

**АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ  
ФРАКЦИЕЙ НА НОВОМ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМ  
КАТАЛИЗАТОРЕ****BENZENE ALKYLATION BY ETHANE-ETHYLENE FRACTION  
ON A NEW ZEOLITE-CONTAINING CATALYST**

В настоящей работе в тестовом режиме при атмосферном давлении изучена реакция алкилирования бензола этан-этиленовой фракцией в присутствии цеолитсодержащего катализатора USY-BC. Показана принципиальная возможность осуществления данной реакции с высоким выходом этилбензола 28,3 мас. % и селективностью образования этилбензола 83 %. Полученный этилбензол соответствует требованиям ГОСТ 9385-77.

The ethyl benzene production process run by «Exxon Mobil Chemical Company» based on zeolite-containing catalysts include two successive alkylation zones. Ethane-diluted ethylene (60-80 % vol.) is used as an alkylation agent.

This article studies benzene alkylation by ethane-ethylene fraction over zeolite-containing USY-BC catalyst in the test mode under atmospheric pressure. Conceptual possibility to perform this reaction is shown with high yield of ethyl benzene 28,3 % wt and ethyl benzene 83 % wt formation selectivity. The ethyl benzene produced was in compliance with GOST 9385-77.

**Эрштейн А.С., Шавалеева Н.Н.,  
Павлов М.Л., Басимова Р.А.**

**ФГБОУ ВПО «Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет»,  
г. Уфа, Российская Федерация  
ООО «Научно-технический центр  
Салаватнефтеоргсинтез»,  
г. Салават, Российская Федерация**

**A.S.Ershtein, N.N.Shavaleeva,  
M.L.Pavlov, R.A.Basimova  
FSBEI of HPE Ufa State Petroleum  
Technological University,  
Ufa, the Russian Federation  
LLC Scientific and Technical Center  
Salavatnefteorgsintez, Salavat,  
the Russian Federation**

**Ключевые слова:** реакция алкилирования, бензол, этан-этиленовая фракция, этилбензол, газофазный процесс, цеолитсодержащий катализатор.

**Key words:** alkylation reaction, benzene, ethane-ethylene fraction, ethyl benzene, gas phase process, zeolite-containing catalyst.

**Введение**

В отечественной и зарубежной практике производства этилбензола (ЭБ), в процессе алкилирования на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах, в основном, применяется этилен с концентрацией не менее 99,9 % об. Как показывают последние исследования [1], рентабельность производства ЭБ можно улучшить. Первый путь — совместить производство олефинов (этилен, пропилен) и ЭБ — стирола. Второй — использовать в качестве алкилирующего агента при производстве ЭБ этан-этиленовую фракцию (ЭЭФ) [2].

Технология производства ЭБ фирмы «Exxon Mobil Chemical Company» на цеолитсодержащих катализаторах включает в себя две последовательные зоны алкилирования. В качестве алкилирующего агента используется разбавленный этаном этилен (60–80 % об.). Поток, выводимый из первой

зоны алкилирования, подается во вторую зону без удаления примесей алканов. Параметры процесса:

- расход этилена 0,1–10 ч-1;
- температура 170–220°C;
- мольное отношение Бензол/ЭЭФ, в пределах 1÷10;
- давление 1,5–4 МПа [3].

Компания «The Dow Chemical Company» предлагает свой способ получения ЭБ. Процесс алкилирования осуществляют в жидкофазных условиях: температура 100–300°C, давление 3,4–6,9 МПа [4]. Катализаторы содержат цеолиты типов  $\beta$ ,  $\gamma$  или ZSM-5. В качестве алкилирующего агента используют продукт дегидрирования этана на цеолите (морденит), содержащий до 80 % об. этилена и не вступивший в реакцию этан.

Фирма «Amoco Corporation» [5] предлагает способ получения ЭБ из продуктов термического крекинга отходящих газов производства каталитического крекинга НПЗ. В качестве алкилирующего агента предлагается очищенная от кислых и азотсодержащих газов фракция, содержащая метан, этан, водород, ацетилен, этилен (с концентрацией не менее 50 % об.) и примеси углеводородов C3. В качестве катализаторов предлагаются как цеолитсодер-

жащие катализаторы, так и  $AlCl_3$ . ЭБ выделяют как основной продукт на блоке ректификации. Углеводороды, не вступившие в реакцию (метан, этан, водород) возвращают в процесс термического крекинга газов.

Компания «ABB Lummus Global Inc» предлагает использовать ЭЭФ как алкилирующий агент для производства ЭБ, с концентрацией этилена 60-85 % об. Для этих целей предлагается выводить часть ЭЭФ из этиленовой колонны и направлять на алкилирование бензола [6].

Целью настоящей работы является изучение возможности проведения реакции алкилирования бензола промышленной ЭЭФ для получения ЭБ, соответствующего ГОСТ 9385-77.

### Экспериментальная часть

Эксперименты по алкилированию бензола ЭЭФ в присутствии цеолитсодержащего катализатора проводили на лабораторной установке, состоящей из следующих основных блоков:

- блок подачи реагентов;
- реакторный блок;
- блок отбора продуктов реакции.

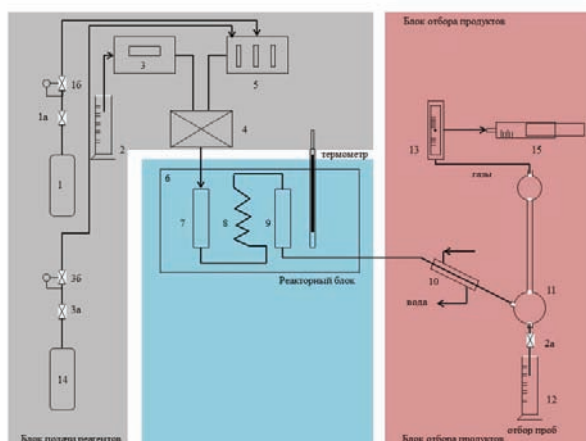
Схема лабораторной установки алкилирования приведена на рисунке 1.

Блок подачи реагентов состоит из баллона с ЭЭФ 1, сосуда с бензолом 2, сырьевого насоса 3, газового ротаметра 5, смесителя газа и сырья 4, баллона с азотом 14. Подача газов производится через систему редукторов 1б, 3б и вентилей 1а, 3а. Расход газов настраивается вручную вентилем тонкой регулировки 1в или 3в, расход контролируется по ротаметру 5. Бензол заливается в емкость 2 и насосом дозируется в реакторный блок. Расход сырья устанавливается на сырьевом насосе 3 и контролируется по мерной емкости 2.

Реакторный блок состоит из собственно реактора 9, помещенного в электропечь нагрева 6, насадочного смесителя 7 представляющего из себя полый цилиндр заполненного стеклянной насадкой объемом 30 см<sup>3</sup> и поверхностного теплообменника 8. Температура устанавливается на автоматическом измерителе-регуляторе температуры печи 6, контроль температуры дублируется ртутным термометром, установленным в печи.

Блок отбора продуктов состоит из водяного холодильника 10, дефлегматора 11, емкости 12, ротаметра отходящих газов 13, подсоединяемого шприца для отбора газовой части пробы. Алкилат после реактора поступает в водяной холодильник типа труба в трубе 10, где охлаждается проточной водой до комнатной температуры, конденсат накапливается в кубе дефлегматора 11, несконденсированные газы через ротаметр 13 выводятся с установки в вытяжную систему. Отбор жидкой части пробы производится путем открытия крана на кубе дефлегматора 11, в емкость 12, отбор

газовой части пробы путем подсоединения шприца «Жанэ» 15 резиновым шлангом к линии выхода отходящих газов из ротаметра 13.



**Рисунок 1.** Схема лабораторной установки алкилирования: 1 – баллон с этиленом или ЭЭФ; 2 – сырьевая емкость (мерник); 3 – сырьевой насос, 4 – смеситель; 5 – газовый ротаметр; 6 – электропечь; 7 – насадочный смеситель; 8 – поверхностный теплообменник; 9 – реактор; 10 – водяной холодильник; 11 – дефлегматор; 12 – емкость отбора пробы (мерник); 13 – газовый ротаметр; 14 – баллон с азотом; 15 – шприц «Жанэ» для отбора газовой пробы

Исследование реакции алкилирования бензола ЭЭФ проводили с использованием гранулированного, без связующих веществ, цеолитсодержащего катализатора USY-BC в H<sup>+</sup> — ультрастабильной форме. Катализатор разработан в ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез» совместно с ИНХС РАН (г. Москва) и ИНК РАН (г. Уфа). В таблице 1 приведены физико-химические свойства катализатора НУ-BC.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства катализатора USY-BC

Показатели	USY-BC
Тип цеолита	Y
Состав катализатора, % мас.:	
- цеолит	~100
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,65
Кислотность катализатора, мкмоль NH <sub>3</sub> /г	802
Модуль (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), моль/моль	11,5
Ионнообменная форма цеолита	H <sup>+</sup>
Степень замещения катионов Na <sup>+</sup>	0,99

Условия испытаний катализатора USY-BC приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Условия испытаний

Условия	Значения
Мольное отношение бензол/этилен (в пересчете на ЭЭФ)	3/1
Температура, °C	200
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	3,6
Давление	атм
Расход алкилирующего агента, дм <sup>3</sup> /ч	1,0
Катализатор	USY-BC
Сырье	бензол
Алкилирующий агент	ЭЭФ
Расход бензола, см <sup>3</sup> /ч	36
Продолжительность опыта, мин.	180

*Примечание:* отбор проб через 30, 60, 120, 180 мин от начала опыта. Всего проведено три опыта; точки, приведенные на графиках в разделе «Обсуждение экспериментальных данных», соответствуют средним значениям. Каждый опыт проводился с использованием свежего катализатора.

Опыты проводили при атмосферном давлении и температуре, соответствующих газофазному состоянию реагирующих веществ. В данных условиях «жесткого» режима можно наглядно проследить тенденции превращения примесей, содержащихся в ЭЭФ, а также оценить протекание вторичных реакций образования алкилзамещенных бензола.

В исследованиях использовали промышленную ЭЭФ с установки ЭП-300 ОАО «Газпром нефтехим Салават». Состав ЭЭФ приведен в таблице 3 [7].

**Таблица 3.** Состав ЭЭФ

Компонентный состав, % об.	Алкилирующий агент (ЭЭФ)
CH <sub>4</sub>	1,05
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	82,42
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	13,90
H <sub>2</sub>	1,63
CO	0,049

Для определения эффективности реакции алкилирования бензола ЭЭФ в присутствии катализатора USY-BC использовали такие показатели как выход ЭБ и селективность образования ЭБ.

Выход ЭБ — массовая доля ЭБ в алкилате. Определяли хроматографическим методом.

Селективность образования ЭБ — относительная концентрация ЭБ в расчете на продукты реакции, определяется по формуле (1):

$$\delta^{ЭБ} = \frac{C_{ЭБ}^{Экс}}{(C_{исх}^Б - C_{ЭБ}^Б) / C_{исх}^Б} \times 100\% \quad (1)$$

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

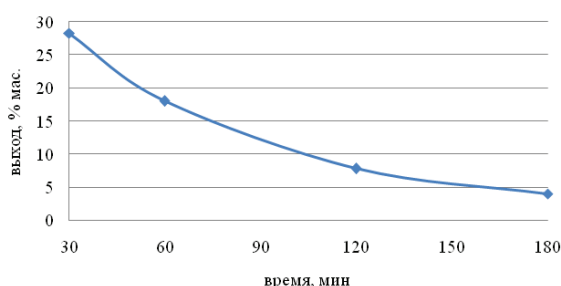
C<sub>ЭБ</sub><sup>Б</sup> — массовая доля бензола в алкилате, %;

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

### Обсуждение экспериментальных данных

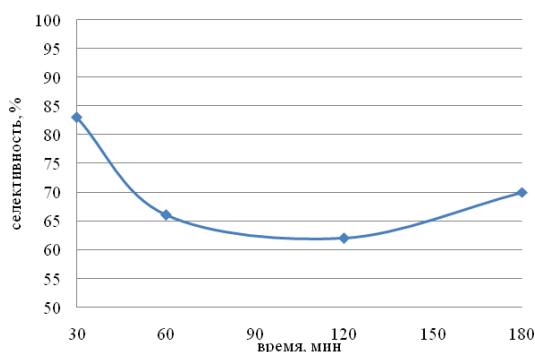
В ходе экспериментов по алкилированию бензола ЭЭФ, наряду с определением состава жидкого алкилата (продуктов реакции), дополнительно отбирали пробы отходящих газов и определяли в них концентрацию водорода и ацетилена.

На следующих рисунках приведены данные по изменению выхода отдельных компонентов продуктов реакции, полученных в результате алкилирования бензола ЭЭФ.



**Рисунок 2.** Изменение выхода ЭБ

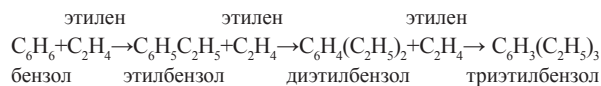
Как видно из рисунка 2 максимальный выход ЭБ наблюдается в первые 30 мин эксперимента и составляет 28,3 % мас. После чего, выход ЭБ начинает снижаться. Причиной тому является дезактивация катализатора высококипящими продуктами вторичных реакций. На протяжении 180 мин (тестовые условия) снижение выхода ЭБ происходит до 4 % мас.



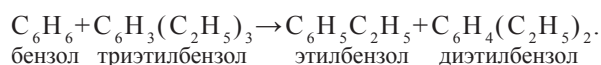
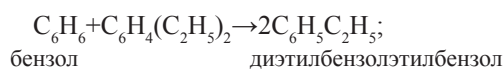
**Рисунок 3.** Изменение селективности образования ЭБ

Анализируя значения селективности реакции образования ЭБ (рисунок 3), можно отметить их резкое снижение в промежутке времени от 30 до 80 мин. Селективность уменьшается с 83 до 66 %. Наибольшая селективность достигается в начале эксперимента.

Одновременно с основной реакцией алкилирования, приводящей к образованию ЭБ, диэтилбензолов (ДЭБ) и триэтилбензолов (ТЭБ),



в присутствии избытка бензола происходят реакции трансалкилирования бензола, ДЭБ и ТЭБ, приводящие к образованию вторичного ЭБ.



На рисунке 4 показано изменение выхода суммы ДЭБ при алкилировании бензола ЭЭФ

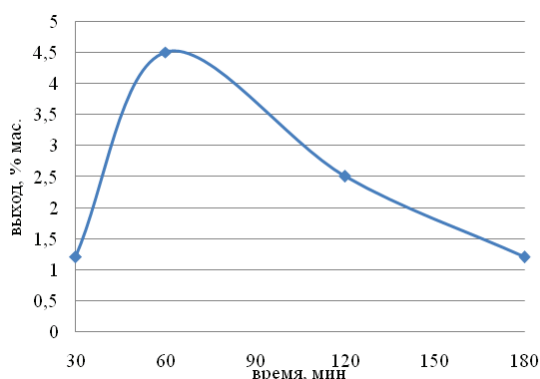


Рисунок 4. Изменение выхода изомеров ДЭБ

Видно, что алкилат достигает максимальной концентрации изомеров ДЭБ через 60 минут от начала эксперимента.

При рассмотрении образования побочных продуктов (толуол и этилтолуол), можно отметить следующие изменения их концентрации в алкилате с течением времени (рисунки 5 и 6).

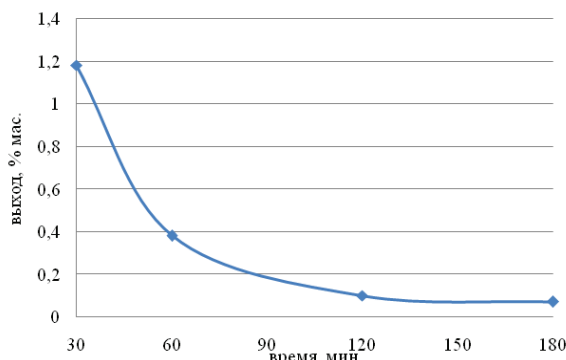


Рисунок 5. Изменение выхода толуола

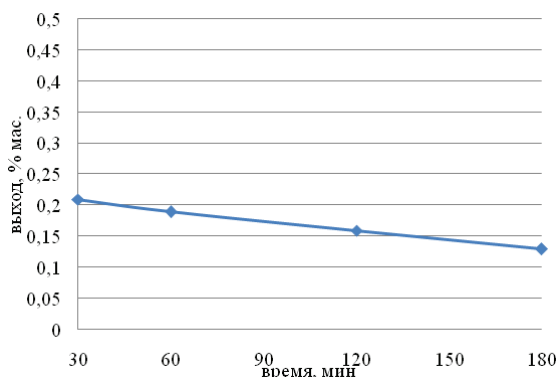


Рисунок 6. Изменение выхода этилтолуола

Выход о-ксилола (рисунок 7) изменяется незначительно и достигает минимального значения 0,005 % мас.

Примеси ортоксилола, толуола, этилтолуола образуются по следующим уравнениям реакции:

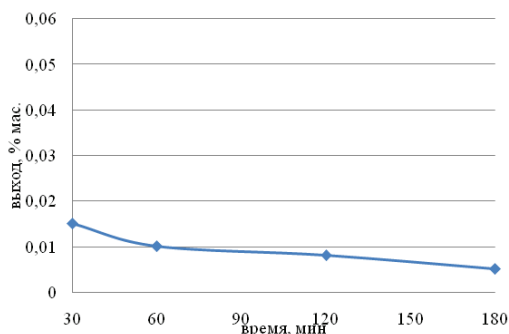
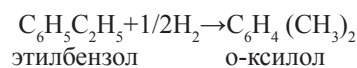
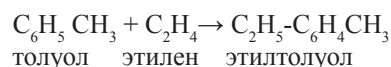
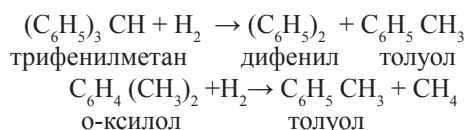


Рисунок 7. Изменение выхода о-ксилола

Рассмотрим выход полиалкилбензолов (ПАБ) в алкилате (рисунок 8). Максимальная концентрация ПАБ достигается через 120 мин от начала эксперимента и равна 1,89 % мас. ПАБ образуется за счет накопления примесей и их взаимодействия в продуктах алкилирования по следующим реакциям:

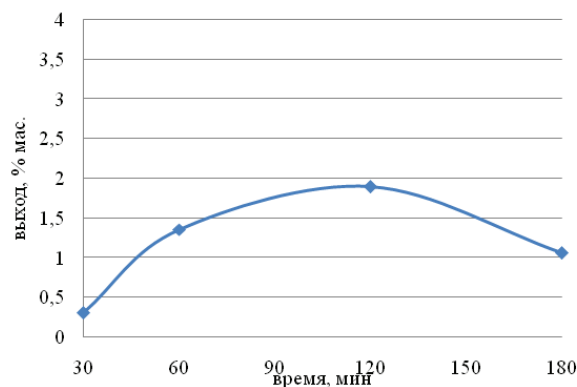
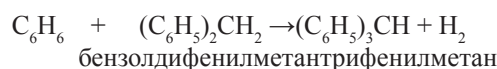
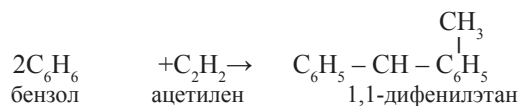
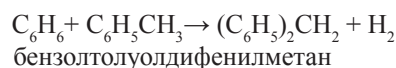


Рисунок 8. Изменение выхода ПАБ

При анализе состава отходящих газов на содержание водорода (рисунок 9) было выявлено снижение концентрации водорода в промежутке от 60 до 180 мин. Максимальная концентрация водорода составляет 5,9 % об., при первоначальной в ЭЭФ всего лишь 1,63 % об. Это подтверждает тот факт, что в этот период времени идут активные процессы дегидроконденсации ароматических соединений с образованием смолистых веществ и отложение кокса на катализаторе.

Заметна связь между концентрацией изомеров ДЭБ в алкилате и содержанием водорода в отходящих газах. В начале эксперимента содержание ДЭБ в алкилате составляет 1,18 % мас., выход водорода равен 1,8 % об., через 60 мин концентрация ДЭБ резко возрастает и достигает максимума (4,53 % мас.). Максимальное значение достигает и концентрация водорода в отходящем газе до 5,9 % об., к концу эксперимента выход ДЭБ и концентрация водорода снижаются до первоначального значения.

Рассматривая содержание ацетилен в отходящем газе, можно отметить снижение концентрации ацетилена в промежутке от 0 до 30 мин от первоначального состава ЭЭФ. Так, в исходном составе ЭЭФ концентрация ацетилена составляет 1,001 % об., через 30 мин эксперимента содержание ацетилена в отходящем газе достигло 0,152 % об., затем содержание ацетилена плавно выросло до исходного в ЭЭФ.

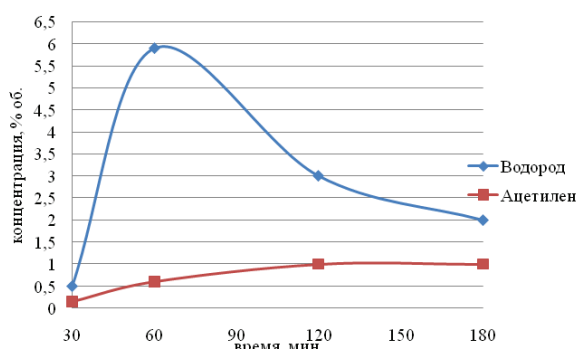


Рисунок 9. Изменение содержания водорода и ацетилена в отходящем газе

В таблице 4 приведен углеводородный состав и расход отходящих газов. Как видно из таблицы, в начале эксперимента (30 мин) содержание этилена в отходящем газе не превышает 0,02 % об., что означает 100 %-ую конверсию этилена в начале испытания. Расход этана постоянный на всех этапах исследования, а значит, этан полностью инертен в данной реакции.

Таблица 4. Состав отходящих газов реакции алкилирования

Углеводородный состав, % об.	Время испытания, мин				
	0	30	60	120	180
ацетилен	1,001	0,152	0,623	1,045	1,100
водород	1,630	0,570	5,990	2,960	1,940
этилен	82,420	0,020	61,048	77,039	80,098
метан	13,900	92,170	30,079	17,603	15,653
этан	1,050	7,090	2,264	1,355	1,211
Общий расход отходящих газов алкилирования, дм <sup>3</sup> /ч	1,200	0,180	0,560	0,930	1,040
в том числе этан, дм <sup>3</sup> /ч	0,167	0,166	0,167	0,164	0,163

Для оценки качества полученного этилбензола использовали алкилат следующего углеводородного состава, % мас.:

Бензол	74,33;
Толуол	0,60;
Этилбензол	21,54;
Изопропилбензол	0,15;
ДЭБ	2,75;
ПАБ	0,90;
О-ксилол	0,03.

Ректификацию алкилата проводили на лабораторной установке с числом теоретических тарелок, равным 31. При этом выделена фракция с температурами выкипания 135-137 °С. ЭБ проанализировали на соответствие его качества показателям ГОСТ 9385-77 (таблица 5).

Таблица 5. Физико-химические свойства полученного этилбензола

Показатели	ГОСТ-9385-77	Фактическое значение
Внешний вид	Бесцветная прозрачная однородная жидкость	Бесцветная прозрачная однородная жидкость
Реакция водной вытяжки	Нейтральная	Нейтральная
Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>	0,866-0,870	0,868
Массовая доля этилбензола, %, не менее	99,50	99,56
Массовая доля изопропилбензола, %, не более	0,03	0,00
Массовая доля диэтилбензола, %, не более	0,0005	0,0000

Видно, что полученный в реакции алкилирования ЭЭФ этилбензол соответствует требованиям ГОСТ на этилбензол.

### Выводы

В жестком тестовом режиме при атмосферном давлении проведены исследования реакции алкилирования бензола ЭЭФ в присутствии цеолитсодержащего катализатора USY-BC. Показана принципиальная возможность осуществления данной реакции с высоким выходом этилбензола 28,3 мас. % и селективностью образования этилбензола 83 %. Полученный этилбензол соответствовал требованиям ГОСТ 9385-77.-

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Прозова О.Б. Совершенствование производства этилена в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Автореферат, 2011. 16 с.
2. Hydrocarbon Processing, May 1999 Issue, pp. 77-78.
3. Patent 2009137855 USA, IPC C 07C 15/40, C 07C 15/40. Alkylaromatics Production / C. Michael, C. Maers, C. Brian / Exxon Mobil Chemical Company; Filling date 1.28.2009; Issue date 5.05.2009.
4. Patent 5,145,817 USA, IPC B01J 29/08. Alkylation process using dual metal ultrastable Y zeolite / F. A. Sherrod / The Dow Chemical Company; Filling date 24.05.91; Issue date 08.09.1992.
5. Patent 5,300,722 USA, IPC C07C2/66. Oxygen-free aromatic alkylation process / E. F. Steigelmann / Amoco Corporation; Filling date 27.12.90; Issue date 5.04.1994.
6. Patent 7,071,369 USA, IPC C07C 2/66. Process for the production of alkylbenzene with ethane stripping. / S. L. Pohl / ABB Lummus Global Inc; Filling date 10.06.2003; Issue date 04.06.2006.
7. Технологический регламент производства этилбензола цеха № 46.С3.

## REFERENCES

1. Prozorova O.V., Improvement of Ethylene production in Salavatnefteorgsintez JSC, Synopsis, 2011. 16 p. [in russian].
2. Hydrocarbon Processing, May 1999. Issue, pp. 77-78.
3. Patent 2009137855 USA, IPC C 07C 15/40, C 07C 15/40. Alkylaromatics Production / C. Michael, C. Maers, C. Brian / Exxon Mobil Chemical Company; Filling date 1.28.2009; Issue date 5.05.2009.
4. Patent 5,145,817 USA, IPC B01J 29/08. Alkylation process using dual metal ultrastable Y zeolite / F. A. Sherrod / The Dow Chemical Company; Filling date 24.05.91; Issue date 08.09.1992.
5. Patent 5,300,722 USA, IPC C07C2/66. Oxygen-free aromatic alkylation process / E. F. Steigelmann / Amoco Corporation; Filling date 27.12.90; Issue date 5.04.1994.
6. Patent 7,071,369 USA, IPC C07C 2/66. Process for the production of alkylbenzene with ethane stripping. / S. L. Pohl / ABB Lummus Global Inc; Filling date 10.06.2003; Issue date 04.06.2006.
7. Technological regulations Ethylbenzene production on workshop № 46 Salavatnefteorgsintez JSC.

*Эрштейн А.С., руководитель проектов нефтепереработки ОАО «Газпром нефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация.*

*A.S. Ershtein, Manager of Oil Refining Projects, OJSC Gasprom neftekhim Salavat, Salavat, the Russian Federation*

*Шавалеева Н.Н., специалист ОАО «Газпром нефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация.*

*N.N. Shavaleeva, Specialist, OJSC Gasprom neftekhim Salavat, Salavat, the Russian Federation*

*Павлов М.Л., д-р хим. наук, проф., руководитель научной части ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Российская Федерация.*

*M.L. Pavlov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Scientific Department, LLC Scientific and Technical Center Salavatnefteorgsintez, Salavat, the Russian Federation*

*Басимова Р.А., канд. хим. наук, начальник лаборатории нефтехимических процессов ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Российская Федерация.*

*R.A. Basimova, Candidate of Chemical Sciences, Head of Laboratory of Petrochemical Processes, LLC Scientific and Technical Center Salavatnefteorgsintez, Salavat, the Russian Federation*

*e-mail baulinoa@mail.ru*