

**Терехин Рудольф Михайлович,**  
кандидат технических наук, доцент  
Ведущий инженер-технолог  
ОАО «БизнесХим»  
Россия, г. Воронеж

## **ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА**

**Аннотация:** Рассмотрен наиболее вероятный механизм образования углистых отложений на катализаторе дегидрирования этилбензола в стирол. Предложена система реакций для составления кинетической модели дегидрирования этилбензола. Отмечается, что по количеству образующегося в процессе толуола можно оценивать состояние катализатора и срок его службы.

**Ключевые слова:** углистые отложения, катализатор, этилбензол, стирол, толуол, кинетическая модель.

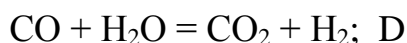
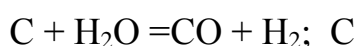
**Abstract:** The most probable mechanism of formation of carbonaceous deposit on the catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene is considered. A system of reactions is proposed for compiling a kinetic model of the ethylbenzene process. It is noted, that the amount of toluene formed in process can be used to judge the state of catalyst and its service life.

**Key words:** carbonaceous deposit, catalyst, ethylbenzene, styrene, toluene, kinetic model.

В большинстве представлений химизма процесса дегидрирования этилбензола в стирол загрязнение катализатора углем связывают с суммой реакций: [1,2,3]



Соответственно, очистка катализатора протекает вследствие взаимодействия угля с водяным паром по реакциям:



Таким образом, одна молекула метана приводит к выделению в контактный газ пяти молекул водорода.

С таким механизмом образования угля трудно согласиться по следующим причинам. Реакция А – конверсия метана – требует уровня температуры 780-800<sup>0</sup> Ц, в то время как при дегидрировании этилбензола температура реакции не выше 650<sup>0</sup> Ц. То же замечание относится к реакции С [4]. Для течения реакций А и D требуется катализатор, но поверхность катализатора дегидрирования занята ароматическими соединениями, время удерживания которых намного превышает время удерживания метана и оксида углерода[5]. Последовательное течение реакций – уголь – продукт третьей последовательной реакции.

По принятому в большинстве источников механизму метан образуется при гидрировании этилбензола и, следовательно, количество молей метана и толуола в контактном газе должно совпадать. На самом деле толуола образуется почти в 1, 5 раза больше. Анализ баланса разложения этилбензола (начальная температура разложения 600<sup>0</sup>Ц, соотношение водяной пар -этилбензол 2:1), приведенный в приложении, показывает, что в контактном газе на 1 моль разложенного этилбензол приходится 0, 015625 моля метана и 0,0226 моля толуола. Откуда возникает излишек толуола? При дегидрировании этилбензола образовавшийся стирол частично разлагается на железном катализаторе по реакции:



Эта реакция протекает с выделением тепла и именно образовавшийся уголь оседает на поверхности катализатора. Удаление угля происходит под воздействием водяного пара с образованием углекислого газа и водорода. Образование угля из стирола на катализаторе при дегидрировании этилбензола замечено в работе [6] и легко проверяется в лабораторных условиях

пропусканьем стирола через катализатор при температуре и скорости подачи промышленного процесса. В конденсате получается смесь стирола с толуолом, загрязненная сажей. Слой катализатора при этом спекается в плотную массу. По этому, эквивалентно 0,007 моля толуола должно образоваться 0,007 атома углерода или 0,007 моля углекислоты и при реакции угля с водяным паром 0,014 моля водорода. Реально в указанных условиях реакция очистки катализатора не протекает полностью, что и приводит к необходимости периодической регенерации катализатора.

Следующие реакции должны быть представлены в основе механизма дегидрирования этилбензола в стирол.

Обратимые реакции:

Этилбензол  $\rightleftharpoons$  стирол + водород

Этилбензол  $\rightleftharpoons$  бензол + этилен

Необратимые реакции:

Этилбензол + водород = толуол + метан

Стирол = толуол + уголь

Уголь + водяной пар = водород + углекислый газ

Этилен + водяной пар = водород + углекислый газ

В этом наборе реакций не представлено образование фенилацетилена – продукта последовательной реакции дегидрирования стирола. Как производное ацетилена фенилацетилен(ФА) требует более высокой температуры дегидрирования, очень активного катализатора и длительного контакта с катализатором. В современных радиальных реакторах время контакта в 2-3 раза меньше, чем в осевых, поэтому ожидать в обычных условиях образования сколько-нибудь значительных количеств ФА трудно.

Доля радикальных реакций (перегруппировок), в результате которых образуются ксилолы (из этилбензола) неизмеримо мала, что подтверждает низкотемпературное происхождение баланса.

Подведем итоги. Основная реакция – дегидрирование этилбензола, побочные реакции – образование бензола и конверсия части этилена с

получением водорода и диоксида углерода, получение толуола, сопровождающееся образованием метана, водорода, углекислого газа и угля. Это наиболее вероятный анализ разложения. Изменение температуры, конверсии, подачи этилбензола и вида катализатора может внести коррективы в данные. Однако основной набор реакций останется прежним (для железных катализаторов).

Какие реакции мало вероятны и их можно не учитывать при составлении модели? Образование этана из этилена, конверсию метана в окись углерода и водород, прямое разложение этилбензола до диоксида углерода и водорода. Отдельно следует упомянуть реакцию образования диэтилбензола. Переалкилирование этилбензола в диэтилбензол наблюдалось при прогаре трубок межреакторного подогревателя. В обычных условиях дегидрирования этот процесс не протекает [7]. Присутствие дивинилбензола очень быстро проявляется в кубе стирольной колонны в виде студенистого нерастворимого полимера. Содержание его в стироле нормируется, но в обычных условиях дегидрирования образование дивинилбензола близко к нулю. Некоторые из микропримесей могут поступать и с исходным этилбензолом.

Вместе с этилбензольной шихтой на катализатор поступает перегретый водяной пар, масса которого в 1,8 – 2,0 раза больше массы шихты. Технологические требования к водяному пару - стабильность температурного режима и отсутствие кислорода. При высокой температуре этилбензол окисляется кислородом до ацетофенона, что приводит к трудностям при выделении стирола.

В настоящее время промышленное дегидрирование этилбензола осуществляется в двухступенчатых радиальных адиабатических реакторах под давлением ниже атмосферного. В первой ступени – 0,06 – 0,07 МПа, во второй ступени 0,05 – 0,06 МПа. Между ступенями располагается подогреватель шихты – теплообменник, использующий перегретый водяной пар с температурой 680 - 730<sup>0</sup>Ц. В теплообменнике происходит гомогенное дегидрирование этилбензола в стирол, сопровождающееся рядом побочных реакций. В связи с этим

целесообразно кинетические уравнения записывать с использованием парциальных давлений участвующих в реакциях веществ.

Строго говоря, необходимо записывать три системы уравнений, что, конечно, сделает очень затруднительным решение задачи.

Практика дегидрирования под сниженным давлением показала, что главными реакциями процесса являются: образование стирола и очистка катализатора от угля, образующегося при разложении стирола в толуол. Последняя реакция тормозит процесс дегидрирования этилбензола, уменьшает выход стирола. Кроме того, на отложившемся на катализаторе угле образуются смолистые вещества, полностью блокирующие поверхность катализатора. Ускорить образование углекислого газа при очистке катализатора пытались заменой калия в составе катализатора на рубидий или цезий [8], однако, широкого применения такие катализаторы не получили. Таким образом, к основным уравнениям дегидрирования этилбензола следует добавить:

$$dC_c$$

$$----- = k_c p_s - k_o C_c p_p$$

$$dt$$

$$dP_{уг}$$

$$----- = k_o C_c p_p + k_{\varepsilon} p_p p_{\varepsilon}$$

$$dt$$

где: P- парциальное давление;

---

t- время;

$k_c$ - константа скорости реакции образования угля;

$k_o$ - константа скорости реакции очистки от угля;

Индексы при парциальных давлениях: s –стирол; п –водяной пар;

уг –углекислый газ;  $\varepsilon$ -этилен; C – концентрация угля.

Практически, образованием углекислого газа из этилена можно пренебречь.

Глубокая конверсия этилбензола, старение катализатора повышают количество угля на поверхности катализатора. При старении катализатора увеличивается время удерживания стирола и, следовательно, повышается степень разложения стирола на уголь и толуол [5].

На основании изложенного выше, можно предложить методику ведения процесса дегидрирования по анализу содержания углекислого газа в контактных газах процесса. При пуске реактора устанавливается равновесие на поверхности катализатора, небольшая часть занята углем, остальная очищается паром и работает на дегидрирование. В идеале, сумма мольных % метана и углекислого газа должна быть равна мольному % толуола. Практически, мольный % толуола обычно больше, что говорит о загрязнении части катализатора углем. Возрастание мольного % толуола относительно суммы метана и углекислого газа указывает на снижение активности катализатора и необходимость очередного повышения температуры дегидрирования.

#### **Литература:**

1. Юкельсон И.И. «Технология основного органического синтеза», «Химия», М.1968, 848 с.
2. Производство основных органических веществ. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 18-2016, С.93-111
3. Битюков В.К., Попов А.П., Тихомиров С.Г., Неизвестный О.Г. «Моделирование кинетики процесса дегидрирования этилбензола с учетом дезактивации каталитического слоя реактора» Вестник ВГУИТ, т.79, №1,2017,с.73-783. Отчет № 1081, ВФ ВНИСК, 1983
4. Производство основных неорганических веществ. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2- 2015, С.48-52

5. Иванникова Г.П., Терехин Р.М., Юкельсон И.И. «Сравнительная оценка промышленных катализаторов дегидрирования этилбензола.»
6. Химия и химическая технология. 1974, №11 с.1698-702.
7. Баландин А.А, Марукян Г.М., ЖПХ, 19, №7,623 (1946)
8. Бердугин А.Я., Терехин Р.М., Юкельсон И.И. Влияние условий каталитического дегидрирования этилбензола на селективность процесса. Химическая промышленность, №11,1978, .827-829
9. Промышленность синтетического каучука. Вып.2 Производство стирола. Под редакцией Ривина Э.М.

Приложение 1– Баланс разложения этилбензола по анализу контактных газов на выходе из второй ступени реактора.

Наименование	% масс.	моли
Водород	1,91	0,955
Метан	0,25	0,0156
Этилен	0,12	0,0043
Углекислый газ	0,56	0,0127
Бензол	0,75	0,0096
Толуол	2,08	0,0226
Стирол	94,00	0,9038
Ксилолы	0,02	0,0002
Тяж. остаток	0,26	0,0032