

УДК 547.313.2:547.532:66.095.253:661.183.6

## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА И ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ И ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2019 г. М. Л. Павлов<sup>1</sup>, Р. А. Басимова<sup>1</sup>, Д. А. Шавалеев<sup>2</sup>, А. С. Эрштейн<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», Салават, Республика Башкортостан, Российская Федерация

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: ershteyn@gmail.com

Поступила в редакцию 19.09.2018 г.

После доработки 06.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Синтезирован базовый катализатор НУ-БС, представляющий собой цеолит Y, не содержащий связующих веществ в кислотной H<sup>+</sup>-форме, и проведено его модифицирование растворами соляной и лимонной кислот. Показано, что все полученные катализаторы проявляют высокие активность и селективность в реакции жидкофазного алкилирования бензола этиленом. Впервые установлено, что при использовании в качестве алкилирующего агента как гидрированной, так и не гидрированной этан-этиленовой фракции пиролиза вместо этилена полимеризационной чистоты в реакции жидкофазного алкилирования бензола на катализаторе, модифицированном 0.3 н соляной кислотой, концентрация этилбензола в алкилате и селективность образования этилбензола выше.

**Ключевые слова:** алкилирование, бензол, этилен, этан-этиленовая фракция, катализатор, этилбензол.

**DOI:** 10.1134/S0028242119040129

Основная часть современных исследований в области технологии алкилирования бензола этиленом в этилбензол (ЭБ) связана с созданием и использованием цеолитсодержащих катализаторов представляющих собой твердые пористые системы, содержащие активный компонент и связующее вещество. Активным компонентом служат цеолиты USY, бета, морденит, ZSM-5, ZSM-11, MCM-22, MCM-49. Связующее вещество – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> или аморфный алюмосиликат. После смешения активного компонента и связующего вещества из полученной массы формируют гранулы, которые затем высушивают и прокаливают. Иногда затем катализатор подвергают модифицированию. Обычно содержание цеолита в катализаторах составляет от 60 до 80 мас. % [1–9].

Технология жидкофазного алкилирования (ЖФА) бензола этиленом, с использованием гетерогенного катализатора на основе широкопористого цеолита Y (тип FAU), была внедрена в промышленность Lummus/Unocal/UOP в 1989 г. [10]. Процесс протекает при относительно низких температурах 200–260°C, характеризуется высоким выходом ЭБ, отсутствием коррозионно-агрессивной среды и необходимости утилизации стоков, а также низкими инвестиционными и эксплуатационными расходами.

В настоящее время в большинстве процессов получения ЭБ в качестве алкилирующего агента используется этилен полимеризационной чистоты (чистота более 99.9%). Однако известны и технологии производства ЭБ в составе комплекса по получению олефинов (пиролиз). В этом случае, при производстве ЭБ, в качестве алкилирующего агента используется не этилен, а этан-этиленовая фракция (ЭЭФ) пиролиза углеводородов (УВ) [11]. Известно [12], что использование ЭЭФ вместо этилена полимеризационной чистоты в процессе газофазного алкилирования бензола более предпочтительно, так как при этом концентрация ЭБ в алкилате, его выход от теоретического и селективность образования выше.

В 2013 г. в России внедрен и с успехом эксплуатируется процесс жидкофазного трансалкилирования бензола диэтилбензолами, в котором используется отечественный катализатор (КТ-БС-1) – цеолит H<sup>+</sup>Y, не содержащий связующих веществ [13].

В связи с вышеизложенным, разработка и внедрение катализаторов, представляющих собой цеолит Y, не содержащий связующих веществ, в кислотной H<sup>+</sup>-форме (НУ-БС) и использование в качестве алкилирующего агента не этилена, а ЭЭФ пиролиза УВ в реакции ЖФА бензола, является важной и актуальной задачей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения катализатора НУ-БС синтезированный нами цеолит NaY-БС [14], не содержащий связующих веществ, обладающий мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  5.5 и степенью кристалличности, близкой к 100%, переводили в кислотную  $\text{H}^+$ -форму. Для этого проводили замещение катионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{NH}_4^+$  в три стадии ионного обмена в растворе нитрата аммония с концентрацией 25 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на  $\text{NH}_4^+$ ). Каждую ионообменную обработку осуществляли при температуре 70°C в течение 1.0 ч и соотношении цеолит (г)/раствор (см<sup>3</sup>), равном 1/7. Обработки чередовали с прокаливаниями в воздушной среде при температуре 600°C в течение 3 ч. После последней аммонийной обработки гранулы промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали в воздушной среде при температуре 600°C в течение 3 ч.

Модифицирование катализатора НУ-БС осуществляли обработкой водными растворами соляной и лимонной кислот для удаления из его состава внещелочного алюминия, образующегося при частичном dealюминировании цеолита NaY-БС в процессе синтеза НУ-БС.

Обработки проводили растворами кислот с концентрацией 0.1; 0.3 н при температуре 90°C, в течение 1 ч и соотношении гранулы (г)/раствор (см<sup>3</sup>), равном 1 : 7. После обработки образцы промывали деминерализованной водой до pH 6, сушили при температуре 140°C в течение 4 ч и прокаливали в воздушной среде при температуре 600°C в течение 3 ч.

Химический состав образцов анализировали методами комплексонометрического титрования и пламенной фотометрии [15, 16]. Фазовый состав, модуль цеолита и катализаторов определяли на рентгеновском дифрактометре PHILIPS PW 1800 в монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$  излучении в области углов от 5° до 40° по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с.

Равновесную адсорбционную емкость катализаторов по парам воды и бензола определяли эксикаторным способом при  $P/P_s = 0.8$  и температуре 25°C. Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака [17].

Каталитические свойства образцов изучали в реакции ЖФА бензола этиленом полимеризационной чистоты (99.9 об. %), а также гидрированной (77.52 об. % этилена и 22.48 об. % этана) и не гидрированной ЭЭФ пиролиза УВ (79.10 об. % этилена, 1.84 об. % ацетилен и 19.06 об. % этана) с получением этилбензола на лабораторной установке, оборудованной реактором проточного ти-

па. Загрузку реактора (диаметр 10 мм и высота 120 мм) проводили в следующей последовательности: в нижнюю часть помещали фарфоровую насадку в количестве 25 см<sup>3</sup>, далее катализатор – 5 см<sup>3</sup>. Поверх катализатора насыпали фарфоровую насадку.

Условия проведения испытаний: температура 200°C; давление 2.5 МПа; объемная скорость по бензолу 5 ч<sup>-1</sup>; мольное соотношение бензол/этилен = 5 : 1. Условия проведения жидкофазного алкилирования бензола ЭЭФ такие же, как и при алкилировании этиленом полимеризационной чистоты. Мольное соотношение бензола к ЭЭФ составляло 3.95 : 1 или в пересчете на 100% этилен 5 : 1.

Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе “Кристаллюкс 4000” с пламенно-ионизационным детектором на кварцевой капиллярной колонке размером 60 м × 0.32 мм × 1.0 мкм с неподвижной фазой ZB-1. Обработку результатов проводили на программно-аппаратном комплексе по методу “внутренней нормализации”.

Для характеристики каталитических свойств образцов использовали следующие показатели: конверсия бензола (Б), выход ЭБ от теоретически возможного и селективность образования ЭБ, которые были рассчитаны по формулам (1)–(3).

Конверсия бензола,  $K_B$ , %:

$$K_B = \frac{C_{\text{исх}}^B - C_{\text{экс}}^B}{C_{\text{исх}}^B} \times 100, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}^B$  массовая доля бензола в исходном сырье, мас. %;  $C_{\text{экс}}^B$  массовая доля бензола в алкилате, мас. %.

Выход ЭБ от теоретически возможного – показатель, характеризующий полноту использования сырья в процессе алкилирования,  $X^{\text{ЭБ}}$ , %:

$$X^{\text{ЭБ}} = \frac{C_{\text{экс}}^{\text{ЭБ}}}{X_{\text{теор}}^{\text{ЭБ}}} \times 100, \quad (2)$$

где:  $C_{\text{экс}}^{\text{ЭБ}}$  массовая доля ЭБ в алкилате, мас. %;  $X_{\text{теор}}^{\text{ЭБ}}$  теоретический (расчетный) выход ЭБ, %.

Селективность образования ЭБ – относительная концентрация ЭБ в расчете на продукты реакции  $\delta^B$ , %:

$$\delta^B = \frac{C_{\text{экс}}^{\text{ЭБ}}}{K_B} \times 100. \quad (3)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана блок-схема получения образцов модифицированных катализаторов алки-

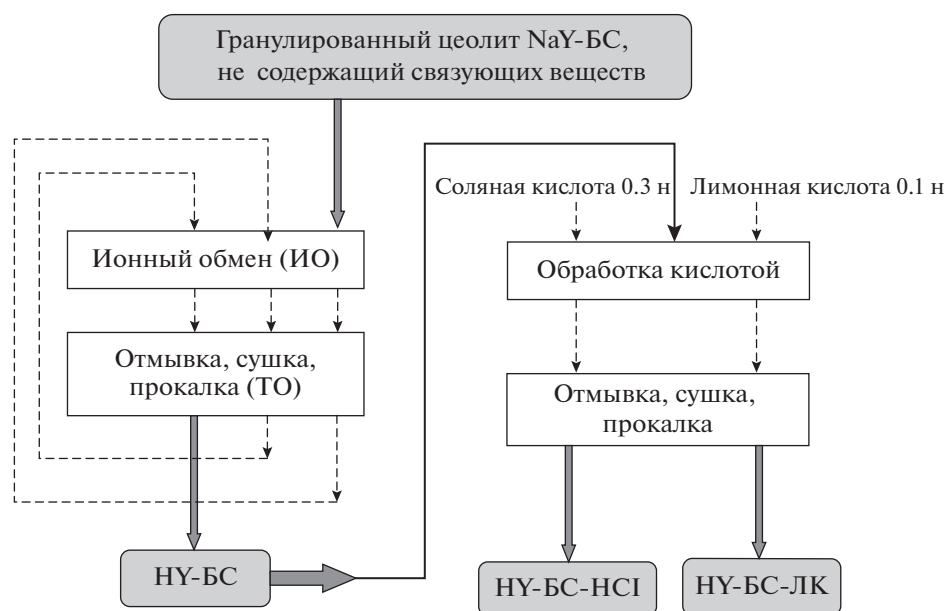


Рис. 1. Блок-схема получения модифицированных катализаторов алкилирования.

лирования, а в табл. 1 приведена характеристика их физико-химических свойств.

В результате кислотного модифицирования базового катализатора HY-BZ из него был удален только внещелочной алюминий. Об этом свидетельствует то, что мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолита по данным рентгенофазового анализа (РФА) у всех трех катализаторов одинаковое. Кроме того, рассмотренные три катализатора обладают одинаковой статической адсорбционной

емкостью по парам воды и бензола, а также близкими величинами кислотности и содержания остаточного натрия.

В табл. 2 приведены результаты исследования реакции ЖФА бензола этиленом на синтезированных катализаторах.

При использовании катализаторов HY-BZ-HCl и HY-BZ-LK конверсия бензола, концентрация ЭБ в алкilate, выход ЭБ от теоретического и селективность образования ЭБ выше, чем на базовом

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных катализаторов

Показатели	HY-BZ	HY-BZ-HCl	HY-BZ-LK
Степень кристалличности	0.98	0.98	0.98
Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным РФА	7.1	7.1	7.1
Содержание $\text{Na}_2\text{O}$ , мас. %	0.46	0.39	0.45
Статическая адсорбц. емкость по парам при $T = 25^\circ\text{C}$ , $P/P_s = 0.5$ , $\text{cm}^3/\text{г}$ :			
– воды	0.26	0.26	0.26
– бензола	0.32	0.32	0.32
Кислотные свойства, $\mu\text{моль NH}_3/\text{г}$ катализатора:			
– “слабые” кислотные центры	556	625	544
– “сильные” кислотные центры	463	423	398
– общая кислотность	1019	1048	942

Таблица 2. Результаты исследования ЖФА бензола этиленом

Показатели	НУ-БС	НУ-БС-НСІ	НУ-БС-ЛК
<b>1. Углеводородный состав, мас. %:</b>	Алкилат		
неароматические УВ	0.459	0.445	0.369
бензол	82.159	78.386	80.197
толуол	0.032	0.035	0.030
этилбензол	12.770	16.292	14.661
<i>изо</i> -пропилбензол	0.077	0.051	0.081
ксилолы	0.000	0.000	0.001
<i>n</i> -пропилбензол	0.002	0.004	0.004
этилтолуол	0.192	0.132	0.204
<i>m</i> -ДЭБ	1.061	1.417	1.205
<i>n</i> -ДЭБ	0.788	0.866	0.822
<i>o</i> -ДЭБ	0.775	0.696	0.721
C <sub>11</sub> и выше (ПАБ)	1.685	1.676	1.705
Сумма	100.000	100.000	100.000
<b>2. Конверсия бензола, %</b>	17.67	21.46	19.64
<b>3. Выход ЭБ от теор. возможного, %</b>	50.37	64.27	57.40
<b>4. Селективность по ЭБ, %</b>	72.27	75.92	74.65

вом катализаторе НУ-БС. По-видимому, это связано с тем, что кислотные центры этих катализаторов в результате постсинтетических обработок соляной или лимонной кислотами, при которых удаляется внеклеточный алюминий, становятся доступнее. Более того, самый активный и селективный, из рассмотренных катализаторов – НУ-БС-НСІ, обладает самой высокой кислотностью. В изучаемой реакции, по сравнению с базовым катализатором НУ-БС, концентрация ЭБ в алкилате увеличивается на 27.6 отн. %, а селективность по ЭБ на 5.1 отн. %.

Изучение реакции алкилирования бензола гидрированной и не гидрированной ЭЭФ проводили на катализаторе НУ-БС-НСІ (табл. 3).

Как следует из полученных данных, применение гидрированной и не гидрированной ЭЭФ пиролиза вместо этилена полимеризационной чистоты в реакции ЖФА бензола не только возможно, но и желательно.

Так использование не гидрированной ЭЭФ приводит к увеличению, концентрации ЭБ в алкилате на 4.3 отн. % и селективности его образования на 4.9 отн. %. При этом наблюдается снижение содержания в алкилате вредных примесей, отн. %: этилтолуола на 30.3; *изо*-пропилбензола на 35.3; побочных продуктов: ДЭБ на 15.3 и ПАБ на 17.4.

Применение в качестве алкилирующего агента гидрированной ЭЭФ приводит к увеличению, отн. %: концентрации ЭБ в алкилате на 15.6 и селективности его образования на 3.0; при одновременном снижении в алкилате, отн. %: содержания вредных примесей: этилтолуола на 29.5; *изо*-пропилбензола на 31.4, а побочного продукта ПАБ на 1.0. Но содержание ДЭБ увеличивается на 12.9 отн. %.

То, что использование в качестве алкилирующего агента ЭЭФ пиролиза более предпочтительно, чем этилена полимеризационной чистоты в

**Таблица 3.** Результаты реакции ЖФА бензола на катализаторе НУ-БС-НСI с различным алкилирующим агентом

Показатели	Алкилирующий агент		
	этилен	ЭЭФ не гидрид.	ЭЭФ гидрид.
<b>1. Углеводородный состав, мас. %:</b>	Алкилат		
неароматические УВ	0.445	0.445	0.217
бензол	78.386	78.503	75.760
толуол	0.035	0.026	0.034
этилбензол	16.292	16.990	18.830
<i>изо</i> -пропилбензол	0.051	0.033	0.035
ксилолы	0.000	0.000	0.000
<i>n</i> -пропилбензол	0.004	0.002	0.003
этилтолуол	0.132	0.092	0.093
<i>m</i> -ДЭБ	1.417	1.201	1.602
<i>n</i> -ДЭБ	0.866	0.734	0.979
<i>o</i> -ДЭБ	0.696	0.589	0.787
C <sub>11</sub> и выше (ПАБ)	1.676	1.385	1.660
Сумма	100.000	100.000	100.000
<b>2. Конверсия бензола, %</b>	21.46	21.34	24.09
<b>3. Выход ЭБ от теор. возможного, %</b>	64.27	67.02	74.28
<b>4. Селективность по ЭБ, %</b>	75.92	79.62	78.17

процессе ЖФА бензола, может быть связано с тем, что этан, занимая сильные кислотные центры цеолита, препятствует локализации на них этилена и таким образом предотвращает протекание побочных реакций образования вредных примесей.

Таким образом, впервые установлено, что использование в качестве алкилирующего агента как гидрированной, так и не гидрированной ЭЭФ пиролиза вместо этилена полимеризационной чистоты возможно и, более того, благоприятно сказывается на показателях процесса ЖФА бензола на катализаторе НУ-БС-НСI. При этом выше: концентрация ЭБ в алкилате, выход ЭБ от теоретического и селективность образования ЭБ. Кроме того концентрация в алкилате нежелательных примесей этилтолуола и *изо*-пропилбензола, а также побочного продукта – ПАБ меньше.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Degnan T.F., Jr., Smith C.M., Venkat Ch.R.* // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 221. P. 283.
2. *Perego C, Ingallina P.* // Green Chem. 2004. № 6. P. 274.
3. *West M., Abdo S.F.* // Patent USA № 5157180. 1992. Union Oil Company of California. 1991. 12 p.
4. *Chen J.* // Patent USA № 5866736. 1999. Catalytic Distillation Technologies. 1997. 9 p.
5. *Merrill J.T., Butler J.R.* // Patent USA № 5955642. 1999. Fina Technology. Inc. 1996. 14 p.
6. *Timken H.K., Chester A.W, Ardito S.C., Hagemeister M.P.* // Patent USA № 6596662. 2003. ExxonMobil Chemical Company. 2001. 10 p.
7. *Timken H.K., Chester A.W, Ardito S.C., Hagemeister M.P.* // Patent USA № 6747182. 2004. ExxonMobil Chemical Company. 2001. 9 p.
8. *Campbell C.B., Harris T.V., Tequi P., Le Coent J.-L.* // Patent USA № 7109141. 2006. Chevron Texaco Corporation. 2005. 13 p.
9. *Рогов М.Н., Рахимов Х.Х., Ишмияров М.Х., Мячин С.И., Лукьянчиков И.И., Елин О.Л., Прокопенко А.В., Патрикеев В.А., Смирнов В.К., Павлов М.Л., Галяутдинов А.А., Басимова Р.А.* // Патент РФ № 2265482. 2004. ООО "Салаватнефтеоргсинтез". 2004. Бюл. № 34. С. 5.

10. *Gerzeliev I.M., Khadzhiiev S.N., Sakharova I.E.* // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 1. P. 40.
11. *Нетцер Д.* // *Нефтегазовые технологии*. 1999. № 5. С. 75.
12. *Шавалеев Д.А.* Дис. ... канд. хим. наук. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН. М. 2017.
13. *Хаджиев С.Н., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Герзелиев И.М., Алябьев А.С., Кутепов Б.И.* // Патент РФ № 2478429. 2013. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ООО “Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез”. 2011. Бюл. № 10. 15 с.
14. *Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С., Травкина О.С., Кутепов Б.И.* // Патент РФ № 2553876. 2015. ООО “Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез”. 2014. Бюл. № 17. 10 с.
15. *Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Госхимиздат, 1959. 231 с.
16. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.
17. *Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А.* // *Химическая технология*. 2012. № 1. С. 5.