

УДК 542.931: 66.095.253.097.3:661.183.6: 547.313.2 DOI: 10.17122/ngdelo-2019-4-134-139

## СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА И ГАЗОФАЗНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ, ЭТАН-ЭТИЛЕНОВЫМИ ФРАКЦИЯМИ И ЭТАНОМ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

### CATALYST SYNTHESIS AND GAS-PHASE ALKYLATION OF BENZENE BY ETHYLENE, ETHANE-ETHYLENE FRACTIONS AND ETHANE WITH ITS USE

**Д. А. Шавалеев**  
**Damir A. Shavaleev**

ООО «SNH Group»,  
г. Салават,  
Российская Федерация

SNH Group LLC,  
Salavat, Russian Federation

**М. Л. Павлов**  
**Mikhail L. Pavlov**

Научно-технический центр  
«Газпром нефтехим Салават»,  
г. Салават, Российская Федерация

Scientific 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 Федерация

Scientific and Technical Center  
«Gazprom neftehim Salavat» LLC,  
Salavat, Russian Federation

В результате проведенных исследований синтезирован катализатор для газофазного процесса алкилирования бензола различными алкилирующими агентами в этилбензол. Для получения катализатора цеолит HZSM-5 смешивали с псевдобемитом в соотношении 70/30 % масс. Полученную массу формовали в гранулы путем экструзии. Гранулы высушивали в течение 3 ч при температуре 120–150 °С, затем прокачивали в течение 4 ч при 650 °С в атмосфере воздуха, после чего подвергали термопаровой обработке в атмосфере водяного пара при температуре 500 °С в течение 1 ч. С использованием синтезированного катализатора проводили реакции алкилирования бензола этиленом, этан-этиленовыми фракциями различных составов и этаном при температуре 400 °С, давлении 2,5 МПа, мольном соотношении бензол : алкилирующий агент 7 : 1 (в пересчете на 100 %-ный этилен), объемной скорости подачи бензола 15 ч<sup>-1</sup>. Реакцию алкилирования бензола этаном проводили в тех же условиях, мольное соотношение бензол : этан 7 : 1. При использовании в качестве алкилирующего агента этан-этиленовой фракции, содержащей 80 % об. этилена и 20 % об. этана, вместо этилена полимеризационной чистоты в реакции алкилирования бензола на синтезированном катализаторе содержание этилбензола в алкилате увеличивается на 5,0 %, а побочных продуктов диэтилбензолов и полиалкилбензолов уменьшается на 7,6 %.

As a result of the research, a catalyst was synthesized for the gas-phase alkylation of benzene with various alkylating agents to ethylbenzene. To obtain a catalyst, zeolite HZSM-5 was mixed with pseudo-boehmite in a ratio of 70/30 % by weight. The resulting mass was molded into granules by extrusion. The granules were dried for 3 h at a temperature of 120–150 °C, then calcined for 4 h at 650 °C in an atmosphere of air, and then subjected to thermocouple treatment in an atmosphere of water vapor at a temperature of 500 °C for 1 h. Using synthesized the catalyst carried out the reaction of alkylation of benzene with ethylene, ethane-ethylene fractions of various compositions and ethane at a temperature of 400 °C, a pressure of 2.5 MPa, a molar ratio of benzene : alkylating agent 7 : 1 (in terms of 100 % ethylene), flow rate benzene 15 h<sup>-1</sup>. The reaction of benzene alkylation with ethane was carried out under the same conditions, the molar ratio of benzene : ethane was 7 : 1. When an ethane-ethylene fraction containing 80 % by volume is used as the alkylating agent ethylene and 20 % vol. ethane, instead of ethylene polymerization

#### Ключевые слова

катализатор; синтез; цеолит H+ZSM-5 со связующим веществом; процесс алкилирования; бензол; этилен; этан-этиленовая фракция; этан; этилбензол

#### Key words

catalyst; synthesis; zeolite H+ZSM-5 with a binder; alkylation process; benzene; ethylene; ethane-ethylene fraction; ethane; ethylbenzene

purity in the alkylation reaction of benzene on the synthesized catalyst, the ethylbenzene content in the alkylate increases by 5.0 %, and the by-products of diethylbenzenes and polyalkylbenzenes decreases by 7.6 %.

### *Введение*

В настоящее время в большинстве процессов получения этилбензола (ЭБ) в качестве алкилирующего агента используется этилен полимеризационной чистоты (с концентрацией более 99,9 %). Однако известны и технологии производства ЭБ, когда в качестве алкилирующего агента используется не этилен, а этан-этиленовая фракция (ЭЭФ) пиролиза углеводородов. Преимущество использования ЭЭФ в качестве алкилирующего агента вместо этилена полимеризационной чистоты заключается в снижении энергозатрат — отсутствуют необходимость разделения смеси этана и этилена после пиролиза, а также применение компрессора на подаче этилена в реактор алкилирования. Одновременно, увеличивается межрегенерационный пробег катализатора за счет оптимально распределенного температурного профиля в реакторе [1–3].

Цель настоящей работы заключается в разработке способа синтеза и изучении свойств катализатора в газофазных реакциях алкилирования бензола этиленом полимеризационной чистоты, ЭЭФ и этаном.

### *Объекты и методы исследований*

Объектом исследований является синтез и исследование свойств катализатора алкилирования.

Катализатор получали путем смешения цеолита HZSM-5 с псевдобемитом в соотношении 70/30 % масс. Полученную массу перемешивали до однородной консистенции и формовали в гранулы методом экструзии. Влажные гранулы высушивали в течение 3 ч при температурах 120-150 °С, а затем прокачивали в течение 4 ч при температуре 650 °С в атмосфере воздуха, после чего подвергали термopаровой обработке (ТПО) в атмосфере водяного пара при температуре 500 °С в течение 1 ч.

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

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

Кислотные свойства катализатора исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) предварительно адсорбированного аммиака [4].

ИК-спектры катализатора снимали на приборе VERTEX 70V (фирма BRUKER) с использованием таблетированных с KBr образцов, в диапазоне сканирования от 4000 до 400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

Характеристики пористой структуры катализатора определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77К) на сорбтометре ASAP-2020 «Micromeritics». Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ при относительном парциальном давлении P/P<sub>0</sub> = 0,2; распределение размера пор по десорбционной кривой методом ВЛН (Баррета-Джойнера-Халенды); общий объем пор определяли методом ВЛН при относительном парциальном давлении P/P<sub>0</sub> = 0,95. Объем микропор в присутствии мезопор определяли t-методом де Бура и Липпенса. Характеристику пористой структуры катализаторов изучали методом ртутной порометрии на приборе «Porosimeter-2000». Давление интрузии изменяли от 1 до 1900 атм. Контактный угол ртути составлял 141,3°. Распределение пор по размеру рассчитывали из модели цилиндрической поры, а удельную поверхность как суммарную поверхность всех модельных цилиндров.

Реакцию алкилирования бензола различными алкилирующими агентами изучали на лабораторной установке, оборудованной реактором проточного типа при следующих условиях проведения испытаний: температура 400 °С; давление 2,5 МПа; объемная скорость по бензолу 15 ч<sup>-1</sup>; мольное соотношение бензол : алкилирующий агент 7 : 1 (в пересчете на 100 %-ный этилен). Реакцию алкилирования бензола этаном проводили в тех же условиях, при этом мольное соотношение бензол : этан 7 : 1.

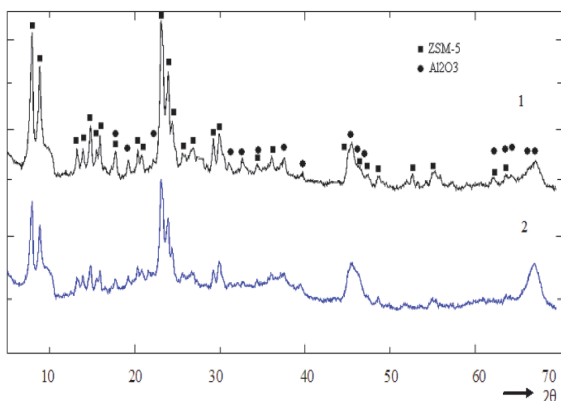
Продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристаллюкс 4000», оборудованном пламенно-ионизационным детектором с использованием кварцевой капиллярной колонки размерами 60 м × 0,32 мм × 1,0 мкм с неподвижной фазой ZB-1. Обработку результатов проводили на программно-аппаратном комплексе по методу «внутренней нормализации».

Для оценки работы катализатора в реакции газофазного алкилирования бензола различными алкилирующими агентами использовали следующие показатели: конверсия бензола (Б) и выход этилбензола (ЭБ) от теоретического.

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  $C_{исх}^B$  — массовая доля бензола в исходном сырье, %;



1) до ТПО; 2) после ТПО

**Рисунок 1.** Рентгенограммы катализаторов

*Результаты и их обсуждение*

На рентгенограммах катализатора до и после проведения ТПО (рисунок 1) отмечены только фазы цеолита ZSM-5 и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . На рентгенограмме катализатора до ТПО дифракционные пики интенсивнее, что свидетельствует о частичной аморфизации цеолита в катализаторе после ТПО.

В ИК-спектре катализатора частота основной полосы поглощения ассиметричных валентных колебаний первого типа ( $1110\text{ см}^{-1}$ ), то есть колебаний внутри тетраэдров  $TO_4$ , сохраняется после проведения ТПО (рисунок 2).

Изотермы адсорбции-десорбции азота на катализаторе до и после проведения ТПО имеют похожую форму (рисунок 3). В области

$C_{экс}^B$  — массовая доля бензола в алкилате, %.

2. Выход ЭБ от теоретического — показатель, характеризующий полноту использования сырья в процессе алкилирования, (ХЭБ), %, рассчитывали по формуле:

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

где  $C_{экс}^{ЭБ}$  — массовая доля ЭБ в алкилате, %;

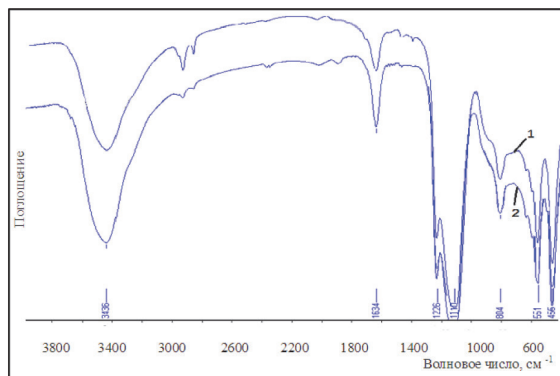
$X_{теор}^{ЭБ}$  — теоретический (расчетный) выход ЭБ, %.

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

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

где  $\mu^{ЭБ}$ ,  $\mu^B$ ,  $\mu^Э$  — молярные массы соответственно ЭБ, Б, этилена (Э) и этана (Э), кг/кмоль;

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



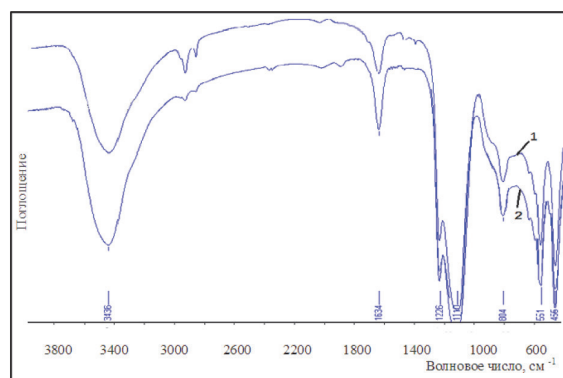
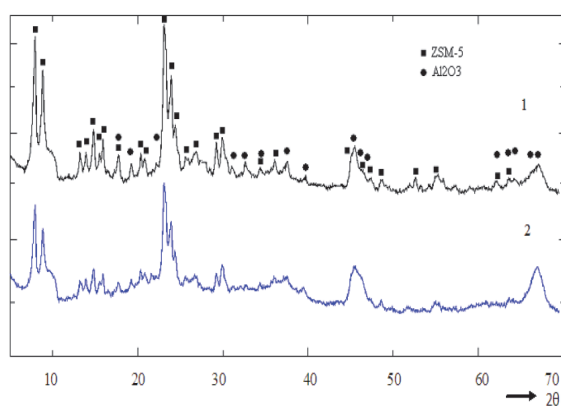
1) до ТПО; 2) после ТПО

**Рисунок 2.** ИК-спектры катализаторов

относительных давлений от 0 до 0,05 наблюдается резкий подъем изотерм, характерный для микропористых углей и цеолитов. При относительных давлениях от 0,45 до 1,0 видна петля гистерезиса, обусловленная широким распределением размера мезопор. При достижении  $P/P_0 \sim 0,98$  снова наблюдается резкий подъем изотерм, связанный с присутствием в катализаторах макропор.

В таблице 1 приведены характеристики пористой структуры по данным ртутной порометрии, равновесная адсорбционная емкость по парам: воды, бензола и гептана, а также кислотные свойства катализатора до и после ТПО.

Пористая структура гранул катализаторов, состоящих из смеси цеолита и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , пред-



а)

б)

**Рисунок 3.** Изотермы адсорбции-десорбции азота на катализаторе до (а) и после (б) проведения ТПО

**Таблица 1.** Свойства катализатора

Показатели	до ТПО	после ТПО
1. Пористая структура по данным ртутной порометрии:		
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	51,4	60,2
2. Объем пор, см <sup>3</sup> /г, в интервале радиусов пор (нм):		
- менее 50	0,254	0,245
- 50-100	0,411	0,458
- более 100	0,035	0,036
- суммарный	0,700	0,739
3. Равновесная адсорбционная емкость, см <sup>3</sup> /г, по парам:		
- воды	0,11	0,10
- бензола	0,35	0,34
- гептана	0,38	0,38
Кислотные свойства, мкмоль NH <sub>3</sub> /г:		
- «слабые» кислотные центры	199	186
- «сильные» кислотные центры	130	124
- общая кислотность	329	310

ставляет собой сложную систему. Для цеолита характерна микропористая структура, тогда как для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мезопористая. Между кристаллами цеолита и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируется вторичная пористая структура. Следовательно, общий объем пор катализатора состоит из трех перечисленных составляющих и может изменяться в весьма широких пределах. После проведения ТПО катализатора наблюдается увеличение суммарного объема пор.

Величина равновесной адсорбционной емкости катализатора по парам воды значительно меньше, чем по парам бензола и гептана. Это объясняется наличием в гранулах катализатора мезопор, в которых пары указанных углеводородов переходят в жидкое состояние из-за капиллярной конденсации, а пары воды нет. Проведение ТПО приводит к некоторому уменьшению равновесной адсорбционной емкости катализатора из-за незначи-

тельного разрушения кристаллической решетки цеолита в их составе.

Результаты исследований кислотных свойств катализатора методом термопрограммированной десорбции NH<sub>3</sub> показывают, что после проведения ТПО общая кислотность (содержание «сильных» и «слабых» кислотных центров) катализатора несколько снижается. Это происходит из-за частичного dealюминирования и аморфизации кристаллической решетки цеолита в их составе.

В таблице 2 приведены данные, полученные в результате проведения реакций газофазного алкилирования бензола этиленом полимеризационной чистоты, ЭЭФ различного состава и этаном с использованием синтезированного катализатора.

При использовании ЭЭФ, содержащей 80 % этилена и 20 % этана, концентрация этилбензола в алкилате составляет 14,08 % масс., что превышает эту величину при алки-



Таблица 2. Результаты алкилирования бензола этиленом, ЭЭФ и этаном

Показатели	Алкилирующий агент – этилен/этан (% об.)					
	100/0	80/20	70/30	50/50	25/75	0/100
1 Компонентный состав алкилата, % масс.						
Неароматические углеводороды	0,24	0,36	0,33	0,29	0,29	0,24
Бензол	84,67	83,95	85,31	86,00	93,71	99,60
Толуол	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06
Этилбензол	13,41	14,08	12,67	12,25	5,65	0,04
Изо-пропилбензол (ИПБ)	0,01	0,03	0,03	0,07	0,00	0,01
Σ Ксилолы	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Н-пропилбензол (НПБ)	0,02	0,04	0,03	0,08	0,00	0,01
Этилтолуол	0,02	0,03	0,05	0,04	0,03	0,02
Σ Диэтилбензолы	1,54	1,43	1,48	1,18	0,25	0,01
C <sub>11</sub> и выше (полиалкилбензолы)	0,03	0,02	0,05	0,03	0,01	0,01
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2 Показатели алкилирования:						
2.1 Конверсия бензола, %	15,27	15,98	14,62	13,94	6,22	0,32
2.2 Выход этилбензола от теор., %	72,65	76,25	68,66	66,36	30,69	0,24

лировании бензола 100 %-ным этиленом полимеризационной чистоты на 0,67 % масс. При уменьшении содержания этилена в ЭЭФ от 70 % об. до 25 % об. концентрация ЭБ в алкилате снижается от 12,67 % масс. до 5,65 % масс. При алкилировании бензола чистым этаном эта величина составляет 0,04 % масс.

Конверсия бензола проходит через максимум при содержании в алкилирующем агенте 80 % этилена и 20 % этана. Даже при алкилировании бензола чистым этаном конверсия бензола составляет 0,32 %, что соответствует выходу ЭБ от теоретического 0,24 % масс.

При использовании ЭЭФ, содержащей 80 % этилена и 20 % этана, выход ЭБ от теоретического максимален и составляет 76,25 %.

При использовании ЭЭФ, содержащей 80 % этилена и 20 % этана, выход суммы по-

бочных продуктов диэтилбензолов и полиалкилбензолов ниже (1,45 % против 1,57 %), чем на чистом этилене.

#### Выводы

Разработан способ синтеза катализатора, который предусматривает: смешение 70 % масс. цеолита HZSM-5 с 30 % масс. псевдобемита; грануляцию смеси; сушку и прокаливание гранул при температуре 650 °С в течение 4 ч, а затем их термопаровую обработку при 500 °С в течение 1 ч.

Впервые установлено, что при использовании в качестве алкилирующего агента этан-этиленовой фракции, содержащей 80 % об. этилена и 20 % об. этана, вместо этилена полимеризационной чистоты в реакции алкилирования бензола содержание этилбензола в алкилате увеличивается на 5,0 %, а побочных продуктов диэтилбензолов и полиалкилбензолов уменьшается на 7,6 %.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Булеца О.К. Этилбензол: технологические аспекты производства (новые разработки и исследования). Черкассы, 2001. 22 с.
2. Patent No. US7868218, IPC C 07 C 2/66. Alkylaromatics Production / Michael C. Clark, Brian Maerz. Priority to 2010-06-09; Publication 2011-01-11.
3. Patent No. US8426661, IPC C 07 C 2/66. Dilute Liquid Phase Alkylation / James R. Butler. Priority to 2011-02-10; Publication 2013-04-23.
4. 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.

#### REFERENCES

1. Buletsa O.K. *Etilbenzol: tekhnologicheskie aspekty proizvodstva (novye razrabotki i issledovaniya)* [Ethylbenzene: Technological Aspects of Production (New Developments and Research)]. Cherkassy, 2001. 22 p.
2. Michael C. Clark, Brian Maerz. Alkylaromatics Production. Patent No. US7868218 USA, 2011.
3. James R. Butler. Dilute Liquid Phase Alkylation. Patent No. US8426661 USA, 2013.
4. 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.

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