

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ГАЗОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ

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

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

EFFECT OF THE TEMPERATURE OF CARRYING OUT THE REACTION ON THE RESULTS OF THE GAS-PHASE ALKYLATION BENZENE OF ETHANE-ETHYLENE FRACTION

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

Изучено влияние изменения температуры проведения реакции в диапазоне от 360 до 400 °С на результаты газофазного алкилирования бензола промышленной этан-этиленовой фракцией пиролиза углеводородов и установлено, что в температурном диапазоне от 360 до 380 °С селективность образования ЭБ увеличивается и достигает максимума при 380 °С (90.18%). При повышении температуры до 390 °С селективность незначительно снижается (89.99%), тогда как дальнейший подъем температуры на 10 °С сопровождается более резким снижением селективности. Таким образом, при 380 °С селективность образования этилбензола максимальна, а концентрация в алкилате побочных продуктов и примесей минимальна.

Ключевые слова: бензол; катализатор; процесс алкилирования; цеолит H+ZSM-5 со связующим веществом; этан-этиленовая фракция; этилбензол.

Этилен полимеризационной чистоты (концентрацией более 99.9%) считается идеальным алкилирующим агентом для получения этилбензола (ЭБ), но его стоимость выше, чем у этан-этиленовой фракции (ЭЭФ), получаемой в процессе пиролиза углеводородов.

The effect of a change in the temperature of the reaction in the range from 360 to 400 °C on the results of gas-phase alkylation of benzene in industrial ethane-ethylene fraction of hydrocarbon pyrolysis was studied. As a result of the research conducted, it was established that at a temperature of 380 °C in this reaction the selectivity of ethylbenzene formation is maximum, and the concentration in the alkylate of by-products and impurities is minimal.

Key words: alkylation process; benzene; catalyst; ethane-ethylene fraction; ethylbenzene; zeolite H + ZSM-5 with a binder.

В настоящее время известна технология производства ЭБ в составе комплекса по получению олефинов (пиролиз углеводородов), при этом в качестве алкилирующего агента используется ЭЭФ. Преимущество такой технологии заключается в низких энергозатратах, так как отсутствует необходимость разделения смеси этана и этилена после пиролиза, а также применения компрессора на подаче этилена в

Дата поступления 30.07.19

реактор алкилирования. Одновременно увеличивается межрегенерационный пробег катализатора за счет оптимально распределенного температурного профиля в реакторе ¹⁻³.

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния температуры проведения реакции на результаты газофазного алкилирования бензола ЭЭФ.

Объекты и методы исследований

Объектом исследований является реакция газофазного алкилирования бензола ЭЭФ.

Для проведения реакции алкилирования бензола ЭЭФ использовали катализатор, содержащий 70% мас. цеолита HZSM-5 и 30% мас. связующего — псевдобемита. Катализатор обладал равновесной адсорбционной емкостью по парам воды, бензола и гептана: 0.10; 0.34; 0.38 см³/г, соответственно. Общая кислотность катализатора 310 мкмоль NH₃/г.

Реакцию алкилирования бензола ЭЭФ 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/ЭЭФ 7/1 (в пересчете на 100% этилен).

Продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристаллюкс 4000», оборудованном пламенно-ионизационным детектором с использованием кварцевой капиллярной колонки 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 ЭЭФ использовали следующие показатели: конверсия бензола (Б), выход этилбензола (ЭБ) от теоретического и селективность по ЭБ.

1. Конверсию бензола (степень превращения бензола) К_Б, %, рассчитывали по формуле:

$$K_B = \frac{C_{исх}^B - C_{экс}^B}{C_{исх}^B} \cdot 100$$

где $C_{исх}^B$ — массовая доля бензола в исходном сырье, %;

$C_{экс}^B$ — массовая доля бензола в алкилате, %.

2. 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, %.

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

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

где $\mu_{ЭБ}$, $\mu_{Э}$, μ_B — молярные массы соответственно ЭБ, Б и Э, кг/кмоль;

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

4. Селективность по ЭБ — относительная концентрация ЭБ в расчете на продукты реакции, %, рассчитывали по формуле:

$$\delta^B = \frac{C_{экс}^{ЭБ} \cdot C_{исх}^B}{(C_{исх}^B - C_{экс}^B)} \cdot 100$$

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

При алкилировании бензола ЭЭФ, содержащей 80% этилена и 20% этана, в указанных выше условиях изучено влияние температуры проведения реакции на результаты алкилирования (табл.).

С увеличением температуры реакции от 360 до 400 °С концентрация ЭБ в алкилате увеличивается от 10.53 до 14.08 % мас.

В температурном диапазоне от 360 до 380 °С селективность образования ЭБ увеличивается и достигает максимума при 380 °С (90.18%). При повышении температуры до 390 °С селективность незначительно снижается (89.99%), тогда как дальнейший подъем температуры на 10 °С сопровождается более резким снижением селективности. Максимальная селективность образования ЭБ при 380 °С связана с тем, что при этой температуре образуется минимальное количество побочных продуктов реакции и нежелательных примесей.

Влияние температуры на показатели алкилирования бензола ЭЭФ

Показатели	Сырье – бензол	Температура, °С				
		360	370	380	390	400
Компонентный состав, % мас.		алкилат				
неароматические углеводороды	0.023	0.257	0.342	0.121	0.212	0.363
бензол	99.929	87.461	86.229	85.890	84.614	83.952
толуол	0.045	0.048	0.048	0.048	0.049	0.051
этилбензол	0	10.527	11.809	12.670	13.792	14.077
изопропилбензол (ИПБ)	0	0.030	0.017	0.011	0.012	0.029
Σксилолы	0	0.006	0.005	0.006	0.009	0.006
n-пропилбензол (НПБ)	0	0.020	0.016	0.012	0.014	0.037
Этилтолуол	0	0.034	0.029	0.028	0.035	0.034
m-ДЭБ	0	0.465	0.444	0.373	0.427	0.609
p-ДЭБ	0	1.100	1.020	0.792	0.787	0.802
o-ДЭБ	0	0.004	0.004	0.004	0.007	0.026
C11 и выше (ПАБ)	0.003	0.049	0.037	0.046	0.044	0.015
Сумма	100	10000	100	100	100	100
Показатели алкилирования:						
выход ДЭБ, %	-	1.569	1.468	1.169	1.221	1.440
конверсия бензола, %		12.48	13.71	14.05	15.33	15.99
выход ЭБ от теор. возм., %		57.0	64.0	68.6	74.7	76.23
селективность, %		84.37	86.13	90.18	89.99	88.02

С увеличением температуры от 360 до 380 °C концентрация *n*-ДЭБ в алкилате снижается от 1.100 до 0.792 % мас. и при более высоких температурах практически не изменяется. Концентрация *m*-ДЭБ проходит через минимум при 380 °C (0.373% мас.), а при увеличении температуры до 400 °C возрастает в 1.6 раза. Концентрация *o*-ДЭБ в алкилате невелика, но с увеличением температуры от 380 до 400 °C возрастает в 6.5 раз.

С увеличением температуры от 360 до 380 °C концентрация ИПБ и НПБ в алкилате уменьшается с 0.030 и 0.020 % мас. до 0.011 и 0.012 % мас., соответственно. При увеличении до 390 °C концентрация этих примесей в алкилате практически не изменяется. Проведение ре-

акции при 400 °C приводит к резкому увеличению ИПБ (0.029% мас.) и НПБ (0.037% мас.)

При увеличении температуры реакции от 360 до 370 °C концентрация этилтолуола в алкилате снижается с 0.034 до 0.029 % мас. При 380 °C эта величина минимальна (0.028% мас.). Проведение реакции при температурах 390 и 400 °C приводит к увеличению концентрации этилтолуола в 1.25 раза.

Концентрация ксилолов во всех опытах не превышает 0.009% мас.

Таким образом использование ЭЭФ, содержащей 80% об. этилена и 20% об. этана, вместо этилена полимеризационной чистоты не только возможно, но и желательно. При этом оптимальная температура реакции – 380 °C.

Литература

1. Булеца О.К. Этилбензол: технологические аспекты производства (новые разработки и исследования).— Черкассы, 2001.— 22 с.
2. Pat. №7868218 USA. Alkylaromatics Production / Clark M., Maerz B. // Оpubл. 30.10.2010.
3. Pat. №8426661 USA. Dilute Liquid Phase Alkylation / Butler J. R. // Оpubл. 02.06.2011.

References

1. Buletsa O.K. *Etilbenzol: tekhnologicheskiye aspekty proizvodstva (novyye razrabotki i issledovaniya)* [Ethylbenzene: technological aspects of production (new developments and research)]. Cherkassy, 2001, 22 p.
2. Clark M., Maerz B. [Alkylaromatics Production]. Patent USA no.7868218, 2010.
3. Butler J. R. [Dilute Liquid Phase Alkylation]. Patent USA no.8426661, 2011.