

УДК 541.122:550.4:552

## АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ НА ОТЕЧЕСТВЕННОМ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Павлов М.Л., Басимова Р.А., Алябьев А.С.

ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават

Рахмангулов Ю.Г.

Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа  
e-mail: yulay\_rakhmangulov@mail.ru

**Аннотация.** В настоящей работе изучено влияние температуры, мольного отношения бензол/этилен, объемной скорости подачи сырья на активность и селективность катализатора  $H\beta$  в реакции жидкофазного алкилирования бензола этиленом.

Определены оптимальные условия проведения реакции, при которых конверсия этилена составляет 100 %, концентрация этилбензола в алкилате – 25 % масс. при селективности по этилбензолу 80 %.

**Ключевые слова:** жидкофазное алкилирование бензола, цеолит типа  $\beta$ , катализатор  $H\beta$ , мольное отношение бензол/этилен, выход этилбензола, диэтилбензол, селективность, конверсия, температура, объемная скорость

### Введение

Первый газофазный процесс алкилирования бензола этиленом с использованием катализатора на основе среднепористого цеолита типа ZSM-5 был внедрен компанией «Mobil-Badger» в 1980 г. Катализатор обеспечивает высокую селективность по этилбензолу (ЭБ), однако процесс протекает при температурах 380-420 °С и, следовательно, является энергозатратным. Высокое мольное отношение бензол/этилен (Б/Э) в реакционной смеси, необходимое для 100 %-й конверсии этилена, приводит к дополнительным затратам на рецикл бензола.

Технология жидкофазного алкилирования (ЖФА) бензола этиленом с использованием катализатора на основе широкопористого цеолита типа Y была внедрена в 1990 г. компаниями «UOP» и «Lummus». Процесс протекает при температурах 200-260 °С, характеризуется длительным межрегенерационным пробегом катализатора, при сохранении его высокой активности. Однако, крупные поры цеолита способствуют образованию продуктов поликонденсации. Это приводит к «закоксовыванию» катализатора и его дезактивации [1].

Позднее, компаниями «Chevron», «Polimeri Europe» и «Mobil» были разработаны катализаторы на основе цеолита  $\beta$ , имеющим высокую активность, и MCM-22, обладающим более высокой селективностью, по сравнению с катализатором, содержащим цеолит типа Y.

В мире существует 70 установок по производству этилбензола, из них 17 до сих пор работают на гомогенном катализаторе – хлориде алюминия, 28 приме-

няют газофазную технологию, с использованием цеолитных катализаторов, и еще 25 – жидкофазную [2].

Преимущества жидкофазного процесса перед газофазным заключаются в:

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

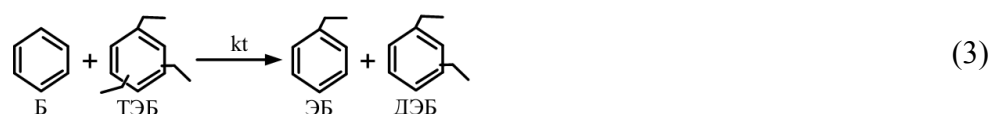
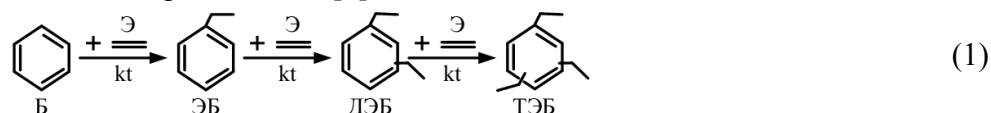
ЖФА бензола этиленом получило большое распространение. Процесс протекает при температуре, давлении и мольном отношении Б/Э, поддерживающих сырье в зоне алкилирования в жидкой фазе. Одним из условий осуществления ЖФА является подача алкилирующего агента (этилен) в реактор полностью растворенного в бензоле [2].

Большинство цеолитсодержащих катализаторов, применяемых в процессах ЖФА бензола этиленом, характеризуются быстрой дезактивацией из-за образования кокса в результате отложения на активных центрах цеолита крупных молекул, медленно диффундирующих из пористой структуры цеолита. Поэтому катализаторы, содержащие крупнопористые цеолиты типов Y, β или морденит, обладают наилучшими свойствами в этом процессе [3, 4].

Некоторые цеолитсодержащие катализаторы одинаково эффективны в процессах алкилирования и трансалкилирования. Одним из таких является катализатор на основе цеолита типа β. Высокая каталитическая активность катализатора проявляется, когда цеолит типа β находится в H<sup>+</sup>-форме [5, 6].

Являясь последовательно-параллельным процессом, алкилирование бензола этиленом может идти через образование диэтилбензолов (ДЭБ) и триэтилбензолов (ТЭБ) вплоть до получения гексаэтилбензола. Увеличение содержания олефина в реакционной массе сдвигает процесс в сторону образования полиэтилбензолов. Для селективного получения ЭБ необходимо проводить реакцию в избытке бензола, поддерживая в сырье высокое мольное отношение Б/Э.

Одновременно, с основной реакцией алкилирования (1), в присутствии избытка бензола, происходят реакции трансалкилирования бензола ДЭБ (2) и ТЭБ (3) с образованием вторичного ЭБ [7]:



Цель настоящей работы заключается в выборе оптимальных условий проведения реакции алкилирования бензола этиленом с использованием отечественного катализатора Нβ.

### Экспериментальная часть

В работе изучены свойства катализатора Нβ для процесса алкилирования бензола этиленом, синтезированного в институте Нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа). Свойства катализатора приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и свойства катализатора Нβ

| Наименование показателей                | Свойства                         |
|---|----------------------------------|
| Тип цеолита                             | β                                |
| Ионообменная форма цеолита              | H <sup>+</sup>                   |
| Связующее                               | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Содержание, % масс.:                    |                                  |
| - цеолита                               | 70                               |
| - связующего                            | 30                               |
| Модуль цеолита (по данным РФА)          | 25                               |
| Содержание Na <sub>2</sub> O, % масс.   | 0,2                              |
| Кислотность, мкмоль NH <sub>3</sub> /г. | 527                              |

Процесс ЖФА бензола этиленом при использовании катализаторов на основе цеолита типа β был ранее изучен в области температур 160- 240 °С [8 - 11]. Поэтому для испытаний отечественного катализатора был выбран тот же температурный диапазон.

Свойства катализатора оценивали по следующим параметрам: концентрация ЭБ в алкилате (% масс.), конверсия бензола (%), селективность по ЭБ (%), концентрация ДЭБ и ТЭБ в алкилате (% масс.), расчетная концентрация ЭБ в алкилате (% масс).

Конверсию бензола (%) рассчитывают по формуле:

$$K_B = \frac{C_{исх}^B - C_{экс}^B}{C_{исх}^B} \cdot 100, \quad (4)$$

где  $C_{исх}^B$  – концентрация бензола в исходном сырье, % масс.;

$C_{экс}^B$  – концентрация бензола в алкилате, % масс.

Расчетную концентрацию ЭБ в алкилате (% масс), определяют по формуле:

$$X_{теор}^{ЭБ} = \frac{\mu^{ЭБ}}{B/Э \cdot \mu^B + \mu^Э} \cdot 100, \quad (5)$$

где  $\mu^{ЭБ}$ ,  $\mu^B$ ,  $\mu^Э$  – молярные массы ЭБ, бензола и этилена, соответственно, г/моль;

Б/Э – отношение бензол/этилен, моль/моль.

Селективность по ЭБ – относительная концентрация этилбензола в расчете на продукты реакции (%) определяют по формуле:

$$\delta^{\text{ЭБ}} = \frac{C_{\text{экс}}^{\text{ЭБ}}}{K_B} \cdot 100. \quad (6)$$

Испытания катализатора проводили на установке (рис. 1) под давлением в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве сырья использовали бензол (ГОСТ 9572-93), а алкилирующего агента – этилен (ГОСТ 25070-87).

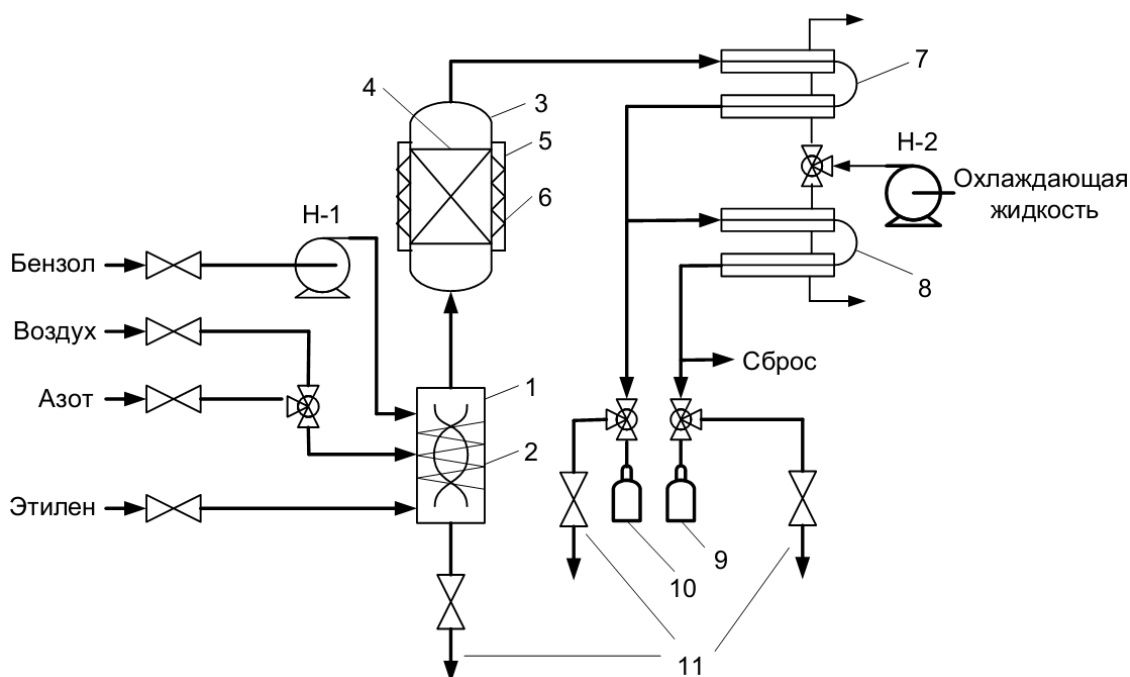


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки алкилирования бензола этиленом:

- 1 – смеситель; 2 – нагреватель смесителя; 3 – реактор;  
 4 – слой катализатора; 5 – термостат; 6 – нагреватель реактора;  
 7, 8 – конденсаторы типа «труба в трубе»;  
 9, 10 – емкости для сбора продуктов реакции; 11 – пробоотборники

В реактор в заданном количестве последовательно загружали стеклянную насадку (фракция 1,0-3,0 мм), катализатор (фракция 1,0-3,0 мм) и поверх слоя катализатора – стеклянную насадку. Сначала для удаления влаги катализатор активировали (дегидратировали) в токе азота. Для этого устанавливали расход азота в количестве 100 см<sup>3</sup>/мин, включали обогрев реактора и со скоростью 30-40 °С в час поднимали температуру до 250 °С. При этой температуре катализатор выдерживали в течение 3 часов. Затем температуру снижали и устанавливали заданную температуру опыта. Включали насос и устанавливали заданный расход сырья. После заполнения реактора сырьем (бензолом) подавали этилен. Устанавливали

заданное давление. После выхода на «режим» через 1,5 часа отбирали первую пробу на анализ.

Угледородный состав сырья и продуктов реакции (алкилата) определяли на автоматизированном хроматографическом комплексе Кристаллюкс-4000М; на кварцевой капиллярной колонке длиной 100 м, диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой SE-30; на пламенно-ионизационном детекторе в режиме программирования. Идентификацию анализируемых продуктов проводили сравнением времени удерживания с эталонными индивидуальными веществами. Расчет хроматограмм выполняли методом «внутренней нормализации».

### Обсуждение экспериментальных данных

Для изучения влияния температуры на процесс ЖФА эксперименты проводили при следующих условиях: объемная скорость подачи бензола  $7 \text{ ч}^{-1}$ , температура 160; 180; 200; 220; 240 °С, давление 2,5 МПа, мольное отношение Б/Э 3/1. Продолжительность каждого опыта 10 часов, конверсия этилена 100 %. Результаты испытаний приведены на рис. 2 - 5.

Из данных приведенных на рис. 2 и 3 следует, что с увеличением температуры от 160 до 220 °С, за счет увеличения скорости основной реакции ЖФА бензола этиленом, концентрация ЭБ в алкилате и конверсия бензола возрастают. При дальнейшем повышении температуры (до 240 °С), из-за увеличения скорости побочных реакций, селективность по ЭБ снижается с 85 до 74 % (рис. 4). Соответственно, снижается с 35 до 32,5 % масс. концентрация ЭБ в алкилате (рис. 2), а концентрация ДЭБ увеличивается с 7 до 7,8 % масс. (рис. 5).

Такое изменение концентрации ДЭБ в алкилате можно объяснить тем, что при низком мольном отношении Б/Э, равном 3/1, вероятность образования ДЭБ весьма велика. Поэтому в интервале температур от 160 до 200 °С наблюдается линейная зависимость накопления ДЭБ в алкилате. При более высоких температурах, параллельно с основной реакцией алкилирования, происходит реакция транс-алкилирования бензола ДЭБ, поэтому увеличение концентрации ДЭБ в алкилате замедляется.

В жестких условиях испытаний (высокая объемная скорость подачи сырья  $7 \text{ ч}^{-1}$  и низкое мольное отношение Б/Э = 3/1) катализатор проявляет высокую активность, но селективность по ЭБ недостаточно высока. Поэтому, в дальнейших экспериментах при постоянной температуре 200 °С были рассмотрены другие параметры процесса, позволяющие увеличить активность и селективность катализатора в реакции ЖФА бензола этиленом.

Для изучения влияния объемной скорости подачи сырья на процесс ЖФА эксперименты проводили при следующих условиях: объемная скорость 3;5; 6; 7 и  $9 \text{ ч}^{-1}$ , температура 200 °С, давление 2,5 МПа, мольное отношение Б/Э = 3/1. Продолжительность каждого опыта 10 часов. Конверсия этилена 100 %.

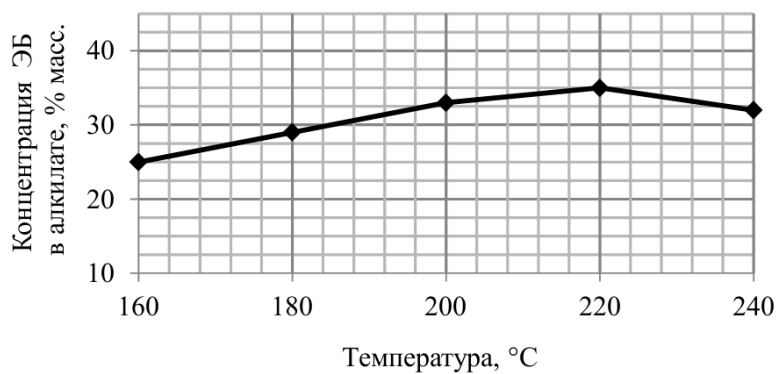


Рис. 2. Зависимость концентрации ЭБ от температуры реакции

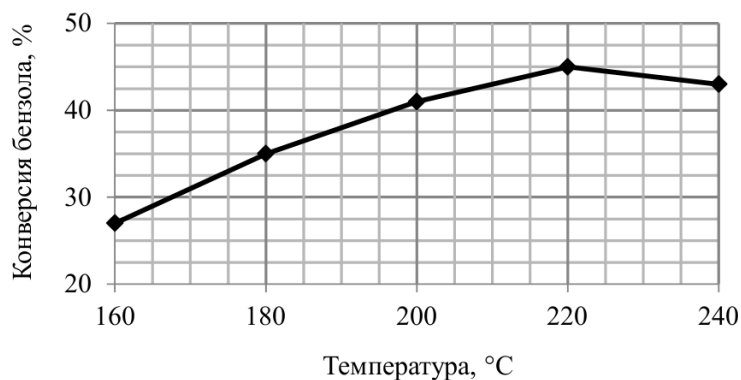


Рис. 3. Зависимость конверсии бензола от температуры реакции

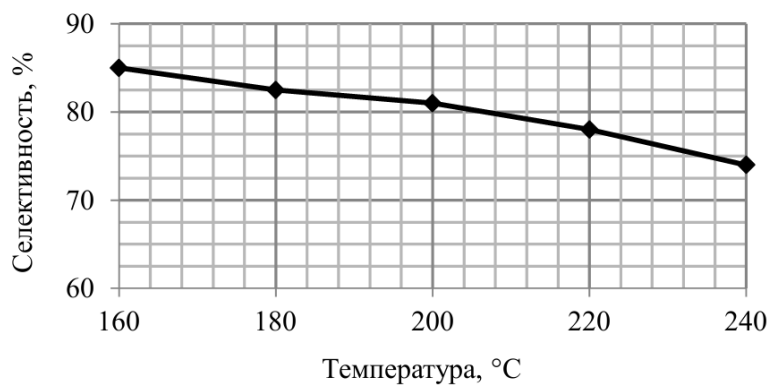


Рис. 4. Зависимость селективности по ЭБ от температуры реакции

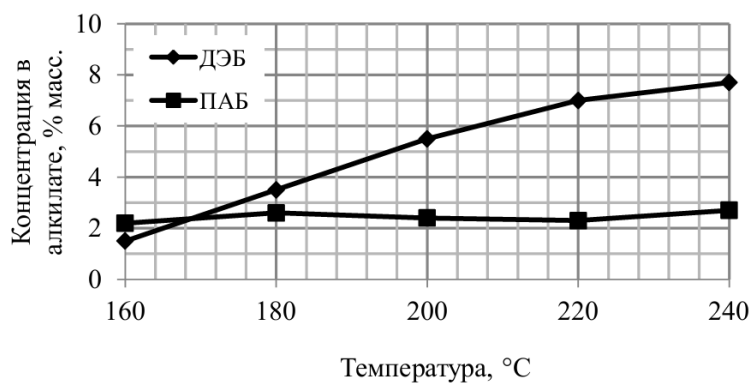


Рис. 5. Зависимость концентрации ДЭБ и ПАБ от температуры реакции

Из данных приведенных на рис. 6 следует, что увеличение объемной скорости подачи сырья от 3 до 9 ч<sup>-1</sup> приводит к незначительному (1,5 % масс.) снижению концентрации ЭБ в алкилате, вследствие уменьшения времени контакта сырья с катализатором.



Рис. 6. Зависимость концентрации ЭБ от объемной скорости подачи сырья

Таким образом, установлено, что при проведении процесса ЖФА объемная скорость подачи сырья может изменяться в широких пределах. Поэтому последующие опыты проводили при средней объемной скорости 6 ч<sup>-1</sup>.

Для изучения влияния мольного отношения Б/Э на процесс ЖФА эксперименты проводили при следующих условиях: объемная скорость подачи сырья 6 ч<sup>-1</sup>, температура 200 °С, давление 2,5 МПа, мольное отношение Б/Э = 3/1; 4/1; 5/1; 6/1 и 7/1. Продолжительность каждого опыта 10 часов. Конверсия этилена 100 %. Результаты исследования приведены на рис. 7 и 8.

Из данных, приведенных на рис. 7 следует, что с увеличением мольного отношения Б/Э от 3/1 до 7/1 уменьшается как расчетная, так и полученная экспериментально концентрация ЭБ в алкилате. Максимальная концентрация ЭБ достигается при мольном отношении Б/Э равном 3/1 и составляет 33 % масс. С увеличением мольного отношения Б/Э увеличивается селективность реакции по ЭБ (рис. 8), поэтому расчетная и полученная экспериментально кривые изменения концентрации ЭБ в алкилате с увеличением мольного отношения Б/Э сближаются. Исходя из полученных данных, было выбрано мольное отношение Б/Э = 4,5/1.

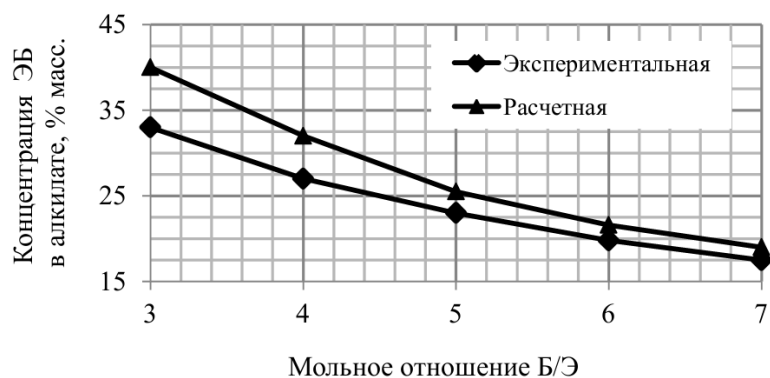


Рис. 7. Зависимость концентрации ЭБ в алкилате от мольного отношения Б/Э

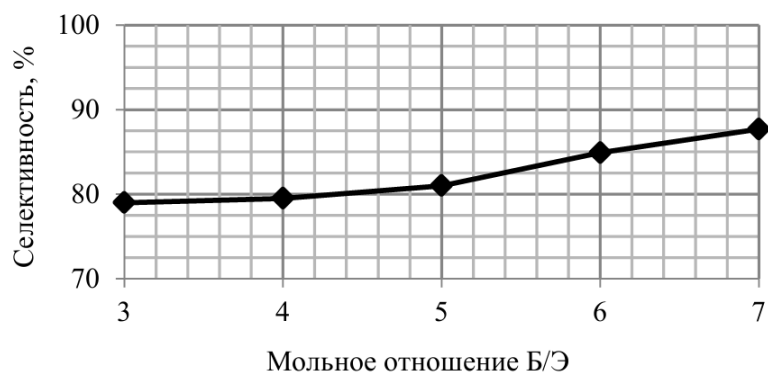


Рис. 8. Зависимость селективности по ЭБ от мольного отношения Б/Э

### Заключение

С помощью полученных данных были выбраны оптимальные условия проведения процесса при использовании катализатора Нβ (табл. 2), при этом критерии выбора были следующие:

- селективность по ЭБ, %, не менее 80
- концентрация ЭБ в алкилате, % масс., не менее 20
- конверсия этилена, %, не менее 100

Таблица 2. Оптимальные условия и результаты ЖФА бензола этиленом

| Параметры                                | Значение |
|--|----------|
| Давление, МПа                            | 2,5      |
| Температура, °С                          | 200      |
| Мольное соотношение Б/Э, моль/моль       | 4,5      |
| Объемная скорость сырья, ч <sup>-1</sup> | 6        |
| Конверсия этилена, %, не менее           | 100      |
| Селективность по ЭБ, %                   | 80       |
| Концентрация ЭБ в алкилате, % масс.      | 25       |

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что катализатор Нβ показывает высокую эффективность в реакции ЖФА бензола этиленом и обеспечивает концентрацию ЭБ в алкилате 25 % масс. при селективности по ЭБ 80 %, в выбранных условиях проведения процесса.



## Литература

1. Carlo Perego, Patrizia Ingallina. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production // *Green Chemistry*. 2004. Issue 6. PP. 274 - 279.  
DOI: 10.1039/B403277M
2. Meyers R.A. Handbook of Petrochemicals Production Process. McGraw-Hill professional. 2005. Chapter 5.3.
3. Forni L., Cremona G., Missineo F., Bellussi G., Perego C., Pazzuconi G. Transalkylation of m-diethylbenzene over large-pore zeolites // *Applied Catalysis A: General*. 1995. Volume 121. Issue 2. PP. 261 - 272.  
DOI: 10.1016/0926-860X(94)00209-6
4. Michal Horňáček, Pavol Hudec, Agáta Smiešková, Tibor Jakubík. Alkylation of Benzene with 1-Alkenes over Zeolite Y and Mordenite // *Acta Chimica Slovaca*. 2009. Volume 2. Issue 1. PP. 31 - 45.
5. Patent 5,081,323 USA. C07C 266. Liquid phase alkylation or transalkylation process using zeolite beta / Innes, A.Robert, Nacamuli, J.Gerald, Zones; I.Stacey / Chevron Research and Technology Company; Filling date: 22.11.1989; Issue date: 14.01.1992.
6. Patent 7,745,674 USA. IPC C07C 2/66; C07C 6/12. Alkylation slurry reactor / Boyer, C. Christopher, Jr. Smith, A. Lawrence / Catalytic Distillation Technologies; Filling date: 20.08.2008; Issue date: 29.06.2009.
7. Thomas F. Degnan Jr., C. Morris Smith, Chaya R. Venkat, Thomas F. Degnan Jr. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes // *Applied Catalysis A: General*. 2011, Volume 221. Issue 1-2. PP. 283 - 294. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00807-9
8. Patent 4,891,458 USA, IPC C07C 2/66, C07C 5/22. Liquid phase alkylation or transalkylation process using zeolite Beta / Robert A. Innes, Shanon La., San Rafael, Stacey I. Zones, Gerald J. Nacamull; Filling date: 17.12.1987; Issue date: 02.01.1990.
9. Patent 5,998,687 USA, IPC C07C 2/68. Ethylbenzene process using stacked reactor loading of Beta and Y zeolites / Guy B. Woodle, Alan E. Cepla / UOP LLC ; Filling date 29.07.1998; Issue date 07.12.1999.
10. Patent 6,060,632 Japan. Process for producing ethylbenzene / Hiroshi Ishida, Yoshihito Itani, Yoshikazu Takamatsu / Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha; Filling date: 14.01.1999; Issue date:09.05.2000.
11. Patent 5118896 USA, IPC B01J 29/0; B01J 29/8; B01J 29/70. Aromatic Alkylation Process Using Large Macropore, Small Particle Size, Zeolite Catalyst / Edward F. Steigelmann, Terry L. Marker / Amoco Corporation; Filling date: 31.10.1990; Issue date: 02.06.1992.

## ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHYLENE ON DOMESTIC ZEOLITE-CONTAINING CATALYST

M.L. Pavlov, R.A. Basimova, A.S. Alyabev  
«R&D center Salavatnefteorgsintez» LLC, Salavat, Russia

Y.G. Rakhmangulov  
Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia  
e-mail: yulay\_rakhmangulov@mail.ru

**Abstract.** *In this work influence of temperature, B/E molar ratio, VHSV on activity and selectivity of H $\beta$  catalyst in the reaction of liquid phase alkylation of benzene with ethylene was investigated.*

*Optimal conditions of the reaction were determined. In these conditions ethylene conversion is 100 %, ethylbenzene concentration in alkylate – wt. 25 % at selectivity to ethylbenzene 80 %.*

**Keywords:** *liquid phase alkylation of benzene,  $\beta$ -type zeolite, H $\beta$  catalyst, molar ratio of benzene/ethylene, ethylbenzene yield, diethylbenzene, selectivity, conversion, temperature, VHSV*

### References

1. Carlo Perego, Patrizia Ingallina. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production, *Green Chemistry*, 2004, Issue 6, pp. 274 - 279.  
DOI: 10.1039/B403277M
2. Meyers R.A. Handbook of Petrochemicals Production Process. McGraw-Hill professional. 2005. Chapter 5.3.
3. Forni L., Cremona G., Missineo F., Bellussi G., Perego C., Pazzuconi G. Transalkylation of m-diethylbenzene over large-pore zeolites, *Applied Catalysis A: General*, 1995, Volume 121, Issue 2, pp. 261 - 272.  
DOI: 10.1016/0926-860X(94)00209-6
4. Michal Horňáček, Pavol Hudec, Agáta Smiešková, Tibor Jakubík. Alkylation of Benzene with 1-Alkenes over Zeolite Y and Mordenite, *Acta Chimica Slovaca*, 2009, Volume 2, Issue 1, pp. 31 - 45.
5. Patent 5,081,323 USA. C07C 266. Liquid phase alkylation or transalkylation process using zeolite beta / Innes, A.Robert, Nacamuli, J.Gerald, Zones; I.Stacey / Chevron Research and Technology Company; Filing date: 22.11.1989; Issue date: 14.01.1992.
6. Patent 7,745,674 USA. IPC C07C 2/66; C07C 6/12. Alkylation slurry reactor / Boyer, C. Christopher, Jr. Smith, A. Lawrence / Catalytic Distillation Technologies; Filing date: 20.08.2008; Issue date: 29.06.2009.
7. Thomas F. Degnan Jr., C. Morris Smith, Chaya R. Venkat, Thomas F. Degnan Jr. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in com-

mercial processes, *Applied Catalysis A: General*, 2001, Volume 221, Issue 1-2, pp. 283 - 294. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00807-9

8. Patent 4,891,458 USA, IPC C07C 2/66, C07C 5/22. Liquid phase alkylation or transalkylation process using zeolite Beta / Robert A. Innes, Shanon La., San Rafael, Stacey I. Zones, Gerald J. Nacamull; Filling date: 17.12.1987; Issue date: 02.01.1990.

9. Patent 5,998,687 USA, IPC C07C 2/68. Ethylbenzene process using stacked reactor loading of Beta and Y zeolites / Guy B. Woodle, Alan E. Cepla / UOP LLC ; Filling date 29.07.1998; Issue date 07.12.1999.

10. Patent 6,060,632 Japan. Process for producing ethylbenzene / Hiroshi Ishida, Yoshihito Itani, Yoshikazu Takamatsu / Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha; Filling date: 14.01.1999; Issue date:09.05.2000.

11. Patent 5118896 USA, IPC B01J 29/0; B01J 29/8; B01J 29/70. Aromatic Alkylation Process Using Large Macropore, Small Particle Size, Zeolite Catalyst / Edward F. Steigelmann, Terry L. Marker / Amoco Corporation; Filling date: 31.10.1990; Issue date: 02.06.1992.