

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы:

Оксид пропилена (ОП) является одним из важнейших полупродуктов основного органического синтеза. Прогнозируется, что в 2011 году суммарные производственные мощности по оксиду пропилена превысят 9 миллионов тонн в год, из которых порядка 25 % будут получены по технологии совместного производства оксида пропилена и стирола (PO/SM). В нашей стране единственное производство PO/SM внедрено в начале 80-х годов прошлого века на объединении ОАО «Нижекамскнефтехим» (г. Нижнекамск, Республика Татарстан) по технологии, разработанной в Бакинском ВНИИОлефин под руководством М. А. Далина и Б. Р. Серебрякова. Данная технология принципиально не отличается от зарубежных аналогов и включает стадии: 1. Жидкофазного окисления этилбензола (ЭБ) до гидропероксида этилбензола (ГПЭБ) молекулярным кислородом; 2. Жидкофазного каталитического эпоксицирования пропилена ГПЭБ; 3. Газофазной каталитической дегидратации 1-фенилэтанола (1-ФЭТ) до стирола; 4. Жидкофазного каталитического гидрирования метилфенилкетона (АЦФ) до 1-ФЭТ. В настоящее время на ОАО «Нижекамскнефтехим» производится практически весь отечественный оксид пропилена и более 20 % отечественного стирола.

Помимо вторичного спирта 1-фенилэтанола в процессе PO/SM образуется некоторое количество первичного спирта – 2-фенилэтанола (2-ФЭТ), являющегося потенциальным источником стирола. Вследствие низкой конверсии на стадиях дегидратации и гидрирования, 2-ФЭТ возвращается на узел нейтрализации и разделения продуктов эпоксицирования. Исходя из того, что при исключении рециркуляции 2-ФЭТ ожидаемый экономический эффект в рамках ОАО «Нижекамскнефтехим» (ОАО «НКНХ») только за счет снижения энергетических затрат превышает 3 миллиона рублей в год, выявление причин низкой степени превращения 2-ФЭТ на стадии каталитической дегидратации является актуальной задачей.

Целью работы является установление взаимосвязи между кислотностью и активностью алюмооксидных катализаторов в реакции внутримолекулярной дегидратации 2-фенилэтанола и определение условий каталитического дегидрирования 2-фенилэтанола до фенилацетальдегида.

### Научная новизна:

Установлено, что в условиях значительного молярного избытка воды к спирту, каталитическая активность  $\gamma$ - и  $\chi$ -оксидов алюминия по отношению к реакции внутримолекулярной дегидратации 2-фенилэтанола в области температур 230 – 290°C определяется кислотными центрами, предшественниками которых являются льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) дегидроксилированной поверхности.

Определены температурные пороги проявления каталитической активности ЛКЦ различной силы в реакции внутримолекулярной дегидратации 2-фенилэтанола:

- 230 - 245°C для ЛКЦ, характеризующихся теплотой адсорбции монооксида углерода ( $Q_{CO}$ )  $\sim 48 \div 55$  кДж/моль ( $\nu_{CO} = 2218 - 2238$  см<sup>-1</sup>);

- 245 - 260°C для ЛКЦ, характеризующихся  $Q_{CO} \sim 37 \div 47$  кДж/моль ( $\nu_{CO} = 2196 - 2215$  см<sup>-1</sup>);

- 275 - 290°C для ЛКЦ, характеризующихся  $Q_{CO} \sim 30,5 \div 35,5$  кДж/моль ( $\nu_{CO} = 2183 - 2193$  см<sup>-1</sup>).

Установлено, что энергия активации реакции внутримолекулярной дегидратации 2-фенилэтанола превышает энергию активации реакции внутримолекулярной дегидратации 1-фенилэтанола на  $121 \pm 62$  кДж/моль.

Установлено, что при дегидрировании 2-фенилэтанола в системе 2-фенилэтанол - вода на катализаторе (Cu + Zn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области температур 230 ÷ 290°C основным побочным продуктом является бензальдегид.

### **Практическая значимость:**

Разработана методика определения концентрации натрия, локализованного на поверхности промышленных алюмооксидных катализаторов дегидратации 1-фенилэтанола.

Определено влияние длительной гидротермальной обработки в промышленных условиях (24000 часов) на текстурные характеристики и механическую прочность алюмооксидного катализатора дегидратации АОК-63-22/к (ТУ 6-68-196-02).

На основе отработанного катализатора дегидратации АОК-63-22/к синтезирован нанесенный медно-цинковый катализатор для реакций жидкофазного гидрирования 1-фенилэтанола и газофазного дегидрирования 2-фенилэтанола.

Определены условия каталитического селективного гидрогенолиза боковой цепи 1-фенилэтанола в системе 1-фенилэтанол - 2-фенилэтанол.

Определены условия каталитического дегидрирования 2-фенилэтанола до фенилацетальдегида с селективностью  $\sim 89$  %, превышающей селективность известных способов ( $\sim 86$  %).

**Апробация работы:** Результаты работы докладывались на XVII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-17 (Athens – Crete, Greece, 2006 г.); конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2006 г.); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.); XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, 2009); Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, 2010 г.).

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие в постановке цели и задач исследований, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке научных выводов, написании и оформлении статей.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 10 статей в изданиях из перечня, рекомендуемого ВАК РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация содержит 196 страниц, включая 44 рисунка и 55 таблиц, и состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованной литературы из 215 наименований.