

Д. А. Шавалеев (к.х.н., ген. дир.)¹, М. Л. Павлов (д.х.н., проф., зам. нач.)²,
Р. А. Басимова (к.х.н., нач. лаб.)², М. М. Фаттахов (д.т.н, проф.)³

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА HZSM-5

¹ ООО «SNH Group», г. Салават

² Научно-технический центр «Газпром нефтехим Салават», лаборатория нефтехимических процессов
453256, г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30; e-mail: 28pml@snos.ru, 70bra@snos.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра автомобильных дорог
и технологии строительного производства, 450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195; тел. (347) 2282400

D. A. Shavaleev¹, M. L. Pavlov², R. A. Basimova², M. M. Fattakhov³

SYNTHESIS AND RESEARCH OF PHYSICAL, CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF CATALYSTS BASED ON HZSM-5 ZEOLITE

¹ «SNH Group» LLC, Salavat

² Scientific and Technical center «Gazprom neftekhim Salavat»
30, Molodogvardeitsev Str., Salavat, 453256, Russia; e-mail: 28pml@snos.ru, 70bra@snos.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University
195, Mendeleeva Str., 450080, Ufa, Russia; ph. (347) 2282400

Изучено влияние условий проведения термодаровой обработки на активность и селективность катализатора в реакции газофазного алкилирования бензола этиленом. Установлены оптимальные условия проведения такой обработки: температура 500 °С, продолжительность 1 ч. Разработан цеолитсодержащий катализатор, который превосходит импортный аналог по выходу этилбензола от теоретического при одновременном снижении в алкилате нежелательных примесей ксилолов почти в три раза концентрации. Впервые установлена корреляция между кислотными и каталитическими свойствами синтезированных катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита HZSM-5.

Ключевые слова: бензол; катализатор; процесс алкилирования; цеолит HZSM-5 со связующим веществом; этилен; этилбензол.

Производство этилбензола (ЭБ) является одним из основных процессов нефтехимического синтеза.

Большинство современных разработок в области совершенствования процесса алкилирования бензола этиленом посвящены созданию и использованию гетерогенных цеолитсодержащих катализаторов, среди которых широко используется катализатор на основе цеолита ZSM-5 (структурный тип MFI). В 1976 г. компания «Raytheon Engineers» внедрила в промышленность процесс «Mobil-Badger»¹ с

Дата поступления 21.06.19

The influence of the conditions of thermocouple treatment on the activity and selectivity of a catalyst in the reaction of gas-phase alkylation of benzene with ethylene has been studied. The optimal conditions for such treatment were established: temperatures of 500 °C, duration 1 h. A zeolite-containing catalyst has been developed, which is superior to the imported analog in ethylbenzene yield from the theoretical one, while at the same time reducing the unwanted xylene impurities in the alkylate by almost three times. The correlation between the acidic and catalytic properties of the synthesized catalysts for the alkylation of benzene with ethylene based on HZSM-5 zeolite has been established for the first time.

Key words: alkylation process; benzene; catalyst; ethylene; ethylbenzene; zeolite HZSM-5 with a binder.

использованием катализатора на основе цеолита ZSM-5. Фирма «Exxon Mobil Chemical Patents Inc.» разработала способ алкилирования бензола этиленом в многополочном реакторе, в который загружено два катализатора, каждый из которых содержит цеолит ZSM-5². Компания «Fina Technology, Inc.» предложила процесс газофазного алкилирования бензола этиленом с использованием катализатора на основе цеолита ZSM-5 с размером кристаллов 0.5 мкм и менее³. В настоящее время в России исследования по синтезу катализаторов алкилирования проводятся в ИНХС РАН и НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават»^{4,5}.

Импортный катализатор на основе цеолита ZSM-5 используется в отечественной технологии получения ЭБ, реализованной в компании ООО «Газпром нефтехим Салават» на промышленной установке мощностью 230 тыс. т/год. В связи с этим актуальна задача разработки отечественного катализатора, способного заменить импортный.

Цель настоящей работы заключается в разработке способа синтеза и изучении свойств катализатора газофазного алкилирования бензола этиленом.

Объекты и методы исследований

Объектом исследований является синтез и исследование свойств катализатора для процесса алкилирования бензола этиленом.

Катализатор получали в несколько стадий сначала путем смешения высокодисперсного цеолита HZSM-5 с псевдобемитом в соотношении 70/30 % мас. Затем полученную массу перемешивали до однородной консистенции и формовали в гранулы методом экструзии. Влажные гранулы высушивали в течение 3 ч при 120–150 °С, а затем подвергали термообработке (ТО) в течение 4 ч при 650 °С в атмосфере воздуха (Кт-2). Затем часть катализатора Кт-2 дополнительно подвергали термопаровой обработке (ТПО) в атмосфере водяного пара при 600 °С в течение 3 ч. В ряде экспериментов Кт-2 подвергали ТПО при температуре 550 °С и 500 °С в течение 1 ч и 3 ч.

В табл. 1 приведены состав и условия термической (ТО) и термопаровой (ТПО) обработок синтезированных катализаторов. Физико-химические свойства исследуемых катализаторов изучали по известным методикам.

Для определения равновесной адсорбционной емкости цеолитов использовали эксикаторный метод, основанный на определении величины полного насыщения цеолита парами адсорбата (воды или бензола, или *n*-гептана), в стандартных условиях испытания (температура 25 °С, $P/P_s = 0.8$).

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) предварительно адсорбированного аммиака ⁶. Характеристику пористой структуры катализаторов изучали методом ртутной порометрии на приборе «Porosimeter-2000». Давление интрузии изменяли от 1 до 1900 атм. Контактный угол ртути составлял 141.3°. Распределение пор по размеру рассчитывали из модели цилиндрической поры, а удельную поверхность как суммарную поверхность всех модельных цилиндров.

Реакцию алкилирования бензола этиленом изучали на лабораторной установке, оборудованной реактором проточного типа при следующих условиях проведения испытаний: температура 400 °С; давление 2.5 МПа; объемная скорость по бензолу 15 ч⁻¹; мольное соотношение бензол/этилен 7/1.

Продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристаллюкс 4000» оборудованном пламенно-ионизационным детектором с использованием 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 оценки работы катализатора в реакции газофазного алкилирования бензола различными алкилирующими агентами использовали следующие показатели: конверсия бензола (Б) и выход этилбензола (ЭБ) от теоретического.

1. Выход ЭБ от теоретического – показатель, характеризующий полноту использования сырья в процессе алкилирования, (ХЭБ), %, рассчитывали по формуле:

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

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

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

2. Теоретический выход этилбензола, %, рассчитывали по формуле:

Таблица 1

Исследуемые образцы катализаторов

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

$$X_{теор}^{ЭБ} = \frac{\mu^{ЭБ}}{\frac{B}{Э} \mu^B + \mu^Э} \cdot 100$$

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

$\frac{B}{Э}$ – мольное соотношение Б/Э, моль/моль.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены данные об адсорбционной емкости и характеристиках пористой структуры исследуемых катализаторов.

Величина равновесной адсорбционной емкости цеолитсодержащих катализаторов по парам воды существенно меньше, чем по парам бензола и гептана. Это объясняется наличием в гранулах катализаторов мезо- и макропор, в которых пары углеводородов конденсируются, в отличие от паров воды. ТПО приводит к уменьшению равновесной адсорбционной емкости катализаторов, вероятно, из-за частичного разрушения кристаллической решетки цеолита в их составе. После проведения ТПО наблюдается увеличение суммарного объема пор и удельной поверхности катализаторов особенно при проведении ТПО в наиболее жестких условиях (температура 600 °С – Кт-3).

Кислотные и каталитические свойства синтезированных катализаторов и импортного (Кт-1), который используется на действующей

установке в «Газпром нефтехим Салават», приведены на рис. 1 и 2.

Наиболее высокий выход ЭБ в сравнении с теоретически возможным достигается при использовании катализатора, не подвергавшегося ТПО (Кт-2). Установлено, что повышение температуры и продолжительности термопаровой обработки снижают выход ЭБ от теоретического возможного значения (рис. 1). Это происходит из-за частичного dealюминирования и аморфизации кристаллической решетки цеолита в их составе, с одновременным перераспределением кислотных центров. При этом, чем выше температура и продолжительнее воздействие водяного пара на катализатор, тем меньше в нем сильных кислотных центров. В более «мягких» условиях проведения ТПО, на образце Кт-7 кислотность катализатора и выход этилбензола от теоретического сопоставимы с показателями катализатора, не обработанного водяным паром. При алкилировании бензола этиленом образуются побочные продукты – нежелательные примеси в виде изомеров ксилола (рис. 2). Изомеры ксилола имеют близкие температуры кипения (138–144 °С) с этилбензолом (136 °С), поэтому ректификацией смесь этилбензол–ксилолы трудно разделить нацело. Получить ЭБ высокой чистоты (не менее 99.8% мас.) удается лишь при ограничении содержания ксилолов в алкилате. При использовании Кт-1 содержание ксилолов в алкилате составляет 0.011%

Таблица 2

Адсорбционная емкость и характеристика пористой структуры катализаторов

Образец	Равновесная адсорбционная емкость по парам, см ³ /г			Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г, в интервале радиусов (нм) пор			
	H ₂ O	C ₆ H ₆	C ₇ H ₁₆		менее 50	50-100	более 100	сумма
Кт-1	0.13	0.38	0.45	33.5	0.282	0	0.025	0.307
Кт-2	0.11	0.35	0.38	51.4	0.254	0.411	0.035	0.700
Кт-3	0.09	0.32	0.35	68.1	0.217	0.540	0.040	0.797
Кт-4	0.09	0.33	0.36	65.3	0.234	0.514	0.038	0.786
Кт-5	0.09	0.33	0.36	63.8	0.238	0.504	0.038	0.780
Кт-6	0.10	0.34	0.37	61.6	0.242	0.466	0.037	0.745
Кт-7	0.10	0.34	0.38	60.2	0.245	0.458	0.036	0.739

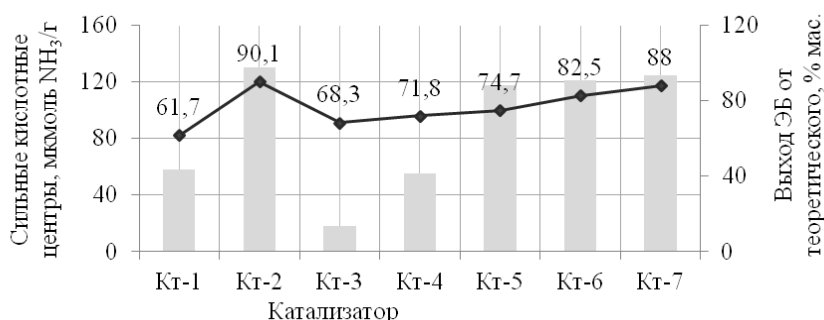


Рис. 1. Зависимость выхода ЭБ от теоретического от концентрации сильных кислотных центров в синтезированных и импортном катализаторах

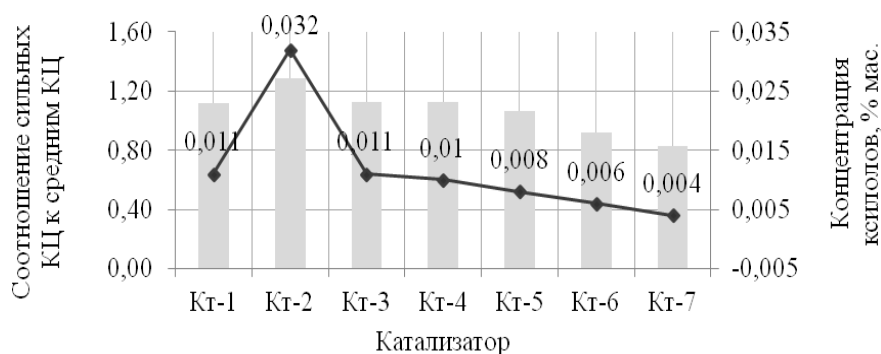


Рис. 2. Зависимость концентрации ксилолов в алкилате от соотношения сильных и средних кислотных центров в синтезированных и импортном катализаторах

мас., тогда как на синтезированных катализаторах, прошедших ТПО, эта величина значительно ниже и коррелируется с соотношением сильных к средним кислотным центрам.

Минимальное содержание ксилолов на образце катализатора Кт-7 объясняется наилучшим подбором параметров его термпаровой обработки, которая приводит к оптимальному соотношению сильных и средних кислотных центров, что позволяет с одной стороны добиться высокой селективности, а с другой — высокой активности катализатора.

Таким образом, по комплексу физико-химических и каталитических свойств синтезированные образец Кт-7, подвергнутый ТПО при температуре 500 °С в течение 1 ч, превосходит импортный катализатор.

Разработанный цеолитсодержащий катализатор для процесса газофазного алкилирования бензола этиленом превосходит импортный аналог по выходу этилбензола от теоретического при одновременном снижении почти в три раза концентрации в алкилате нежелательных примесей ксилолов.

Установлена корреляция между кислотными и каталитическими свойствами синтезированных катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита HZSM-5: чем выше содержание сильных кислотных центров, тем выше содержание ЭБ; чем ниже соотношение сильных кислотных центров к средним кислотным центрам, тем ниже концентрация ксилолов в алкилате.

Литература

1. Патент US №3751504. Vapor-phase alkylation in presence of crystalline aluminosilicate catalyst with separate transalkylation / Keown P.E., Meyers C., Wetherold R. // Оpubл. 07.08.1973.
2. Патент US №7385098. Aromatics alkylation process / Vijay N. // Publ. 10.06.2008.
3. Патент US №5955642. Gas phase alkylation liquid transalkylation process / Merrill J.T., Butler J.R. // Оpubл. 21.09.1999.
4. Патент РФ №2261854. Способ алкилирования бензола этиленом / Рогов М.Н., Рахимов Х.Х., Ишмиyarов М.Х., Мячин С.И., Прокопенко А.В., Елин О.Л., Павлов М.Л., Галаяутдинов А.А., Басимова Р.А. // Б.И.— 2005.— №28.
5. Патент РФ №2261853. Способ алкилирования бензола этиленом / Рогов М.Н., Рахимов Х.Х., Ишмиyarов М.Х., Мячин С.И., Прокопенко А.В., Елин О.Л., Павлов М.Л., Галаяутдинов А.А., Басимова Р.А. // Б.И.— 2005.— №28.
6. 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 связывающих веществ // Химическая технология.— 2012.— Т.13, №1.— С.5-9.

References

1. Keown R.Ye., Meyers C., Wetherold R. [Vapor-phase alkylation in presence of crystalline aluminosilicate catalyst with separate transalkylation]. Patent USA, no.3751504, 1973.
2. Vijay N. [Aromatics alkylation process]. Patent USA, no.7385098, 2008.
3. Merrill J.T., Butler J.R. [Gas phase alkylation liquid transalkylation process]. Patent USA, no.5955642, 1999.
4. Rogov M.N., Rakhimov Kh.Kh., Ishmiyarov M.Kh., Myachin S.I., Prokopenko A.V., Yelin O.L., Pavlov M.L., Galyautdinov A.A., Basimova R.A. *Sposob alkilirovaniya benzola etilenom* [The method of alkylation of benzene with ethylene]. Patent RF, no.2261854, 2005.
5. Rogov M.N., Rakhimov Kh.Kh., Ishmiyarov M.Kh., Myachin S.I., Prokopenko A.V., Yelin O.L., Pavlov M.L., Galyautdinov A.A., Basimova R.A. *Sposob alkilirovaniya benzola etilenom* [The method of alkylation of benzene with ethylene]. Patent RF, no.2261853, 2005.
6. Khazipova A.N., Pavlova I.N., Grigor'yeva N.G., Kutepov B.I., Pavlov M.L., Basimova R.A. *Sintez i issledovaniye svoystv HNa-form granulyrovannykh tseolitov Y bez svyazuyushchikh veshchestv* [Synthesis and study of the properties of HNa forms of granular Y zeolites without binders]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2012, vol.13, no.1, pp.5-9.