

УДК 547.313.2 + 547.532 + 661.183.6

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ

© Д. А. Шавалеев^{1*}, А. С. Эрштейн¹, И. Е. Алёхина²,
М. Л. Павлов³, Р. А. Басимова³, И. М. Герзелиев⁴

¹ОАО «Салаватнефтехимпроект»
Россия, Республика Башкортостан, 453259 г. Салават, Гагарина, 8.

²Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

³ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»
Россия, Республика Башкортостан, 453256 г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30.

⁴Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
Россия, 119991 г. Москва, Ленинский пр., 29.

*Email: nazifashavaleeva@mail.ru

Путем смешения 70% мас. цеолита H+ZSM-5 (модуль 30) и 30% мас. псевдобемита с последующим формованием гранул, их сушкой и термообработкой в атмосфере воздуха при температуре 650 °С в течение 4 ч был приготовлен катализатор для процесса алкилирования бензола этиленом в этилбензол. Затем часть синтезированного катализатора подвергли термодаровой обработке в среде 100% водяного пара при различных температурах в течение различных промежутков времени. Были изучены кислотные свойства полученных образцов. Исследование их каталитических свойств проводили на лабораторной установке в условиях аналогичных промышленным. В тех же условиях были изучены свойства импортного аналога – катализатора EBEMAX-1. Установлено, что по своим каталитическим свойствам синтезированный катализатор Kт-7 превосходит импортный аналог.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, катализатор, термодаровая обработка, алкилирование, бензол, этилен, этилбензол.

Введение

Среди многочисленных процессов нефтехимического синтеза производство этилбензола занимает одно из ведущих мест. В настоящее время мировые мощности его производства составляют около 50 млн. т/год и быстро возрастают на 4–5% в год [1].

Темпы роста производства этилбензола определяются все увеличивающейся потребностью в продуктах, получаемых на его основе [2, 3]. Более 90% выпускаемого этилбензола расходуется на получение стирола – одного из важнейших продуктов нефтехимии.

В настоящее время в России, в реакции алкилирования бензола этиленом, получают этилбензол преимущественно по устаревшей технологии – с использованием гомогенного кислотного катализатора (хлорида алюминия). Эксплуатация такого катализатора создает большое количество технологических, экологических и экономических проблем, связанных с его высокой коррозионной активностью и сложностями при утилизации, а также с недостаточно высокой селективностью процесса и большим объемом сточных вод. В развитых странах от подобной технологии производства этилбензола отказались более 25 лет назад и в настоящее время используют гетерогенно-каталитические процессы с применением цеолитсодержащих катализаторов [4, 5]. В России же подобные передовые процессы синтеза этилбензола (ЭБ) только начинают внедряться

в промышленное производство [6, 7]. В ОАО «Газпром нефтехим Салават» внедрен отечественный процесс газодарового алкилирования бензола этиленом на импортном катализаторе EBEMAX-1. Поэтому весьма актуальны исследования, направленные на разработку российского катализатора для этого процесса.

Экспериментальная часть

В качестве активной основы, при получении катализаторов для процесса газодарового алкилирования бензола этиленом, использовали высокодисперсный цеолит NaZSM-5 с модулем 30.0, синтезированный в ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ООО «ИСХЗК» г. Ишимбай). Свойства цеолита приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Свойства цеолита NaZSM-5 | |
|---|----------|
| Показатели | Значение |
| Тип цеолита | MFI |
| Степень кристалличности (по данным РФА), % мас. | 95 |
| Статическая адсорбционная емкость по парам бензола, см ³ /г | 0.14 |
| Статическая адсорбционная емкость по парам воды, см ³ /г | 0.13 |
| Содержание частиц менее 4.0 мкм, % мас. | 80.0 |
| Содержание влаги в кристаллите, % мас. | 48.0 |

H-форму ZSM-5 готовили ионным обменом цеолита в водном растворе нитрата аммония при температурах 80–90 °С, соотношении катионов NH_4^+ в растворе и катионов Na^+ в цеолите, равном 1.5 г-экв/г-экв, pH 5.5–7.0 и продолжительности обработки 1 ч, количество обработок – 3. После завершения обработки цеолит промывали деминерализованной водой, высушивали и термообработывали в среде воздуха при температуре 650 °С в течение 4 ч.

Для получения гранулированного катализатора высокодисперсный цеолит HZSM-5 смешивали со связующим материалом, в качестве которого использовали псевдобемит (табл. 2) производства ООО «ИСХЗК».

Таблица 2

| Свойства псевдобемита | |
|---|----------|
| Показатели | Значение |
| Степень кристалличности (по данным РФА), % мас. | 95 |
| Содержание Al_2O_3 , % мас. | 70 |
| Содержание Na_2O , % мас. | 0.03 |
| Содержание влаги, % мас. | 30 |

Смешение высокодисперсного цеолита с псевдобемитом осуществляли в следующем соотношении:

- 70% мас. цеолита ZSM-5 в H^+ - форме, считая на абсолютно сухое вещество;
- 30% мас. псевдобемита, считая на абсолютно сухое вещество;
- вода (количество – визуально).

Полученную массу тщательно перемешивали до однородной консистенции и формовали в гранулы методом экструзии. Влажные гранулы высушивали в течение 3 ч при температурах 120–150 °С, а затем термически обрабатывали (ТО) в течение 4 ч при температуре 650 °С в среде воздуха.

В ряде экспериментов, гранулы после высушивания и термообработки в среде воздуха дополнительно прокаливали в среде 100% водяного пара в течение различных промежутков времени при различных температурах, т.е. проводили термодаровую обработку (ТПО) катализатора.

Кислотные свойства цеолитов и катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД) по общепринятой методике [8]. Кислотность катализатора рассчитывали по следующей формуле:

$$X_i = \frac{V_i \cdot 10}{m}$$

где X_i – кислотность катализатора при температуре измерения, мкмоль/г; V_i – объем 0.01N раствора HCl, пошедшего на титрование пробы при температуре измерения, см³; m – масса катализатора, взятого на анализ, г.

Сумма измерений X_i^1 в температурном интервале от 150 до 350 °С соответствует количеству «слабых» кислотных центров.

Сумма измерений X_i^2 в температурном интервале от 350 до 550 °С соответствует количеству «сильных» кислотных центров.

Газофазное алкилирование бензола (Б) этиленом (Э) проводили в реакторе проточного типа с нисходящим потоком сырья под давлением.

Испытания проводили при следующих условиях:

| | |
|---|-----|
| температура, °С | 380 |
| давление, МПа | 2.5 |
| объемная скорость по бензолу, ч ⁻¹ | 15 |
| мольное соотношение бензол/этилен | 7/1 |

которые соответствуют промышленным [9].

Сырье – бензол нефтяной по ГОСТ 9572–93, алкилирующий агент – этилен по ГОСТ 25070–87 с изм. 1.

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

Для сравнения активности работы катализаторов использовали следующие показатели: выход этилбензола (ЭБ) от теоретического, селективность образования ЭБ.

Выход ЭБ от теоретического – показатель, характеризующий полноту использования сырья в процессе алкилирования ($X^{\text{ЭБ}}$), %, рассчитывали по формуле:

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

где $C_{\text{экс}}^{\text{ЭБ}}$ – массовая доля ЭБ в алкилате, % масс.;

$X_{\text{теор.}}^{\text{ЭБ}}$ – теоретический (расчетный) выход этилбензола, %.

Теоретический выход этилбензола, %, рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{теор.}}^{\text{ЭБ}} = \frac{\mu^{\text{ЭБ}}}{\text{Б/Э} \cdot \mu^{\text{Б}} + \mu^{\text{Э}}} \cdot 100\%$$

где $\mu^{\text{ЭБ}}$, $\mu^{\text{Б}}$, $\mu^{\text{Э}}$ – молярные массы соответственно этилбензола, бензола и этилена, кг/кмоль;

Б/Э – мольное соотношение Б/Э, моль/моль.

Селективность образования ЭБ – относительная концентрация этилбензола в расчете на образующиеся продукты реакции, ($\delta^{\text{ЭБ}}$), %, рассчитывали по формуле:

$$\delta^{\text{ЭБ}} = \frac{C_{\text{экс}}^{\text{ЭБ}}}{K_{\text{Б}}} \cdot 100$$

Результаты и их обсуждение

В табл. 3 приведены условные обозначения, состав, а также сведения об условиях термо- и термодаровой обработки катализаторов.

Для прогнозирования каталитической активности синтезированных катализаторов методом ТПД были изучены их кислотные свойства.

Таблица 3

Исследуемые катализаторы

| Наименование образца | Состав катализатора, % мас. | Условия обработки |
|----------------------|---|-----------------------------------|
| Кт-1 | Импортный катализатор | Не известны |
| Кт-2 | 70% HZSM-5 + 30% Al ₂ O ₃ | ТО 650 °С / 4 ч |
| Кт-3 | 70% HZSM-5 + 30% Al ₂ O ₃ | ТО 650 °С / 4 ч, ТПО 600 °С / 3 ч |
| Кт-4 | 70% HZSM-5 + 30% Al ₂ O ₃ | ТО 650 °С / 4 ч, ТПО 550 °С / 3 ч |
| Кт-5 | 70% HZSM-5 + 30% Al ₂ O ₃ | ТО 650 °С / 4 ч, ТПО 550 °С / 1 ч |
| Кт-6 | 70% HZSM-5 + 30% Al ₂ O ₃ | ТО 650 °С / 4 ч, ТПО 500 °С / 3 ч |
| Кт-7 | 70% HZSM-5 + 30% Al ₂ O ₃ | ТО 650 °С / 4 ч, ТПО 500 °С / 1 ч |

Из приведенных данных (рис. 1) следует, что чем выше температура и продолжительность воздействия водяного пара на катализатор, тем его кислотность ниже. В более «мягких» условиях ТПО, например, при температуре 500 °С и продолжительности обработки 1 ч кислотность полученного катализатора сопоставима с кислотностью не обработанного паром катализатора.

Таким образом, кислотность катализатора изменяется так же, как и кислотность высокодисперсного цеолита H-ZSM-5. То есть, проведение ТПО катализаторов приводит к их частичному dealюминированию и частичной аморфизации их кристаллической решетки [10].

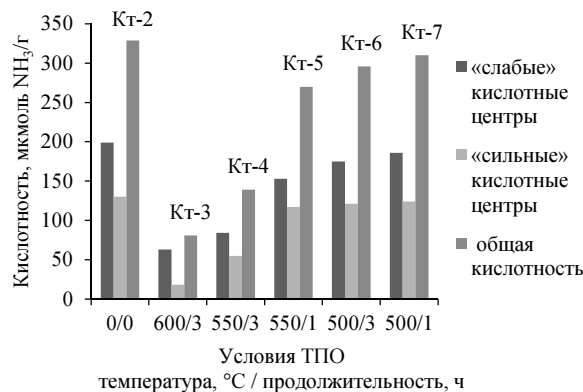


Рис. 1. Влияние условий ТПО на кислотность катализатора.

На рис. 2 приведены результаты испытаний импортного и синтезированных катализаторов в реакции алкилирования бензола этиленом.

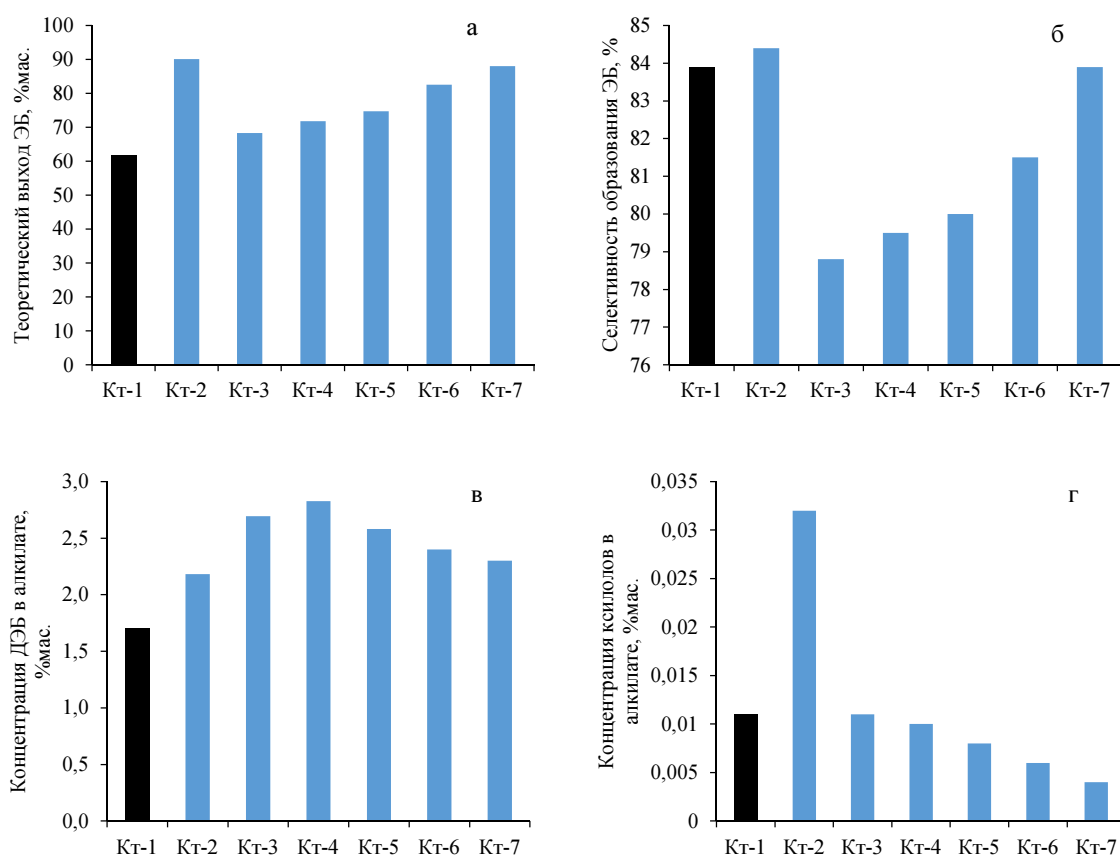


Рис. 2. Оценка свойств импортного и синтезированных катализаторов в тестовых испытаниях.

Так как цель нашей работы заключается в осуществлении импортозамещения катализатора для процесса газофазного алкилирования бензола этиленом, то совершенно ясно, что по своим свойствам синтезированный катализатор не должен уступать импортному аналогу.

В реакции алкилирования бензола этиленом образуются побочные продукты – изомеры диэтилбензолов (ДЭБ) и нежелательные примеси – изомеры ксилола.

Значения показателей импортного катализатора (Кт-1) служили критерием для оценки свойств синтезированных катализаторов:

- выход ЭБ от теоретического, % не менее 61.7
- селективность образования ЭБ, % не менее

83.9

- содержание ксилолов в алкилате, % не более

0.011

- содержание ДЭБ в алкилате, % фиксируется

Самый высокий выход ЭБ от теоретического достигается при использовании Кт-2, т.е. когда катализатор не подвергается ТПО. В то же время установлено, что чем условия проведения ТПО более «жесткие» (выше температура и длительнее время обработки) тем выход ЭБ от теоретического ниже (рис. 2, а).

Селективность образования ЭБ (рис. 2, б) на катализаторе Кт-2 максимальна, среди рассмотренных катализаторов и составляет 84.4%. Этот показатель для импортного катализатора (Кт-1) и Кт-7 одинаков (83.9%). При других условиях проведения ТПО селективность образования этилбензола ниже (78.8–81.5%).

В реакции алкилирования бензола этиленом образуются побочные продукты – изомеры диэтилбензолов и нежелательные примеси – изомеры ксилола.

В ОАО «Газпром нефтехим Салават» ДЭБ отделяются от ЭБ на блоке ректификации и перерабатываются в ЭБ на отдельном узле трансалкилирования бензола ДЭБ. Поэтому увеличение содержания ДЭБ в алкилате от 1.7 (Кт-1) до 2.2 – 2.8% (синтезированные катализаторы) не принципиально.

Изомеры ксилола имеют близкую температуру кипения (138–144 °С) к этилбензолу (136 °С), поэтому при ректификации эти углеводороды плохо разделяются. Получить целевой продукт ЭБ высокой чистоты (не менее 99.8% мас., ГОСТ 9385–77 «Этилбензол технический. Технические условия») удается лишь при ограничении содержания ксилолов в алкилате. Для промышленного импортного катализатора Кт-1 содержание ксилолов в алкилате составляет 0.011% мас. (рис. 2, г), тогда как для синтезированных катализаторов, прошедших дополнительно ТПО, эта величина значительно ниже – минимальная у катализатора Кт-7 (0.004% мас.).

Таким образом, катализатор Кт-7 отвечает всем заданным требованиям, превосходит по своим свойствам импортный аналог и может быть рекомендо-

ван к промышленному производству для дальнейшего использования в процессе алкилирования бензола этиленом в ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Выводы

1. Синтезирована серия катализаторов, содержащих 70.0% мас. цеолита H^+ -ZSM-5 с модулем 30 и 30.0% мас. связующего вещества – $\gamma-Al_2O_3$. Для получения катализаторов Кт-3 ÷ Кт-7 катализатор Кт-2 дополнительно подвергли ТПО при различных температурах в течение различных промежутков времени.

2. Изучены кислотные свойства синтезированных катализаторов. Установлено, что чем выше температура и продолжительность воздействия водяного пара на катализатор, при проведении ТПО, тем его кислотность ниже и ниже селективность образования этилбензола.

3. Найдено, что в реакции алкилирования бензола этиленом выход этилбензола от теоретического выше на всех синтезированных катализаторах, чем при использовании их импортного аналога.

4. Установлено, что по своим каталитическим свойствам синтезированный катализатор Кт-7 превосходит импортный Кт-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. ICB Americans Chemical Profile. 2007. URL: www. icis.com.
2. Degnan Th. F. Jr., Smith C. M., Venkat Ch. R. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes // Appl. Cat. A: Gen. 2001. Vol. 221. №1-2. P. 283–294.
3. Perego C., Ingallina P. Combining alkylation and transalkylation for alkyaromatic production // Green Chem. 2004. Vol. 6. №6. P. 274–279.
4. Бардик Д. Д., Леффлер У. Л. Нефтехимия. М.: Олимп-бизнес, 2003. 416 с.
5. The benefit of multipore zeolite: Catalytic behaviour of zeolites with interesting channels of different sizes for alkylation reactions / A. Corma, C. Martinez, G. Sastre, S. Valencia, F. J. Llopis // J. Catal. 2009. Vol. 268. №1. P. 9–17.
6. Басимова Р. А., Павлов М. Л., Мячин С. И., Прокопенко А. В., Мусина А. Г., Задорин А. Н., Кутепов Б. И., Ли И. А. Алкилирование бензола этиленом и трансалкилирование этилбензолов на цеолитных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. №4. 5. С. 94–96.
7. Герзелиев И. М., Мячин С. И., Тасуева И. Д., Хаджиев С. Н. Синтез этилбензола на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2009. Т. 49. №1. С. 59–65.
8. 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 // Хим. технология. 2012. №1. С. 5.
9. Технологический регламент производства этилбензола ОАО «Газпром нефтехим Салават».
10. Павлов М. Л., Шавалеев Д. А., Кутепов Б. И., Травкина О. С., Павлова И. Н., Басимова Р. А., Эрштейн А. С., Герзелиев И. М. Синтез и исследование катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита ZSM-5. // Нефтехимия. 2016. Т.56. №2. С. 1.
11. Шавалеев Д. А., Травкина О. С., Алехина И. Е., Эрштейн А. С., Басимова Р. А., Павлов М. Л. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. №1. С. 58–65.
12. Аглиуллин М. Р., Талипова Р. Р., Алехина И. Е. Золь-гель синтез силикагелей из смесей олигоэтоксисилоксанов // Вестник Башкирского университета. 2013. Т. 18. №2. С. 367–371.

Поступила в редакцию 20.03.2016 г.

**THE EFFECT OF CONDITIONS OF HEAT TREATMENT
ON THE PROPERTIES OF ZEOLITE-CONTAINING CATALYST
FOR ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHYLENE**

© D. A. Shavaleev^{1*}, A. S. Ershtein¹, I. E. Alekhina², M. L. Pavlov³,
R. A. Basimova³, I. M. Gerzeliev⁴

¹Salavatneftehimproekt
8 Gagarin St., 453259 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Bashkir State University
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Scientific-technical center Salavatnefteorgsintez
30 Molodogvardeitsev St., 453256 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.

⁴A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS
29 Leninsky Ave., 119991 Moscow, Russia.

*Email: nazifashavaleeva@mail.ru

Among the many processes of petrochemical synthesis, the production of ethylbenzene takes one of the leading places. The increasing rates of production of ethylbenzene are determined by increasing demand for compounds produced on its basis. More than 90% of ethylbenzene is consumed by production of styrene, one of the most important petrochemicals. Currently in Russia the reaction of alkylation of benzene with ethylene to produce ethylbenzene mainly involves obsolete technologies based on the use of homogeneous acid catalyst (aluminum chloride). Many developed countries, stopped to use similar technologies more than 25 years ago and currently apply heterogeneous catalytic processes with the use of zeolite catalysts. However, in Russia, such advanced processes for the synthesis of ethylbenzene (EB) just started to be implemented in industrial production. JSC "Gazprom neftekhim Salavat" introduced the domestic process of gas phase alkylation of benzene with ethylene using imported catalyst EBEMAX-1. Therefore, the research aimed at the development of the Russian catalyst for this process is highly relevant. The authors synthesized a series of catalysts containing 70.0 wt% of zeolite H⁺- ZSM-5 with module 30 and 30.0% wt% of binding substance γ -Al₂O₃. The acidic properties of synthesized catalysts were studied. It is found that the higher the temperature and duration of exposure of the catalyst to water vapor during the TPO, the lower its acidity and lower the selectivity of ethylbenzene production. It was found that in the reaction of alkylation of benzene with ethylene, the yield of ethylbenzene from theoretical with all synthesized catalysts was higher than with the use of their imported counterpart. It was found that the synthesized catalyst Ct-7 surpasses the imported Ct-1 by catalytic properties.

Keywords: zeolite ZSM-5, catalyst, heat treatment, alkylation, benzene, ethylene, ethylbenzene.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. ICB Americans Chemical Profile. 2007. URL: www.icis.com (data obrashcheniya: 19.07.2015).
2. Degnan Th. F. Jr., Smith C. M., Venkat Ch. R. Appl. Cat. A: Gen. 2001. Vol. 221. No. 1-2. Pp. 283–294.
3. Perego C., Ingallina P. Green Chem. 2004. Vol. 6. No. 6. Pp. 274–279.
4. Bardik D. D., Leffler U. L. Neftekhimiya [Petrochemistry]. Moscow: Olimp-biznes, 2003.
5. The benefit of multipore zeolite: Catalytic behaviour of zeolites with interesting channels of different sizes for alkylation reactions /A. Corma, C. Mar-tinez, G. Sastre, S. Valencia, F. J. Llopis. J. Catal. 2009. Vol. 268. No. 1. Pp. 9–17.
6. Basimova R. A., Pavlov M. L., Myachin S. I., Pro-kopenko A. V., Musina A. G., Zadorin A. N., Kutepov B. I., Li I. A. Neftepererabot-ka i neftekhimiya. 2008. No. 4. 5. Pp. 94–96.
7. Gerzeliev I. M., Myachin S. I., Tasueva I. D., Khadzhiev S. N. Neftekhimiya. 2009. Vol. 49. No. 1. Pp. 59–65.
8. Khazipova A. N., Pavlova I. N., Grigor'eva N. G., Kutepov B. I., Pavlov M. L., Basimova R. A. Khim. tekhnologiya. 2012. No. 1. Pp. 5.
9. Tekhnologicheskii reglament proizvodstva etilbenzola OAO «Gazprom neftekhim Salavat».
10. Pavlov M. L., Shavaleev D. A., Kutepov B. I., Travkina O. S., Pavlova I. N., Basimova R. A., Ershtein A. S., Gerzeliev I. M. Neftekhimiya. 2016. Vol. 56. No. 2. Pp. 1.
11. Shavaleev D. A., Travkina O. S., Alekhina I. E., Ershtein A. S., Basimova R. A., Pavlov M. L. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2015. Vol. 20. No. 1. Pp. 58–65.
12. Agliullin M. R., Talipova R. R., Alekhina I. E. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2013. Vol. 18. No. 2. Pp. 367–371.

Received 20.03.2016.