

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК (66.095.254+542.925.7):547.53

И.Я. Петров, А.Г. Бяков, В.Н. Допшак, Б.Г. Трясунов

ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЕМ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В предыдущей статье [1] были рассмотрены основные тенденции развития и особенности процессов получения бензола методами термического гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов. В настоящем сообщении приводится краткий обзор современных промышленных способов получения бензола методами каталитического гидродеалкилирования и катализаторов, используемых в данных процессах.

Каталитическое гидродеалкилирование. Каталитический вариант получения бензола методом гидродеалкилирования имеет преимущества перед термическим как по энергозатратам и расходу водорода на производство 1 т продукции, так и по селективности образования бензола. С другой стороны, требования к сырью здесь менее жесткие, чем в термическом гидродеалкилировании: допускается небольшое содержание в нем непредельных (до 5%) и сернистых соединений (до 0,01%); полное удаление указанных примесей осуществляется в ходе каталитического процесса [2].

Каталитические процессы гидродеалкилирования толуола и/или смесей алкилароматических углеводородов осуществляют, как правило, при практически тех же объемных скоростях подачи сырья, давлениях и расходах водорода, что и в термическом способе, но при температурах на 100-200°C ниже. В

настоящее время подобные каталитические технологии реализованы в ряде стран в промышленном масштабе. К ним, в частности, относятся процессы "Детол" и "Пиротол" (фирма "Houdry", США), "Хайдил" (фирма UOP, США) и др. [2-13]. В России каталитические процессы гидродеалкилирования алкилароматики внедрены на предприятиях ОАО "Нижнекамскнефтехим" и ОАО "Ангарскнефтеоргсинтез". Деалкилирование толуола (или фрак-

ций алкилароматических углеводородов) здесь проводят, как правило, в присутствии алюмохромовых или алюмокобальтмолибденовых катализаторов при температурах 565-650°C при давлении ~ 3÷6 МПа и мольном разбавлении углеводородного сырья водородом в соотношении 1:3÷8 [6].

По сравнению с термическим вариантом гидродеалкилирования, каталитический процесс позволяет получать примерно на 2,5% больше бен-

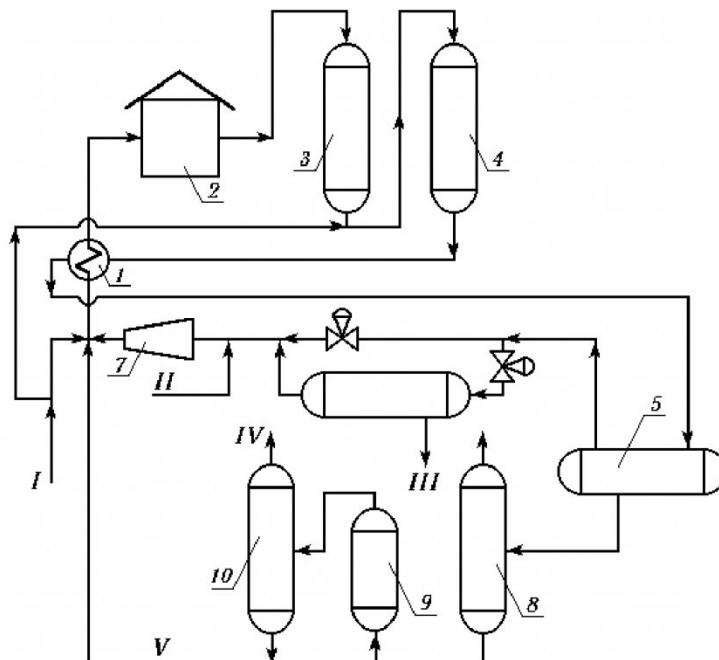


Рис. 1. Каталитическое гидродеалкилирование алкилбензолов по методу фирмы "Гудри" (процесс "Детол") [8]:

I – теплообменник; II – подогреватель; 3, 6 – установки очистки водорода; 4 – реактор; 5 – газосепаратор; 7 – компрессор; 8 – стабилизатор; 9 – адсорбер; 10 – бензольная колонна.
I – сырье; II – водород; III – топливный газ; IV – товарный бензол; V – циркулирующие ароматические углеводороды.

золя при более низких капзатратах [13]. Кроме того, бензол, получаемый в процессе катализического гидродеалкилирования, содержит в 2-3 раза меньше тиофена по сравнению с бензолом термического процесса [2,3].

Промышленные катализитические процессы. Способ получения бензола путем гидрогенизационной обработки ароматических углеводородов из продуктов коксования углей, названный процесс "Гудри-Детол", заключается в пропускании фракции 66-150°C легкого масла каменноугольной смолы над алюмохромовым катализатором при 565-620°C и давлении 3,5-6,0 МПа [3-5]. Процесс проводится в одну ступень и непрерывно. В результате обработки легкого масла высокотемпературного коксования содержание в нем бензола увеличивается с 77,4 до 84,4 об.%, а толуола и углеводородов C₈ снижается соответственно с 14,5 и 3,9 до 8,3 и 0,6 об.%. Обработка легкого масла полуоксования увеличивает содержание бензола в нем с 60,3 до 72,3 об.%, а толуола снижает с 22,6 до 12,3 об.%. Расход H₂ в 1-ом случае составляет 7, а во 2-ом – 16 молей на 1 м³ легкого масла. Гидрогенизат далее подвергается очистке активной глиной, например, фуллеровой землей, и затем фракционируется [3,4]. Не вступившие в реакцию толуол и/или ксиолы и более тяжелые ароматические углеводороды направляются на рециркуляцию; рециркулируемый H₂ подвергается при необходимости очистке криогенным методом.

В настоящее время для получения бензола в процессе "Детол" используют чистый толуол или сырье, содержащее 3,2% неароматических углеводородов, 47,3% толуола, 49,5% ароматических соединений состава C₈; при этом выход ароматических углеводородов составляет 99 мол.%, а в про-

дукте содержится 75,7% бензола [3,9]. Первая промышленная установка по производству бензола таким способом запущена на нефтеперерабатывающем заводе фирмы Crown Central Petroleum Corp. в г. Хьюстоне (штат Техас, США); получаемый бензол имеет чистоту 99,95 мол.% и содержит 0,00002% тиофена [5]. Вследствие недостаточной селективности катализаторов гидродеалкилирования, наряду с основной реакцией, может иметь место распад ароматического кольца. Для предотвращения этого алюмохромовые катализаторы промотируют щелочными или щелочноземельными металлами, что позволяет повысить селективность по бензолу до 96,0-99,8%; степень конверсии толуола за проход может достигать 70%, а общий выход бензола с учетом рециркуляции непрореагированного толуола может быть доведен до 82-83 масс.% или 96,9 мол.% [2,6]. Для поддержания требуемой стабильности катализатора вме-

сте с сырьем в процесс подается активатор. При общем давлении в системе ~ 3,5-4,0 МПа и парциальном давлении водорода 2,9 МПа катализатор сохраняет свою активность в течение примерно 3-х месяцев; температура в начале этого периода составляет 580°C, в конце – 620°C [8].

Схема промышленной установки катализитического гидродеалкилирования алкилбензолов по методу фирмы "Гудри" (процесс "Детол") приведена на рис. 1. Данная схема включает аппаратуру для адсорбционной очистки продуктов реакции глинами (с целью удаления непредельных соединений), а также секцию низкотемпературной очистки водорода (для обогащения циркуляционного газа водородом). В ряде схем катализитического деалкилирования циркуляционный газ очищается от выделяющегося в процессе метана и более тяжелых углеводородов за счет абсорбции. В качестве абсорбента предпочтительно использовать смесь ароматических углеводородов C₉, в

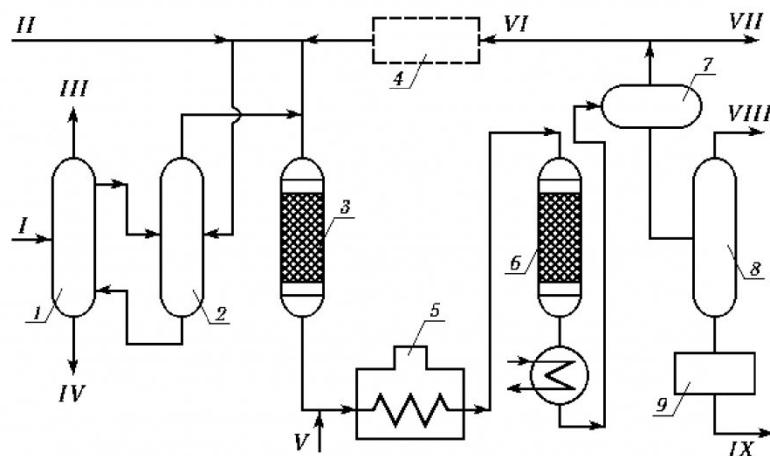


Рис. 2. Схема установки катализитического гидродеалкилирования продуктов пиролиза бензина (процесс "Пиротол") [2]:

1 – колонна подготовки сырья; 2 – испаритель; 3 – реактор предварительной гидроочистки; 4 – секция очистки водорода; 5 – печь; 6 – реактор установки "Пиротол"; 7 – газожидкостный сепаратор; 8 – стабилизационная колонна; 9 – узел очистки глинами.

I – сырье; II – свежий водород; III – фракция C₅ и выше; IV – фракция C₉ и выше; V – циркулирующие алкилбензолы; VI – циркулирующий водород; VII – газы в атмосферу; VIII – газ в топливную сеть; IX – получаемые ароматические углеводороды.

Таблица 1

Сравнительные технико-экономические показатели различных способов получения бензола катализитическим гидродеалкилированием алкилароматического сырья [5, с.11-13]

Показатели	Процессы гидродеалкилирования		
	“Hydeal”	“Detol”	“Pyrrotol”
Используемое сырье	Толуол	Толуол	Бензин пиролиза
Расход сырья, т/1 т C ₆ H ₆	1,23	1,23	1,60
Расход H ₂ , м ³ /1 т C ₆ H ₆ :			
90%-го	3103	–	–
82%-го	–	1040	–
85%-го	–	–	1251
Выход товарного бензола на пропущенное сырье, масс.%	81,10	82,05	68,04
Содержание бензола в товарном продукте, масс.%	99,94	99,94	99,92
Относительная стоимость переработки сырья (на 1 т бензола)	1,07	1,00	1,29
Относительные удельные капитальные вложения (на 1 т бензола)	1,15	1,00	1,01

которой содержится не более 1 масс.% примесей парафинов [8].

В процессе “Хайдил”, разработанном фирмой Universal Oil Products Co. (США) в 1959 г., установка для получения бензола состоит из подогревателя сырья и водорода, реактора со стационарным слоем катализатора, газосепаратора, дистillationной колонны и реактора для очистки продуктов глинной [11,48]. Во избежание большого расхода H₂ здесь применяют либо чистый толуол, либо высокоароматизированное (70-95%) сырье нефтяного и/или каменноугольного происхождения; однако при этом рекомендуется предварительная его очистка от сернистых соединений и других загрязнений. Процесс проводят при 600-650°C, общем давлении в системе 3,5-4,0 МПа (парциальное давление водорода – 3,0 МПа) с объемной скоростью подачи сырья 0,5 ч⁻¹ в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора¹ (катализатор

подвергают регенерации каждые 3-4 месяца) [48]. Помимо чистого (и дефицитного в последнее время) водорода, в данной технологии может также применяться водородсодержащий газ каталитического риформинга лигроина или парокислородной конверсии метана (после 1-ой стадии конверсии CO) [11]. При получении бензола из чистого толуола расход сырья на одну установку составляет 160 м³/сутки, расход 90%-го водорода – 61 тыс. м³/сутки; при этом выход бензола составляет 128 м³/сутки, а высококалорийного газа с теплотворной способностью 8900 ккал/м³ – 50 тыс. м³/сутки [11].

Для улучшения технико-экономических показателей на современных установках гидродеалкилирования часто совмещают нескольких операций каталитической гидрообработки сырья в одном аппарате. Так, в процессе “Пиротол” (каталитическая переработка продуктов пиролиза бензина), разработанном фирмой Houdry (США), в одном реакторе в присутствии алюмохромового катализатора протекают гидродеалкилирование алкилбензолов, гидробессеривание серосодержащих, а

также гидрокрекинг неароматических соединений. Товарный бензин выделяется ректификацией; он содержит 99,92% основного продукта, менее 0,7·10⁻⁴% тиофена и имеет температуру кристаллизации +5,5°C (и выше) [7,10].

Схема установки гидропереработки углеводородов в процессе “Пиротол” представлена на рис. 2. В данной схеме фракцию 70-150°C, выделенную в колонне подготовки сырья 1 из пироконденсата, совместно с горячим водородом подают в испаритель 2, с верха которого термически стабилизированную фракцию направляют в реактор предварительной гидробессеривания 3. Полимерные соединения и небольшие количества фракции БТК с низа испарителя возвращают в колонну подготовки сырья 1. Газосырьевую смесь из реактора 3 нагревают в печи 5 до 550-620°C и направляют в три последовательных реактора гидродеалкилирования 6, где одновременно протекают реакции гидробессеривания и гидрокрекинга неароматических углеводородов. Температуру между реакторами снижают введением холодного водородсодержащего газа [2]. В России

¹ По другим данным [42], в процессе “Хайдил” используется алюмохромовый катализатор с небольшими добавками натрия.

Таблица 2

Показатели качества бензола, получаемого в различных процессах термического и каталитического гидродеалкилирования ароматического сырья [13]

Процесс (фирма, страна)	Способ получе- ния	Плот- ность ρ_4^{20} , кг/м ³	Темпе- ратура кипения, °C	Окраска в номерах образцов- ой шкалы (не более)	Темпе- ратура кри- сталли- зации, °C (не ниже)	Содержание, млн ⁻¹ , не бо- лее	
						Тио- фена	Серы общей
ВНИИОлефин- ИГИ-ВНИИОС- Башгипронефте- хим (СССР)	Термическое гидродеал- килирование	879- 880	79,7-80,4	0,1	5,45	1,0	1,5
MHC (Mitsubi-shi, Япония)	То же	876- 880	79,6-80,5	0,2	5,40	1,5	2,0
Pyrotol (Houdry, США)	Каталити- ческое гид- родеалкили- рование	878- 880	79,6-80,4	0,1	5,45	0,5	1,0
Требования ГОСТ 9572-93 на бензол высшего сорта для синтеза (ОКП 241 1411 0220)		878- 880	79,7-80,4	0,1	5,35	—	1,0

процесс “Пиротол” успешно эксплуатируется для получения бензола на ОАО “Ангарскнефтеторгсинтез”.

Некоторые технико-экономические показатели вышеописанных каталитических процессов гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов представлены в табл. 1. Сравнительные данные по качеству бензола, получаемого в различных процессах термического и каталитического гидродеалкилирования, приведены в табл. 2.

Значительный интерес вызывает осуществление процесса одновременного гидрообессеривания алкилароматического сырья и сопутствующих ему реакций гидрокрекинга и гидродеалкилирования. Такого рода совмещенный процесс высокотемпературной гидроочистки бензолсодержащего сырья, получивший в промышленности название “Литол” (фирма Linde, ФРГ), был разработан в начале 60-х годов прошлого века [7,14,45,46]. Он обеспечивает глубокую очистку БТК-фракций как от тиофена, так и от насыщенных углеводородов; при этом, наряду с гид-

рообессериванием и гидрокрекингом, здесь происходит также и гидродеалкилирование гомологов бензола. Технологическая схема этого процесса (см. рис. 3) во многом аналогична схеме обычной среднетемпературной гидроочистки или схеме процесса “Пиротол”. Исходная фракция БТК здесь насосом высокого давления 2 подается в паровой подогреватель 1 и испаритель 3, в котором она испаряется в поток циркуляционного газа, поступающего из трубчатой печи 5. Парогазовая смесь из испарителя 3 последовательно поступает в форконтактный аппарат 4 (где при 220-250°C на алюмокобальтмолибденовом катализаторе очищается от легкополимеризующихся непредельных соединений), в трубчатую печь 5, в которой приобретает необходимую для процесса температуру и в два реактора 6 с алюмохромовым катализатором. Между первым и вторым реактором в систему вводится дополнительно водород. В этих двух реакторах при температуре 580-620°C, давлении 5-6 МПа и объемной скорости подачи сырья – 0,5 ч⁻¹ происходит полный

гидрогенолиз сернистых соединений, гидрокрекинг насыщенных углеводородов и гидродеалкилирование алкилароматики.

После 2-го реактора парогазовая смесь поступает в холодильник 7, в котором производится ее резкое охлаждение (“закалка”) примерно до температуры 400°C. Подобное охлаждение необходимо для предохранения всей последующей аппаратуры и трубопроводов от сероводородной коррозии. Резкое охлаждение парогазовой смеси достигается вводом мелко распыленного рафината и испарением последнего. Вслед за этим парогазовая смесь проходит воздушный холодильник 8, водяной холодильник 9, дроссель 10 (для сброса давления) и поступает в сепаратор 11. Из сепаратора 11 конденсат поступает в стабилизационную колонну 12, из которой выделяющиеся пары и газы проходят конденсатор-холодильник 9 и сепаратор низкого давления 13. Из последнего сероводород, а также легкокипящие углеводороды состава C₄-C₅ поступают в газопровод коксового газа, а конденсат в виде орошения

подается на стабилизационную колонну 12. Необходимой стадией процесса является адсорбционная очистка гидрографината от непредельных соединений (образующихся в результате процессов крекинга), что осуществляется с помощью активной глины в адсорберах 14.

Концентрация водорода в циркуляционном газе составляет ~ 70-80%. Обычно этой концентрации недостаточно для предохранения катализатора от быстрого закоксовывания. Поэтому составной и очень важной частью процесса "Литол" является выделение водорода из коксового газа или газов риформинга. С этой целью выделяющиеся из сепаратора 11 газы поступают в скруббер 15, в котором очищаются от сероводорода каким-либо поглотительным раствором, а затем, после выхода из осушителей 16, газ делится на два потока: первый возвращается в цикл через трубчатую печь 5 и испаритель 3, а второй поступает на специальную установку 17 для освобождения от метана и получе-

ния водорода. При достаточно высокой концентрации водорода в циркуляционном газе межрегенерационный период работы катализатора может достигать одного года (в среднем он обычно составляет 6-8 месяцев) [14,45,46].

В рассматриваемом процессе получают только один товарный продукт – бензол, выход которого составляет 123,7% от ресурсов в исходной фракции БТК. Чистота товарного бензола возрастает с увеличением глубины гидродеалкилирования алкилбензолов, содержащихся в сырье. При полном гидродеалкилировании выход товарного продукта от исходной фракции БТК составляет 91,36%. Однако, для полного гидродеалкилирования температуру в реакторе следует поддерживать в довольно узком интервале – 620-625°C. При более низких температурах скорость реакций каталитического гидродеалкилирования резко падает, а повышение температуры приводит к развитию процесса термического гидрокрекинга и быстрой

потере активности катализатора. Снижение выхода товарного бензола при осуществлении режима полного гидродеалкилирования является одним из существенных недостатков процесса "Литол" [14,47].

Бензол, выделяемый в процессе "Литол" из жидких продуктов гидродеалкилирования путем ректификации, характеризуется следующими показателями: температура кристаллизации – 5,46°C, содержание общей серы – 0,00005%, сероуглерода – менее 0,0001%, тиофена – менее 0,00005% и ненасыщенных углеводородов – 0,1% [6]. В России получение бензола с использованием процесса "Литол" в 70-х годах прошлого века было реализовано в промышленном масштабе на ОАО "Нижнекамскнефтехим".

Процесс гидрокрекинга-гидродеалкилирования "Деалформинг" (ОАО "Леннефтехим") используется для одновременного получения бензола, толуола и ксиолов (либо бен-

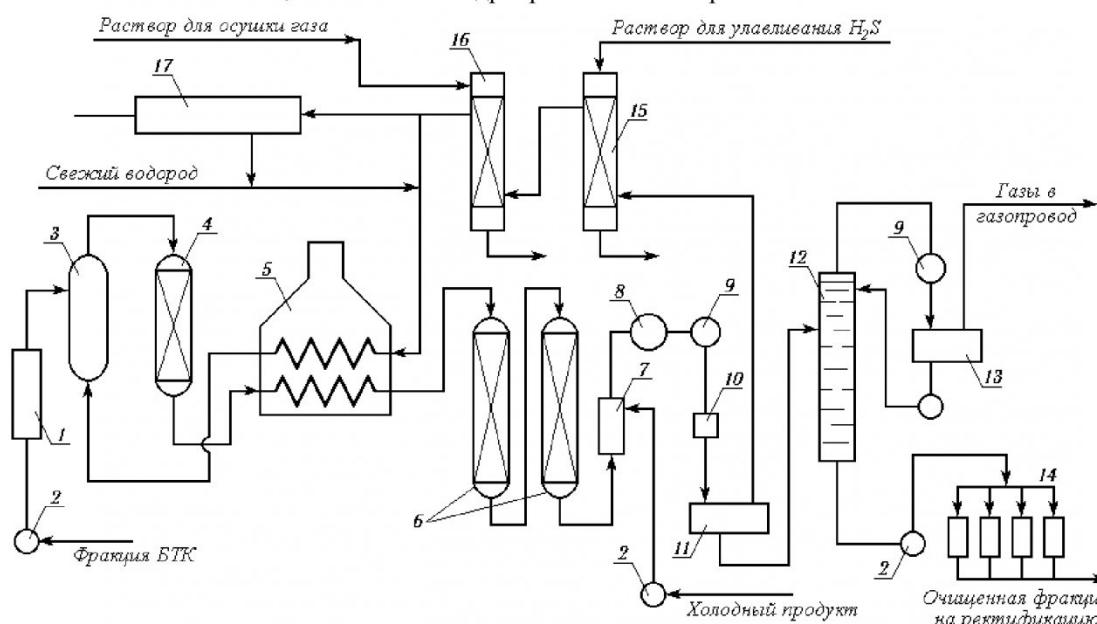


Рис. 3. Схема установки высокотемпературной гидроочистки бензолсодержащего сырья (процесс "Литол") [14]:

1 – паровой подогреватель; 2 – насос высокого давления; 3 – испаритель; 4 – форконтактный аппарат; 5 – трубчатая печь; 6 – реакторы; 7 – холодильник; 8 – воздушный холодильник; 9 – водяной холодильник; 10 – дроссель; 11 – сепаратор; 12 – стабилизационная колонна; 13 – сепаратор низкого давления; 14 – адсорбера для очистки гидрографината активной глиной; 15 – скруббер; 16 – осушитель; 17 – установка для удаления метана из циркуляционного газа и получения водорода.

золя и ксилолов) переработкой высокоароматизированных бензинов риформинга широких фракций (62-180°C, 85-180°C и др.) [2]. Химизм процесса включает совокупность реакций гидродеалкилирования, диспропорционирования и трансалкилирования ароматических углеводородов. Условия процесса: температура – до 520°C, давление – до 5,0 МПа, катализатор – цеолитсодержащий. Из жидких продуктов процесса отгоняют бензольный концентрат, который в смеси с головной фракцией риформата, также содержащей бензол, направляют на экстракцию. Ректификацией выделяют толуол и суммарные ксилолы, практически не содержащие этилбензол. Выход БТК обычно получается выше, чем суммарное содержание бензола, толуола и ксилолов в исходном сырье, что обусловлено протеканием реакции гидродеалкилирования ароматических углеводородов С₉ [2].

Во Французском институте нефти разработан, испытан на пилотной установке и запатентован процесс ароматизации БТК-фракции, позволяющий увеличить выход ароматических углеводородов, существенно сократив расход водорода [13,15]. Этот процесс целесообразно использовать для переработки БТК-фракции пироконденсата, выделяемого из продуктов низко- и среднетемпературного пиролиза бензина и других дистиллятов, в которых содержание неароматических углеводородов достигает 20-40%. Гидроочищенную БТК-фракцию (брюмное число – не более 0,2, содержание серы – 2 млн. д., содержание парафинов и нафтенов – 25,6%) подвергают ароматизации вначале в реакторе с катализатором 0,15% Ru-0,05% Zr/γ-Al₂O₃ при давлении 1,5 МПа и температуре 510°C. В этих условиях нафтены дегидрируются до ароматических углеводородов. Затем во втором реакторе в присутствии

катализатора 0,2% Re-0,2% W/γ-Al₂O₃ при температуре 560°C осуществляют дегидроциклизацию части парафинов сырья. Увеличение количества ароматических углеводородов составляет около 17 кг на 100 кг сырья при селективности по ним 65%. Дополнительно на 1 кг сырья образуется до 4-х молей водорода. Из полученного катализата ректификацией выделяют следующие товарные продукты: бензол (температура кристаллизации – 5,44°C, содержание серы – менее 1 млн. д., толуола – 65 млн. д. и неароматических углеводородов – 750 млн. д.), толуол (содержание бензола – 90 млн. д., этилбензола – 200 млн. д., ксилолов – 250 млн. д., неароматических углеводородов – 150 млн. д. и серы – менее 1,0 млн. д.), ксилолы (толуола – 800 млн. д., неароматических углеводородов – 350 млн. д., серы – менее 2 млн. д.). Для увеличения выработки бензола БТК-фракцию после ароматизации перегоняют для отделения ксилолов, а дистиллят (72,2% бензола, 27,0% толуола, 0,4% ксилолов и 0,4% парафинов) подвергают каталитическому гидродеалкилированию на хромовом катализаторе при температуре 650°C (4,0 МПа, 1 ч⁻¹, Н₂/сыре = 5 моль/моль). Гидродеалкилат после отделения газообразных продуктов содержит 94,5% бензола, 5,2% толуола и 0,3% высококипящих углеводородов; последние на 75% состоят из дифенила и на 25% – из аценафтина, флуорена, антрацена и фенантрена [15].

Ранее в Советском Союзе во ВНИИОlefин был разработан и испытан на опытной установке термокаталитический процесс получения бензола из гидроочищенной БТК-фракции пироконденсата путем ее двухстадийной гидропереработки в двух последовательных реакторах при температуре 590-630°C и давлении водорода ~ 6 МПа. В 1-ом реакторе проводят глубокий термический гидрокре-

кинг (без катализатора) неароматических углеводородов, но в более мягких, по сравнению с известным термическим процессом (700-725°C), условиях. Во 2-ом реакторе в присутствии катализатора осуществляется одновременное гидродеалкилирование алкилбензолов и гидрогенолиз сернистых соединений при небольшом образовании дифенила и других высококипящих продуктов, что позволяет существенно упростить узел разделения продуктов реакции. Качество бензола и расходные показатели термокаталитического процесса находятся на одном уровне с процессом катализитического гидродеалкилирования, а капитальные и эксплуатационные затраты – несколько ниже [13,16].

Наконец, следует отметить, что реакции каталитического гидродеалкилирования в заметной степени протекают также и в других промышленных процессах нефтепереработки, в частности, при каталитическом риформинге бензиновых фракций (процесс “Аромайзинг”) [6-8].

Катализаторы процессов гидродеалкилирования. Активными компонентами катализаторов гидродеалкилирования служат оксиды переходных металлов (например, оксиды Cr [6,9,17,35,39-41], Fe [18], Mn [36], P и Mo [19], Co и Mo [6-8,13,40], Ni и Mo [20,21,40]), металлы VII и VIII группы (Ni, Rh, Pd, Pt, Re и др.) [17,22-29,31], а также гидриды и гидриды сплавов различных переходных металлов [12,32-34]. В качестве носителей для катализаторов гидродеалкилирования используют Al₂O₃ [6,9,17-22,35], MgO или смеси MgO с Al₂O₃ или алюмосиликатом [31,36], цеолиты [9,17,37]. По активности используемые при каталитическом гидродеалкилировании катализаторы условно можно разделить на три группы [6]: малоактивные (кокс, активный уголь, оксиды цинка, ванадия,

магния и др.; умеренно активные (алюмохромовые, алюмомолибденовые, алюмокобальтмолибденовые, хром и молибден на угле, платина на носителях; высокоактивные (никель на различных носителях, родий, иридий и осмий на Al_2O_3). Малоактивные катализаторы проявляют активность при температурах выше 650°C , катализаторы умеренной активности используют при $550\text{--}680^\circ\text{C}$, а высокоактивные катализаторы можно применять при $300\text{--}550^\circ\text{C}$ [6].

Из оксидных контактов наиболее активными катализаторами гидродеалкилирования считаются алюмохромовые [6,9,17,40]. При этом изменение кислотности алюмооксидного носителя в этих катализаторах практически не влияет на их активность [38]. Показатели процесса гидродеалкилирования толуола в присутствии алюмохромовых катализаторов заметно улучшаются в случае использования в этих контактах структурных модификаторов – боратов щелочных металлов (Li , Na , K , Rb) – при атомном соотношении $\text{Me:B}=1:1,9\div2,1$ [35,39]. Алюмохромовый катализатор (10–12% Cr_2O_3), в котором в качестве промотора применен метаборат калия, обладает повышенной гидродеалкилирующей активностью при меньшем коксообразовании [39]. В качестве промотора катализически активных компонентов данный катализатор может также дополнительно содержать $0,05\div0,7$ масс.% оксида редкоземельного металла [35]. Такой катализатор обеспечивает высокую конверсию толуола (82,9–89,0 масс.%) и селективность по бензолу (96,7–97,2 масс.%) при сравнительно низкой скорости образования продуктов уплотнения (кокса) – $0,6\div1,0$ масс.%. Отмечаются значительные преимущества указанного катализатора при организации крупномасштабных производств бензола

методом гидродеалкилирования смесевого сырья за счет снижения экзотермических эффектов и увеличения межрегенерационного пробега катализаторов [35].

Недавно турецкими исследователями Алибейли и сотр. [41] был разработан модифицированный алюмохромовый катализатор полифункционального действия (15% Cr_2O_3 –1% $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), который на протяжении 3000 ч сохранял высокую гидродеалкилирующую и гидрокрекирующую активность при переработке гидроочищенной БТК-фракции продуктов пиролиза бензина (потеря деалкилирующей активности не превышала 10%): при $T = 600^\circ\text{C}$, $P = 4.0$ МПа, объемной скорости по газообразному сырью $1,34 \text{ ч}^{-1}$ и разбавлении сырья водородом в мольном соотношении 1:3 степень превращения неароматических углеводородов составляла 88–91,5%, а степень конверсии $\text{C}_7\text{-C}_8$ -алкилароматики – 24–31,8% (при селективности по образованию бензола – 97–98%). Окислительная регенерация отработанного (закоксованного после 300 часов эксперимента) катализатора полностью восстанавливала его исходные показатели активности. Деалкилирующая активность указанного катализатора (степень конверсии $\text{C}_7\text{-C}_8$ -алкилароматики) была на 5–7% выше, чем у промышленного катализатора Pyrotol H-9430 (фирма “Гудри”, США). Разработанный турецкими авторами катализатор проявил также высокую активность при превращении тиофена на модельном сырье (при 600°C степень конверсии тиофена достигала 98,8%). Следует, правда, отметить, что содержание тиофена в исходном модельном сырье (смесь толуола и n -октана в мольном соотношении 80:20) в данном случае было относительно невелико ($\sim 0,05$ вес.%) [41].

В присутствии железоок-

сидных катализаторов также могут быть достигнуты высокие значения степени деалкилирования толуола, сопоставимые с наблюдаемыми в случае алюмохромовых систем, но при существенно меньшей стоимости катализатора. Хабер и Зинкевич [18] исследовали несколько $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, модифицированных оксидами хрома, церия и кремния, в реакции гидродеалкилирования толуола в интервале температур $753\text{--}833\text{K}$ ($480\text{--}550^\circ\text{C}$) и давлений – 2–5 МПа. Авторами была выявлена четкая корреляция между содержанием фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исследуемых алюмогелезных катализаторах и их деалкилирующей активностью, причем небольшие добавки оксида хрома (III) способствовали увеличению содержания γ -фазы оксида железа (III). Максимальный выход бензола (85,36%) наблюдался в случае образца, модифицированного 1,2% Cr_2O_3 и 10% SiO_2 [18].

Немало работ посвящено изучению активности в реакции гидродеалкилирования катализаторов на основе металлов VIII и VIIIB групп [6,17,22–29,31]. Так, Дыдыкиной и др. [24] импульсным методом при температурах $300\text{--}500^\circ\text{C}$ была исследована активность ряда металлов VIII группы, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в реакции деалкилирования толуола в присутствии и в отсутствие водорода. При осуществлении реакции в среде гелия активность убывает в ряду: $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru-Ir-Os}$. Введение водорода вызывает торможение реакции деалкилирования в случае Pt и Pd и способствует ускорению реакции для Rh, Ir, Ru и Os [24]. Таким образом, при проведении реакции в присутствии водорода происходит частичное обращение ряда активности; активность понижается в ряду: $\text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ru-Os} > \text{Pt} > \text{Pd}$. По другим данным [6], падение гидродеалкилирующей активности происходит в последовательности: Rh

$> \text{Ir} > \text{Os} > \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Pt}$. Этот ряд в основном совпадает с рядом активности, определяемым по глубине превращения толуола. Приблизительно аналогичный ряд активности наблюдается также и в реакции гидрогенолиза этана. В обеих реакциях наибольшую активность проявляют Rh, Ru, Ir, а наименьшую – Pt и Pd. Исследование процесса хемосорбции водорода на металлах VIII и VIIIB групп показало [29], что на Pt, Rh и Ir сорбируется более одного атома H на один атом металла, в то время как другие металлы, по-видимому, сорбируют один атом металла в поверхностном слое.

Согласно результатам Гренобля [27-29], относительная активность металлов VIII группы в реакции гидродеалкилирования толуола снижается в ряду (в скобках приведены удельные скорости реакции образования бензола при 380°C, отнесенные к одному атому металла): Ni (1000) $>$ Rh (329) $>$ Ir (177) $>$ Os (69) $>$ Ru (47) $>$ Pt (9) $>$ Pd (2) $>$ Re (1). В то же время селективность по бензолу в данной реакции (в скобках – количество образовавшихся молекул бензола из одной прореагировавшей молекулы толуола) уменьшается в следующем порядке: Pd (1,00) $>$ Rh (0,98) $>$ Pt (0,96) $>$ Ir (0,95) $>$ Ni (0,94) $>$ Os (0,93) $>$ Re (0,85) $>$ Ru (0,82). Отклонение от 100%-й селективности объясняется протеканием побочной реакции гидрогенолиза толуола до метана [29]. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее Дыдыкиной и сотр. [24], но несколько расходятся с результатами по активности платиновых металлов при $T = 490^\circ\text{C}$, приведенными в работе Можайко и сотр. [26]: Rh>Ir>Os>Pd>Ru>Pt (при этом селективность при 50%-ой конверсии толуола изменялась в пределах от 99 до 80 мол.%).

Активирующее действие водорода при деметилировании

толуола на одних металлах (Rh, Ir, Ru, Os) и тормозящее на других (Pt, Pd), вероятно, связано с различным механизмом реакции на этих металлах. В частности, можно предположить, что присутствие водорода по-разному отражается на способности металлов катализировать расщепление C–C-связей. Известно [30], что энергии связи металлов с реагирующими атомами изменяются параллельно с изменением теплот их сублимации. Поэтому для различных реакций, например, для реакции гидрирования этилена, наблюдается корреляция между теплотами сублимации металлов и их каталитической активностью. Такая же корреляция (экстремальная зависимость с максимумом для Rh) имеет место и в случае реакции деалкилирования толуола как в присутствии, так и в отсутствие водорода [24], причем с увеличением значений теплот сублимации закономерно снижается кажущаяся энергия активации процесса [26]. Эту корреляцию можно объяснить следующим образом. Если допустить, что лимитирующей стадией гидродеалкилирования на платиновых металлах является разрыв C_{Ar}–C_{Met}-связи, то энергетический барьер, который необходимо преодолеть при разрыве C_{Ar}–C_{Met}-связи, должен быть тем меньше, чем больше энергия связи металл-углерод. Энергии связи металлов с реагирующими атомами меняются, как было отмечено выше, симметрично с теплотами их сублимации. Поэтому с повышением теплоты сублимации металла энергетический барьер, а следовательно, и энергия активации, должны снижаться, что и наблюдается в действительности. Самыми активными среди катализаторов платинового ряда являются Rh-содержащие контакты. По данным Рабиновича и сотр. [23], при гидродеалкилировании толуола на алюмодиевом катализаторе (0,6%

Rh/ γ -Al₂O₃) при 430°C, объемной скорости подачи толуола – 1 ч⁻¹ и мольном разбавлении сырья водородом – 1:8 выход бензола составляет ~ 58% при конверсии толуола ~ 80%.

Группой французских авторов [44] было установлено, что при малых степенях превращения в диапазоне температур 300-350°C селективность реакций гидродеметилирования толуола и его гидрогенолиза до CH₄ остается постоянной, а энергии активации этих двух процессов практически равны (36 ккал/моль)². С повышением времени контакта наблюдается увеличение активности в реакции полного гидрогенолиза толуола, а при 350°C с заметной скоростью уже протекает гидрогенолиз образующегося бензола [44]. Селективность катализаторов гидродеалкилирования на основе платиновых металлов может быть повышена введением в их состав различных промоторов, например: Mo, W, Re, Mn [22]. Так, при гидродеалкилировании смеси углеводородов (состав в %: толуол – 70; ксиолы – 8,5; бензол – 4; н-гексан – 0,5) при 550°C, давлении H₂ – 12 атм, объемной скорости – 4 ч⁻¹ и мольном отношении H₂/сырье = 5,7 в присутствии катализатора 0,2% Rh-0,2% Re/ γ -Al₂O₃ выход бензола возрастает до 71 мол.% [22].

Определенный интерес представляет также использование в качестве катализаторов гидродеалкилирования толуола гидридов различных металлов и их сплавов. Наиболее эффективными среди них являются гидриды сплавов циркония и никеля или кобальта [12,32-34]. В присутствии гидридных катализаторов реакцию гидродеалкилирования удается осуществить с очень высокой селективностью, близкой к 100% (при выходе бензола ~ 70 вес.%), при

² Эксперименты проводились в присутствии катализатора Ni/Al₂O₃ [44].

атмосферном давлении и относительно низких температурах (350–400°C) [32–34]. Особенностью гидридных катализаторов является наличие в их составе больших количеств водорода (до 450 мл/г). Постоянное присутствие водорода в структуре гидридных катализаторов в значительной степени снижает такие нежелательные явления, как спекание катализаторов и коксоотложение на их поверхности, что обеспечивает их высокую активность и продолжительное действие без дополнительной регенерации [12].

Заключение. Хотя для процессов получения бензола методами гидродеалкилирования толуол является наиболее предпочтительным сырьем (так как расход водорода для его переработки минимальный), ресурсы его в последнее время заметно сократились в связи с появ-

лением новых областей применения толуола [7,8]. Поэтому одной из важнейших задач по совершенствованию каталитических процессов получения высокочистого бензола является расширение сырьевой базы для процессов гидродеалкилирования; в частности, использование в качестве сырья, помимо традиционных БТК-фракций, более тяжелых C₉- и C₁₀-фракций ароматических углеводородов, а также широкое привлечение каталитических методов для переработки бензолсодержащих фракций, выделяемых из продуктов превращения твердых топлив и природного газа. Кроме того, в качестве перспективных направлений исследований можно также отметить:

1) создание катализаторов полифункционального действия, способных, наряду с основной реакцией (деалкилиро-

вание), одновременно также катализировать процессы удаления бензольных примесей (например, тиофена, n-гептана, метилициклогексана и т.д.), снижающих качественные показатели товарного продукта, и разработка на основе этих катализаторов малооперационных технологий получения бензола;

2) разработка высокоактивных и стабильных низкотемпературных катализаторов гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, способных эффективно и селективно отщеплять алкильные группы от бензольного кольца при относительно низких давлениях водорода и температурах ~ 400–500°C и ниже (например, катализаторы на основе металлов платиновой группы или гидридов переходных металлов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Бяков А.Г., Трясунов Б.Г. // Вестн. КузГТУ. 2005. № 1. С. 59-65.
2. 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.
3. Benzene. // Hydrocarbon Process. 2003. V. 82. N 3. P. 80.
4. Logwinuk A.K., Friedman L., Weiss A.H. // Ind. and Eng. Chem. 1964. V. 56. N 4. P. 20-26.
5. Weiss A.H., Friedman L. // Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. and Dev. 1963. V. 2. N 2. P. 163-168.
6. Рабинович Г.Л. – В кн.: Справочник нефтехимика. Т. 2. / Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия. 1978. С. 109-113.
7. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. – М.: Химия, 1980. 336 с.
8. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. – М.: Химия, 1983. – 336 с.
9. Detol Hydrodealkylation // Hydrocarbon Process. 1970. V. 46. N 11. P. 188.
10. Pyrotol // Hydrocarbon Process. 1970. V. 49. N 9. P. 223.
11. Erickson R.A.// Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials: Comm. Iron and Steel Div. Metallurg. Soc. Amer. Inst. Mining. Metallurg. and Petrol. Engrs. V. 21. New York-London: Interscience. 1963. P. 447-459. Discuss. P. 459-461.
12. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия. 1979. 343 с.
13. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия. 1985. 216 с.
14. Коляндр Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола. – М.: Металлургия. 1976. 192 с.
15. Франц. пат. № 2087391 (1971).
16. Смагин В.М., Такторов П.К., Камбаров Ю.Г. – В кн.: Гидрогенизационные и окислительные процессы. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1982. С. 27-33.
17. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир. 1973. 387 с.
18. Haber J., Zienkiewicz E. // Appl. Catal. 1984. V. 10. N 3. P. 267-271.
19. Пат. США № 6509289 (2003).
20. 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.

21. 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.
22. Франц. заявка № 2258354 (1975)..
23. Рабинович Г.Л., Маслянский Г.Н., Трейгер Л.М. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 6. С. 1567-1569.
24. Дыдыкина Г.В., Рабинович Г.Л., Маслянский Г.Н., Дементьева М.И. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 3. С. 607-612.
25. Маслянский Г.Н., Рабинович Г.Л. // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 1. С. 32-36.
26. Можайко В.Н., Рабинович Г.Л., Маслянский Г.Н., Ердякова Л.П. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 1. С. 95-100.
27. Grenoble D.C. // J. Catal. 1979. V. 56. N 1. P. 32-39.
28. Grenoble D.C. // J. Catal. 1979. V. 56. N 1. P. 40-46.
29. Grenoble D.C. // 5th Can. Symp. Catal. Calgary. 1977. Preprints. – Edmonton, s.a. P. 30-46.
30. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Ч. 2. – М.: Изд-во МГУ. 1964. С. 222-223.
31. Шуйкин Н.И., Кононов Н.Ф., Кашиковская Л.К., Акимов В.М. // Ж. общ. химии. 1963. Т. 33. № 12. С. 3871-3975.
32. Лунин В.В., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1978. Т. 14. № 9. С. 1706-1709.
33. Лунин В.В., Неведов В.И., Рахамимов Б.Ю., Эриванская Л.А. // Ж. физ. химии. 1980. Т. 54. № 7. С. 1853-1854.
34. Четина О.В., Эриванская Л.А., Лунин В.В. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 2. С. 195-199.
35. Рос. пат. № 2190464 (2002).
36. Пат. США № 4331566 (1982).
37. Пат. США № 4329531 (1982)..
38. Notari B., Valentini Duranti P., de Maldé M. // Prepr. Proc. 3rd Int. Congr. Catal. Amsterdam. 1964. N 1/68. 12 pp.
39. Рос. пат. № 2200623 (2003).
40. Gárdos G., Kun-Szabó T., Kovács M., Halmos F., Almási-Buzás É. // Hung. J. Ind. Chem. 1986. V. 14. N 3. P. 281-289.
41. Alibeyli R., Karaduman A., Yeniova H., Ateç A., Bilgesü A.Y. // Appl. Catal. A. 2003. V. 238. N 2. P. 279-287.
42. Саммерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир. 1984. 520 с.
44. Villemain B.L., Hoang-Van C., Teichner S.J. // Bull. Soc. Chim. France. 1980. Part I. N 1-2. P. 15-18.
45. Logwinuk A.K., Friedman L., Weiss A.H. // Erdöl und Kohle–Erdgas–Petrochemie. 1964. N 8. S. 532-537.
46. Lorz W., Craig R.G., Cross W.J. // Erdöl und Kohle–Erdgas–Petrochemie. 1968. B. 21. N 10. S. 610-614.
47. Weiss A.H., Doelp L.C. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev. 1963. N 2. P. 169-172.
48. Asselin G.F., Erickson R.A. // Chem. Eng. Progr. 1962. V. 58. N 4. P. 47.

□ Авторы статьи:

Петров Иван Яковлевич - канд. хим. наук, ст. научн. сотр. лаб. каталитических процессов в углехимии Института угля и углехимии СО РАН (г. Кемерово)	Бяков Алексей Геннадьевич - аспирант кафедры химической технологии твердого топлива и экологии	Допшак Вячеслав Николаевич - канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии	Трясунов Борис Григорьевич - докт. хим. наук, проф. каф. химической технологии твердого топлива и экологии
---	--	--	--