

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ И ЭТАН-ЭТИЛЕНОВЫМИ ФРАКЦИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА USY-БС

ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHYLENE AND ETHANE-ETHYLENE FRACTIONS ON CATALYST USY-BS

Эрштейн А.С., Шавалеева Н.Н., Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А.
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Российская Федерация
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал, г. Салават, Российская Федерация

A.S. Ershteyn, N.N. Shavaleeva, D.A. Shavaleev, M.L. Pavlov, R.A. Basimova
FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», Ufa, the Russian Federation
FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», branch, Salavat, the Russian Federation

Для получения этилбензола (ЭБ) используется около 60% мирового производства бензола чистотой более 99,9% и примерно 10% этилена полимеризационной чистоты. Однако, известны и другие технологии, согласно которым возможно применение этилена разбавленного метаном и этаном, то есть этан-этиленовой фракции. В настоящей работе, в условиях жёсткого режима тестовых испытаний, при атмосферном давлении изучена возможность алкилирования бензола этиленом и этан-этиленовыми фракциями (ЭЭФ) различного состава на новом ультрастабильном цеолитном катализаторе USY-БС, представляющим собой единый поликристаллический сросток цеолита HY, не содержащий связующих веществ. При 100% конверсии этилена выход ЭБ составляет 28,3; 28,0 и 27,7мас.%, а селективность образования ЭБ 84; 83 и 81% при использовании не гидрированной, гидрированной ЭЭФ и этилена, соответственно. Установлено, что использование не гидрированной или гидрированной ЭЭФ вместо этилена полимеризационной чистоты не ухудшает выход и селективность образования ЭБ. Таким образом, показана принципиальная возможность и, более того, целесообразность использования ЭЭФ различного состава вместо этилена при получении ЭБ. При производительности установки по производству ЭБ 230 тыс. т в год ориентировочный годовой экономический эффект, только за счет использования в качестве алкилирующего агента ЭЭФ вместо этилена, составляет около 454 млн рублей при сроке окупаемости проекта около 2,5 лет. Таким образом, алкилирование бензола ЭЭФ различного состава на новом ультрастабильном цеолитном катализаторе USY-БС существенно улучшит технико-экономические показатели процесса получения ЭБ.

About 60% of world production of benzene (purity over 99.9%) and approximately 10% of ethylene of polymerization purity are used for EB production. However, other techniques are known according to which is possible to use ethylene diluted methane and ethane, i.e. ethane-ethylene fraction. At the present work, at atmospheric pressure in the hard test conditions, the possibility of alkylation of benzene with ethylene and ethane-ethylene fractions of different composition on the new ultra-stable zeolite catalyst USY-BS (which represents one polycrystalline rod of HY zeolite without bonding agents) has been studied. It was proved, with 100% ethylene conversion that the ethylbenzene (EB) yield is 28.3; 28.0 and 27.7 wt. % and the selectivity of EB is 84; 83 and 81% using not hydrogenated EEF, hydrogenated EEF and ethylene polymerization grade, accordingly. Thus, the principal possibility and, moreover, the feasibility of using EEF with different composition instead of ethylene in the preparation of EB, was showed. In case of plant productivity by EB production is 230 000 t/y, the estimated annual economic effect, only from the changes in the composition of raw materials at transition to the use of EEF as an alkylating agent instead of ethylene only, is about RUB 454 million, and payback period will be about 2.5 years. Thus, the use of EEF as an alkylating agent and the new zeolite catalyst USY-BS might significantly improve technical and economic parameters of the process.

Ключевые слова: ультрастабильный, гранулированный цеолит без связующих веществ, этилен, этан-этиленовая фракция, этилбензол.

Key words: ultrastable, granulated zeolite without binders, ethylene, ethane-ethylene fraction, ethylbenzene.

Введение

Почти весь вырабатываемый этилбензол используется для производства стирола. По прогнозам, в период 2014-2015 гг. мировой спрос на ЭБ повысится, а среднегодовой показатель роста его производства составит около 3% [1].

Этилбензол, чаще всего, получают в процессе каталитического алкилирования бензола этиленом.

Технология получения ЭБ с использованием гомогенного катализатора – на основе хлорида алюминия была разработана Фриделем и Крафтцем в 30-х годах прошлого века и до сих пор используется в промышленности. Недостатком этого процесса является несовершенство катализатора, приводящее к низкой селективности образования ЭБ, высокой коррозионной агрессивности реакционной среды и значительному количеству экологически вредных стоков. Поэтому, в последние 35-40 лет большое внимание уделяется получению этилбензола на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах, лишенных этих недостатков [2-7].

В 1980 г. был внедрен в промышленность первый газофазный процесс с использованием катализатора

на основе цеолита типа ZSM-5. Недостатками этого процесса являются высокие: температура 380-420 °С и мольное отношение бензол/этилен (20÷25/1) в реакционной смеси, что делает процесс энергозатратным [8-10].

Технология жидкофазного алкилирования бензола этиленом с использованием катализатора на основе широкопористого цеолита типа Y была внедрена в 1990 г. Процесс протекает при температурах 200-260 °С и характеризуется длительным межрегенерационным пробегом катализатора при сохранении его высокой активности. Позднее были разработаны катализаторы на основе цеолита типа β, имеющего высокую активность, и типа MCM-22, обладающего высокой селективностью образования ЭБ [11-22]. Преимущества жидкофазного процесса перед газофазным заключаются в:

- снижении энергозатрат;
- увеличении выхода и селективности образования ЭБ;
- уменьшении образовании побочных продуктов и примесей;
- увеличении срока службы и межрегенерационного пробега катализатора.

Для получения ЭБ используется около 60% мирового производства бензола чистотой более 99,9% и примерно 10% этилена полимеризационной чистоты. Однако, известны и другие технологии, согласно которым возможно использование этилена разбавленного метаном и этаном, то есть этан-этиленовой фракции и бензола чистотой 90-96%. В этом процессе, чаще всего, используются катализаторы, содержащие цеолиты типа Y или β [23-29].

Целью настоящей работы является совершенствование процесса алкилирования бензола за счет использования в качестве алкилирующего агента различных по составу этан-этиленовых фракций, а также нового катализатора USY-BC, представляющего собой гранулированный без связующих веществ ультрастабильный цеолит типа Y в кислотной H⁺-форме.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали бензол (по ГОСТ-9572-93) с содержанием основного вещества – 99,8мас.%. Алкилирующими агентами служили: этилен (Э) по ГОСТ 25070-87 (высокой чистоты) и ЭЭФ, отобранные с установки ЭП-300 ОАО «Газпром нефтехим Салават» (таблица 1).

Реакции алкилирования бензола проводили с использованием катализатора USY-BC, свойства которого приведены в таблице 2, на лабораторной установке с реактором проточного типа.

Таблица 1. Состав алкилирующих агентов

Компонентный состав, об.%	Этилен	ЭЭФ не гидрированная	ЭЭФ гидрированная
CH ₄	-	0,74	0,93
C ₂ H ₂	-	1,3	1ppm
C ₂ H ₄	99,99	79,66	80,6
C ₂ H ₆	0,01	16,19	18,00
H ₂	-	2,05	0,10

Таблица 2. Физико-химические свойства катализатора USY-BC

Показатель	Значение
Тип цеолита	Y
Содержание цеолита в катализаторе, мас. %:	~100
Насыпная плотность, г/см ³	0,65
Кислотность, мкмоль NH ₃ /г катализатора	802
Модуль цеолита (SiO ₂ /Al ₂ O ₃), моль/моль	11,5
Ионообменная форма цеолита	H ⁺
Степень замещения катионов Na ⁺ в цеолите	0,99

Условия алкилирования бензола в тестовых испытаниях приведены в таблице 3.

Таблица 3. Условия испытаний

Показатель	Значение
Мольное отношение бензол/этилен	3/1
Температура, °С	200
Объемная скорость подачи бензола, ч ⁻¹	3,6
Давление, МПа	0,1
Продолжительность опыта, мин	120

Углеводородный состав сырья, жидких и газообразных продуктов реакции определяли на автоматизированном хроматографическом комплексе «Кристаллюкс-4000М». Идентификацию компонентов анализируемой смеси проводили сравнением времени удерживания с эталонными индивидуальными веществами. Расчет хроматограмм осуществляли методом внутренней нормализации.

Обсуждение экспериментальных данных

Основная задача проведения реакции в условиях жесткого режима тестовых испытаний при атмосферном давлении заключалась в определении принципиальной возможности алкилирования бензола ЭЭФ различного состава и сравнении полученных данных с данными по алкилированию бензола этиленом полимеризационной чистоты.

В результате проведения серии экспериментов был изучен углеводородный состав проб алкилатов, отобранных через заданные промежутки времени, и построены кинетические кривые изменения: концентрации ЭБ в алкилатах (рисунок 1) и селективности его образования (рисунок 2).

Установлено, что концентрация ЭБ в алкилатах, полученных при алкилировании бензола ЭЭ-фракциями, несколько выше, чем при алкилировании этиленом.

Максимальная концентрация ЭБ достигается при 100% конверсии этилена в промежутке времени от 5 до 30 мин эксперимента и составляет 28,3 мас.% (ЭЭФ не гидрированная), 28,0 мас.% (ЭЭФ гидрированная) и 27,7 мас.% при алкилировании этиленом. Затем, при использовании всех алкилирующих агентов, концентрация ЭБ резко снижается, причем, примерно с одинаковой скоростью. Это происходит из-за дезактивации катализатора. В результате высокой концентрации этилена на активных центрах катализатора, кроме основной реакции образования ЭБ, наблюдаются еще и побочные реакции олигомеризации, которые вызывают быструю потерю активности катализатора.

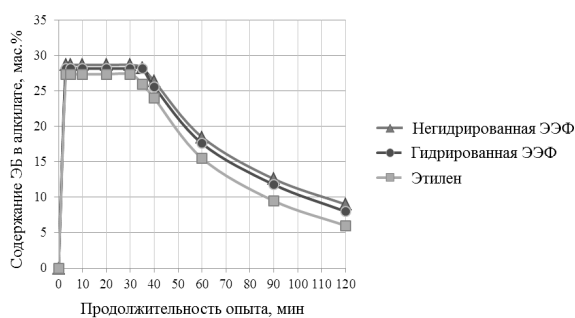


Рисунок 1. Изменение содержания ЭБ в алкилатах при алкилировании бензола этиленом и ЭЭФ

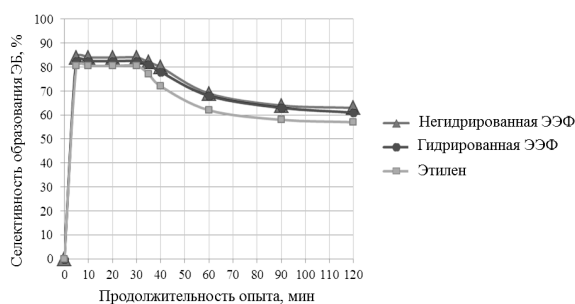


Рисунок 2. Изменение селективности образования ЭБ при алкилировании бензола этиленом и ЭЭФ

При использовании ЭЭ-фракций и этилена прослеживается взаимосвязь между селективностью образования ЭБ и концентрацией этилена в алкилирующем агенте. Чем более разбавлен этилен, тем селективность выше. При 100% конверсии этилена (в промежутке времени от 5 до 30 мин эксперимента) селективность образования ЭБ

составляет 84; 83 и 81% при использовании не гидрированной, гидрированной ЭЭФ и этилена, соответственно. В дальнейшем селективность снижается.

В таблице 4 приведены сравнительные данные по составу алкилатов, полученных при использовании в качестве алкилирующего агента этилена (алкилат-Э) и ЭЭФ (алкилат-ЭЭФ) при 100% конверсии этилена, что соответствует максимальному выходу ЭБ.

Из приведенных данных видно, что при алкилировании бензола ЭЭФ содержание побочных продуктов (толуол, этилтолуол, изомеры пропилбензола, диэтилбензола, ПАБ), а также примеси (о-ксилол) в алкилате немного ниже, чем при использовании этилена полимеризационной чистоты. По-видимому, с этим связан и несколько более высокий выход ЭБ.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что использование ЭЭФ в качестве алкилирующего агента вместо этилена возможно, при этом показатели процесса, по крайней мере, не ухудшаются.

Таблица 4. Сравнение состава алкилатов

Показатель	Алкилат-Э	Алкилат-ЭЭФ
Углеводородный состав, мас. %:		
- углеводороды C ₁ -C ₂	0,424	6,620
- бензол	65,790	60,316
- толуол	1,333	1,023
- ЭБ	27,671	28,293
- изо-пропилбензол	0,167	0,146
- о-ксилол	0,018	0,010
- н-пропилбензол	0,164	0,118
- этилтолуол	0,440	0,126
- м-диэтилбензол	2,269	2,041
- п- диэтилбензол	1,145	0,879
- о- диэтилбензол	0,217	0,150
- C ₁₁ и выше (ПАБ)	0,362	0,278

Так же отмечено, что в рассмотренных условиях этан не реакционноспособен. Это подтверждается данными (таблица 4), где в составе «Алкилат-ЭЭФ» обнаружено 6,62 мас.% углеводородов C₁-C₂ (преимущественно этан), тогда как в «Алкилате-Э» их всего 0,424 мас.%. Известно, что этан является отличным сырьем для пиролиза, поэтому его необходимо выделять и направлять на установку пиролиза. На рисунке 3 приведена блок-схема получения ЭБ с использованием этилена или ЭЭФ.

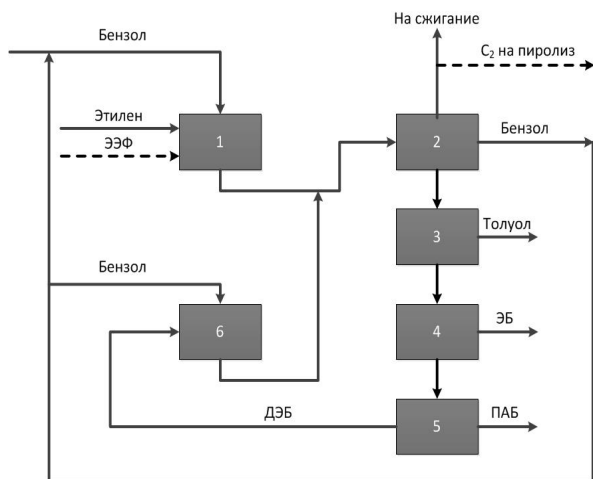


Рисунок 3. Блок-схема производства ЭБ с использованием этилена и ЭЭФ: 1, 6 – реакторы алкилирования и трансалкилирования; 2, 3, 4, 5 – ректификационные колонны

Для оценки экономической целесообразности использования ЭЭФ вместо этилена полимеризационной чистоты был проведен ориентировочный расчет эффективности данного проекта. За базу сравнения был принят реальный промышленный процесс получения ЭБ производительностью 230 тыс. т в год (на примере ОАО «Газпром нефтехим Салават»).

В таблице 5 приведены фактический (промышленный процесс) и проектный (экспериментальные данные) материальные балансы алкилирования бензола этиленом и ЭЭФ.

За базу сравнения принята фактическая калькуляция себестоимости (C_{ϕ}) производства ЭБ за 2013. При расчете проектной (ориентировочной) себестоимости производства ЭБ приняты следующие допущения: затраты на материалы, топливо и энергию, условно-постоянные расходы и побочную продукцию (за исключением газа) приняты такими же, как в фактической калькуляции. Проектная себестоимость ЭБ ($C_{п}$) составляет 28 853,82 руб.

В таблице 6 приведены исходные данные для расчета ориентировочного экономического эффекта от замены этилена на ЭЭФ при 100% загрузке производства по ЭБ.

Таблица 5. Материальный баланс производства ЭБ

Наименование	Фактический	Проектный
Взято сырья:	т/г	
Бензол	150 766	150 766
Этилен	54 800	-
ЭЭФ	-	77 193
Итого:	205 566	227 959
Получено		

Целевая продукция:		
Этилбензол	193 573	193 573
Побочная продукция:		
Газ сухой	825	23 218
ПАБ	11 197	11 197
Потери	- 29	- 29
Итого:	205 566	227 959

Ориентировочный годовой экономический эффект рассчитываем по формуле:

$$\mathcal{E} = (C_{п} - C_{\phi}) \cdot П$$

Таким образом, ориентировочный годовой экономический эффект при переходе на использование в качестве алкилирующего агента ЭЭФ вместо этилена составляет около 454 млн рублей.

Таблица 6. Данные для расчета ориентировочного экономического эффекта

Показатели	Обозначение	Ед. измер.	Фактический	Проектный
Производительность по ЭБ	П	т/г	230 000	
Себестоимость	C_{ϕ}	руб./т	30 831,26	-
	$C_{п}$		-	28 853,82

Для реализации проекта необходимы капитальные вложения. Ориентировочные суммы по каждому из видов затрат приведены в таблице 7.

Капитальные затраты на проведение ПИР, СМР, логистику и прочее приняты в процентном отношении от суммы затрат на приобретение оборудования в размере:

- СМР - 30% от суммы затрат на оборудование;
- ПИР - 5% от СМР;
- транспортные и складские расходы - 3% от стоимости оборудования;
- прочие - 1% от суммы всех предыдущих статей затрат.

Таблица 7. Ориентировочные капитальные затраты

Вид затрат	Стоимость, тыс. руб.
Стоимость оборудования	400 000
СМР	120 000
ПИР и НИОКР	26 000
Логистика	12 000
Прочие	5 580
Итого:	563 580

На рисунке 4 приведена рассчитанная зависимость ориентировочного срока окупаемости проекта от величины загрузки производства.

При максимальной загрузке производства срок окупаемости составит около 2,5 лет, а при ее снижении до 50% увеличится до 6 лет.

Финансовая модель была построена по методу дисконтированных денежных потоков. Оценка показателей производилась за период 12 лет, принятый в качестве продолжительности функционирования проекта и включающий в себя 1 год инвестиционной фазы и 11 лет производственной.

К притокам денежных средств отнесены - дополнительная прибыль от снижения себестоимости ЭБ. К оттокам - капитальные вложения, налоги, затраты на обслуживание займа. Денежные потоки в разные годы, с применением дисконт-фактора (11%), приведены к одному моменту времени (начало инвестиционного этапа).

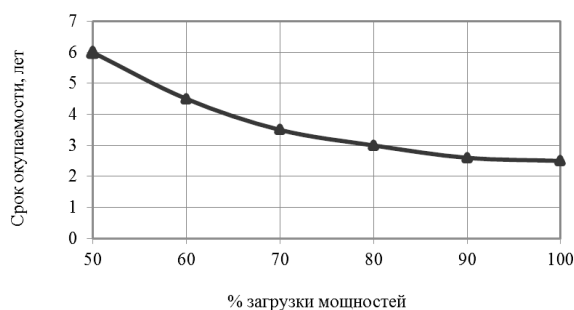


Рисунок 4. Зависимость срока окупаемости от % загрузки мощностей

В таблице 8 приведены основные показатели, характеризующие экономическую эффективность реализации проекта.

Таблица 8. Показатели эффективности проекта

Показатели	Значение
IRR проекта, %	78
NPV проекта при DF=12%, тыс. руб.	2 070 571
Период окупаемости, год	2,3
Период окупаемости дисконтированный, год	2,5

Таким образом, в случае успешной реализации проекта, использование в качестве алкилирующего агента ЭЭФ и нового цеолитного катализатора USY-BC существенно улучшит технико-экономические показатели процесса получения ЭБ.

Выводы

В тестовых условиях испытаний при атмосферном давлении изучена возможность алкилирования бензола этиленом и ЭЭФ различного состава на новом ультрастабильном цеолитном катализаторе USY-BC.

Установлено, что использование не гидрированной или гидрированной ЭЭФ вместо этилена полимеризационной чистоты не ухудшает выход и селективность образования ЭБ. При 100% конверсии этилена выход ЭБ составляет 28,3; 28,0 и 27,7 мас.%, а селективность образования ЭБ 84; 83 и 81% при использовании не гидрированной, гидрированной ЭЭФ и этилена, соответственно.

Ориентировочный годовой экономический эффект, только от использования в качестве алкилирующего агента ЭЭФ вместо этилена составляет около 454 млн рублей при сроке окупаемости проекта около 2,5 лет.

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Рынок этилбензола, <http://chemguide.ru>

2 Perego, C. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production / C. Perego, P. Ingallina // Green Chem. 2004. № 6. 274 p.

3 Namuangruk, S. Alkylation of benzene with ethylene over faujasite zeolite investigated by the ONIOM method / S. Namuangruk, P. Pantu, J. Limtrakul // Journal of Catalysis. 2004. № 225. P. 523-530.

4 Pat. 6747182 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Production of alkylated aromatic compounds using dealuminated catalysts / Hye Kyung C. Timken, Arthur W. Chester, Susan Ardito, Mark P. Hagemester; ExxonMobil Chemical Patents Inc. - № 09/813,170; filed 20.03.2001; released 8.06.2004. 8 p.

5 Pat. 6897346 United States, Int. Cl. C07C 6/126. Aromatic conversion process employing low surface area zeolite Y / Merrill; James T., Butler; James R. - № 09/329,502; filed 10.07.1999; released 24.05.2005. 7 p.

6 Pat. 5650547 United States, Int. Cl. B01J 29/084. Catalyst for the alkylation of aromatic compounds and process which makes use of said catalyst / Cavani; Fabrizio, Girotti; Gianni, Arrigoni; Virginio, Terzoni; Giuseppe; Ministero Dell 'Universi-ta' E Della Ricerca Scientifica E Technologica. - № 08/466,233; filed 06.06.1995; re-leased 22.06.1997. 14 p.

7 Pat. 5557024 United States, Int. Cl. B01J 29/70. Process for preparing short chain alkyl aromatic compounds/ Cheng; Jane C., Fung; Anthony D., Klocke; Donald J., Lawton; Stephen L., Lissy; Daria N., Roth; Wieslaw J., Smith; C. Morris; Walsh; Dennis

E.; Mobil Oil Corporation. - № 08/452,919; filed 30.05.1995; released 17.09.1996. 9 p.

8 Pat. 3751506 United States, Int. Cl. C07C 2/00; B01J 20/34; B01J 20/30; B01J 29/40; B01J 29/08. Vapour-phase alkylation in presence of crystalline aluminosilicate catalyst/ G.T. Burress; Mobil Oil Corporation. - №252,776; filed 12.05.1972; released 7.08.1973. 10 p.

9 Pat. 5157180 United States, Int. Cl. B01J 29/08. Alkylation and transalkylation processes / Martin West, Suheil F. Abdo; Union Oil Company of California. - № 07/695,105; filed 3.05.1991; released 20.10.1992. 13p.

10 Пат. 2261853 Российской Федерации, МПК C07C2/66. Способ алкилирования бензола этиленом / М.Н. Рогов, Х.Х. Рахимов, О.Л. Елин, М.Х. Ишмяров, С.И. Мячин, А.В. Прокопенко, М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, А.А. Галаятдинов; ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». №

2004114644/04; заявл. 2004.05.13; опубл. 2005.10.10. 11 с.

11 Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 6. С. 404-413.

12 Pat. 4774377 United States, Int. Cl. C07C 2/70. Alkylation/transalkylation process / Barger; Paul T., Thompson; Gregory J., Herber; Raymond R., Imai; Tamotsu; UOP Inc. – № 07/095,184; filed 11.09.1987; released 27.09.1988. 7 p.

13 Pat. 5522984 United States, Int. Cl. B01J 29/70. Modified zeolite β , processes for preparation and use thereof / Gajda, Gregory J., Gajek, Richard T.; UOP. № 08/453,331; filed 05.30.95; released 06.04.96. 11 p.

14 Pat. EP 0432814 United States, Int. Cl. C07C 15/07. Process for alkylating benzene / Fabrizio Cavani, Virginio Arrigoni, Roberto Ghezzi, Giuseppe Bellussi; Snamprogetti s.p.a., Enichem synthesis s.p.a., Eniricerche s.p.a. № EP19900202956 19901108; filed 08.11.1990; released 06.09.1995. 11 p.

15 Pat. 6376729 United States, Int. Cl. C07C 2/66. Multi-phase alkylation process / Merrill; James T., Butler; James R. № 09/729,032; filed 04.12.2000; released 23.04.2002. 11 p.

16 Pat. WO/2006/107470 United States, Int. Cl. C10G 29/20. Multiphase alkylaromatic production / CLARK, Michael, C.; NANDA, Vijay; MAERZ, Brian. – № PCT/US2006/007261; filed 01.03.2006; released 12.10.2006. 11 p.

17 Pat. WO/2006/052324 United States, Int. Cl. B01J 29/076. Heavy aromatics conversion catalyst composition and processes therefore and therewith / McMinn, Timothy; Stachelczyk, David, Anthony. № PCT/US2005/033658; filed 16.09.2005; released 18.05.2006. 15 p.

18 Pat. WO/2002/062734 United States, Int. Cl. C07C 15/02. Production of alkylaromatics compounds / Chen, Shiou-Shan; Hwang, Shyh-Yuan, H. № PCT/US2002/003801; filed 06.02.2002; released 15.08.2002. 13 p.

19 Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Сахарова И.Е. Синтез этилбензола и трансалкилирование бензола диэтилбензолами на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 1. С. 40-49.

20 Corma, A. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: catalytic behaviour and kinetic mechanism / A. Corma, V. Martinez-Soria, E. Schnoefeld // Journal of catalysis. 2000. № 192. P. 163.

21 Синтез ультрастабильного гранулированного без связующих веществ цеолита типа Y, и на его основе катализатора трансалкилирования бензола диэтилбензолами / Шавалеева Н.Н. [и др.] // Нефтегазовое дело: науч. журн. 2013. Т.11, № 4. С. 158-164.

22 Алкилирование бензола этиленом на отечественном цеолитсодержащем катализаторе / Павлов М.Л. [и др.] // Нефтегазовое дело: науч. журн. 2012. № 2. С. 470-478.

23 Совершенствование технологии пиролиза с целью получения низших олефинов: информ.-аналит. обзор / ОАО «ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ». М., 2002. С. 80-85.

24 Pat. 4185040 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Alkylation of aromatic hydrocarbons / Texas V. Inwood, John W. Ward; Union Oil Company of California. – № US19770861196 19771216; filed 12.16.1977; released 01.22.1980. 13 p.

25 Shenglin, Liu. Highly selective ethylbenzene production through alkylation of dilute ethylene with gas phase-liquid phase benzene and transalkylation feed / Shenglin Liu, Fucun Chen, Sujuan Xie, Peng Zeng, Xiyan Du, Longya Xu // Journal Natural Gas Chemistry – 2009. №18. P. 21–24.

26 Pat. 6093866 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Alkylation catalyst and the application thereof / Wang Qingxia, Zhang Shurong, Cai Guangyu, Li Feng, Xu Long-ya, Huang Zuxian, Li Yuying; China Petrochemical Corporation, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Fushun Petrochemical Company of Sinopec. – № US19970880741 19970623; filed 06.23.1997; released 25.07.2000. 10 p.

27 Pat. 9611175 United States, Int. Cl. C07C 15/073. Process for manufacturing ethylbenzene or cumene / Hendriksen Dan Eldon, Lattner James Richardson, Zboray James Andrew, Soled Stuart Leon; Exxon Chemical Patents Inc. – № WO1995US13100 19951006; filed 03.03.1994; released 18.04.1996. 15 p.

28 Pat. 6504071 United States, Int. Cl. C07C 2/68. Process and apparatus for preparation of ethylbenzene by alkylation of benzene with dilute ethylene contained in dry gas by catalytic distillation / Jirui Zhang, Dongfeng Li, Jiquan Fu, Gang Cao; Beijing Institute Of Clothing Technology. – № 09/732918; filed 11.12.2000; released 07.01.2003. 12 p.

29 Алкилирование бензола этан-этиленовой фракцией на новом цеолитсодержащем катализаторе / Эрштейн А.С. [и др.] // Нефтегазовое дело: науч. журн. 2013. Т.11, № 4. С. 165-170.

REFERENCES

1 Ethylbenzene market, <http://chemguide.ru>

2 Perego, C. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production / C. Perego, P. Ingallina // Green Chem. 2004. № 6. 274 p.

3 Namuangruk, S. Alkylation of benzene with ethylene over faujasite zeolite investigated by the ONIOM method / S. Namuangruk, P. Pantu, J. Limtrakul // Journal of Catalysis. 2004. № 225. P. 523–530.

4 Pat. 6747182 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Production of alkylated aromatic compounds using dealuminated catalysts / Hye Kyung C. Timken, Arthur W. Chester, Susan Ardito, Mark P. Hagemeyer; ExxonMobil Chemical Patents Inc. № 09/813,170; filed 20.03.2001; released 8.06.2004. 8 p.

5 Pat. 6897346 United States, Int. Cl. C07C 6/126. Aromatic conversion process employing low surface area zeolite Y / Merrill; James T., Butler; James R. – № 09/329,502; filed 10.07.1999; released 24.05.2005. 7 p.

6 Pat. 5650547 United States, Int. Cl. B01J 29/084. Catalyst for the alkylation of aromatic compounds and process which makes use of said catalyst / Cavani; Fabrizio, Girotti; Gianni, Arrigoni; Virginio, Terzoni; Giuseppe; Ministero Dell 'Universita` E Della Ricerca Scientifica E Tecnologica. – № 08/466,233; filed 06.06.1995; released 22.06.1997. 14 p.

7 Pat. 5557024 United States, Int. Cl. B01J 29/70. Process for preparing short chain alkyl aromatic compounds / Cheng; Jane C., Fung; Anthony D., Klocke; Donald J., Lawton; Stephen L., Lissy; Daria N., Roth; Wieslaw J., Smith; C. Morris, Walsh; Dennis E.; Mobil Oil Corporation. № 08/452,919; filed 30.05.1995; released 17.09.1996. 9 p.

8 Pat. 3751506 United States, Int. Cl. C07C 2/00; B01J 20/34; B01J 20/30; B01J 29/40; B01J 29/08. Vapour-phase alkylation in presence of crystalline aluminosilicate catalyst / G.T. Burress; Mobil Oil Corporation. – № 252,776; filed 12.05.1972; released 7.08.1973. 10 p.

9 Pat. 5157180 United States, Int. Cl. B01J 29/08. Alkylation and transalkylation processes / Martin West, Suheil F. Abdo; Union Oil Company of California. – № 07/695,105; filed 3.05.1991; released 20.10.1992. 13 p.

10 Pat. 2261853 Rossiyskoy Federatsii, MPK C07C 2/66. Sposob alkilirovaniya benzola etilenom / M.N. Rogov, H.H. Rahimov, O.L. Elin, M.H. Ishmiyarov, S.I. Myachin, A.V. Prokopenko, M.L. Pavlov, R.A. Basimova, A.A. Galyautdinov; ОАО «Salavatnefteorgsintez». № 2004114644/04; заявл. 2004.05.13; opubl. 2005.10.10. 11 s. [in Russian].

11 Isakov Ya.I. Ispolzovanie tseolitnykh katalizatorov v neftehimii i organicheskom sinteze // Neftehimiya. 1998. Т. 38. № 6. С. 404-413. [in Russian].

12 Pat. 4774377 United States, Int. Cl. C07C 2/70. Alkylation/transalkylation process / Barger; Paul T., Thompson; Gregory J., Herber; Raymond R., Imai; Tamotsu; UOP Inc. № 07/095,184; filed 11.09.1987; released 27.09.1988. 7 p.

13 Pat. 5522984 United States, Int. Cl. B01J 29/70. Modified zeolite β , processes for preparation and use thereof / Gajda, Gregory J., Gajek, Richard T.; UOP. № 08/453,331; filed 05.30.95; released 06.04.96. 11 p.

14 Pat. EP 0432814 United States, Int. Cl. C07C15/07. Process for alkylating benzene / Fabrizio Cavani, Virginio Arrigoni, Roberto Ghezzi, Giuseppe Bellussi; Snamprogetti s.p.a., Enichem synthesis s.p.a., Eniricerche s.p.a. – № EP19900202956 19901108; filed 08.11.1990; released 06.09.1995. 11 p.

15 Pat. 6376729 United States, Int. Cl. C07C 2/66. Multi-phase alkylation process / Merrill; James T., Butler; James R. № 09/729,032; filed 04.12.2000; released 23.04.2002. 11 p.

16 Pat. WO/2006/107470 United States, Int. Cl. C10G 29/20. Multiphase alkylaromatic production / CLARK, Michael, C.; NANDA, Vijay; MAERZ, Brian. – № PCT/US2006/007261; filed 01.03.2006; released 12.10.2006. 11 p.

17 Pat. WO/2006/052324 United States, Int. Cl. B01J 29/076. Heavy aromatics conversion catalyst composition and processes therefore and therewith / Meminn, Timothy; Stachelczyk, David, Anthony. – № PCT/US2005/033658; filed 16.09.2005; released 18.05.2006. 15 p.

18 Pat. WO/2002/062734 United States, Int. Cl. C07C 15/02. Production of alkylaromatics compounds / Chen, Shiou-Shan; Hwang, Shyh-Yuan, H. № PCT/US2002/003801; filed 06.02.2002; released 15.08.2002. 13 p.

19 Gerzeliev I.M., Hadzhiev S.N., Saharova I.E. Sintez etilbenzola i transalkilirovanie benzola dietilbenzolami na tseolitnykh katalizatorah // Neftehimiya. 2011. T. 51, № 1. S. 40-49. [in Russian].

20 Corma A. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: catalytic behaviour and kinetic mechanism / A. Corma, V. Martinez-Soria, E. Schnoefeld // Journal of catalysis. 2000. № 192. P. 163.

21 Sintez ultrastabilnogo granulirovannogo bez svyazuyuschih veschestv tseolita tipa Y, i na ego osnove katalizatora transalkilirovaniya benzola dietilbenzolami / Shavaleeva N.N. [i dr.] // Neftegazovoe delo: nauch. zhurn. 2013. T.11, № 4. S. 158-164. [in Russian].

22 Alkilirovanie benzola etilenom na otechestvennom tseolitsoderzhaschem katalizatore / Pavlov M.L.[i dr.]//

Neftegazovoe delo: nauch. zhurn. 2012. № 2. S. 470-478. [in Russian].

23 Sovershenstvovanie tehnologii piroliza s tselyu polucheniya nizshih olefinov: informatsionno-analiticheskiy obzor / OAO«TsNIITENEFTHEHIM». M., 2002. S. 80-85. [in Russian].

24 Pat. 4185040 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Alkylation of aromatic hydrocarbons / Texas V. Inwood, John W. Ward; Union Oil Company of California. № US19770861196 19771216; filed 12.16.1977; released 01.22.1980. 13 p.

25 Shenglin. Liu. Highly selective ethylbenzene production through alkylation of dilute ethylene with gas phase-liquid phase benzene and transalkylation feed / Shenglin Liu, Fucun Chen, Sujuan Xie, Peng Zeng, Xiyan Du, Longya Xu // Journal Natural Gas Chemistry – 2009. №18. P. 21–24.

26 Pat. 6093866 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Alkylation catalyst and the application thereof / Wang Qingxia, Zhang Shurong, Cai Guangyu, Li Feng, Xu Long-ya, Huang Xuxian, Li Yuying; China Petrochemical Corporation, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Fushun Petrochemical Company of Sinopec. – № US19970880741 19970623; filed 06.23.1997; released 25.07.2000. 10 p.

27 Pat. 9611175 United States, Int. Cl. C07C 15/073. Process for manufacturing ethylbenzene or cumene / Hendriksen Dan Eldon, Lattner James Richardson, Zboray James Andrew, Soled Stuart Leon; Exxon Chemical Patents Inc. – № WO1995US13100 19951006; filed 03.03.1994; released 18.04.1996. 15 p.

28 Pat. 6504071 United States, Int. Cl. C07C 2/68. Process and apparatus for preparation of ethylbenzene by alkylation of benzene with dilute ethylene contained in dry gas by catalytic distillation/ Jirui Zhang, Dongfeng Li, Jiquan Fu, Gang Cao; Beijing Institute Of Clothing Technology. № 09/732918; filed 11.12.2000; released 07.01.2003. 12 p.

29 Alkilirovanie benzola etan-etilenovoy fraktsiei na novom tseolitsoderzhaschem katalizatore / Ershteyn A.S. [i dr.] // Neftegazovoe delo: nauch. zhurn. 2013. T.11, № 4. S. 165-170. [in Russian].

Эрштейн А.С., аспирант кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация
A. Ershteyn, Post-graduate Student of the Chair «Technology of Oil and Gas», FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», Ufa, the Russian Federation

Шавалеева Н.Н., аспирант кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация
N. Shavaleeva, Post-graduate Student of the Chair «Technology of Oil and Gas», FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», Ufa, the Russian Federation
e-mail: nazifashavaleeva@mail.ru

Шавалеев Д.А., доцент кафедры «Электрооборудование и автоматика промышленных предприятий», филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Салават, Российская Федерация
D. Shavaleev, Associate Professor of the Chair «Electrical Equipment and Automation of Industrial Companies» FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», branch, Salavat, the Russian Federation

Павлов М.Л., д-р хим. наук, профессор кафедры «Химико-технологические процессы», филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Салават, Российская Федерация
M. Pavlov, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Chair «Chemical Processes», FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», branch, Salavat, the Russian Federation

Басимова Р.А., канд. хим. наук, доцент кафедры «Химико-технологические процессы», филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Салават, Российская Федерация
R. Basimova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Chair «Chemical Processes», FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», branch, Salavat, the Russian Federation

ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHYLENE AND ETHANE-ETHYLENE FRACTIONS ON CATALYST USY-BS

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ И ЭТАН-ЭТИЛЕНОВЫМИ ФРАКЦИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА USY-БС

About 60% of world production of benzene (purity over 99.9%) and approximately 10% of ethylene of polymerization purity are used for EB production. However, other techniques are known according to which is possible to use ethylene diluted methane and ethane, i.e. ethane-ethylene fraction. At the present work, at atmospheric pressure in the hard test conditions, the possibility of alkylation of benzene with ethylene and ethane-ethylene fractions of different composition on the new ultra-stable zeolite catalyst USY-BS (which represents one polycrystalline rod of HY zeolite without bonding agents) has been studied. It was proved, with 100% ethylene conversion that the ethylbenzene (EB) yield is 28.3; 28.0 and 27.7 wt. % and the selectivity of EB is 84; 83 and 81% using not hydrogenated EEF, hydrogenated EEF and ethylene polymerization grade, accordingly. Thus, the principal possibility and, moreover, the feasibility of using EEF with different composition instead of ethylene in the preparation of EB, was showed. In case of plant productivity by EB production is 230 000 t/y, the estimated annual economic effect, only from the changes in the composition of raw materials at transition to the use of EEF as an alkylating agent instead of ethylene only, is about RUB 454 million, and payback period will be about 2.5 years. Thus, the use of EEF as an alkylating agent and the new zeolite catalyst USY-BS might significantly improve technical and economic parameters of the process.

Для получения этилбензола (ЭБ) используется около 60% мирового производства бензола чистотой более 99,9% и примерно 10% этилена полимеризационной чистоты. Однако, известны и другие технологии, согласно которым возможно применение этилена разбавленного метаном и этаном, то есть этан-этиленовой фракции. В настоящей работе, в условиях жёсткого режима тестовых испытаний, при атмосферном давлении изучена возможность алкилирования бензола этиленом и этан-этиленовыми фракциями (ЭЭФ) различного состава на новом ультрастабильном цеолитном катализаторе USY-БС, представляющим собой единый поликристаллический росток цеолита HY, не содержащий связующих веществ. При 100% конверсии этилена выход ЭБ составляет 28,3; 28,0 и 27,7 мас.%, а селективность образования ЭБ 84; 83 и 81% при использовании не гидрированной, гидрированной ЭЭФ и этилена, соответственно. Установлено, что использование не гидрированной или гидрированной ЭЭФ вместо этилена полимеризационной чистоты не ухудшает выход и селективность образования ЭБ. Таким образом, показана принципиальная возможность и, более того, целесообразность использования ЭЭФ различного состава вместо этилена при получении ЭБ. При производительности установки по производству ЭБ 230 тыс. т в год ориентировочный годовой экономический эффект, только за счет использования в качестве алкилирующего агента ЭЭФ вместо этилена, составляет около 454 млн рублей при сроке окупаемости проекта около 2,5 лет. Таким образом, алкилирование бензола ЭЭФ различного состава на новом ультрастабильном цеолитном катализаторе USY-БС существенно улучшит технико-экономические показатели процесса получения ЭБ.

**A.S. Ershteyn, N.N. Shavaleeva,
D.A. Shavaleev, M.L. Pavlov,
R.A. Basimova**

**FSBEI HPE «Ufa State Petroleum
Technological University»,
Ufa, the Russian Federation
FSBEI HPE «Ufa State Petroleum
Technological University», Branch,
Salavat, the Russian Federation**

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

**ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет», г. Уфа,
Российская Федерация
ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет», филиал,
г. Салават, Российская Федерация**

Key words: ultrastable, granulated zeolite without binders, ethylene, ethane-ethylene fraction, ethylbenzene.

Ключевые слова: ультрастабильный, гранулированный цеолит без связующих веществ, этилен, этан-этиленовая фракция, этилбензол.

Introduction

Almost all ethylbenzene (EB) produced is used to produce styrene. According to forecasts, in 2014-2015, the world demand for EB will increase and the average annual growth rate will be about 3% [1].

More times than not, ethylbenzene is received in the process of catalytic benzene alkylation with ethylene. The technology of producing mono-alkylsubstituted benzol using a homogeneous catalyst - aluminium chlo-

ride was developed by Friedel and Crafts in the 1930s and is still used in industry. The disadvantage of this process is the imperfection of the catalyst, leading to low selectivity of EB, high corrosion activity of the reaction medium and a significant amount of environmentally hazardous waste. Therefore, in the last 35-40 years, much attention is paid to the production of ethylbenzene on heterogeneous zeolite catalysts devoid of these shortcomings [2-7].

The first process of gas-phase alkylation using a catalyst based on zeolite of ZSM-5 type was introduced in 1980. Disadvantage of the process are high: temperature of 380-420 °C and molar rate benzene/ethylene (20÷25/1) in the reaction mixture, and, consequently, is energy-consuming [8-10].

The technology of liquid-phase alkylation of benzene with ethylene using catalyst based on Y type wide-pore zeolite was introduced in 1990. The process flows at the temperatures of 200-260 °C and characterized with long cycle length of the catalyst while maintaining its high activity. Later on, catalysts were developed on the base of β -type zeolite with high activity and MCM-22 type with high selectivity of EB [11-22]. Advantages of the liquid phase before the vapor-phase process consist in:

- reducing energy costs;
- increasing the yield and selectivity of EB;
- reducing the formation of by-products and impurities;
- increasing the service life of the catalyst and its cycle length.

About 60% of world production of benzene (purity over 99.9%) and approximately 10% of ethylene of polymerization purity are used for EB production. Then again, other technologies is referred, whereunder using ethylene diluted with methane and ethane, in other words ethane-ethylene fraction and benzene with

purity 90-96% is possible. Most commonly, in this process, catalysts based on Y- or β -type zeolites are used [23-29].

The objective of the work is to improve the process of benzene alkylation at the expense of the use of different in composition ethane-ethylene fraction as an alkylating agent, as well as a new catalyst USY-BS, which is a granulated, free from binding materials ultrastable Y-type zeolite in the acidic H^+ -form.

Experimental procedure

Benzene (according to GOST-9572-93) with the basic substance share 99.8 mas. % was used as raw material. Alkylating agents were ethylene (E) according to GOST 25070-87 (with high purity) and EEF received from EP-300 unit of JSC «Gazprom neftekhim Salavat» (table 1).

The alkylation reaction of benzene in the presence catalyst USY-BS, which properties showed in table 2, was carried out on a laboratory unit of flow type.

Conditions for benzene alkylation in testing are shown in table 3.

The hydrocarbon composition of raw materials, liquid and gaseous reaction products were determined at the automated chromatographic complex unit «Kristallyuks-4000M». The identification of the analyzed mixture components was carried out by comparing the retention time with that of standard individual substances. The chromatograms were calculated by the method of internal normalization.

Discussion of measured data

The main task of carrying out the reaction under a strict regime of tests at atmospheric pressure was to identify the fundamental possibility of alkylation of benzene with EEF different composition and comparison of the data with the data on the alkylation of benzene with ethylene polymerization grade.

As a result of a series of experiments, we investigated the hydrocarbon composition of alkylate samples selected at set intervals, and constructed kinetic curves of the change: the concentration of EB in alkylates (Figure 1) and the selectivity of its formation (Figure 2).

It was established, that EB concentration in alkylates, which obtained by the alkylation of benzene with EE-fractions, is somewhat higher than in alkylation with ethylene.

Maximum concentration of EB is registered under 100% conversion of ethylene between 5 and 30 min of the experiment and is 28.3 mas. % (not hydrogenized EEF), 28.0 mas. % (hydrogenized EEF), and 27.7 mas. % when ethylene is used. Thereupon, by using all of the alkylating agents, the EB concentration drops dramatically, with about the same rate. It is caused by deactivation of the catalyst. Due to high ethylene concentration at the active centers of the catalyst, apart from the main reaction of EB formation, side reactions of oligomeriza-

Table 1. Composition of alkylating agents

Fractional composition, vol. %	Ethylene	Not hydrogenized EEF	Hydrogenized EEF
CH ₄	-	0.74	0.93
C ₂ H ₂	-	1.3	1ppm
C ₂ H ₄	99.99	79.66	80.6
C ₂ H ₆	0.01	16.19	18.00
H ₂	-	2.05	0.10

Table 2. Physical and chemical properties of the catalyst USY-BS

Index	Meaning
Zeolite type	Y
Zeolite contents in the catalyst, pts. %:	~100
Poured density, g/cm ³	0.65
Acidity, mM NH ₃ /g of the catalyst	802
Module (SiO ₂ /Al ₂ O ₃), mole	11.5
Ion-exchange form of the zeolite	H ⁺
Degree of Na ⁺ cations substitution	0.99

Table 3. Testing conditions

Index	Meaning
B/E molar ratio	3/1
Temperature, °C	200
Feed space velocity, h ⁻¹	3.6
Pressure, MPa	0.1
Duration of the experiment, min	120

tion take place, which results in rapid deactivation of the catalyst.

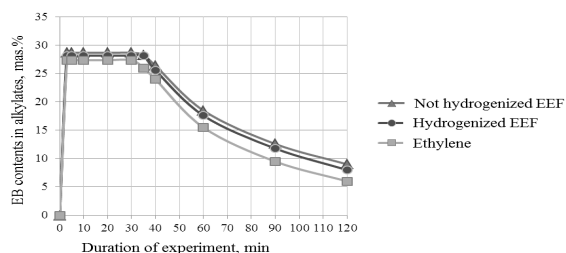


Figure 1. Changes in the EB contents in alkylates at benzene alkylation by ethylene and EEF

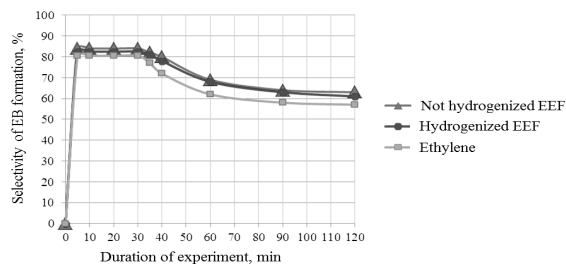


Figure 2. Changes in the selectivity of EB formation during alkylation of benzene by ethylene and EEF

When EEF and ethylene are used, the connection is evident between the selectivity of EB formation and ethylene concentration in the alkylating agent. The more diluted ethylene is, the higher the selectivity of EB formation is. With 100% ethylene conversion (between from 5 to 30 min of the experiment), the selectivity of EB formation is 84; 83 and 81% with the use not

Table 4. Comparative data of the alkylates

Index	Alkylate-E	Alkylate-EEF
Hydrocarbon composition, mas. %:		
- hydrocarbons C ₁ -C ₂	0.424	6.620
- benzene	65.790	60.316
- toluene	1.333	1.023
- EB	27.671	28.293
- iso-propyl benzene	0.167	0.146
- o- xylene	0.018	0.010
- n-propyl benzene	0.164	0.118
- ethyltoluene	0.440	0.126
- m-diethyl benzene	2.269	2.041
- p-diethyl benzene	1.145	0.879
- o-diethyl benzene	0.217	0.150
- C ₁₁ and higher (PAB)	0.362	0.278

hydrogenized, hydrogenized EEF and ethylene, accordingly. At a later stage selectivity decrease.

Table 4 shows comparative data of the composition of the alkylate, which produced by using ethylene as the alkylating agent (alkylate-E) and EEF (alkylate-EEF) with 100% conversion of ethylene, which corresponds to the maximum yield of EB.

These data show that the alkylation of benzene with EEF content of by-products (toluene, ethyltoluene, isomers of propylbenzene, diethylbenzene, PAB) and impurities (o-xylene) in the alkylate is slightly lower than the alkylation by using ethylene of polymerization purity. Apparently, this is connected with slightly higher yield of EB.

So as a result of studies found that the use of EEF as alkylating agent instead of ethylene is possible, and the coefficient of the process, at least not deteriorated.

Also noted, that in the considered conditions ethane not reactive. This is confirmed by the data (table 4), where in the «Alkylate-EEF» was found 6.62 wt.% C₁-C₂ hydrocarbons (mainly ethane), whereas «alkylate-E» has only 0.424 wt.%. It is known that ethane is an excellent feedstock for pyrolysis, so it is necessary to separate and send it to the pyrolysis unit. Figure 3 shows a block diagram of a obtaining EB using ethylene or EEF.

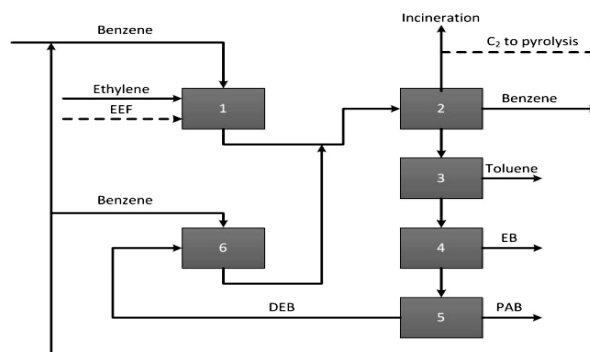


Figure 3. Block diagram of the production of EB by using ethylene and the EEF: 1, 6 - alkylation and transalkylation reactors; 2, 3, 4, 5 - fractionators

To evaluate the economic feasibility of using EEF instead of ethylene of polymerization grade was held tentative calculation of the efficiency of the project. For the base of comparison was adopted real industrial process of EB with 230 thousand tons per year performance (as an example JSC «Gazprom neftekhim Salavat»).

Table 5 shows the actual (industrial process) and design (experimental data) material balances the alkylation of benzene with ethylene and EEF.

For the base of comparison was taken the actual prime cost calculation (PC_p) for the production of EB over a period 2013. When calculating the project (approximate) prime cost of EB production, the following assumptions are adopted: expenses on other materials, fuel and energy, semi-fixed costs and by-products

Table 5. Material balance of EB production

Item	Actual	Design
Taken raw:	t/y	
Benzene	150 766	150 766
Ethylene	54 800	-
EEF	-	77 193
Total:	205 566	227 959
Target product:		
Ethylbenzene	193 573	193 573
By-product:		
Dry gas	825	23 218
PAB	11 197	11 197
Losses	- 29	- 29
Total:	205 566	227 959

(except dry gas) are assumed as being equal, as they are in actual calculation.

The project prime cost of EB (PC_p) is RUB 28 853.82.

Table 6 represents the data for calculating the indicative economic effect from replacing ethylene with EEF with 100% EB production workload.

Table 6. Data for calculating the indicative economic effect

Indexes	Identifi- cation	Unit of measu- rement	In fact	Project
Productivity of EB	P	t/year	230.000	
Prime cost	PC_F	RUR/t	30 831.26	-
	PC_p		-	28 853.82

Estimated annual economic effect is calculated according to the following formula:

$$E = (PC_p - PC_F) \cdot P$$

Thus, the estimated annual economic effect, from the changes in the composition of raw materials at transition to the use of EEF as an alkylating agent instead of ethylene, is about RUB 454 million.

For the project realization needed capital investments. Approximate sum for each of the types of costs are shown in Table 7.

Capital expenditure on design and survey work, construction and installation work and other expenses are assumed in percentage of aggregate expenses on the purchase of equipment in the amount of:

- construction and installation work - 30% of aggregate expenses on equipment;

Table 7. Indicative capital expenses

Type of expenses	Cost, thousand rubles
Cost of equipment	400.000
Construction and installation work	120.000
Design and survey work and research and development	26.000
Logistics	12.000
Other expenses	5.580
Total:	563.580.0

- design and survey work - 5% of construction and installation work;
- transportation and warehouse expenses - 3% of the cost of equipment;
- other expenses - 1% of the sum of all above-mentioned cost items.

The correlation between the indicative payback period of project and the utilization of production capacities is shown in Figure 4.

At maximum production load, the payback period will be about 2.5 years; with the decrease in load by 50%, this period will extend to 6 years.

The financial model was built according to the discounted cash flow method. The indexes were evaluated for a 12-year period (taken as the duration of the project lifetime), which includes 1-year investment phase and 11-year production phase.

Cash inflows included additional income from the decrease in EB prime cost; cash outflows included capital investments, taxes, expenses on the loan servicing. Cash flows in various years are leveled to the same time point - initial level - at the beginning of the investment stage. Such leveling is carried out using a discount factor adopted in the amount of 11%.

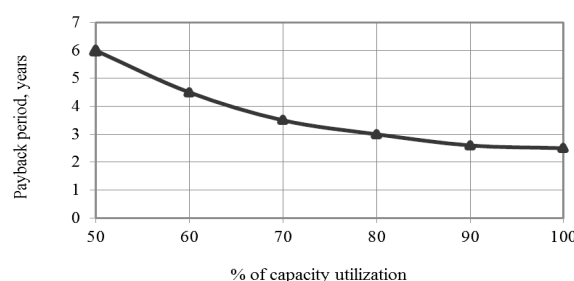


Figure 4. The correlation between the indicative payback period of project and the utilization of production capacities

Table 8 represents basic indexes characterizing the economic effectiveness of the project implementation.

Table 8. Indexes of the project effectiveness

Basic indexes of effectiveness	Meaning
IRR of the project, %	78
NPV of project with DF=12%, thousand RUB	2 070 571
Payback period, year	2.3
Discounted payback period, year	2.5

Thus, if the project is implemented successfully, the use of EEF as an alkylating agent and the new zeolite catalyst USY-BS might significantly improve technical and economic parameters of the process.

Conclusions

The possibility to alkylate benzene with ethylene and EEF by new ultrastable zeolite catalyst USY-BS has been studied in testing conditions at atmospheric pressure.

It was proved that the use of not hydrogenized EEF instead of ethylene in benzene alkylation with the catalyst USY-BS does not degrade the yield and selectivity of EB with 100% ethylene conversion, the EB yield is 28.3; 28.0 и 27.7 mas. %, and the selectivity of EB formation is 84; 83 и 81% with the use not hydrogenized EEF, hydrogenized EEF and ethylene, accordingly.

The estimated annual economic effect, from the changes in the composition of raw materials at transition to the use of EEF as an alkylating agent instead of ethylene only, is about RUB 454 million, and indicative payback period will be about 2.5 years.

REFERENCES

- 1 Ethylbenzene market, <http://chemguide.ru>
- 2 Perego, C. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production / C. Perego, P. Ingallina // *Green Chem.* 2004. № 6. 274 p.
- 3 Namuangruk, S. Alkylation of benzene with ethylene over faujasite zeolite investigated by the ONIOM method / S. Namuangruk, P. Pantu, J. Limtrakul // *Journal of Catalysis.* 2004. № 225. P. 523–530.
- 4 Pat. 6747182 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Production of alkylated aromatic compounds using dealuminated catalysts / Hye Kyung C. Timken, Arthur W. Chester, Susan Ardito, Mark P. Hagemeister; ExxonMobil Chemical Patents Inc. № 09/813,170; filed 20.03.2001; released 8.06.2004. 8 p.
- 5 Pat. 6897346 United States, Int. Cl. C07C 6/126. Aromatic conversion process employing low surface area zeolite Y / Merrill; James T., Butler; James R. – № 09/329,502; filed 10.07.1999; released 24.05.2005. 7 p.
- 6 Pat. 5650547 United States, Int. Cl. B01J 29/084. Catalyst for the alkylation of aromatic compounds and process which makes use of said catalyst / Cavani; Fabrizio, Girotti; Gianni, Arrigoni; Virginio, Terzoni; Giuseppe; Ministero Dell 'Universi-ta' E Della Ricerca Scientifica E Tecnologica. – № 08/466,233; filed 06.06.1995; released 22.06.1997. 14 p.
- 7 Pat. 5557024 United States, Int. Cl. B01J 29/70. Process for preparing short chain alkyl aromatic compounds/ Cheng; Jane C., Fung; Anthony D., Klocke; Donald J., Lawton; Stephen L., Lissy; Daria N., Roth; Wieslaw J., Smith; C. Morris, Walsh; Dennis E.; Mobil Oil Corporation. № 08/452,919; filed 30.05.1995; released 17.09.1996. 9 p.
- 8 Pat. 3751506 United States, Int. Cl. C07C 2/00; B01J 20/34; B01J 20/30; B01J 29/40; B01J 29/08. Vapour-phase alkylation in presence of crystalline aluminosilicate catalyst/ G.T. Burrell; Mobil Oil Corporation. – №252,776; filed 12.05.1972; released 7.08.1973. 10 p.
- 9 Pat. 5157180 United States, Int. Cl. B01J 29/08. Alkylation and transalkylation processes / Martin West, Suheil F. Abdo; Union Oil Company of California. – № 07/695,105; filed 3.05.1991; released 20.10.1992. 13 p.
- 10 Pat. 2261853 Rossiyskoy Federatsii, MPK C07C2/66. Sposob alkilirovaniya benzola etilenom / M.N. Rogov, H.H. Rahimov, O.L. Elin, M.H. Ishmiyarov, S.I. Myachin, A.V. Prokopenko, M.L. Pavlov, R.A. Basimova, A.A. Galyautdinov; OAO «Salavatnefteorgsintez». № 2004114644/04; zayavl. 2004.05.13; opubl. 2005.10.10. 11 s. [in Russian].
- 11 Isakov Ya.I. Ispolzovanie tseolitnykh katalizatorov v neftehimii i organicheskom sinteze // *Neftehimiya.* 1998. T. 38. № 6. S. 404-413. [in Russian].
- 12 Pat. 4774377 United States, Int. Cl. C07C 2/70. Alkylation/transalkylation process / Barger; Paul T., Thompson; Gregory J., Herber; Raymond R., Imai; Tamotsu; UOP Inc. № 07/095,184; filed 11.09.1987; released 27.09.1988. 7 p.
- 13 Pat. 5522984 United States, Int. Cl. B01J 29/70. Modified zeolite β , processes for preparation and use thereof / Gajda, Gregory J., Gajek, Richard T.; UOP. № 08/453,331; filed 05.30.95; released 06.04.96. 11 p.
- 14 Pat. EP 0432814 United States, Int. Cl. C07C15/07. Process for alkylating benzene / Fabrizio Cavani, Virginio Arrigoni, Roberto Ghezzi, Giuseppe Bellussi; Snamprogetti s.p.a., Enichem synthesis s.p.a., Eniricerche s.p.a. – № EP19900202956 19901108; filed 08.11.1990; released 06.09.1995. 11 p.
- 15 Pat. 6376729 United States, Int. Cl. C07C 2/66. Multi-phase alkylation process / Merrill; James T., Butler; James R. № 09/729,032; filed 04.12.2000; released 23.04.2002. 11 p.
- 16 Pat. WO/2006/107470 United States, Int. Cl. C10G 29/20. Multiphase alkylaromatic production / CLARK, Michael, C.; NANDA, Vijay; MAERZ, Brian. – № PCT/US2006/007261; filed 01.03.2006; released 12.10.2006. 11 p.
- 17 Pat. WO/2006/052324 United States, Int. Cl. B01J 29/076. Heavy aromatics conversion catalyst composition and processes therefore and therewith / Meminn, Timothy; Stachelczyk, David, Anthony. – № PCT/US2005/033658; filed 16.09.2005; released 18.05.2006. 15 p.
- 18 Pat. WO/2002/062734 United States, Int. Cl. C07C 15/02. Production of alkylaromatics compounds / Chen, Shiou-Shan; Hwang, Shyh-Yuan, H. № PCT/US2002/003801; filed 06.02.2002; released 15.08.2002. 13 p.
- 19 Gerzeliev I.M., Hadzhiev S.N., Saharova I.E. Sintez etilbenzola i transalkilirovanie benzola dietilbenzolami na tseolitnykh katalizatorah // *Neftehimiya.* 2011. T. 51, № 1. S. 40-49. [in Russian].
- 20 Corma A. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: catalytic behaviour and kinetic mechanism / A. Corma, V. Martinez-Soria, E. Schnoefeld // *Journal of catalysis.* 2000. № 192. P. 163.
- 21 Sintez ultrastabilnogo granulirovannogo bez svyazyuyuschih veschestv tseolita tipa Y, i na ego osnove katalizatora transalkilirovaniya benzola dietilbenzolami / Shavaleeva N.N. [i dr.] // *Neftegazovoe delo: nauch. zhurn.* 2013. T.11, № 4. S. 158-164. [in Russian].

22 Alkilirovaniye benzola etilenom na otechestvennom tseolitsoderzhaschem katalizatore / Pavlov M.L. [i dr.] // Neftegazovoe delo: nauch. zhurn. 2012. № 2. S. 470-478. [in Russian].

23 Sovershennost' vnedreniya tehnologii piroliza s tselyu polucheniya nizshih olefinov: inform.-analit. obzor / OAO «TSNIITENEFTEHIM». M., 2002. S. 80-85. [in Russian].

24 Pat. 4185040 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Alkylation of aromatic hydrocarbons / Texas V. Inwood, John W. Ward; Union Oil Company of California. № US19770861196 19771216; filed 12.16.1977; released 01.22.1980. 13 p.

25 Shenglin. Liu. Highly selective ethylbenzene production through alkylation of dilute ethylene with gas phase-liquid phase benzene and transalkylation feed / Shenglin Liu, Fucun Chen, Sujuan Xie, Peng Zeng, Xiyun Du, Longya Xu // Journal Natural Gas Chemistry – 2009. №18. P. 21–24.

26 Pat. 6093866 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Alkylation catalyst and the application thereof / Wang Qingxia, Zhang Shurong, Cai Guangyu, Li Feng, Xu Long-ya, Huang Zuxian, Li Yuying; China Petrochemical Corporation, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Fushun Petrochemical Company of Sinopec. – № US19970880741 19970623; filed 06.23.1997; released 25.07.2000. 10 p.

27 Pat. 9611175 United States, Int. Cl. C07C 15/073. Process for manufacturing ethylbenzene or cumene / Hendriksen Dan Eldon, Lattner James Richardson, Zboray James Andrew, Soled Stuart Leon; Exxon Chemical Patents Inc. – № WO1995US13100 19951006; filed 03.03.1994; released 18.04.1996. 15 p.

28 Pat. 6504071 United States, Int. Cl. C07C 2/68. Process and apparatus for preparation of ethylbenzene by alkylation of benzene with dilute ethylene contained in dry gas by catalytic distillation/ Jirui Zhang, Dongfeng Li, Jiquan Fu, Gang Cao; Beijing Institute Of Clothing Technology. № 09/732918; filed 11.12.2000; released 07.01.2003. 12 p.

29 Alkilirovaniye benzola etan-etilenovoy fraktsiei na novom tseolitsoderzhaschem katalizatore / Ershteyn A.S. [i dr.] // Neftegazovoe delo: nauch. zhurn. 2013. T.11, № 4. S. 165-170. [in Russian].

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Рынок этилбензола, <http://chemguide.ru>

2 Perego, C. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production / C. Perego, P. Ingallina // Green Chem. 2004. № 6. 274 p.

3 Namuangruk, S. Alkylation of benzene with ethylene over faujasite zeolite investigated by the ONIOM method / S.

Namuangruk, P. Pantu, J. Limtrakul // Journal of Catalysis. 2004. № 225. P. 523–530.

4 Pat. 6747182 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Production of alkylated aromatic compounds using dealuminated catalysts / Hye Kyung C. Timken, Arthur W. Chester, Susan Ardito, Mark P. Hagemester; ExxonMobil Chemical Patents Inc. – № 09/813,170; filed 20.03.2001; released 8.06.2004. 8 p.

5 Pat. 6897346 United States, Int. Cl. C07C 6/126. Aromatic conversion process employing low surface area zeolite Y / Merrill; James T., Butler; James R. – № 09/329,502; filed 10.07.1999; released 24.05.2005. 7 p.

6 Pat. 5650547 United States, Int. Cl. B01J 29/084. Catalyst for the alkylation of aromatic compounds and process which makes use of said catalyst / Cavani; Fabrizio, Girotti; Gianni, Arrigoni; Virginio, Terzoni; Giuseppe; Ministero Dell 'Universi-ta' E Della Ricerca Scientifica E Tecnologica. – № 08/466,233; filed 06.06.1995; re-leased 22.06.1997. 14 p.

7 Pat. 5557024 United States, Int. Cl. B01J 29/70. Process for preparing short chain alkyl aromatic compounds/ Cheng; Jane C., Fung; Anthony D., Klocke; Donald J., Lawton; Stephen L., Lissy; Daria N., Roth; Wieslaw J., Smith; C. Morris; Walsh; Dennis E.; Mobil Oil Corporation. – № 08/452,919; filed 30.05.1995; released 17.09.1996. 9 p.

8 Pat. 3751506 United States, Int. Cl. C07C 2/00; B01J 20/34; B01J 20/30; B01J 29/40; B01J 29/08. Vapour-phase alkylation in presence of crystalline aluminosilicate catalyst/ G.T. Burress; Mobil Oil Corporation. – № 252,776; filed 12.05.1972; released 7.08.1973. 10 p.

9 Pat. 5157180 United States, Int. Cl. B01J 29/08. Alkylation and transalkylation processes / Martin West, Suheil F. Abdo; Union Oil Company of California. – № 07/695,105; filed 3.05.1991; released 20.10.1992. 13p.

10 Пат. 2261853 Российской Федерации, МПК C07C2/66. Способ алкилирования бензола этиленом / М.Н. Рогов, Х.Х. Рахимов, О.Л. Елин, М.Х. Ишмияров, С.И. Мячин, А.В. Прокопенко, М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, А.А. Галаютдинов; ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». № 2004114644/04; заявл. 2004.05.13; опубл. 2005.10.10. 11 с.

11 Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 6. С. 404-413.

12 Pat. 4774377 United States, Int. Cl. C07C 2/70. Alkylation/transalkylation process / Barger; Paul T., Thompson; Gregory J., Herber; Raymond R., Imai; Tamotsu; UOP Inc. – № 07/095,184; filed 11.09.1987; released 27.09.1988. 7 p.

13 Pat. 5522984 United States, Int. Cl. B01J 29/70. Modified zeolite β , processes for preparation and use thereof / Gajda, Gregory

J., Gajek, Richard T.; UOP. № 08/453,331; filed 05.30.95; released 06.04.96. 11 p.

14Pat. EP 0432814 United States, Int. Cl. C07C15/07. Process for alkylating benzene / Fabrizio Cavani, Virginio Arrigoni, Roberto Ghezzi, Giuseppe Bellussi; Snamprogetti s.p.a., Enichem synthesis s.p.a., Eniricerche s.p.a. № EP19900202956 19901108; filed 08.11.1990; released 06.09.1995. 11 p.

15 Pat. 6376729 United States, Int. Cl. C07C 2/66. Multi-phase alkylation process / Merrill; James T., Butler; James R. № 09/729,032; filed 04.12.2000; released 23.04.2002. 11 p.

16 Pat. WO/2006/107470 United States, Int. Cl. C10G 29/20. Multiphase alkylaromatic production / CLARK, Michael, C.; NANDA, Vijay; MAERZ, Brian. – № PCT/US2006/007261; filed 01.03.2006; released 12.10.2006. 11 p.

17 Pat. WO/2006/052324 United States, Int. Cl. B01J 29/076. Heavy aromatics conversion catalyst composition and processes therefore and therewith / McMinn, Timothy; Stachelczyk, David, Anthony. № PCT/US2005/033658; filed 16.09.2005; released 18.05.2006. 15 p.

18 Pat. WO/2002/062734 United States, Int. Cl. C07C 15/02. Production of alkylaromatics compounds / Chen, Shiou-Shan; Hwang, Shyh-Yuan, H. № PCT/US2002/003801; filed 06.02.2002; released 15.08.2002. 13 p.

19 Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Сахарова И.Е. Синтез этилбензола и трансалкилирование бензола диэтилбензолами на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 1. С. 40-49.

20 Corma, A. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: catalytic behaviour and kinetic mechanism / A. Corma, V. Martinez-Soria, E. Schnoefeld // Journal of catalysis. 2000. № 192. P. 163.

21 Синтез ультрастабильного гранулированного без связующих веществ цеолита типа Y, и на его основе катализатора трансалкилирования бензола диэтилбензолами / Шавалеева Н.Н. [и др.] // Нефтегазовое дело: науч. журн. 2013. Т.11, № 4. С. 158-164.

22 Алкилирование бензола этиленом на отечественном цеолитсодержащем катализаторе / Павлов М.Л. [и др.] // Нефтегазовое дело: науч. журн. 2012. № 2. С. 470-478.

23 Совершенство технологии пиroliza с целью получения низших олефинов: информ.-аналит. обзор / ОАО «ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ». М., 2002. С. 80-85.

24 Pat. 4185040 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Alkylation of aromatic hydrocarbons / Texas V. Inwood, John W. Ward; Union Oil Company of California. – № US19770861196 19771216; filed 12.16.1977; released 01.22.1980. 13 p.

25 Shenglin, Liu. Highly selective ethylbenzene production through alkylation of dilute ethylene with gas phase-liquid phase benzene and transalkylation feed / Shenglin Liu, Fucun Chen, Sujuan Xie, Peng Zeng, Xiyan Du, Longya Xu // *Journal Natural Gas Chemistry* – 2009. №18. P. 21–24.

26 Pat. 6093866 United States, Int. Cl. B01J 29/00. Alkylation catalyst and the application thereof / Wang Qingxia, Zhang Shurong, Cai Guangyu, Li Feng, Xu Longya, Huang Zuxian, Li Yuying; China Petrochemical Corporation, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Fushun Petrochemical Company of Sinopec. – № US19970880741 19970623; filed 06.23.1997; released 25.07.2000. 10 p.

27 Pat. 9611175 United States, Int. Cl. C07C 15/073. Process for manufacturing ethylbenzene or cumene / Hendriksen Dan Eldon, Lattner James Richardson, Zboray James Andrew, Soled Stuart Leon; Exxon Chemical Patents Inc. – № WO1995US13100 19951006; filed 03.03.1994; released 18.04.1996. 15 p.

28 Pat. 6504071 United States, Int. Cl. C07C 2/68. Process and apparatus for preparation of ethylbenzene by alkylation of

benzene with dilute ethylene contained in dry gas by catalytic distillation/ Jirui Zhang, Dongfeng Li, Jiquan Fu, Gang Cao; Beijing Institute Of Clothing Technology. – № 09/732918; filed 11.12.2000; released 07.01.2003. 12 p.

29 Алкилирование бензола этан-этиленовой фракцией на новом цеолитсодержащем катализаторе / Эрштейн А.С. [и др.] // *Нефтегазовое дело: науч. журн.* 2013. Т.11, № 4. С. 165-170.

A. Ershteyn, Post-graduate Student of the Chair «Technology of Oil and Gas», FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», Ufa, the Russian Federation Эрштейн А.С., аспирант кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

N. Shavaleeva, Post-graduate Student of the Chair «Technology of Oil and Gas», FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», Ufa, the Russian Federation Шавалеева Н.Н., аспирант кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация e-mail: nazifashavaleeva@mail.ru

D. Shavaleev, Associate Professor of the Chair «Electrical Equipment and Automation of Industrial Companies» FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», branch, Salavat, the Russian Federation Шавалеев Д.А., доцент кафедры «Электрооборудование и автоматика промышленных предприятий», филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Салават, Российская Федерация

M. Pavlov, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Chair «Chemical Processes», FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», branch, Salavat, the Russian Federation Павлов М.Л., д-р хим. наук, профессор кафедры «Химико-технологические процессы», филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Салават, Российская Федерация

R. Basimova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Chair «Chemical Processes», FSBEI HPE «Ufa State Petroleum Technological University», branch, Salavat, the Russian Federation Басимова Р.А., канд. хим. наук, доцент кафедры «Химико-технологические процессы» филиал ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Салават, Российская Федерация