УДК 547.313.2: 547.532: 665.652.4:661.183.6

**СИНТЕЗ МИКРО-МЕЗОПОРИСТОГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ДЛЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА
ЭТИЛЕНОМ И ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ ПИРОЛИЗА****© М. Л. Павлов^{1*}, Р. А. Басимова¹, А. С. Эрштейн², Д. А. Шавалеев³,
И. Н. Павлова⁴, А. Н. Хазипова⁴, И. Е. Алехина⁵**¹ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»

Россия, Республика Башкортостан, 453256 г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30.

²ООО «Салаватнефтехимпроект»

Россия, Республика Башкортостан, 453259 г. Салават, ул. Гагарина, 8.

³Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Россия, 119071 г. Москва, Ленинский проспект, 29.

⁴Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

⁵Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: ink@anrb.ru

Синтезирован перспективный для промышленного внедрения катализатор для процесса алкилирования бензола этиленом и этан-этиленовой фракцией (ЭЭФ) пиролиза, который представляет собой глубоко декатионированный микро-мезопористый цеолит HY-BC, не содержащий связующих веществ. Показано, что использование в качестве алкилирующего агента как гидрированной, так и негидрированной ЭЭФ вместо этилена полимеризационной чистоты благоприятно сказывается на показателях процесса жидкофазного алкилирования бензола в этилбензол.

Ключевые слова: цеолитный катализатор, алкилирование, бензол, этилен, этан-этиленовая фракция, этилбензол.

Мировое производство этилбензола (ЭБ), в основном, основано на процессе алкилирования бензола этиленом. Технология получения моноалкилзамещенного бензола с использованием гомогенного катализатора – хлорида алюминия была разработана Фриделем и Крафтцем и до сих пор, с 30-х гг. прошлого века, используется в промышленности [1].

Процесс газофазного алкилирования (ГФА) бензола этиленом с использованием гетерогенных катализаторов обладает достоинствами и недостатками [2–6]. К достоинству относится то обстоятельство, что процесс проводят при относительно низком давлении. К недостаткам – реакция осуществляется при высоких температурах (380–420°C), поэтому процесс получения ЭБ является энергозатратным. При высоких температурах усиливается коксообразование, следовательно, снижается селективность образования ЭБ и сокращается межрегенерационный период работы катализатора. Необходимое для 100% конверсии этилена молярное отношение бензол/этилен в сырье вызывает дополнительные затраты на рецикл бензола.

Проведение процесса жидкофазного алкилирования (ЖФА) бензола является более эффективным, чем газофазного потому, что процесс протекает при более низких температурах 200–260°C, и следовательно, характеризуется более длительным межрегенерационным пробегом катализатора [7–8].

В настоящее время в большинстве процессов алкилирования бензола этиленом в качестве сырья используется этилен полимеризационной чистоты (более 99.9%), что составляет 10% мирового производства этилена.

В связи с выше изложенным, цель настоящей работы заключается в совершенствовании процесса ЖФА бензола двумя путями – за счет разработки катализатора HY-BC, представляющего собой цеолит HY, не содержащий связующих веществ, и использования в качестве алкилирующего агента не этилена полимеризационной чистоты, а гидрированной либо негидрированной ЭЭФ пиролиза углеводородов.

Экспериментальная часть

Для получения катализатора HY-BC разработанный нами [9] цеолит NaY-BC, не содержащий связующих веществ, с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модулем) 5.5 переводили в кислотную H^+ -форму. Для этого проводили декатионирование (замещение катионов Na^+ на NH_4^+) цеолита путем трех ионообменных обработок (ИО) в растворе нитрата аммония с концентрацией 25 г/дм³ (в пересчете на NH_4^+). ИО проводили при температуре 70°C в течение 1.0 ч. Соотношение цеолит (г)/раствор (см³) составляло 1:7. Между ИО и после их завершения осуществляли прокалку катализатора в воздушной среде при температуре 540°C в течение 3 ч.

Химический состав образцов цеолита и катализаторов анализировали методами комплексонометрического титрования и пламенной фотометрии [10–11]. Фазовый состав и модуль образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре PHILIPSPW 1800 в монохроматизированном $\text{Cu-K}\alpha$ излучении, в области углов от 5 до 40° по 2 θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Пористую структуру цеолита и катализаторов изучали методом ртутной порометрии на приборе «Porosimeter-2000» [12]. Равновесную адсорбционную емкость цеолита и катализаторов по парам воды и бензола определяли эксикаторным способом при $P/P_s = 0.5$ и температуре 25°C. Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака (ТПД NH_3) [13].

Каталитические свойства образцов изучали в реакции алкилирования бензола этиленом и ЭЭФ в ЭБ на лабораторной установке, оборудованной реактором проточного типа. Условия испытаний: температура 200°C; давление 2.5 МПа; объемная скорость по бензолу 5 ч⁻¹; мольное соотношение бензол/этилен 5:1. Мольное соотношение бензола к ЭЭФ составляло 6.6:1 или в пересчете на 100% этилен 5:1.

Продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристаллюкс 4000» с ПИД, кварцевой капиллярной колонкой размером 60 м × 0.32 мм × 1.0 мкм с неподвижной фазой ZB-1. Обработку результатов проводили на программно-аппаратном комплексе по методу «внутренней нормализации».

Для сравнения работы катализатора НУ-БС в реакции ЖФА бензола этиленом и ЭЭФ пиролиза использовали следующие показатели: конверсия бензола (Б), выход ЭБ от теоретического, селективность по ЭБ, которые были рассчитаны по формулам (1)–(4).

Конверсия бензола (K_B), %:

$$K_B = (C_{\text{Бисх.}} - C_{\text{Бэкс.}}) / C_{\text{Бисх.}} \quad (1)$$

где $C_{\text{Бисх.}}$ – массовая доля бензола в исходном сырье, 99.93 % мас.; $C_{\text{Бэкс.}}$ – массовая доля бензола в алкилате, % мас.

Выход ЭБ от теоретического ($X_{\text{ЭБ}}$), %:

$$X_{\text{ЭБ}} = C_{\text{ЭБэкс.}} / X_{\text{ЭБтеор.}} \times 100\% \quad (2)$$

где $C_{\text{ЭБэкс.}}$ – массовая доля ЭБ в алкилате, % мас.; $X_{\text{ЭБтеор.}}$ – теоретический (расчетный) выход этилбензола, %.

Теоретический выход ЭБ:

$$X_{\text{ЭБтеор.}} = M_{\text{ЭБ}} / (B/\text{Э} \times M_B + M_{\text{Э}}) \times 100\% \quad (3)$$

где $M_{\text{ЭБ}}$, M_B , $M_{\text{Э}}$ – молярные массы соответственно ЭБ, Б и этилена (Э), кг/кмоль; $B/\text{Э}$ – мольное соотношение $B/\text{Э}$, моль/моль.

Селективность по ЭБ, %:

$$S_{\text{ЭБ}} = C_{\text{ЭБэкс.}} / K_B \times 100\% \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные о влиянии условий декатионирования цеолита NaY-БС на физико-химические свойства синтезированных образцов катализатора НУ-БС.

Таблица 1

Свойства цеолита Y-БС до и после декатионирования

Показатели	Цеолит Y-БС			
Количество ионообменных обработок	–	I	II	III
Степень обмена катионов Na^+ на H^+	–	0.58	0.82	0.96
Содержание Na_2O в цеолите, % мас.	12.5	5.2	2.3	0.5
Статическая адсорбционная емкость при 25 °C, $P/P_s = 0.5$ по парам, $\text{см}^3/\text{г}$:				
C_6H_6	0.32	0.32	0.31	0.30
H_2O	0.30	0.30	0.29	0.28
Степень кристалличности цеолита, %	0.98	0.98	0.95	0.92
Модуль цеолита по данным РФА	5.5	5.5	6.3	7.1

При увеличении числа ионообменных обработок (I, II, III) цеолита NaY-БС с промежуточными прокалками происходит dealюминирование кристаллического каркаса цеолита, модуль которого возрастает, а адсорбционная емкость и степень кристалличности снижаются.

В табл. 2 приведены результаты исследования пористой структуры цеолита NaY-БС и образцов катализатора НУ-БС.

Таблица 2

Пористая структура цеолита NaY-БС и образцов катализатора НУ-БС

Показатели	NaY-БС	НУ-БС		
		I	II	III
Степень обмена катионов Na^+ на H^+	0	0.58	0.82	0.96
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	8.1	8.4	10.1	11.4
Распределение размера (нм) мезопор по диаметру, %:				
2–50	67.8	68.6 66.8? 67.7	69.9	71.2
Более 50	32.2	31.4	30.1	28.8

Если удельная поверхность цеолита NaY-БС – 8.1 $\text{м}^2/\text{г}$, то с увеличением степени обмена катионов Na^+ на H^+ она возрастает и у готового катализатора НУ-БС (III) составляет 11.4 $\text{м}^2/\text{г}$.

Пористая структура гранул цеолита NaY-БС и образцов катализатора состоит из микропористой структуры цеолита и мезопористой – вторичной пористой структуры, сформировавшейся между сростками кристаллов. Распределение размера мезопор диаметром 2–50 нм, обеспечивающих эффективную диффузию молекул реагирующих веществ

к каталитически активным центрам цеолита и продуктов реакции от них, показывает, что их количество превосходит 65% в общем количестве мезо- и макропор. Таким образом, катализатор НУ-БС (III) является микро-мезопористым материалом.

Результаты изучения кислотных свойств образцов катализатора НУ-БС показывают, что с увеличением степени обмена катионов Na^+ на H^+ от 0.58 до 0.96 концентрация «сильных» кислотных центров увеличивается от 243 до 463 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$. При этом общая кислотность возрастает от 692 до 1019 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ (табл. 3).

Таблица 3

Кислотные свойства образцов катализатора НУ-БС

Показатели	НУ-БС		
	I	II	III
Степень обмена катионов Na^+ на H^+	0.58	0.82	0.96
Кислотность, мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ катализатора:			
«слабые» кислотные центры (150–350 °C)	449	501	556
«сильные» кислотные центры (400–550 °C)	243	322	463

Высокая кислотность позволяет предположить, что синтезированный катализатор НУ-БС (III) будет обладать высокой активностью в реакции алкилирования бензола этиленом и ЭЭФ пиролиза углеводородов.

Таблица 4

Каталитические свойства катализатора НУ-БС в реакции ЖФА бензола различными алкилирующими агентами.

Наименование	Алкилирующий агент		
	Этилен	ЭЭФ негидр.	ЭЭФ гидр.
1. Углеводородный состав алкилата, % мас.:			
Неароматические углеводороды	0.459	0.462	0.217
Бензол	82.159	82.566	80.191
Толуол	0.032	0.026	0.034
Этилбензол	12.770	13.315	14.761
Изопропилбензол	0.077	0.035	0.042
Ксилолы	0.000	0.000	0.000
<i>n</i> -пропилбензол	0.002	0.002	0.003
Этилтолуол	0.192	0.112	0.111
<i>m</i> -диэтилбензол (ДЭБ)	1.061	0.928	1.354
<i>n</i> -ДЭБ	0.788	0.604	0.865
<i>o</i> -ДЭБ	0.775	0.620	0.748
C_{11} и выше (ПАБ)	1.685	1.330	1.674
Сумма	100.000	100.000	100.000
2. Показатели процесса			
2.1 Конверсия бензола, %	17.78	17.38	19.75
2.2 Выход ЭБ от теор., %	50.35	52.50	58.20
2.3 Селективность по ЭБ, %	71.82	76.61	74.74

В табл. 4 приведены результаты изучения реакции алкилирования бензола этиленом полимеризационной чистоты (99.9% об. этилена), а также гидрированной (77.52% об. этилена и 22.48% об.

этана) и негидрированной (79.10% об. этилена, 1.84% об. ацетилен и 19.06% об. этана) фракциями пиролиза углеводородов на синтезированном катализаторе НУ-БС.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение в качестве алкилирующего агента как гидрированной, так и негидрированной ЭЭФ пиролиза вместо этилена полимеризационной чистоты благоприятно сказывается на показателях процесса жидкофазного алкилирования бензола при использовании катализатора НУ-БС (III).

Так, применение негидрированной ЭЭФ приводит к увеличению селективности образования ЭБ на 6.7%, концентрации ЭБ в алкилате на 4.3%. При этом снижается концентрация в алкилате вредных примесей: этилтолуола на 41.7%, изопропилбензола на 54.5%, а также побочных продуктов – ДЭБ на 18.0% и ПАБ на 21.1%.

Использование гидрированной ЭЭФ приводит к увеличению концентрации ЭБ в алкилате на 15.6% и селективности его образования на 4.1%. Одновременно снижается концентрация в алкилате вредных примесей: этилтолуола на 42.2%, изопропилбензола на 45.5% и побочного продукта ПАБ на 0.7 %. Однако содержание ДЭБ увеличивается на 13.1%.

Заключение

Таким образом, синтезирован перспективный для промышленного внедрения катализатор процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом и ЭЭФ пиролиза углеводородов в этилбензол, который представляет собой глубоко декатионированный микро-мезопористый цеолит НУ-БС. Установлено, что использование в качестве алкилирующего агента как гидрированной, так и негидрированной ЭЭФ вместо этилена полимеризационной чистоты улучшает показатели процесса жидкофазного алкилирования бензола в этилбензол при использовании катализатора НУ-БС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабо Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980. Т. 1. 580 с.
2. Герзелиев И.М., Шавалеев Д.А., Гюльмалиев А.М. // Нефтехимия, 2017. Т. 57. №3. С. 1–6.
3. Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Басимова Р.А., Эрштейн А.С., Герзелиев И.М. // Нефтехимия, 2016. Т. 56. №2. С. 171–177.
4. Шавалеев Д.А., Эрштейн А.С., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Алехина И.Е., Герзелиев И.М. // Вестник Башкирского университета, 2016. Т. 21. №1 С. 86–90.
5. Шавалеев Д. А., Травкина О.С., Алехина И.Е., Эрштейн А. С., Басимова Р.А., Павлов М.Л. // Вестник Башкирского университета, 2015. Т. 20. №1. С. 58–64.
6. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеев Д.А., Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С. // Патент РФ 2608937 от 12.12.2016 г. по заявке №2015139954. Способ получения катализатора, катализатор и способ алкилирования бензола этиленом с его применением.

7. Эрштейн А.С., Шавалеева Н.Н., Павлов М.Л., Басимова Р. А. // Нефтегазовое дело, 2013. Т. 11. №4. С. 165–170.
8. Эрштейн А. С., Шавалеева Н. Н., Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А. // Нефтегазовое дело, 2014. Т. 12. №4. С. 90–96.
9. Пат.2553876 РФ, МПК В01J29/08. Способ получения высокомодульного фожазита без связующих веществ. Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., Травкина О. С., Кутепов Б. И.; ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез». №2014113770/05; заявл. 08.04.14; опуб. 10.06.15. бюл.17. 14 с.
10. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Госхимиздат, 1959. 231 с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.
12. Карнаузов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. М.: Наука, 1999. 470 с.
13. Хазинова А. Н., Павлова И. Н., Григорьева Н. Г., Кутепов Б. И., Павлов М. Л., Басимова Р. А. // Химическая технология, 2012. №1. С. 5.

Поступила в редакцию 15.05.2018 г.

**SYNTHESIS OF MICRO-MESOPOROUS ZEOLITE CATALYST
FOR THE PROCESS OF LIQUID-PHASE ALKYLATION OF BENZENE
BY ETHYLENE AND ETHANE-ETHYLENE FRACTION OF PYROLYSIS**

© M. L. Pavlov^{1*}, R. A. Basimova¹, A. S. Ershteyn²,
D. A. Shavaleev³, I. N. Pavlova⁴, A. N. Khazipova⁴, I. E. Alekhina⁵

¹Scientific and Technical center "Salavatnefteorgsintez"
30 Molodogvardeitsev Street, 453256 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Salavatneftemash
8 Gagarin Street, 453259 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS
29 Lenin Avenue, 119071 Moscow, Russia.

⁴Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

⁵Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: ink@anrb.ru

The authors of the article have synthesized a catalyst for the process of alkylation of benzene with ethylene and ethane-ethylene fraction (EEF) of pyrolysis. The catalysts promising for industrial introduction. It is a deep decationized micro-mesoporous zeolite HY-BS without binding additives. The authors established that the porous structure of the granules provides effective diffusion of molecules of reacting substances to the catalytic active centers of zeolite and reaction products. It was shown that the use of both hydrogenated and non-hydrogenated EEF as alkylating agent instead of ethylene in order to increase polymerization purity favorably affects the parameters of the process of liquid phase alkylation of benzene to ethylbenzene. The application of non-hydrogenated EEF lead to an increase of selectivity of the formation of EB by 6.7% and increased concentrations of EB in alkylate by 4.3%. At the same time, it reduced the concentration of impurities in alkylate; concentration of ethyltoluene was reduced by 41.7% and of iso-propylbenzene by 54.5%. Concentration of the sideproducts, such as DEB and PAB, were reduced as well by 18.0% and 21.1%, respectively. The use of hydrogenated EEF lead to an increase of EB concentrations in alkylate by 15.6% and selectivity of its formation by 4.1%. At the same time, the concentrations of impurities in alkylate decreased; concentrations of ethyltoluene and propylbenzene were reduced by 42.2% and 45.5%, respectively. Concentration of side product PUB decreased by 0.7%. However, the content of DEB increased by 13.1%.

Keywords: zeolite catalyst, alkylation, benzene, ethylene, ethane-ethylene fraction, ethylbenzene.

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

REFERENCES

1. Rabo D. Khimiya tseolitov i kataliz na tseolitakh [Chemistry of zeolites and catalysis on zeolites]. Moscow: Mir, 1980. Vol. 1.
2. Gerzeliev I. M., Shavaleev D. A., Gyl'maliev A. M. Neftekhimiya, 2017. Vol. 57. No. 3. Pp. 1–6.
3. 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. 171–177.
4. Shavaleev D. A., Ershtein A. S., Travkina O. S., Kutepov B. I., Pavlov M. L., Basimova R. A., Alekhina I. E., Gerzeliev I. M. Vestnik Bashkirskogo universiteta, 2016. Vol. 21. No. 1 Pp. 86–90.
5. 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. 58–64.
6. Khadzhiev S. N., Gerzeliev I. M., Pavlov M. L., Basimova R. A., Shavaleev D. A., Shavaleeva N. N., Ershtein A. S. Patent Pp. 2608937 ot 12.12.2016 g. po zayavke No. 2015139954. Sposob polucheniya katalizatora, katalizator i sposob alkilirovaniya benzola etilenom s ego primeneniem.
7. Ershtein A. S., Shavaleeva N. N., Pavlov M. L., Basimova R. A. Neftegazovoe delo, 2013. Vol. 11. No. 4. Pp. 165–170.
8. Ershtein A. S., Shavaleeva N. N., Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A. Neftegazovoe delo, 2014. Vol. 12. No. 4. Pp. 90–96.

9. Pat. 2553876 RF, MPK B01J29/08. Sposob polucheniya vysokomodul'nogo fozhazita bez svyazuyushchikh veshchestv. Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A., Shavaleeva N. N., Ershtein A. S., Travkina O. S., Kutepov B. I.; ООО «NTTs Salavatnefteorgsintez». No. 2014113770/05; zayavl. 08.04.14; opub. 10.06.15. byul. 17.
10. Poluektov N. S. Metody analiza po fotometrii plameni [Methods of analysis by photometry of flame]. Moscow: Goskhimizdat, 1959.
11. Charlot G. Metody analiticheskoi khimii [Methods of analytical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1965.
12. Karnaukhov A. P. Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristyykh materialov [Adsorption. The texture of dispersed and porous materials]. Moscow: Nauka, 1999.
13. Khazipova A. N., Pavlova I. N., Grigor'eva N. G., Kutepov B. I., Pavlov M. L., Basimova R. A. Khimicheskaya tekhnologiya, 2012. No. 1. Pp. 5.

Received 15.05.2018.