – V. 126, №2. – P. 339-360. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90003-3)

64. Muhler, M. The nature of the active phase of the Fe/K-catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene / M. Muhler, R. Schlögl, A. Reller, G. Ertl // *Catalysis Letters*. – 1989. – V. 2. – P. 201-210. <https://doi.org/10.1007/BF00766208>

65. Shekhah, O. Styrene synthesis: in situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium-promoted iron oxide model catalysts / O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 225, №1. – P. 56-68. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.024>

66. Сеттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа: пер. с англ. / Ч. Сеттерфилд. – М.: Мир, 1984. – 520 с.

67. Surman, J. Potassium ferrites formation in promoted hematite catalysts for dehydrogenation. Thermal and structural analyses / J. Surman, D. Majda, A. Rafalska-Łasocha, P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2001. – V. 65. – P. 445-450. <https://doi.org/10.1023/A:1017920802391>

68. Аниканова, Л.Г. Распределение щелочных промоторов в структуре железооксидного катализатора дегидрирования / Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий // *Катализ в промышленности*. – 2012. – №4. – С. 18-22. (Anikanova, L.G. Distribution of alkaline promoters within the structure of iron oxide catalyst for dehydrogenation / L.G. Anikanova, N.V. Dvoretiskii // *Catalysis in Industry*. – 2013. – V. 5. – P. 74-79. <https://doi.org/10.1134/S2070050412040022>)

69. Ketteler, G. Potassium-promoted iron oxide model catalyst films for the dehydrogenation of ethylbenzene: an example for complex model systems /

G. Ketteler, W. Ranke, R. Schlögl // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 212, №1. – P. 104-111. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3785>

70. Joseph, Y. On the preparation and composition of potassium promoted iron oxide model catalyst films / Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weiss, R. Schlögl // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2001. – V. 3, №18. – P. 4141-4153. <https://doi.org/10.1039/b104263g>

71. Dvoretckii, N.V. Formation of the active state of the promoted iron oxide for catalytic dehydrogenation / N.V. Dvoretckii, L.G. Anikanova, Z.G. Malysheva, T.N. Sudzilovskaya // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. – 2021. – V. 2, №1. – P. 144-156. [https://doi.org/10.52957/27821900\\_2021\\_01\\_144](https://doi.org/10.52957/27821900_2021_01_144)

72. Дворецкий, Н.В. Типы активных центров на поверхности промотированного железооксидного катализатора / Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканова, З.Г. Малышева // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. – 2018. – Т. 61, №6. – С. 61-68. <https://doi.org/10.6060/tcct.20186106.5658>

73. Бугаева, А.Ю. Влияние порошковой целлюлозы и способа получения шихты на фазовый состав и характеристики железо-калиевооксидного материала / А.Ю. Бугаева, И.В. Лоухина, Е.Г. Казакова, Л.Ю. Назарова, Ю.И. Рябков // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92, №10. – С. 1271-1282. (Bugayeva, A.Yu. Influence of powdered cellulose and charge preparation procedure on the phase composition and characteristics of the iron-potassium oxide material / A.Yu. Bugayeva, I.V. Loukhina, E.G. Kazakova, L.Yu. Nazarova, Yu.I. Ryabkov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – V. 92, №10. – P. 1366-1376. <https://doi.org/10.1134/S1070427219100069>)

74. Hof, F. Magnetic ordering in ultrasmall potassium ferrite nanoparticles grown on graphene nanoflakes / F. Hof, L. Poggini, E. Otero, B. Gobaut, M. Gonidec, M. Duttine, P. Rosa, O. Sandre, A. Pénicaud // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – V. 14, №2. – P. 3130-3142. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c19353>

75. Ламберов, А.А. Исследование механизма влияния добавок церия на свойства железокалиевой системы – активного компонента катализаторов дегидрирования углеводородов. Сообщение 2 / А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов, Е.В. Дементьева, О.В. Кузьмина // Катализ в промышленности. 2012. – №6. – С. 60-68. (Lamberov, A.A. Investigating the mechanism of the effect of cerium additives on the properties of the iron-potassium system – the active component of dehydrogenation catalysts of hydrocarbons. Report 2 / A.A. Lamberov, Kh.Kh. Gilmanov, E.V. Dementeva, O.V. Kuzmina // Catalysis in Industry. – 2013. – V. 5, №1. – P. 50-60. <https://doi.org/10.1134/S2070050413010054>)

76. Гильманов, Х.Х. Трансформация фазовой структуры железооксидного катализатора дегидрирования метилбутенов в условиях промышленной эксплуатации / Х.Х. Гильманов, А.А. Ламберов, Е.В. Шатохина, Е.В. Дементьева // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, №2. – С. 223-228. (Gil'manov, Kh.Kh. Transformation of the phase structure of an iron oxide catalyst for dehydrogenation of methyl butenes under industrial exploitation conditions / Kh.Kh. Gil'manov, A.A. Lamberov, E.V. Shatokhina, E.V. Dement'eva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2008. – V. 81, № 2. – P. 212-217. <https://doi.org/10.1134/S1070427208020109>)

77. Trębala, M. Diffusion, segregation and desorption of potassium from  $K_2Fe_{22}O_{34}$  ferrite / M. Trębala, W. Bieniasz, M. Drozdek, M. Molenda, A. Kotarba, Z. Sojka // Functional Materials Letters. – 2011. – V. 4, №2. – P. 179-182. <https://doi.org/10.1142/S1793604711001865>

78. Lamberov, A.A. The influence of ceric oxide on phase composition and activity of iron oxide catalysts / A.A. Lamberov, E.V. Dementyeva, D.I. Vavilov, O.V. Kuzmina, R.R. Gilmullin, E.A. Pavlova // Advances in Chemical Engineering and Science. – 2012. – V. 2, №1. – P. 28-33. <https://doi.org/10.4236/aces.2012.21004>

79. Kovacevic, M. The effects of morphology of cerium oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene / M. Kovacevic, S. Agarwal,

B.L. Mojet, J.G. van Ommen, L. Lefferts // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 505. – P. 354-364. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.025>

80. Xiong, Y. Modified CeO<sub>2</sub> as active support for iron oxides to enhance chemical looping hydrogen generation performance / Y. Xiong, J. Zhao, Z. Zheng, F. Yi, W. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, №58. – P. 32995-33006. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.016>

81. Zhang, Z. Ce-promoted Fe-K-Mg catalyst and its application in dehydrogenation of ethylbenzene / Z. Zhang, T. Zeng, C. Wei, L. Song, C. Miao // *Molecular Catalysis*. – 2023. – V. 540. – Article 113058. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113058>

82. Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования / Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий // *Катализ в промышленности*. – 2016. – Т. 16, №1. – С. 29-36. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-29-36> (Anikanova, L.G. Stabilization of alkaline promoters in the structure of iron-oxide dehydrogenation catalysts / L.G. Anikanova, N.V. Dvoretzskii // *Catalysis in Industry*. – 2016. – V. 8, №2. – P. 145-151. <https://doi.org/10.1134/S2070050416020021>)

83. Trębala, M. Potassium stabilization in  $\beta$ -K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> by Cr and Ce doping studied by field reversal method / M. Trębala, W. Bieniasz, L. Holmlid, M. Molenda, A. Kotarba // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 192, №1. – P. 664-667. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.004>

84. Аниканова, Л.Г. Каталитические свойства и химическая устойчивость полиферритов калия с добавками четырехзарядных катионов / Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий // *Катализ в промышленности*. – 2021. – Т. 21, №3. – С. 177-181. (Anikanova, L.G. Catalytic properties and chemical stability of potassium polyferrites with additives of quadruply charged cations / L.G. Anikanova, N.V. Dvoretzskii // *Catalysis in Industry*. – 2021. – V. 13, №4. – P. 373-377. <https://doi.org/10.1134/S2070050421040024>)

85. Аниканова, Л.Г. Зарядовая компенсация в полиферрите калия при легировании четырехзарядными ионами / Л.Г. Аниканова, З.Г. Малышева,

Т.Н. Судзиловская, Н.В. Дворецкий // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2019. – Т. 62, №10. – С. 103-109. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.5953>

86. Abe, K. Effect of adding Mo to Fe-Ce-K mixed oxide catalyst on ethylbenzene dehydrogenation / K. Abe, Y. Kano, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura // Journal of the Japan Petroleum Institute. – 2011. – V. 54, №5. – P. 338-343. <https://doi.org/10.1627/jpi.54.338>

87. Mikhailovskaya, T.P. Catalytic properties of modified iron-chromium-potassium systems in the thermocatalytic dehydrogenation of ethylbenzene / T.P. Mikhailovskaya, P.B. Vorobyev, O.K. Yugay, K.A. Kadirbeko // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2018. – №3. – P. 58-63.

88. Bomfim, H.E.L. Effect of zinc on the catalytic activity of hematite in ethylbenzene dehydrogenation / H.E.L. Bomfim, A.C. Oliveira, M. do Carmo Rangel // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2003. – V. 80, №2. – P. 359-364. <https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000006146.85916.9d>

89. do Carmo Rangel, M. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over magnesium-doped hematite catalysts / M. do Carmo Rangel, F.M. Mayer, S.O. de Oliveira, S.G. Marchetti, F.L. Faita, D. Ruiz, G. Saboia, M.K. Dagostini, J. Morais, M. do Carmo Martins Alves // Applied Catalysis A: General. – 2024. – V. 669. – Article 119514. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119514>

90. Zhang, K. Research on ethylbenzene dehydrogenation over the Fe-Al-based catalysts in a circulating fluidized-bed unit / K. Zhang, P. Miao, H. Zhang, Y. Wang, G. Wang, X. Zhu, C. Li // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2021. – V. 128. – P. 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.08.049>

91. Lin, B. Phosphorus-doped h-boron nitride as an efficient metal-free catalyst for direct dehydrogenation of ethylbenzene / B. Lin, F. Xu, Y. Mei, Y. Liu, Y. Zou, Z. Liang, Y. Zhou, J. Diao, Y. Mao, H. Liu // Catalysis Science & Technology. – 2021. – V. 11, №16. – P. 5590-5597. <https://doi.org/10.1039/d1cy00903f>

92. Li, X. Process synthesis and simulation-based optimization of ethylbenzene/styrene separation using double-effect heat integration and self-heat recuperation technology: A techno-economic analysis / X. Li, C. Cui, H. Li, X. Gao // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – V. 228. – Article 115760. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115760>
93. Vora, B.V. Development of dehydrogenation catalysts and processes / B.V. Vora // *Topics in Catalysis*. – 2012. – V. 55. – P. 1297-1308. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9917-9>
94. Mitchell, S. From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up / S. Mitchell, N.-L. Michels, J. Pérez-Ramírez // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42, №14. – P. 6094-6112. <https://doi.org/10.1039/c3cs60076a>
95. Atanda, L. Kinetic modeling of ethylbenzene dehydrogenation over hydrotalcite catalysts / L. Atanda, N. Al-Yassir, S. Al-Khattaf // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 171, №3. – P. 1387-1398. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.053>
96. Leite, B. Simulation and optimization of axial-flow and radial-flow reactors for dehydrogenation of ethylbenzene into styrene based on a heterogeneous kinetic model / B. Leite, A.O.S. da Costa, E.F. da Costa Jr. // *Chemical Engineering Science*. – 2021. – V. 244. – Article 116805. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116805>
97. Sheel, J.G.P. Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor / J.G.P. Sheel, C.M. Crowe // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1969. – V. 47, №2. – P. 183-187. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450470215>
98. Dimian, A.C. Energy efficient styrene process: design and plantwide control / A.C. Dimian, C.S. Bildea // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58, №12. – P. 4890-4905. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05560>

99 Sheppard, C.M. Ethylbenzene dehydrogenation reactor model / C.M. Sheppard, E.E. Maier, H.S. Caram // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1986. – V. 25, №1. – P. 207-210. <https://doi.org/10.1021/i200032a033>

100. Abdalla, B.K. Intrinsic kinetics and industrial reactors modelling for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene on promoted iron oxide catalysts / B.K. Abdalla, S.S.E.H. Elnashaie, S. Alkhowaiter, S.S. Elshishini // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – V. 113, №1. – P. 89-102. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80243-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80243-2)

101. Tamsilian, Y. Modeling and sensitivity analysis of styrene monomer production process and investigation of catalyst behavior / Y. Tamsilian, A.N. Ebrahimi, A. Ramazani S.A., H. Abdollahzadeh // *Computers & Chemical Engineering*. – 2012. – V. 40. – P. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.01.014>

102. Xia, S. Solving variable-coefficient burnup equations by exponential Rosenbrock methods / S. Xia, M. Cheng, L. He, C. Wu // *Annals of Nuclear Energy*. – 2021. – V. 164. – Article 108610. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108610>

103. Villadsen, J. Solution of differential equation models by polynomial approximation / J. Villadsen, M.L. Michelsen. – New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1978. – 446 p.

104. Mason, E.A. Flow and diffusion of gases in porous media / E.A. Mason, A.P. Malinauskas, R.B. Evans // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – V. 46, №8. – P. 3199-3216. <https://doi.org/10.1063/1.1841191>

105. Elnashaie, S.S.E.H. Simulation of the industrial fixed bed catalytic reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: heterogeneous dusty gas model / S.S.E.H. Elnashaie, B.K. Abdalla, R. Hughes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1993. – V. 32, №11. – P. 2537-2541. <https://doi.org/10.1021/ie00023a016>

106. Abdalla, B.K. Fluidized bed reactors without and with selective membranes for the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene / B.K. Abdalla, S.S.E.H. Elnashaie // *Journal of Membrane Science*. – 1995. – V. 101, №1-2. – P. 31-42. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00271-Y](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00271-Y)

107. Schüle, A. Microkinetic modelling of the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over unpromoted iron oxides / A. Schüle, O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, G. Kolios // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 231, №1. – P. 172-180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.013>

108. Aliev, R.R. Experimental programming in kinetic studies of oxidative dehydrogenation of isoamylenes to isoprene by a pulse chromatographic method / R.R. Aliev, S.G. Gagarin, N.I. Kholdyakov, M.I. Yanovskii // *Petroleum Chemistry U.S.S.R.* – 1968. – V. 8, №3. – P. 213-218. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(68\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0031-6458(68)90017-8)

109. Бокин, А.И. Дегидрирование метилбутенов в изопрен с использованием оксидных железокалиевых катализаторов: дис. ... канд. хим. наук / А.И. Бокин. – Уфа, 2004. – 105 с.

110. Егоров, А.Г. Диффузионная модель процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен в неподвижном слое железокалиевого катализатора / А.Г. Егоров, Х.Х. Гильманов, А.А. Ламберов, П.В. Уртяков // *Катализ в промышленности*. – 2014. – №4. – С. 14-21. (Egorov, A.G. Diffusion model of the dehydrogenation of isoamylenes into isoprene in a fixed iron-potassium catalyst bed / A.G. Egorov, K.K. Gilmanov, A.A. Lamberov // *Catalysis in Industry*. – 2014. – V. 6. – P. 283-291. <https://doi.org/10.1134/S2070050414040084>)

111. Мустафина, С.А. Моделирование процесса дегидрирования метилбутенов в присутствии оксидных железокалиевых катализаторов / С.А. Мустафина, Д.В. Берзина, Д.Ю. Смирнов // *Катализ в промышленности*. – 2014. – №4. – С. 22-26.

112. Shaimukhametova, D. The theoretical optimization of the process of dehydrogenation of methylbutenes with the deactivation of the catalyst /

D. Shaimukhametova, S. Mustafina, D. Shaimukhametov // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2017. – V. 12, №5. – P. 1692-1693.

113. Murzin, D.Yu. *Engineering catalysis* / D.Yu. Murzin. – Berlin/Boston: De Gruyter, 2020. – 2nd ed. – 545 p.

114. Kumar, G. *Catalysis-in-a-box: robotic screening of catalytic materials in the time of COVID-19 and beyond* / G. Kumar, H. Bossert, D. McDonald, A. Chatzidimitriou, M.A. Ardagh, Y. Pang, C. Lee, M. Tsapatsis, O.A. Abdelrahman, P.J. Dauenhauer // *Matter*. – 2020. – V. 3, №3. – P. 805-823. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.06.025>

115. Triwahyono, S. *Isomerization of linear C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> over Pt loaded on protonated fibrous silica@Y zeolite (Pt/HSi@Y)* / S. Triwahyono, A.A. Jalil, S.M. Izan, N.S. Jamari, N.A.A. Fatah // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – V. 37. – P. 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.02.016>

116. Житнев, Ю.Н. *Каталитическая активность углеродных нанотрубок в конверсии алифатических спиртов* / Ю.Н. Житнев, Е.А. Тверитинова, С.А. Черняк, С.В. Савилов, В.В. Лунин // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т. 90, №6. – С. 850-854. <https://doi.org/10.7868/S0044453716060327> (Zhitnev, Yu.N. *Catalytic activity of carbon nanotubes in the conversion of aliphatic alcohols* / Yu.N. Zhitnev, E.A. Tveritina, S.A. Chernyak, S.V. Savilov, V.V. Lunin // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 90, №6. – P. 1128-1131. <https://doi.org/10.1134/S0036024416060327>)

117. Емекеев, А.А. *Некоторые аспекты выбора состава железооксидных каталитических систем для дегидрирования углеводородов* / А.А. Емекеев, О.И. Ахмеров, Г.И. Федоров, Х.Э. Харлампиди // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2008. – №2. – С.61-63.

118. Емекеев, А.А. *Модифицирование железооксидных катализаторов реакции дегидрирования этилбензола: дис. ... канд. хим. наук* / А.А. Емекеев. – Казань, 2008. – 110 с.

119. Laidler, K.J. The development of the Arrhenius equation / K.J. Laidler // Journal of Chemical Education. – 1984. – V. 61, №6. – P. 494-498. <https://doi.org/10.1021/ed061p494>

120. Шаймухаметов, Д.Р. Прямое моделирование процесса дегидрирования метилбутонов в изопрен на основе искусственных нейронных сетей / Д.Р. Шаймухаметов, С.А. Мустафина, Д.В. Шаймухаметова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, №24. – С. 123-126.

121. Dolan, E.D. On the local convergence of pattern search / E.D. Dolan, R.M. Lewis, V. Torczon // SIAM Journal on Optimization. – 2003. – V. 14, №2. – P. 567-583. <https://doi.org/10.1137/S1052623400374495>

122. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1984. – 463 с.

123. CRC handbook of chemistry and physics / ed. by D.R. Lide. – Boca Raton: CRC Press, 2005.

124. Волькенштейн, Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках / Ф.Ф. Волькенштейн. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1960. – 188 с.

125. Шрайвер, Д. Неорганическая химия: в 2-х т. Т.2: пер. с англ. / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – Мир, 2004. – 486 с.

126. Работа выхода [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bigenc.ru/c/rabota-vykhoda-0a4515>, свободный.

127. Бочков, М.А. Дегидрирование этилбензола в присутствии железооксидных катализаторов, промотированных калием, церием и молибденом: кинетическое моделирование / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, А.П. Андреев, М.Г. Казанская, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, О.Д. Бочкова, А.А. Муллахметов, Х.Э. Харлампиди // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №4. – С. 28-35.

128. Бочков, М.А. Влияние фазового состава и условий термообработки железооксидного катализатора на его химические свойства в процессе

дегидрирования метилбутенов / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, А.П. Андреев, Д.А. Шиян, М.Г. Казанская, Т.Л. Пучкова, С.Н. Тунцева, О.Д. Бочкова, Х.Э. Харлампиди // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №4. – С. 41-46.

129. Бочков, М.А. Каталитическая активность соединений железа, ванадия и молибдена в процессе синтеза изопрена / М.А. Бочков, О.И. Ахмеров, Х.Э. Харлампиди // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, №20. – С. 38-39.

130. Андреев, А.П. Кинетический анализ каталитического процесса синтеза изопрена – мономера синтетического изопренового каучука / А.П. Андреев, М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Х.Э. Харлампиди // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 23-26 сентября 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 188-190.

131. Бочков, М.А. Кинетические закономерности процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов на железооксидных катализаторах / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, А.П. Андреев, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Х.Э. Харлампиди // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 23-26 сентября 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 191-193.

132. Бочков, М.А. Моделирование дегидрирования метилбутенов / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, А.П. Андреев, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, М.Г. Казанская, Х.Э. Харлампиди // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, Ярославский государственный

университет им. П.Г. Демидова, 18 апреля 2024 г.): сб. тез. докл. – Ярославль: ЯрГУ, 2024. – С. 21.

133. Бочков, М.А. Ферриты калия: катализ дегидрирования метилбутенов / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, А.П. Андреев, М.Г. Казанская, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Х.Э. Харлампици // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение-2024) (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 28-29 марта 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 198-200.

134. Бочков, М.А. Железооксидные катализаторы, промотированные соединениями калия, церия и молибдена, в дегидрировании этилбензола / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, М.Г. Казанская, А.П. Андреев, Х.Э. Харлампици // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение – 2024) (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 28-29 марта 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 231-233.

135. Муллахметов, А.А. Кинетическое моделирование дегидрирования этилбензола / А.А. Муллахметов, М.Г. Казанская, М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Я.Л. Люлинская, Х.Э. Харлампици // XIII Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, 16-18 ноября 2023 г.): сб. мат-в. – Стерлитамак: РИС Стерлитамакского филиала УУНиТ, 2023. – С. 270-275.

136. Бочков, М.А. Влияние условий активации на свойства промотированных церием и калием железооксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутенов / М.А. Бочков, А.А. Шинкарев (мл),

Х.Э. Харлампи́ди // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 20-25 сентября 2021 г.): сб. тез. докл. – Новосибирск: Издательский отдел Института катализа СО РАН, 2021. – С. 84-85.

137. Бочков, М.А. Синтез и свойства оксидов железа, промотированных калием и церием, в реакциях дегидрирования изоамиленов до изопрена / М.А. Бочков, А.А. Шинкарев, Х.Э. Харлампи́ди // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 23-27 ноября 2020 г.): сб. мат-в: Т. 2. – М.: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020. – С. 280-287.