УДК 549.67:544.478: 66.095.253: 547.532:547.313.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА Y БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**© М. Л. Павлов¹, Р. А. Басимова¹, Д. А. Шавалеев²,
И. Н. Павлова^{3*}, О. С. Травкина³, И. Е. Алехина⁴**¹ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»

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

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

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

³Институт нефтехимии и катализа РАН

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

⁴Башкирский государственный университет

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

*Email: ink@anrb.ru

В результате проведенных исследований синтезированы катализаторы для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом, которые представляют собой цеолит Y, не содержащий связующих веществ, в кислотной H⁺-форме и обладают различным модулем, а, следовательно, и различной кислотностью, но близкими значениями других физико-химических показателей. Показано, что самой высокой активностью по выходу этилбензола в интервале температур проведения реакции 180–240°C обладает наиболее кислотный катализатор, при этом селективность образования этилбензола у него ниже, чем у других катализаторов.

Ключевые слова: цеолитный катализатор, модуль цеолита, H⁺-форма, кислотность, алкилирование, бензол, этилен, этилбензол.

Среди многочисленных процессов нефтехимического синтеза производство этилбензола (ЭБ) занимает одно из ведущих мест. Мировые мощности производства ЭБ путем алкилирования бензола этиленом составляют около 40 млн. т/год и ежегодно возрастают на 4–5%.

Развитие процесса получения ЭБ сосредоточено на его оптимизации, совершенствовании катализатора и модернизации оборудования [1].

Преимущества процесса получения ЭБ на гетерогенных, цеолитсодержащих катализаторах, в сравнении с алкилированием по реакции Фриделя-Крафтца, заключаются в более низких инвестиционных и эксплуатационных расходах, отсутствии коррозионно-агрессивной среды, необходимости утилизации стоков, высоком выходе ЭБ, а также регенерируемости катализатора.

Процесс газофазного алкилирования (ГФА) бензола этиленом, внедренный в промышленность в 1976 г. (Mobil-Badger), проводится при температурах 390–450°C и давлении 1.5–2.5 МПа на катализаторе, содержащем цеолит ZSM-5 [2]. Селективность процесса по этилбензолу более 99%. Процесс энергоэффективен, т.к. подводимое тепло используется повторно почти на 95%. За счет тепла реакции получают пар низкого и среднего давления [3]. Позднее предложен способ алкилирования бензола этиленом в многополочном реакторе при многоточечном вводе этилена по высоте реактора [4]. Однако проведение ГФА бензола этиленом при столь высоких температурах требует применения огневого (печного) нагрева сырья. Это приводит к дополнительному расходу газа и, самое глав-

ное, к низкой продолжительности периода межрегенерационного пробега катализатора.

Проведение реакции жидкофазного алкилирования (ЖФА) бензола этиленом является следующим этапом развития процесса получения ЭБ. В 1989 г. разработан, а в 1990 г. внедрен процесс ЖФА бензола этиленом (Lummus/UOP) [5]. В процессе [6] осуществлен многоточечный ввод этилена по высоте реактора алкилирования, а также использование тепла реакции для предварительного нагрева сырья.

Преимущество ЖФА перед ГФА бензола этиленом состоит в том, что процесс проводится при относительно невысоких (190–220°C) температурах [7] не требующих огневого подогрева сырья. Жидкая фаза снижает образование продуктов дегградации на катализаторе, а это, в свою очередь, приводит к увеличению продолжительности периода его межрегенерационного пробега. Катализатор работает без регенерации в течение 2–4 лет [8].

Большинство современных разработок в области совершенствования технологии ЖФА бензола этиленом посвящены созданию и использованию цеолитсодержащих катализаторов, среди которых широко используется катализатор на основе цеолита структурного типа FAU (цеолит Y) [9].

Поэтому важны и актуальны исследования по разработке отечественного, не имеющего аналогов в мире, катализатора на основе цеолита Y, не содержащего связующих веществ, в кислотной H⁺-форме (катализатора НУ-БС).

В связи с этим, цель настоящей работы заключается в разработке катализатора НУ-БС и исследе-

довании закономерностей ЖФА бензола этиленом полимеризационной чистоты на этом катализаторе, а также изучении взаимосвязи физико-химических свойств серии синтезированных катализаторов с их каталитической активностью и селективностью.

Экспериментальная часть

Для получения катализаторов НУ-БС-1, НУ-БС-2, НУ-БС-3 синтезированный нами цеолит NaY [10], не содержащий связующих веществ (NaY-БС), обладающий модулем 5.5 и степенью кристалличности близкой к 100%, различными способами переводили в кислотную H^+ -форму.

При синтезе катализатора НУ-БС-1 проводили замещение катионов Na^+ на NH_4^+ в цеолите NaY-БС путем трехстадийного ионного обмена в растворе нитрата аммония с концентрацией 25 г/дм³ (в пересчете на NH_4^+). Каждую ионообменную обработку цеолита осуществляли при температуре 70°C в течение 1.0 ч. и соотношении цеолит (г): раствор (см³), равном 1:7. Между этими обработками проводили прокалку цеолита в воздушной среде при температуре 600°C в течение 3 ч. После последней обработки гранулы промывали дистиллированной водой, высушивали и прокачивали в воздушной среде при температуре 600°C в течение 3 ч.

Получение катализатора НУ-БС-2 осуществляли аналогично, но проводили четыре ионообменные обработки с тремя промежуточными прокалками.

Для синтеза катализатора НУ-БС-3 цеолит NaY-БС подвергали двум ионообменным обработкам с промежуточной термopаровой обработкой в среде 100 % водяного пара при температуре 600°C в течение 3 ч.

Химический состав цеолита и катализаторов анализировали методами комплексонометрического титрования и пламенной фотометрии [11–12]. Фазовый состав и модуль образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре PHILIPS PW 1800 в монохроматизированном $Cu-K_\alpha$ 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 [13]. Равновесную адсорбционную емкость цеолита и катализаторов по парам воды и бензола определяли экситорным способом при $P/P_s = 0.5$ и температуре 25°C [14]. Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака (ТПД NH_3) [15].

Каталитические свойства образцов катализаторов изучали в реакции ЖФА бензола этиленом полимеризационной чистоты (99.9% об.) на лабораторной установке оборудованной реактором проточного типа. Условия проведения испытаний: температура 180–240°C; давление 2.5 МПа; объемная скорость по бензолу 5; 6; 7 ч⁻¹; мольное соотношение бензол : этилен – 3:1.

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

Для характеристики каталитических свойств образцов использовали следующие показатели: выход ЭБ и селективность образования ЭБ.

1. Выход ЭБ ($\Delta C_{ЭБ}$), % мас. $\Delta C_{ЭБ} = C_{ЭБ}^I - C_{ЭБ}^0$
где: $C_{ЭБ}^I$ – массовая доля ЭБ в катализате, % мас.;
 $C_{ЭБ}^0$ – массовая доля ЭБ в сырье, % мас.

2. Селективность образования ЭБ – относительная концентрация ЭБ в расчете на продукты реакции, %:

$$\partial^B = \frac{C_{экс}^{ЭБ} C_{исх}^B}{(C_{исх}^B - C_{экс}^B)}$$

где: $C_{исх}^B$ – массовая доля бензола в исходном сырье, %; $C_{экс}^B$ – массовая доля бензола в алкилате, %;
 $C_{экс}^{ЭБ}$ – массовая доля ЭБ в алкилате, %.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены физико-химические свойства цеолита NaY-БС и синтезированных из него катализаторов ЖФА бензола этиленом.

В результате проведения различных способов декатионирования цеолита NaY-БС для получения катализаторов степень их кристалличности не изменяется и соответствует степени кристалличности исходного цеолита. Об этом же свидетельствует и то обстоятельство, что неизменной остается и равновесная адсорбционная емкость по парам бензола.

Модуль катализаторов (по данным РФА) возрастает по сравнению с модулем исходного цеолита, что свидетельствует о деалюминировании (ультрастабилизации) кристаллического каркаса цеолита в результате проведения ионообменных обработок с промежуточными термическими или термopаровой обработками. Это подтверждается тем, что равновесная адсорбционная емкость по парам воды у катализаторов ниже, чем у исходного цеолита.

Проведение четырех стадий ионного обмена с тремя промежуточными прокалками (НУ-БС-2) по сравнению с трехстадийным ионным обменом с двумя промежуточными прокалками (НУ-БС-1) закономерно приводит к более глубокому декатионированию и деалюминированию цеолита. К еще более глубокому деалюминированию – ультрастабилизации цеолита приводит всего лишь двухстадийная ионообменная обработка с промежуточным прокачиванием в среде 100% водяного пара при температуре 600°C в течение 3 ч.

Все синтезированные катализаторы обладают близким содержанием оксида натрия. Чем выше модуль катализатора, тем его кислотные свойства выражены слабее.

Таблица 1

Физико-химические свойства цеолита NaY-BC и синтезированных катализаторов

Показатели	NaY-BC	HY-BC-1	HY-BC-2	HY-BC-3
Степень кристалличности	0.98	0.98	0.98	0.98
Модуль цеолита (SiO ₂ /Al ₂ O ₃) по данным РФА, моль/моль	5.5	7.1	7.8	8.6
Содержание Na ₂ O, % мас.	12.51	0.46	0.39	0.40
Равновесная адсорбционная емкость при T = 25°C и P/P _g =0.5 (см ³ /г), по парам:				
Воды	0.30	0.26	0.26	0.25
Бензола	0.32	0.32	0.32	0.32
Кислотные свойства, мкмоль NH ₃ /г катализатора:				
«Слабые» кислотные центры (100–350 °C)	–	556	525	449
«Сильные» кислотные центры (350–500 °C)	–	463	393	333
- Общая кислотность	–	1019	918	782

На *рис. 1* приведены результаты исследования зависимости выхода ЭБ от температуры, при которой проводится реакция ЖФА бензола этиленом на синтезированных катализаторах. Объемная скорость подачи бензола – 7 ч⁻¹.

С увеличением температуры реакции алкилирования бензола этиленом выход ЭБ увеличивается при использовании всех синтезированных катализаторов. Причем, во всем рассмотренном интервале температур наибольшую активность проявляет катализатор HY-BC-1. Это связано с тем, что данный катализатор, среди всех рассмотренных, обладает самой высокой кислотностью.

Если при увеличении температуры реакции от 180 до 220°C выход ЭБ существенно возрастает, то в интервале температур 220–240°C это увеличение незначительно. По-видимому это связано с тем, что в этот период происходит более значительное образование побочных продуктов реакции алкилирования бензола этиленом в ЭБ ди- и триэтилбензолов.

На *рис. 2* приведены результаты исследования зависимости селективности образования ЭБ от температуры, при которой в тех же условиях проводится реакция ЖФА бензола этиленом на синтезированных катализаторах.

Рис. 1. Зависимость выхода ЭБ на синтезированных катализаторах от температуры реакции алкилирования бензола этиленом.

Рис. 2. Зависимость селективности образования ЭБ на синтезированных катализаторах от температуры реакции алкилирования бензола этиленом.

Рис. 3. Зависимость выхода ЭБ на синтезированных катализаторах от объемной скорости по бензолу в реакции алкилирования бензола этиленом.

При увеличении температуры реакции селективность образования ЭБ возрастает при использовании всех рассмотренных катализаторов, причем особенно значительно на катализаторе НУ-БС-3. Это объясняется тем, что этот катализатор, обладая самым высоким модулем, обладает и самой низкой кислотностью. Выход ЭБ при температуре 240°C максимальный, а образование побочных продуктов реакции алкилирования бензола этиленом в ЭБ – ди- и триэтилбензолов, по-видимому, минимально.

При использовании всех синтезированных катализаторов с увеличением объемной скорости по бензолу закономерно уменьшается выход ЭБ. Это связано с тем, что при высокой объемной скорости меньше время контакта реагирующих веществ – бензола и этилена. На катализаторе НУ-БС-1 при всех объемных скоростях по бензолу выход ЭБ максимален, среди рассмотренных катализаторов, так как этот катализатор обладает наибольшей кислотностью.

Таким образом, в результате проведенных исследований синтезированы образцы катализаторов НУ-БС-1 (М=7.1), НУ-БС-2 (М=7.8), НУ-БС-3 (М=8.6). Установлено, что все синтезируемые образцы отличаются

среди всех синтезированных катализаторов. Ниже всего селективность образования ЭБ при использовании катализатора НУ-БС-1, т.к. этот катализатор наиболее активен по выходу ЭБ, а значит и по образованию побочных продуктов реакции.

На рис. 3 приведены результаты исследования зависимости выхода ЭБ от объемной скорости по бензолу, при которой в тех же условиях, но при температуре 200°C проводится реакция ЖФА бензола этиленом на синтезированных катализаторах. Силой кислотных центров, но обладают близкими значениями других физико-химических показателей. Определена взаимосвязь между физико-химическими свойствами серии синтезированных катализаторов и их каталитической активностью и селективностью в реакции жидкофазного алкилирования бензола этиленом полимеризационной чистоты (99.9% об.). Показано, что самой высокой активностью по выходу этилбензола в интервале температур проведения реакции 180–240°C обладает наиболее кислотный катализатор НУ-БС-1, при этом селективность образования этилбензола у него ниже, чем у катализаторов НУ-БС-2 и НУ-БС-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Styrene/Ethylbenzene. Process Technology, production cost, and regional supply/demand forecasts are discussed, Nexant, PERP07/08-4, March 2009.
2. Keown P. E., Meyers C. C., Wetherold R. G.; заявитель и патентообладатель Mobil oil corp. Alkylated aromatic compositions, zeolite catalyst compositions and process for making the same. Патент США №3751504. МПК B01J20/34. заявл. 12.05.1972; опубл. 7.08.1973. 11 с.
3. Burrell G. T.; заявитель и патентообладатель Mobil oil corp. Vapour-phase alkylation in presence of crystalline aluminosilicate catalyst. Патент США №3751506. МПК B01J20/34. заявл. 12.05.1972; опубл. 7.08.1973. 7 с.
4. Vijay N.; заявитель и патентообладатель Exxonmobil chemical patents inc. Aromatics alkylation process. Патент США №7385098. МПК B01J29/40. заявл. 12.10.2006; опубл. 15.02.2007. 10 с.
5. Juguin B.; заявитель и патентообладатель Inst Francais Du Petrole. Process for producing alkylbenzenes using a catalyst based on a dealuminized Y zeolite and a catalyst based on a dealuminized mordenite. Патент США №5177280. МПК B01J29/08. заявл. 7.06.1990; опубл. 5.01.1993. 7 с.
6. Научно-исследовательская деятельность China Petrochemical Technology Company Ltd: URL: <https://www.sinopectech.com>
7. Буленцова О. К. Этилбензол: технологические аспекты производства (новые разработки и исследования). Черкассы: Технологический аналит. обзор, 2001. 22 с.
8. Gajda J. G, Gajek T. R.; заявитель и патентообладатель UOP Inc. Modified zeolite beta, processes for preparation and use thereof. Патент США №5522984. МПК B01J29/70. заявл. 30.05.1995; опубл. 4.06.1996. 5 с.
9. Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеев Д. А., Павлова И. Н., Хазипова А. Н., Алехина И. Е. Синтез микро-мезопористого цеолитного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом и этан-этиленовой фракцией пиролиза. Вестник БашГУ. 2018. Т. 23. №2. С. 368–371.
10. Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез». Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ. Патент РФ №2553876. МПК B01J29/08. заявл. 08.04.2014; опубл. 10.06.2015. 14 с.
11. Полужков Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Госхимиздат, 1959. С. 231.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1965. С. 976.
13. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.
14. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Ил., 1948. Т. 1. С. 781.
15. Хазипова А. Н., Павлова И. Н., Григорьева Н. Г., Кутепов Б. И., Павлов М. Л., Басимова Р. А. Синтез и исследование свойств HNA-форм гранулированных цеолитов Y без связующих веществ // Химическая технология. 2012. Т. 1. С. 5–9.

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

**SYNTHESIS AND STUDY OF CATALYSTS FOR LIQUID-PHASE
ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHYLENE
ON THE BASIS OF THE BINDER-FREE ZEOLITE Y**

© **M. L. Pavlov¹, R. A. Basimova¹, D. A. Shavaleev²,
I. N. Pavlova^{3*}, O. S. Travkina³, I. E. Alekhina⁴**

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

²*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS
29 Lenin Avenue, 119071 Moscow, Russia.*

³*Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS
141 October Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

⁴*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: ink@anrb.ru

The samples of zeolite catalyst HY-BS with different modulus and, consequently, acidity, but with similar values of other physical and chemical parameters were synthesized. The relationship between the physical and chemical properties of the synthesized catalysts and their catalytic activity and selectivity in the reaction of liquid-phase alkylation of benzene with ethylene was determined. It was found that with increasing temperature of the benzene alkylation reaction with ethylene, the ethylbenzene (EB) yield increases with the use of all synthesized catalysts. Moreover, throughout the considered temperature range, the catalyst HY-BS-1 shows the greatest activity. This is due to the fact that this catalyst has the highest acidity. With an increase in the reaction temperature, the selectivity of the formation of EB increases with the use of all considered catalysts (especially with the use on the catalyst HY-BS-3). This is due to the fact that this catalyst characterized by the highest module has the lowest acidity. The yield of EB at 240 °C is maximum, and the formation of by-products of the benzene alkylation reaction with ethylene in EB (di- and tri-ethylbenzenes) seems to be minimal among all synthesized catalysts. The selectivity of the formation of EB is lowest when using the HY-BS-1 catalyst, since this catalyst is most active in the yield of EB and, therefore, in the formation of reaction byproducts. Thus, it is shown that the most acidic catalyst HY-BS-1 is the most active in terms of EB yield; this catalyst has lower selectivity of the formation of EB than the catalysts HY-BS-2 and HY-BS-3.

Keywords: zeolite catalyst, zeolite modulus, H⁺-form, acidity, 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. Styrene/Ethylbenzene. Process Technology, production cost, and regional supply/demand forecasts are discussed, Nexant, PERP07/08-4, March 2009.
2. Keown P. E., Meyers C. C., Wetherold R. G.; zayavitel' i patentoobladatel' Mobil oil corp. Alkylated aromatic compositions, zeolite catalyst compositions and process for making the same. Patent SShA No. 3751504. MPK B01J20/34. zayavl. 12.05.1972; opubl. 7.08.1973.
3. Burrell G. T.; zayavitel' i patentoobladatel' Mobil oil corp. Vapour-phase alkylation in presence of crystalline aluminosilicate catalyst. Patent SShA No. 3751506. MPK B01J20/34. zayavl. 12.05.1972; opubl. 7.08.1973.
4. Vijay N.; zayavitel' i patentoobladatel' Exxonmobil chemical patents inc. Aromatics alkylation process. Patent SShA No. 7385098. MPK B01J29/40. zayavl. 12.10.2006; opubl. 15.02.2007.
5. Juguin B.; zayavitel' i patentoobladatel' Inst Francais Du Petrole. Process for producing alkylbenzenes using a catalyst based on a dealuminized Y zeolite and a catalyst based on a dealuminized mordenite. Patent SShA No. 5177280. MPK B01J29/08. zayavl. 7.06.1990; opubl. 5.01.1993.
6. Nauchno-issledovatel'skaya deyatel'nost' China Petrochemical Technology Company Ltd: URL: [https:// www.sinopectech.com](https://www.sinopectech.com)
7. Bulentsova O. K. Etilbenzol: tekhnologicheskie aspekty proizvodstva (novye razrabotki i issledovaniya) [Ethylbenzene: technological aspects of production (new developments and studies)]. Cherkassy: Tekhnologicheskii analit. obzor, 2001.
8. Gajda J. G., Gajek T. R.; zayavitel' i patentoobladatel' UOP Inc. Modified zeolite beta, processes for preparation and use thereof. Patent SShA No. 5522984. MPK B01J29/70. zayavl. 30.05.1995; opubl. 4.06.1996.

9. Pavlov M. L., Basimova R. A., Shavaleev D. A., Pavlova I. N., Khazipova A. N., Alekhina I. E. Sintez mikro-mezoporstogo tseolitnogo katalizatora dlya protsesssa zhdkofaznogo alkilirovaniya benzola etilenom i etan-etilenovoi fraktsiei piroliza. Vestnik BashGU. 2018. Vol. 23. No. 2. Pp. 368–371.
10. Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladetel' OOO «NTTs Salavatnefteorgsintez». Sposob polucheniya vysokomodul'nogo fozhazita bez svyazuyushchikh veshchestv. Patent RF No. 2553876. MPK B01J29/08. zayavl. 08.04.2014; opub. 10.06.2015.
11. Poluektov N. S. Metody analiza po fotometrii plameni. Moscow: Goskhimizdat, 1959. Pp. 231.
12. Sharlo G. Metody analiticheskoi khimii [Methods of analytical chemistry]. Moscow: Khimiya. 1965. Pp. 976.
13. Brek D. Tseolitovye molekulyarnye sita [Zeolite molecular sieves]. Moscow: Mir, 1976. Pp. 781.
14. Brunauer S. Adsorbtsiya gazov i parvo [Adsorption of gases and vapours]. Moscow: IL, 1948. T. I. Pp. 781.
15. Khazipova A. N., Pavlova I. N., Grigor'eva N. G., Kutepov B. I., Pavlov M. L., Basimova R. A. Khimicheskaya tekhnologiya. 2012. Vol. 1. Pp. 5–9.

Received 01.04.2019.