

УДК 542.931: 66.095.253.097.3:661.183.6: 547.313.2 DOI: 10.17122/ngdelo-2019-4-128-133

**СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ****CATALYST SYNTHESIS FOR THE PROCESS OF LIQUID-PHASE ALKYLATION OF BENZENE BY ETHYLENE****Д.А. Шавалеев**  
**Damir A. Shavaleev**ООО «SNH Group»,  
г. Салават,  
Российская ФедерацияSNH Group LLC,  
Salavat, Russian Federation**М.Л. Павлов**  
**Mikhail L. Pavlov**Научно-технический центр  
«Газпром нефтехим Салават»,  
г. Салават, Российская ФедерацияScientific and Technical Center  
«Gazprom neftehim Salavat» LLC,  
Salavat, Russian Federation**Р.А. Басимова**  
**Rashida A. Basimova**Научно-технический центр  
«Газпром нефтехим Салават»,  
г. Салават, Российская ФедерацияScientific and Technical Center  
«Gazprom neftehim Salavat» LLC,  
Salavat, Russian Federation

В результате проведенных исследований синтезирован катализатор для процесса алкилирования бензола этиленом на основе цеолита Y без связующих веществ. Для получения катализатора H<sub>Y</sub>-БС использовали цеолит NaY-БС, не содержащий связующих веществ, со степенью кристалличности, близкой к 100 %, и мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равным 5,5. Цеолит переводили в кислотную H<sup>+</sup>-форму путем замещения катионов Na<sup>+</sup> на NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в три стадии ионного обмена в растворе нитрата аммония с концентрацией 25 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Каждую ионообменную обработку проводили при температуре 70 °С 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 °С в течение 3 ч. После последней аммонийной обработки гранулы промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали в воздушной среде при температуре 600 °С в течение 3 ч. С использованием синтезированного катализатора проводят реакцию алкилирования бензола этиленом при температуре 200 °С, давлении 2,5 МПа, мольном соотношении бензол : этилен 5 : 1, объемной скорости подачи бензола 5 ч<sup>-1</sup>. Катализатор обеспечивает высокое содержание (12,77 % масс.) этилбензола в алкилате.

As a result of the research, a catalyst was synthesized for the alkylation of benzene with ethylene based on zeolite Y without binders. To obtain the catalyst H<sub>Y</sub>-BS, the zeolite NaY-BS, which does not contain binders, was used with a crystallinity level close to 100 % and a SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole ratio of 5.5. The zeolite was converted to the acid H<sup>+</sup>-form by replacing Na<sup>+</sup> cations with NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in three stages of ion exchange in an ammonium nitrate solution with a concentration of 25 g/dm<sup>3</sup> (in terms of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Each ion exchange treatment was carried out at a temperature of 70 °C for 1.0 h and a ratio of zeolite (g) / solution (cm<sup>3</sup>) equal to 1/7. The treatments were alternated with calcinations in air at a temperature of 600 °C for 3 h. After the last ammonium treatment, the granules were washed with demineralized water, dried and calcined in air at 600 °C for 3 h. Using the synthesized catalyst, the reaction of alkylation of benzene with ethylene is carried out at a temperature of 200 °C, a pressure of 2.5 MPa, a molar ratio of benzene: ethylene of 5 : 1, a volumetric flow rate of benzene of 5 h<sup>-1</sup>. The catalyst provides a high content (12,77 wt. %) of ethylbenzene in the alkylate.

**Ключевые слова**катализатор; синтез;  
цеолит Y без связующих веществ;  
процесс алкилирования;  
бензол; этилен; этилбензол**Key words**catalyst; synthesis;  
zeolite Y without binders;  
process alkylation; benzene;  
ethylene; ethylbenzene

### Введение

Мировое производство этилбензола (ЭБ) в основном основано на процессе каталитического алкилирования бензола этиленом. Технология получения ЭБ с использованием гомогенного катализатора — хлорида алюминия — была разработана Фриделем и Крафтцем в 30-х годах прошлого века, но до сих пор используется в промышленности.

Процесс газофазного алкилирования бензола этиленом с использованием гетерогенного катализатора на основе среднепористого цеолита ZSM-5 (тип MFI) был внедрён в промышленность компанией Mobil-Badger в 1980 г. Реакция алкилирования осуществляется при высоких температурах (380–420 °С). Таким образом, процесс получения ЭБ является энергозатратным [1–3]. Высокая температура, при которой проводится алкилирование, вызывает образование продуктов уплотнения углеводородов и, как следствие, сокращение межрегенерационного периода работы катализатора. Высокое мольное соотношение бензол/этилен в условиях проведения реакции, необходимое для 100 %-ной конверсии этилена, приводит к дополнительным затратам на рецикл бензола.

Технология жидкофазного алкилирования бензола этиленом с использованием катализатора на основе широкопористого цеолита Y (тип FAU) была внедрена в 1990 г. компаниями UOP и Lummus. Процесс протекает при относительно низких температурах 200–260 °С, требует меньшего количества катализатора и характеризуется его длительным межрегенерационным пробегом при сохранении высокой активности и селективности. В реакции жидкофазного алкилирования бензола этиленом используются катализаторы, которые не содержат связующих веществ и представляют собой единый поликристаллический цеолитный сросток [4, 5].

Цель настоящей работы заключается в разработке способа синтеза катализатора, представляющего собой цеолит Y, не содержащий связующих веществ, в кислотной H<sup>+</sup>-форме для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом.

### Объекты и методы исследований

Объектом исследований является синтез и исследование свойств катализатора для процесса алкилирования бензола этиленом.

Для получения катализатора HY-BC использовали синтезированный нами цеолит

NaY-BC [6], не содержащий связующих веществ, со степенью кристалличности, близкой к 100 %, и мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (модулем), равным 5,5. Цеолит NaY-BC переводили в кислотную H<sup>+</sup>-форму путем замещения катионов Na<sup>+</sup> на NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в три стадии ионного обмена в растворе нитрата аммония с концентрацией 25 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Каждую ионообменную обработку проводили при температуре 70 °С в течение 1,0 ч и соотношении цеолит (г) / раствор (см<sup>3</sup>), равном 1/7. Обработки чередовали с прокалками в воздушной среде при температуре 600 °С в течение 3 ч. После последней аммонийной обработки гранулы промывали деминерализованной водой, высушивали и прокаливали в воздушной среде при температуре 600 °С в течение 3 ч.

Содержание натрия в образцах определяли переводом оксида натрия из цеолита или катализатора в раствор плавиковой кислоты и далее методом пламенной фотометрии на приборе типа «ПФА-311» [7].

Фазовый состав, модуль цеолита и катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре PHILIPS PW 1800 в монохроматизированном Cu-ka излучении в области углов от 5° до 40° по 2θ с шагом 0,5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Модуль цеолита рассчитывали согласно [8].

Для определения равновесной адсорбционной емкости цеолитов использовали эксикаторный метод, основанный на определении величины полного насыщения цеолита парами адсорбата (воды или бензола, или n-гептана), в стандартных условиях испытания (температура 25 °С, P/Ps = 0,8).

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) предварительно адсорбированного аммиака [9].

Пористую структуру гранул исследовали методами: низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе сорбтомере ASAP 2020 «Micromeritics» и на ртутном поромере «Porosimeter — 2000» по измерению кривых вдавливания ртути [10].

Реакцию алкилирования бензола этиленом полимеризационной чистоты изучали на лабораторной установке, оборудованной реактором проточного типа при следующих условиях проведения испытаний: температура 200 °С; давление 2,5 МПа; объемная скорость

по бензолу 5 ч<sup>-1</sup>; мольное соотношение бензол : этилен 5 : 1

Продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристаллюкс 4000», оборудованном пламенно-ионизационным детектором с использованием кварцевой капиллярной колонки размерами 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 оценки работы катализатора НУ-БС в реакции жидкофазного алкилирования бензола этиленом использовали следующие показатели: конверсия бензола (Б), выход этилбензола (ЭБ) от теоретического, селективность по ЭБ.

1. Конверсию бензола (степень превращения бензола), (КБ), %, рассчитывали по формуле:

$$K_B = \frac{C_{исх}^B - C_{экс}^B}{C_{исх}^B} \cdot 100,$$

где C<sub>исх</sub><sup>Б</sup> — массовая доля бензола в исходном сырье, %;

C<sub>экс</sub><sup>Б</sup> — массовая доля бензола в алкилате, %.

2. Выход ЭБ от теоретического — показатель, характеризующий полноту использова-

ния сырья в процессе алкилирования, (X<sup>ЭБ</sup>), %, рассчитывали по формуле:

$$X^{ЭБ} = \frac{C_{экс}^{ЭБ}}{X_{теор}^{ЭБ}} \cdot 100,$$

где C<sub>экс</sub><sup>ЭБ</sup> — массовая доля ЭБ в алкилате, %;

X<sub>теор</sub><sup>ЭБ</sup> — теоретический (расчетный) выход ЭБ, %.

3. Теоретический выход этилбензола, %, рассчитывали по формуле:

$$X_{теор}^{ЭБ} = \frac{\mu^{ЭБ}}{\frac{B}{Э} \mu^B + \mu^Э} \cdot 100,$$

где μ<sup>ЭБ</sup>, μ<sup>Б</sup>, μ<sup>Э</sup> — молярные массы соответственно ЭБ, Б и Э, кг/кмоль;

$\frac{B}{Э}$  — мольное соотношение Б/Э, моль/моль.

4. Селективность по ЭБ — относительная концентрация ЭБ в расчете на продукты реакции, %, рассчитывали по формуле:

$$\delta^B = \frac{C_{экс}^{ЭБ} \cdot C_{исх}^B}{(C_{исх}^B - C_{экс}^B)} \cdot 100,$$

где C<sub>исх</sub><sup>Б</sup> — массовая доля бензола в исходном сырье, %;

C<sub>экс</sub><sup>Б</sup> — массовая доля бензола в алкилате, %;

C<sub>экс</sub><sup>ЭБ</sup> — массовая доля ЭБ в алкилате, %.

*Результаты и их обсуждение*

Условия обработки и свойства цеолитов до и после декатионирования приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Условия обработки и свойства цеолитов

| Показатели   | У-БС  |      |      |      |
|--|-------|------|------|------|
|  | -     | 1    | 2    | 3    |
| Количество ионообменных обработок                                | -     | 1    | 2    | 3    |
| Температура прокалики после обработки, °С                        | -     | 600  | 600  | 600  |
| Степень обмена катионов Na <sup>+</sup> на H <sup>+</sup>        | -     | 0,58 | 0,82 | 0,96 |
| Содержание Na <sub>2</sub> O в цеолите, % масс.                  | 12,51 | 5,21 | 2,31 | 0,46 |
| Равновесная адсорбционная емкость, см <sup>3</sup> /г, по парам: |       |      |      |      |
| - воды   | 0,30  | 0,30 | 0,28 | 0,26 |
| - бензола  | 0,32  | 0,32 | 0,32 | 0,32 |
| Степень кристалличности цеолита, %                               | 0,98  | 0,98 | 0,98 | 0,98 |
| Модуль цеолита по данным РФА, моль/моль                          | 5,5   | 5,5  | 6,3  | 7,1  |

При увеличении числа ионообменных обработок NaУ-БС с промежуточными прокалками одновременно с декатионированием происходит dealюминирование кристаллического каркаса цеолита, модуль которого возрастает от 5,5 до 7,1 по данным рентгенофазовых исследований, а адсорбционная емкость по парам воды снижается из-за нарастания гидрофобных свойств цеолита после его dealюминирования. Так если в исходном цеолите NaУ-БС содержание Na<sub>2</sub>O составляет 12,5 % масс., то после третьей ионообменной обработки с промежуточными прокалками эта ве-

личина снижается до 0,46 % масс. При этом степень обмена катионов Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup> достигает величины 0,96 (рисунок 1, а).

Результаты изучения кислотных свойств НУ-БС методом термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака показывают, что с увеличением степени обмена катионов Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup> от 0,58 до 0,96 концентрация «сильных» кислотных центров увеличивается от 243 до 463 мкмоль NH<sub>3</sub>/г, а общая кислотность от 692 до 1019 мкмоль NH<sub>3</sub>/г (рисунок 1, б).

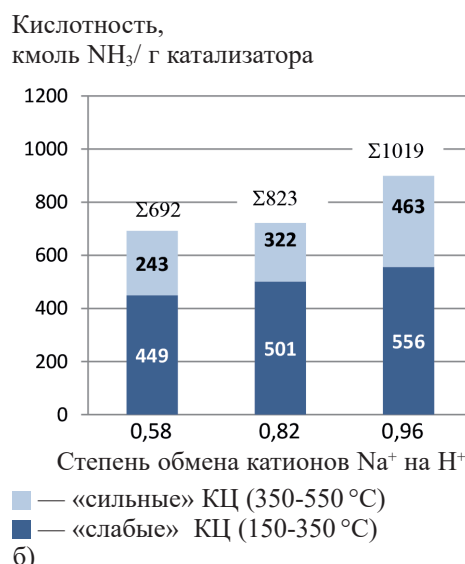
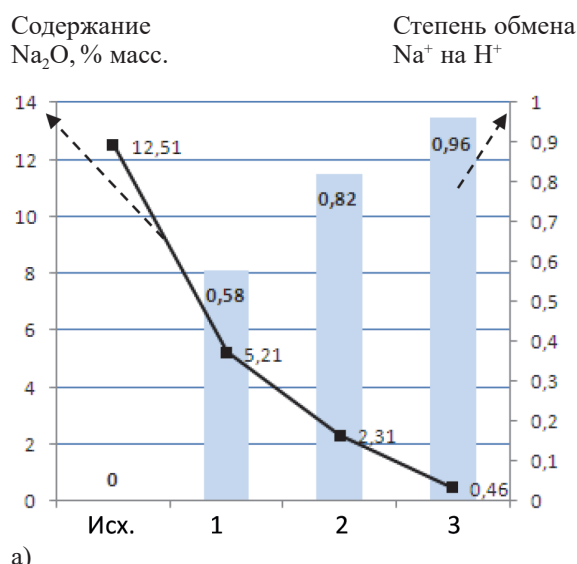


Рисунок 1. Влияние количества обработок на содержание Na<sub>2</sub>O и степень обмена катионов Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup> в цеолитах (а); влияние степени обмена катионов Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup> на кислотность катализаторов НУ-БС (б)

Известно, что пористая структура гранул NaY-БС и НУ-БС состоит из микропористой структуры цеолита и мезопористой — вторич-

ной пористой структуры, сформировавшейся между сростками кристаллов.

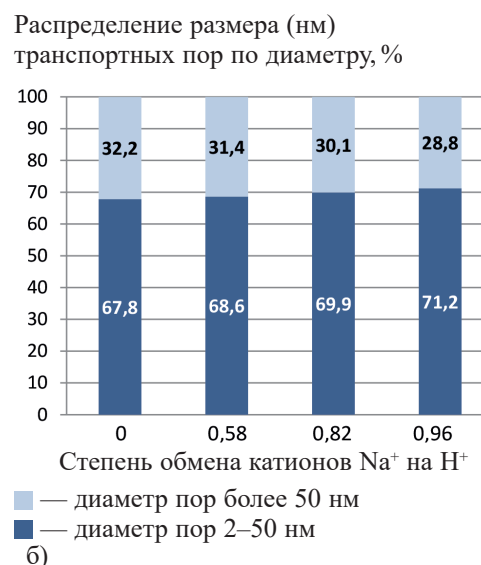
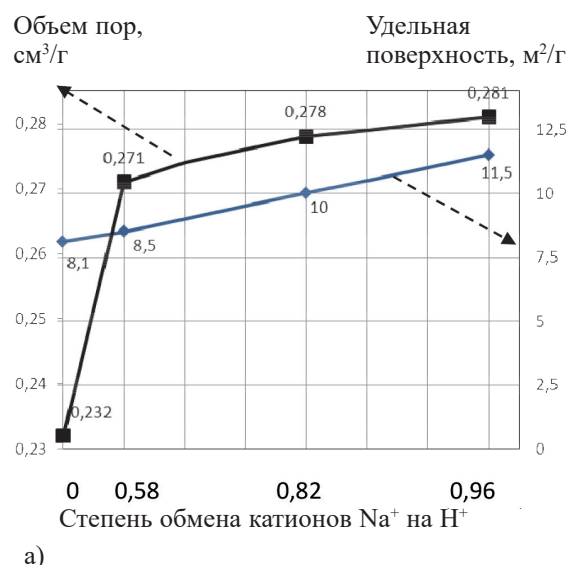


Рисунок 2. Влияние степени обмена катионов Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup> на удельную поверхность и объем пор цеолитов (а); влияние степени обмена катионов Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup> на распределение размера транспортных пор по диаметру (б)

Установлено, что удельная поверхность цеолита составляет 8,1 м<sup>2</sup>/г, а катализаторов 8,4–11,4 м<sup>2</sup>/г. Объем пор цеолита 0,230 см<sup>3</sup>/г, а катализаторов 0,270–0,281 см<sup>3</sup>/г (рисунок 2, а). Распределение размера транспортных мезопор диаметром 2–50 нм, обеспечивающих эффективную диффузию молекул реагирующих веществ к каталитически активным центрам цеолита и продуктов реакции от них, показывает, что их количество превосходит 65 % в общем количестве мезо- и макропор (рисунок 2, б).

Таким образом, разработанный катализатор для процесса алкилирования бензола этиленом в этилбензол является глубоко декатионированным, ультрастабильным, микро-мезопористым цеолитом НУ-БС со степенью обмена катионов Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup>, равной 0,96.

В таблице 2 приведены данные, полученные в результате проведения реакции жидкофазного алкилирования бензола этиленом с использованием синтезированного катализатора.

Таблица 2. Результаты проведения реакции алкилирования бензола этиленом

| Показатели                                  | НУ-БС   |
|---|---------|
| 1. Углеводородный состав алкилата, % масс.: |         |
| Неароматические углеводороды                | 0,459   |
| Бензол                                      | 82,159  |
| Толуол                                      | 0,032   |
| Этилбензол                                  | 12,770  |
| изо-пропилбензол                            | 0,077   |
| Ксилолы                                     | 0,000   |
| н-пропилбензол                              | 0,002   |
| Этилтолуол                                  | 0,192   |
| м-ДЭБ                                       | 1,061   |
| п-ДЭБ                                       | 0,788   |
| о-ДЭБ                                       | 0,775   |
| C <sub>11</sub> и выше (полиалкилбензолы)   | 1,685   |
| Сумма                                       | 100,000 |
| 2. Конверсия бензола, %                     | 17,67   |
| 3. Выход ЭБ от теоретического, %            | 50,37   |
| 4. Селективность по ЭБ, %                   | 72,27   |

Синтезированный катализатор НУ-БС обеспечивает высокую концентрацию этилбензола в алкилате при высокой селективности его образования.

#### Вывод

В результате проведенных исследований синтезирован катализатор НУ-БС для про-

цесса алкилирования бензола этиленом на основе цеолита Y без связующих веществ. Катализатор обеспечивает высокой и селективностью в этой реакции.

#### СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Degnan T.F.Jr., Smith C.M., Venkat Ch. R. Alkylation of Aromatics with Ethylene and Propylene: Recent Developments in Commercial Process // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 221. P. 283.
2. Далин М.А., Макросов П.И., Шендерова Р.И., Прокофьев Т.В. Алкилирование бензола олефинами. М.: Хим. литература, 1957. 117 с.
3. Пат. 2265483 РФ, МПК В 01 J 37/04. Способ приготовления цеолитсодержащего катализатора алкилирования бензола этиленом / Рогов М.Н. и др. 2004114646/04, Заявлено 13.05.2004; Опубл. 10.12.2005. Бюл. 2005. № 34.
4. Эрштейн А.С., Шавалеева Н.Н., Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А. Алкилирование бензола этиленом и этан-этиленовыми фракциями в присутствии катализатора USY-БС // *Нефтегазовое дело*. 2014. Т. 12. № 4. С. 90–96.
5. Басимова Р.А., Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Эрштейн А.С. Синтез цеолитного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом и этан-этиленовой фракцией пиролиза углеводородов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2018. № 10. С. 35–37.
6. Пат. 2553876 РФ, МПК С 01 В 39/24. Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ / Шавалеев Д.А. и др. 2014113770/05, Заявлено 08.04.2014; Опубл. 10.06.15. Бюл. 17.
7. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Госхимиздат, 1959. 232 с.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.

9. Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А. Синтез и исследование свойств HNa-форм гранулированных цеолитов Y без связующих веществ // *Химическая технология*. 2012. № 1. С. 5.

10. Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л., Выпирайленко В. Адсорбционные свойства фожазитов, синтезированных in situ в каолиновых гранулах // *Катализ и нефтехимия*. 2000. № 5–6. С. 16.

#### REFERENCES

1. Degnan T.F.Jr., Smith C.M., Venkat Ch. R. Alkylation of Aromatics with Ethylene and Propylene: Recent Developments in Commercial Process. *Appl. Catal. A: General*, 2001, Vol. 221, pp. 283.
2. Dalin M.A., Makrosov P.I., Shenderova R.I., Prokofev T.V. *Alkilirovanie benzola olefinami* [Benzene Alkylation with Olefins]. Moscow, Khim. literature Publ., 1957. 117 p. [in Russian].
3. Rogov M.N. e.a. *Sposob prigotovleniya tseolitsoderzhashchego katalizatora alkilirovaniya benzola etilenom* [The Method of Preparation of a Zeolite Catalyst for the Alkylation of Benzene with Ethylene]. Patent No. 2265483, 2005. [in Russian].
4. Ershtein A.S., Shavaleeva N.N., Shavaleev D.A., Pavlov M.L., Basimova R.A. Alkilirovanie benzola etilenom i etan-etilenovymi fraktsiyami v prisutstvii katalizatora USY-BS [Alkylation of Benzene with Ethylene and Ethane-Ethylene Fractions on Catalyst USY-BS]. *Neftgazovoe delo — Petroleum Engineering*, 2014, Vol. 12, No. 4, pp. 90–96. [in Russian].

5. Basimova R.A., Pavlov M.L., Shavaleev D.A., Ershtein A.S. Sintez tseolitnogo katalizatora dlya protsesssa zhidkofaznogo alkilirovaniya benzola etilenom i etan-etilenovoi fraktsiei piroliza uglevodorodov [Synthesis of Zeolite Catalyst for Process of Liquid Phase Alkylation of Benzene by Ethylene and Ethane-Ethylene Fraction of Hydrocarbon Pyrolysis]. *Neftepererabotka i neftekhimiya — Oil Refining and Oil Chemistry*, 2018, No. 10, pp. 35–37. [in Russian].

6. Shavaleev D.A. e.a. *Sposob polucheniya vysokomodul'nogo fozhazita bez svyazuyushchikh veshchestv* [The Method of Obtaining High-Modular Faujasite without Binders]. Patent No. 2553876, 2015. [in Russian].

7. Poluektov N.S. *Metody analiza po fotometrii plameni* [Analysis Methods for Flame Photometry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1959. 232 p. [in Russian].

8. Brek D. *Tseolitovye molekulyarnye sita* [Zeolite Molecular Sieve]. Moscow, Mir Publ., 1976. 782 p. [in Russian].

9. Khazipova A.N., Pavlova I.N., Grigor'eva N.G., Kutepov B.I., Pavlov M.L., Basimova R.A. Sintez i issledovanie svoistv HNa-form granulirovannykh tseolitov Y bez svyazuyushchikh veshchestv [Synthesis and Study of the Properties of HNa-Forms of Granular Zeolites Y without Binders]. *Khimicheskaya tekhnologiya — Chemical Technology*, 2012, No. 1, pp. 5. [in Russian].

10. Patrilyak K., Yakovenko A., Patrilyak L., Vypirailenko V. Adsorbtsionnye svoistva fozhazitov, sintezirovannykh in situ v kaolinovykh granulakh [Adsorption Properties of Fujazites Synthesized in Situ in Kaolin Granules]. *Kataliz i neftekhimiya — Catalyst*, 2000, No. 5-6, pp. 16. [in Russian].

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

### ABOUT THE AUTHORS

**Шавалеев Дамир Ахатович**, канд. хим. наук, генеральный директор ООО «SNH Group», г. Салават, Российская Федерация

**Damir A. Shavaleev**, Candidate of Chemical Sciences, General Director of SNH Group LLC, Salavat, Russian Federation

**Павлов Михаил Леонардович**, д-р хим. наук, профессор, заместитель начальника Научно-технического центра по научной части «Газпром нефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация

**Mikhail L. Pavlov**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Deputy (Head of Scientific Department) Head of Scientific and Technical Center, Gazprom neftehim Salavat, Salavat, Russian Federation

e-mail: 28pml@snos.ru

**Басимова Рашида Алмагиевна**, канд. хим. наук, начальник лаборатории нефтехимических процессов Научно-технического центра «Газпром нефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация

**Rashida A. Basimova**, Candidate of Chemical Sciences, Head of Petrochemical Reactions Laboratory of Scientific and Technical Center, Gazprom neftehim Salavat, Salavat, Russian Federation

e-mail: 70bra@snos.ru