

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК (66.095.254+542.925.7):547.53

И.Я. Петров, А.Г. Бяков, Б.Г. Трясунов

ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЕМ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

В предыдущих обзорах [1,2] нами были рассмотрены основные промышленные способы получения бензола методами термического и катализитического гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов и намечены возможные пути дальнейшего совершенствования данных технологий. Был сделан вывод, что одним из перспективных направлений исследований по улучшению технико-экономических показателей процессов получения бензола и повышению качества товарного продукта является создание эффективных низкотемпературных катализаторов гидродеалкилирования, обладающих полифункциональным действием, т.е. способствующих протеканию не только реакций отщепления алкильных групп от бензольного кольца, но и ускоряющих процессы превращения примесей, сопутствующих бензолу (серу-, азот- и кислородсодержащих соединений, неароматических углеводородов и т.д.) [2]. Это позволило бы в одном реакторе осуществлять одновременное деалкилирование алкилароматики и конверсию бензольных примесей, что значительно расширило бы сырьевую базу для производства высокочистого бензола и обеспечило бы создание высокоэкономичной и малооперационной технологии его получения. При подборе и разработке новых катализаторов гидродеалкилирования важную роль

играет изучение кинетики и механизма реакций, протекающих в их присутствии. Именно этим вопросам, а также оценке стабильности работы указанных катализаторов в процессах превращения различного вида сырья и посвящено настоящее сообщение.

Кинетика процессов катализитического гидродеалкилирования. Кинетические исследования показывают, что при гидродеалкилировании толуола на алюмохромовом и алюмомалибденовом катализаторах порядки реакции по сырью и водороду равны соответственно 1,0 и 0,3-0,5 [3]. По другим данным [4], порядок реакции по толуолу на алюмохромовом катализаторе составляет 1,4. Согласно результатам Алиева и др. [5], катализитическая реакция гидродеметилирования толуола описывается уравнением (1):

$$(W_T^{\text{кат}})_o = \frac{k_s K_T (p_T)_o (p_{H_2})_o}{[1 + K_T (p_T)_o]^2} \quad (1)$$

где $(W_T^{\text{кат}})_o$ – начальная скорость катализитической реакции гидродеметилирования толуола, атм/сек; k_s – константа скорости реакции гидродеметилирования на поверхности катализатора, сек⁻¹; K_T – коэффициент адсорбции толуола, атм⁻¹.

Лимитирующей стадией катализитической реакции гидродеметилирования толуола является поверхностное химическое взаимодействие толуола и водо-

вода, причем толуол адсорбируется на поверхности катализатора молекулярно, а водород не адсорбируется и действует из газовой фазы [5].

Окружновым и сотр. [6] исследованы реакции гидродеалкилирования толуола и этилбензола в присутствии алюмосиликата и цеолита СаА. Показано, что активность цеолита СаА в этих реакциях ниже, чем у алюмосиликатного катализатора крекинга, но стабильность работы выше. Значения кажущейся энергии активации гидродеалкилирования толуола и этилбензола в присутствии цеолита СаА составляют соответственно 54,3±0,5 и 59,5 ккал/моль.

Кинетические особенности реакции гидродеалкилирования толуола в присутствии нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ некоторых металлов VIII и VIIIB групп рассмотрены также в работах Гренобля [7-9]. Энергии активации для реакции гидродеалкилирования толуола в присутствии данных катализаторов, согласно результатам работы [7], изменяются в пределах от 25-27 ккал/моль для Os и Ir до 38,7 ккал/моль для палладия¹. Реакция гидродеалкилирования толуола может рассматриваться как частный случай реакции гидрогенолиза толуола (селективный отрыв метильной групп

¹ По данным Можайко и др. [10], эти значения варьируются в пределах от 17,3-25,8 ккал/моль для Os и Ir до 37,0 ккал/моль для Pd.

пы от ароматического ядра в присутствии водорода). Однако, величины и закономерности изменения кинетических параметров этой реакции для исследованных металлов существенно отличаются от аналогичных показателей для этих же металлов, наблюдавшихся в других реакциях разрыва C–C связей (например, при гидрогенолизе этана). Так, по данным Гренобля [7,9], порядок реакции по водороду изменяется от слегка отрицательного для Pt ($-0,06$) и Pd ($-0,39$) до почти первого порядка на Os ($1,23$) и Ru ($1,03$), тогда как для тех же самых металлов при гидрогенолизе этана наблюдается сильная отрицательная зависимость скорости реакции от давления водорода. Порядок же реакции по толуолу для всех исследованных металлов изменился от 0 до $0,5$; причем была обнаружена обратная зависимость между порядками реакций; чем выше порядок реакции по толуолу, тем он ниже по водороду и наоборот [9]. Предположив, что фенильные радикалы ($\text{Ph}-\cdot$) – наиболее распространенные структуры, образующиеся в ходе превращений толуола на поверхности металлических катализаторов, Гренобль [8] получил следующее уравнение для скорости реакции гидродеалкилирования толуола в степенной форме:

$$r = k_2 \cdot b \cdot P_T^n \cdot P_H^{1-n(a+1)} \quad (2)$$

где P_T и P_H – парциальные давления толуола и водорода, $0 < n < 1$, a – количество молей H_2 , выделяющееся при хемосорбции толуола на активном центре, b – константа.

Выше было отмечено, что деалкилирование толуола протекает и в том случае, если в зону реакции не вводят водород. Схематически такая реакция может быть представлена следующим образом [11,12]:

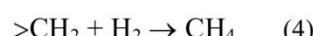


Образующиеся метиленовые радикалы далее под-

вергаются распаду и гидрированию:



и



В результате этого процесса, наряду с бензолом, образуются водород и метан, а на катализаторе отлагается углерод.

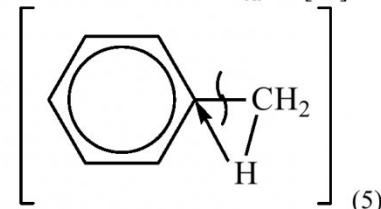
Исследование кинетики деметилирования толуола в отсутствие водорода на NiY-цеолитном катализаторе показало [13], что в интервале температур $350\text{--}700^\circ\text{C}$ реакция характеризуется первым порядком по толуолу, энергия активации процесса составляет $16,8$ ккал/моль, а теплота адсорбции толуола – $9,9$ ккал/моль.

Достаточно подробно также исследована кинетика каталитического гидродеалкилирования ксиолов [14,15]. Этот процесс протекает в две стадии: 1) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_4$ и 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4$. Обе стадии имеют первый порядок по углеводороду и половинный – по водороду. Из-за наличия двух метильных групп потребление водорода и повышение температуры в ходе реакции для ксиола также выше, чем для толуола. Кроме трех изомеров ксиола, в кислой фракции исходного сырья обычно имеется также значительная примесь этилбензола, который превращается в бензол в одну стадию по тому же кинетическому закону [15].

Относительная скорость реакции гидродеалкилирования алкилбензолов (значения в скобках) растет по мере увеличения числа метильных групп в следующем ряду (алюмомолибденовый катализатор, 520°C , 10 МПа) [3]: толуол (1) $>$ *m*-ксиол (1,2) $>$ 1,3,5- trimетилбензол (1,9) $>$ *n*-ксиол (2,1) $>$ 1,2,4-trиметилбензол (2,9) $>$ *o*-ксиол (3,5) $>$ 1,2,3-триметилбензол (5,4).

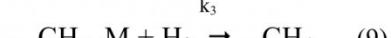
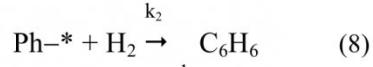
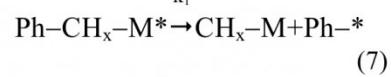
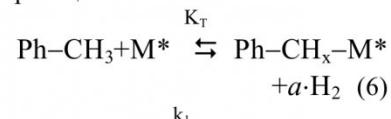
Механизмы процессов каталитического гидродеалкилирования. Опыты с толуолом, содержащим изотоп ^{14}C в CH_3 -

группе, показали [4], что как при термической, так и при каталитической реакции отщепление метильной группы происходит достаточно селективно (в продуктах реакции радиоактивность обнаружена в метановой, но не обнаружена в бензольной фракции). В работах [11,12] было сделано предположение, что реакция гидродеалкилирования толуола протекает через промежуточное образование метиленового радикала. Элиминирование метиlena на хемосорбированной на активном центре катализатора молекуле толуола может происходить в результате деформации связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Met}}$ и $-\text{CH}_2-\text{H}$ при образовании новой связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ [12]:



Однако более распространенной, хотя и достаточно близкой по существу, является точка зрения, согласно которой реакция идет через стадию образования водорода и бензильного радикала с последующим превращением последнего на поверхности катализатора [4].

На основании полученных в своих исследованиях кинетических закономерностей гидродеалкилирования толуола на металлических катализаторах Гренобль [8] предлагает следующий механизм для данной реакции:



где M^* – специфический активный центр или ансамбль из атомов металла, способных хемосорбировать толуол; K_T –

константа равновесия для диссоциативной хемосорбции толуола²; k_1 , k_2 и k_3 – константы скорости стадий образования фенильных радикалов, гидрогенативной десорбции бензола и гидрогенативной десорбции метана, соответственно. Гренобль [8] полагает, что, в отличие от реакции гидрогенолиза этана, где лимитирующей стадией является стадия разрыва С–С-связи, лимитирующей стадией реакции гидродеалкилирования является стадия гидрогенативной десорбции бензола [т.е. реакция (8)], которая в рассматриваемом механизме считается более медленной, по сравнению со стадией гидрированияmonoуглеродных соединений [реакция (9)], т.е. принимается, что $k_3 > k_2$. Сопоставляя полученные данные по активности металлов VIII и VIIIB групп в реакции гидродеалкилирования толуола с активностью этих металлов в других реакциях (гидрогенолиза этана, гидрирования циклопропана, гидрирования этилена и др.), Гренобль пришел к выводу, что по своим кинетическим характеристикам, гидродеалкилирование толуола занимает промежуточную позицию между реакциями гидрогенолиза и гидрирования, но для большинства исследованных металлов ближе все же к реакции гидрирования.

Согласно данным других исследователей [16,17], реакция деалкилирования алкиларomaticих углеводородов может

также протекать и по карбоний-ионному механизму. Такой маршрут образования бензола, по-видимому, более характерен для кислотных катализаторов. В частности, авторы работы [16] обнаружили прямую зависимость между концентрацией средних и слабых кислотных центров и каталитической активностью цеолитов типа X в реакции деалкилирования *n*-гексилбензола. Роль металлической и кислотной функций катализатора в кинетике и механизмах реакций гидродеалкилирования изучена в работе [17] на примере гидродеалкилирования *n*-пропилбензола с использованием в качестве модельных катализаторов Pt/SiO₂, Pt-Sn/SiO₂, Al₂O₃ и 1 вес.% Cl-Al₂O₃, испытанных в условиях процесса риформинга (773К, 5 бар, H₂/HC = 5). В частности, подробно рассмотрено влияние металлических фаз, нанесенных на SiO₂, и “кислотных” фаз (Al₂O₃ и Cl-Al₂O₃) на образование бензола. Кинетические исследования показали, что процесс гидродеалкилирования протекает в одинаковой степени на обеих фазах, а продукты деалкилирования *n*-пропилбензола (этилбензол, толуол и бензол) образуются по конкурентным (параллельным), а не последовательным маршрутам, как можно было бы ожидать вначале, причем независимо от природы каталитической фазы. По сравнению с толуолом и этилбензолом, скорость образования бензола была наивысшей на кислотной фазе и наименьшей на Pt/SiO₂. Предполагается, что на металлических катализаторах (Pt/SiO₂ и Pt-Sn/SiO₂) реализуются два механизма протекания реакции гидродеалкилирования: 1) через адсорбцию *n*-пропилбензола на одном активном центре с образованием бензола и 2) через адсорбцию *n*-пропилбензола на двух активных центрах с образованием толуола и этилбензола. На кислотных катализаторах

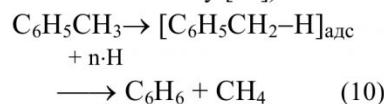
(Al₂O₃ и Cl-Al₂O₃) бензол образуется на сильных бренстедовских центрах по карбокатионному механизму, а образование толуола и этилбензола происходит по радикальному механизму соответственно на сильных и слабых льюисовских кислотных центрах [17].

Для того, чтобы реакция гидродеалкилирования протекала наиболее эффективно, применяемые катализаторы должны быть бифункциональны, т.е. обладать как гидрирующими, так и деалкилирующими (кремнирующими) свойствами [18]. Чаще всего это может быть достигнуто в случае использования нанесенных многокомпонентных катализаторов, где каждый компонент отвечает за свою функцию. Типичный пример подобного рода систем – композиции на основе металлов платиновой группы, нанесенные на цеолиты. К этому же классу относятся традиционные катализаторы гидроочистки, т.е. бинарные композиции типа CoO(NiO)-MoO₃(WO₃) на различных носителях. Однако, получение многокомпонентных катализаторов обычными методами (пропиткой, соосаждением из растворов солей, смешением оксидов и гидроксидов и т.д.) сопряжено с определенными трудностями, обусловленными, в частности, неконтролируемостью распределения нанесенных компонентов по поверхности носителя. Эта проблема может быть частично решена в случае применения в качестве прекурсоров (предшественников) наносимых на поверхность носителя металлов не обычных однокомпонентных соединений, а бикомпонентных комплексов, в которых оба компонента за счет химического взаимодействия находятся в определенном стехиометрическом соотношении. Варьируя состав исходного комплекса, можно подобрать такую комбинацию атомов активного металла и добавки, которая наиболее благоприятна

² Предполагается, что только атомы водорода алкильных групп могут участвовать в процессе хемосорбции, поскольку известно, что в реакции *ортого*-*пара*-конверсии H₂ атомы водорода алкильных групп обмениваются значительно быстрее атомов водорода фенильных групп на большинстве металлов. Поэтому, допуская, что бензольное кольцо остается неизменным в ходе реакции, коэффициент *a* может принимать значения 1/2, 1 или 3/2 (в зависимости от степени дегидрирования алкильной группы) [8].

для осуществления исследуемого процесса. Такой подход использован Козловым и сотр. в работах [19,20]. Исследуемые алюмоникельмolibденовые (АМ) катализаторы были приготовлены осаждением на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ никельмolibденовых комплексов состава: $(\text{NH}_4)_2\text{NiMo}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{NH}_3$ (комплекс 1) и $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{NiO} \cdot 6\text{Mo O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (комплекс 2). Как показали результаты экспериментов, превращение толуола на данных катализаторах идет с образованием бензола, причем отсутствие ксилолов в продуктах превращения указывало на то, что происходило толькоdealкилирование толуола, а реакция диспропорционирования не протекала. Это обстоятельство позволяет рассматривать данные катализаторы как слабокислотные, так как диспропорционирование алкилароматических углеводородов требует наличия сильных кислотных центров. Методами электронной спектроскопии и рентгенофазового анализа было показано, что в восстановленных при 450°C АМ-катализаторах никель находится в высокодисперсном металлическом состоянии. В процессе dealкилирования толуола происходит отделение метильной группы (CH_3 -группы) от бензольного кольца. Хотя энергия разрыва связи атома углерода метильной группы с атомом углерода бензольного кольца достаточно велика (~ 100 ккал/моль), эта величина может быть понижена за счет взаимодействия углеводорода с катализатором. По мнению Козлова и сотр. [19,20], протеканию такой реакции должна предшествовать определенная форма адсорбции толуола, когда толуол адсорбируется на металле метильной группой. Причем наиболее вероятной лимитирующей стадией реакции является разрыв $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Met}}$ -связи в поверхностном промежуточном комплексе (α,α -диадсорбированный ком-

плекс по Кэмбулу [21]):



Прочность связи углеводорода с металлом возрастает с увеличением эффективного заряда атомов активного металла – никеля. Такого увеличения можно достичь в результате сочетания никеля со вторым компонентом, обладающим достаточно высокой акцепторной способностью, какими являются ионы молибдена. В присутствии молибдена, выполняющего роль модифицирующей добавки, изменяются электронные свойства никеля, что, по-видимому, и является одной из основных причин высокой активности и селективности АМ-катализаторов [19]. В связи с этим следует отметить, что акцепторную способность (кислотность) молибденодержащих катализаторов гидродеалкилирования можно регулировать с помощью добавок оксидов Si, S, B, Mg, Sn Ti, Zr и других металлов [22].

Муса и сотр. [23], исследуя с помощью ИК-спектроскопии механизм гидродеалкилирования толуола на алюмохромовых катализаторах (катализаторах Гудри), установили, что при взаимодействии Ph-CH_3 с поверхностью “свежих” (окисленных) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ контактов даже в отсутствие кислорода образуется бензоат-анион (Ph-COO^-), что происходит в результате окисления метильного радикала в адсорбированной молекуле толуола. Как полагают авторы работы [23], образование бензоат-иона на поверхности “свежих” алюмохромовых катализаторов говорит об их сильной структурной нестабильности, что указывает на существование избыточного мобильного кислорода и множества координационно ненасыщенных центров (КНЦ). Как показали эксперименты, бензоат-ион образуется только на катионах хрома (вероятно, с

тетраэдрической симметрией) со степенью окисления больше трех, но этот анион может также мигрировать и закрепляться на центрах оксида алюминия. Вместе с тем, никакого спектра бензоат-иона не наблюдалось на активной (восстановленной) поверхности алюмохромового катализатора, формирующемся в процессе его эксплуатации. Иными словами, бензоат-ион нельзя рассматривать как промежуточную форму, генерируемую в процессе реакции гидродеалкилирования, но он является важным звеном в цепи превращений толуола при циклической окислительно-восстановительной обработке катализатора. Поэтому результаты авторов работы [23] не опровергают, но лишь дополняют известный бензилрадикальный механизм гидродеалкилирования толуола на стабилизированной поверхности алюмохромовых катализаторов [4].

Луниным и сотр. [24-26] было установлено, что селективность катализатора на основе смешанного гидрида циркония и никеля в реакции гидродеметилирования толуола заметно возрастает при введении в его состав небольших количеств меди; причем наиболее селективный катализатор деметилирования получается только в результате окислительно-восстановительной обработки гидрида $\text{ZrNi}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{H}_{1,8}$, в процессе которой происходит обогащение поверхности слоя катализатора как никелем, так и медью [25]. Авторы работы [26] предполагают, что введение в гидридный катализатор небольших количеств меди сильно уменьшает хемосорбцию водорода на его поверхности, а также нарушает структуру многоатомных ансамблей Ni, ведущих разрыв C-C-связей в бензольном кольце, тем самым подавляя реакцию глубокой деструкции толуола до метана. Реакция же отщепления метильной

группы (деметилирование) требует одноатомного активного центра и практически не зависит от введения меди в катализатор, что и обеспечивает высокую селективность модифицированного медью цирконий-кельгидридного катализатора гидродеалкилирования [26].

Стабильность работы катализаторов в процессах каталитического гидродеалкилирования. Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность каталитического способа получения бензола при высокотемпературной гидропереработке алкилароматических углеводородов, является длительность межрегенерационного периода цикла работы катализатора, которая зависит от скорости его коксования в условиях рассматриваемого процесса.

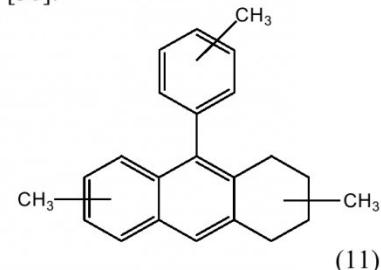
Коксообразование, имеющее место при гидродеалкилировании алкилароматических углеводородов, вообще свойственно практически всем высокотемпературным гидрогенизационным процессам. Отложение кокса на поверхности катализатора в случае гидродеалкилирования происходит преимущественно вследствие протекания реакций между ароматическими углеводородами и непредельными соединениями, а также в результате процессов дегидроконденсации ароматических ядер [42]. Повышение температуры интенсифицирует процессы коксообразования, а увеличение давления водорода, наоборот, подавляет отложение кокса [43]. Однако, полностью подавить реакции коксообразования не удается; поэтому необходимо периодически производить регенерацию катализатора. Уменьшение процессов коксообразования и повышение устойчивости работы катализатора при гидропереработке бензолсодержащего сырья, таким образом, являются одними из важнейших направлений совершенствования процессов

получения бензола методом каталитического гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов [42].

При изучении разложения толуола в присутствии образцов Al_2O_3 разного происхождения Миллоуди и сотр. [27] показали, что основная часть кокса откладывается на входе в слой катализатора. Скорость коксообразования уменьшается во времени, но в ходе продолжительной эксплуатации каталитической установки, после стадии быстрого уменьшения количества кокса, на определенной высоте слоя катализатора начинается новый рост коксоотложения, особенно заметный для образцов оксида алюминия, полученных гидролизом изопропилата алюминия. Замедление процессов коксообразования на начальных этапах реакции, было объяснено присутствием среди продуктов реакции сильного ингибитора, которым может быть атомарный водород [25]. Новое образование кокса Миллоуди и сотр. объясняют удалением ингибитора в результате рекомбинации атомов H. Такое предположение подтверждается при использовании молекулярного H_2 в качестве газоснителя (вместо гелия); количество кокса в этом случае значительно уменьшается. Проведенный расчет содержания H в коксе показал, что в начале реакции состав кокса близок к $(\text{CH})_n$, а после 4-х часов работы он может быть описан формулой $(\text{CH}_{0.5})_n$ [27]. Аналогичным образом исследуя стабильность работы катализаторов $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидродеалкилирования толуола ($T = 400\text{-}600^\circ\text{C}$, $P = 1\text{-}2$ атм), Дюпре и сотр. [28] нашли, что активность катализаторов быстро падает уже в течение первых нескольких часов; однако, начальная активность и селективность по бензолу для родиевого катализатора была значительно выше, чем в случае двух других металлов. После

10-и часов работы падение активности становится весьма малым и почти линейно зависит от времени; различия между активностями металлов практически исчезают [28]. В случае никельцеолитных катализаторов гидродеалкилирования (Ni-замещенные цеолиты типа L, X или Y, содержащие 0,1-20 масс.% Ni) повышение стабильности работы контактов может быть достигнуто при введении в их состав от 2 до 25 масс.% добавок соединений редкоземельных элементов (Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Lu или их смесей) в виде нитратов, галогенидов, сульфатов, ацетатов или их смесей; при этом процесс рекомендуется вести в присутствии небольших количеств воды (0,002-0,05 масс.%) [29].

С целью изучения механизма коксообразования при гидрогенизационной переработке фракции БТК пироконденсата, Папияном и сотр. [30] с помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии исследован состав легких продуктов уплотнения (ЛПУ), образующихся в ходе указанного процесса на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. По данным спектральных исследований, основная масса ЛПУ представляет собой поликлинические ароматические углеводороды, состоящие из трех-четырех циклов типа фenantрена, трифенилена и др.; характер ИК-спектров говорит также о наличии в составе ЛПУ нафтеновых циклов и алкильных заместителей. Спектры ЛПУ наиболее соответствуют структуре следующего типа [30]:



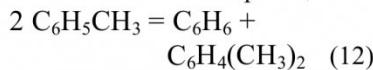
В процессе гидропереработки фракции БТК, наряду с

образованием на поверхности катализатора полициклических ароматических углеводородов, возможен также обратный процесс их деструкции, который зависит от гидрирующей и гидрокрекирующей способности применяемого контакта: чем выше гидрирующая активность катализатора, тем выше доля CH₂-групп в составе образующихся ЛПУ (т.е. тем в большей степени происходит гидрирование полициклической ароматики). Исходя из установленного состава ЛПУ, авторы работы [30] предполагают, что в процессе коксообразования существенную роль играют фенильные радикалы.

Каталитическая гидроперработка алкилароматических углеводородов состава C₈-C₉: соотношение реакций деалкилирования и диспропорционирования. На практике при получении бензола методом гидродеалкилирования каталитической обработке часто подвергают не чистый толуол, а смеси алкилароматических углеводородов, в которых преобладают углеводороды состава C₈-C₉ (в первую очередь, ксилоны и триметилбензолы) [3,31-34]. Гардошем и сотр. [14] установлено, что в присутствии алюмохромового катализатора гидродеалкилирование м-ксиола при температуре – 650°C, давлении – 50 бар, объемной скорости подачи сырья – 2 ч⁻¹ и мольном разбавлении сырья водородом – 1:8 протекает с достаточно высокой степенью конверсии (~ 80%). При этом селективность по бензолу за проход достигает 20%, а селективность по толуолу составляет ~ 25%. При снижении объемной скорости подачи сырья до 1 ч⁻¹ селективность по толуолу возрастает до 30%, а селективность по бензолу превышает 20%. В этой работе показано также, что Cr₂O₃/Al₂O₃ катализатор проявляет сравнительно высокую стабильность и при гидродеалкилировании

промышленной фракции ароматических C₉-углеводородов в бензол. Общая конверсия сырья на протяжении 120 часов работы катализатора в среднем составляла около 90%, а выходы бензола и толуола – 25-30 и 40%, соответственно. Анализ состава образующихся продуктов при деалкилировании ксиолов и ароматических C₉-углеводородов (см. табл.) подтверждает вывод о том, что образование бензола в этом случае происходит по консективному механизму через промежуточное образование толуола и ксиолов [14].

Между тем, по другим данным [34], использование ароматических углеводородов состава C₉ в качестве сырья для процессов гидродеалкилирования с целью получения бензола считается экономически малоэффективным в связи с большой потерей массы жидкого продукта (40%) и высокими затратами водорода. Кроме того, в условиях высокотемпературного процесса (T = 650-720°C) ароматические углеводороды состава C₉ часто служат источником повышенного смолообразования. Однако следует отметить, что образование бензола при гидроборботке алкилароматических углеводородов может происходить не только в результате их деалкилирования, но также и в процессе их диспропорционирования, который протекает, как правило, одновременно с деалкилированием, но при более низких температурах. Так, в случае толуола образуются бензол и ксилоны по реакции:



Более того, в присутствии некоторых цеолитных катализаторов (например, HLaY и HLaX) преобладает именно диспропорционирование [35].

Соотношение реакций деалкилирования и диспропорционирования толуола сильно зависит от состава и свойств цеолита, используемого в качестве

катализатора: например, на никель-замещенных цеолитах типа Y (NaNiY₆) наблюдается только деалкилирование толуола, тогда как в присутствии скандий- и магний-замещенных цеолитов (NaScY₂ и NaMgHY, соответственно) происходит также и диспропорционирование толуола [36]. В случае предварительной термообработки цеолитных катализаторов при 600°C выход бензола резко возрастает, а ксиолов – значительно снижается; это может быть объяснено протеканием реакции деалкилирования толуола на апротонных активных центрах, количество которых увеличивается при прокаливании образцов [36]. Аналогичные закономерности наблюдали также и авторы работы [37] при конверсии мезитилена (1,3,5- trimetilбензола) в присутствии цеолитов Na-ЦВМ и H-ЦВМ: термообработка цеолитов при 920K (~ 650°C) приводила к уменьшению их протонной кислотности, росту концентрации координационно-ненасыщенных ионов Al³⁺ и соответствующему падению изомеризующей активности (выход псевдокумола и гемимеллитола) и повышению деалкилирующей активности (выход бензола). При этом термопаровая обработка катализаторов при 570K (~ 300°C) восстанавливала изомеризующую активность цеолитов [37]. Для природного алюмосиликата (каолинита) отрицательное влияние на процесс деалкилирования кумола (изопропилбензола) развитого гидратного покрова катализатора – поверхностных гидроксильных групп или поляризованных в поле координационно-ненасыщенных ионов металла молекул воды (т.е. преимущественно бренстедовских кислотных центров) – было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии в работе Гончарука и сотр. [38].

При изучении превращений толуола на Mg-содержащих Y цеолитах было показано [39], что диспропорционирование и гидродеалкилирование толуола являются конкурентными реакциями, протекают на кислотных центрах, но относительный вклад этих процессов зависит от концентрации и силы кислотных центров, количества адсорбционных центров и доступности активированного водорода. Если реакцияdealкилирования, как было показано выше, происходит с участием преимущественно апротонных центров, то для успешного протекания диспропорционирования толуола необходима определенная комбинация протонных и апротонных центров [39]. В случае Ni-содержащих CaY цеолитов соотношение реакций диспропорционирования и dealкилирования толуола (эксперименты проводились в проточном реагенте при атмосферном давлении, $T = 430^{\circ}\text{C}$, объемной скорости газового потока – 1 ч^{-1} и соотношении газоснабжения / толуол = 10:1) зависит как от дисперсности частиц никеля, так и характера среды (атмосферы), в которой проводилась предварительная обработка катализатора [40]. Обработка в среде водорода нанесенного образца NiO/CaY приводит к образованию крупных агрегатов металлического никеля (размером $\sim 600 \text{ \AA}$), на которых происходит только процесс dealкилирования толуола; однако, предварительная термообработка в токе CO_2 способствует протеканию реакции диспропорционирования. Для ионзамещенных NiCaY цеолитов каталитическая активность по-

Гидродеалкилирование фракции C₉-углеводородов в присутствии алюмохромового катализатора [14]

Условия процесса: $T = 630^{\circ}\text{C}$; $P = 5,0 \text{ МПа}$; объемная скорость подачи углеводородов – 2 ч^{-1} ; мольное отношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 10:1$.

Число атомов углерода	Соединение	Среднее содержание, %	
		Исходное сырье	Продукт dealкилирования
6	Бензол	–	25-30
7	Толуол	–	40
8	Этилбензол	–	7-8
	<i>m</i> + <i>n</i> -Ксиолы <i>o</i> -Ксиол	– 6,25	14-17 2-3
9	<i>изо</i> -Пропилбензол <i>n</i> -Пропилбензол	1,45 5,50	0,1-0,3 0,1-0,3
	3-Этилтолуол	16,64	2-3
	4-Этилтолуол	9,67	1-2
	2-Этилтолуол	8,00	1-2
	1,2,4-Триметилбензол	37,49	2,0
	1,3,5-Триметилбензол	8,54	–
	1,2,3-Триметилбензол	5,83	–

сле предварительной обработки в токе азота, CO или воздуха была довольно высокой, но она быстро падала с течением времени (преобладающим процессом во всех этих случаях был крекинг толуола, сопровождающийся интенсивным коксообразованием); предварительная обработка ион-замещенных цеолитов водородом способствовала развитию преимущественно процесса диспропорционирования толуола [40].

Возможность протекания реакций диспропорционирования в ходе гидрообработки алкилароматических углеводородов состава C₇-C₉ позволяет получать вполне приемлемые выходы бензола из данного сырья при значительно более низких температурах, чем это требовалось бы в случае чистого гидродеалкилирования. Такая возможность реализована, например, в отечественном про-

цессе “Деалформинг” (ОАО “Леннефтехим”). При этом технологическая схема становится более гибкой: наряду с бензолом, здесь могут быть получены и другие ценные ароматические углеводороды (например, толуол и ксиолы) [41]. Интенсивность исследований в области каталитического гидродеалкилирования и диспропорционирования алкилароматических углеводородов, усилившаяся в последние годы, особенно при подборе более эффективных катализаторов и оптимизации режимов их эксплуатации, дает основание предположить, что в ближайшее время технологии, основанные на сочетании процессов dealкилирования и диспропорционирования алкилароматики, получат более широкое распространение в производстве бензола и его алкильпроизводных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров И.Я., Бяков А.Г., Трясунов Б.Г. Получение бензола гидродеалкилированием алкилароматических углеводородов: перспективы развития процессов термического гидродеалкилирования // Вестн. КузГТУ. 2005. № 1 . С. 59-65.
- Петров И.Я., Бяков А.Г., Допшак В.Н., Трясунов Б.Г. Получение бензола гидродеалкилированием алкилароматических углеводородов: промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы // Вестн. КузГТУ. 2005. № 2. С. 120-129.
- Рабинович Г.Л. Dealкилирование алкилароматических углеводородов. – В кн.: Справочник нефтехимика. Т.

2. / Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. – С. 109-113.
4. Notari B., Valentini Duranti P., de Maldé M. // Prepr. Proc. 3rd Int. Congr. Catal. Amsterdam. 1964. N 1/68. 12 pp.
5. Алиев Р.М., Камбаров Ю.Г., Гришкан И.А., Ахундова Р.Р., Дадашев Т.Б. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 2. С. 182-188.
6. Окруженов А.М., Измайлова Р.И., Виробянц Р.А // Нефтехимия. 1966. Т. 6. № 5. С. 710-714.
7. Grenoble D.C. // J. Catal. 1979. V. 56. N 1. P. 32-39.
8. Grenoble D.C. // J. Catal. 1979. V. 56. N 1. P. 40-46.
9. Grenoble D.C. // 5th Can. Symp. Catal. Calgary. 1977. Preprints. – Edmonton, s.a. P. 30-46.
10. Можайко В.Н., Рабинович Г.Л., Маслянский Г.Н., Ердякова Л.П. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 1. С. 95-100.
11. Дыдыкина Г.В., Рабинович Г.Л., Маслянский Г.Н., Дементьев М.И. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 3. С. 607-612.
12. Маслянский Г.Н., Рабинович Г.Л. // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 1. С. 32-36.
13. Li X., Meng Y., Xue D., Li Z., Zhao C. // J. Lanzhou Univ. 1986. V. 22. N 4. P. 82-89.
14. Gárdos G., Kun-Szabó T., Kovács M., Halmos F., Almási-Buzás É. // Hung. J. Ind. Chem. 1986. V. 14. N 4. P. 403-409.
15. Weiss A.H., Doelp L.C. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev. 1964. V. 3. N 1. P. 73-78.
16. Димитров Хр., Попова З., Младенов С., Александрова М. // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 3. С. 381-384.
17. Toppi S., Thomas C., Savag C., Brodzki D., Le Peltier F., Traverst C., Djéga-Mariadassou G. // J. Catal. 2002. V. 210. N 2. P. 431-434.
18. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир. 1973. 387 с.
19. Козлов Н.С., Мостовая Л.Я., Янчук А.Ф., Купча Л.А., Зарецкий М.В. // Гетерогенный катализ: Материалы III Всес. конф. по механизму каталитич. реакций (под ред. акад. Г.К. Борескова). Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО АН СССР. 1982. С. 143-145.
20. Kozlov N.S., Mostovaya L.Ja., Janchuk A.F., Ugolev I.I., Kupcha L.A., Zaretskij M.V. // Гетероген. катализ: Тр. 5-го Междунар. симпоз. по гетероген. катализу. Варна, 3-6 окт. 1983. – София, 1985. Ч. 1. С. 285-290.
21. Кэмбъол Ч. // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгр. по катализу. Ч. 2. М.: Наука. 1970. С. 5-18.
22. Пат. США № 6509289 (2003).
23. Musa M., Pop E., Goide N., Serban Gh. // Тр. 5-го Междунар. симпоз. по гетероген. катализу. Варна, 3-6 окт. 1983. – София, 1985. Ч. 1. С. 255-260.
24. Лунин В.В., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1978. Т. 14. № 9. С. 1706-1709.
25. Лунин В.В., Нефедов В.И., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А. // Ж. физ. химии. 1980. Т. 54. № 7. С. 1853-1854.
26. Четина О.В., Эриванская Л.А., Лунин В.В. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 2. С. 195-199.
27. Milloudi A., Duprez D., Bastick M., Bastick J. // Bull. Soc. Chim. France. 1980. Part I. N 11-12. P. 443-450.
28. Duprez D., Pereira P., Grand M., Maurel R. // Bull. Soc. Chim. France. 1980. Part I. N 1-2. P. 35-45.
29. Пат. США № 4329531 (1982)..
30. Папян Т.Г., Алиев Р.М., Алигулиев Р.М., Портянский А.Е. // IV Всес. конф. по механизму каталитич. реакций: Тез. докл. Ч. 1. М., 1986. С. 380-384.
31. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
32. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. – М.: Химия, 1983. 336 с.
33. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия. 1985. 216 с.
34. Сулимов А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М.: Химия. 1975. С. 244-288.
35. Gárdos G., Kun-Szabó T., Kovács M., Halmos F., Almási-Buzás É. // Hung. J. Ind. Chem. 1986. V. 14. N 3. P. 281-289.
36. Грязнова З.В., Николеску И.В., Цицишили Г.В., Шербан О.Н., Овчинникова О.Г., Сэндулеску И.Ш., Баскуньян К.А. // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 4. С. 531-536.
37. Лунина Е.В., Анисочкина Е.Н., Лебедева О.Е., Паренаго О.О., Стрельникова Ж.В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 5. С. 1267-1269.
38. Гончарук В.В., Головко Л.В., Сычев М.В. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 801-804.
39. Tuyen M., Dimitrov Chr. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 18. N 1-2. P. 217-222.
40. Davidova N.P., Peshev N.V., Shopov D.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 16. N 2-3. P. 201-205.
41. Рабинович Г.Л. – В кн.: Справочник нефтепереработчика. / Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. С. 275-281.
42. Коляндр Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола. – М.: Металлургия. 1976. 192 с.
43. Орочеко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Химия. 1971. 350 с.

□ Авторы статьи:

Петров
Иван Яковлевич
- канд. хим. наук, ст. научн. сотр. лаб.
каталитических процессов в углехимии

Бяков
Алексей Геннадьевич
- аспирант кафедры хими-
ческой технологии твердого

Трясунов
Борис Григорьевич
- докт.хим. наук, проф.каф.
химической технологии твердого