

## ЦИМОЛЫ. 2. АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ AMBERLYST 36 DRY

С.В. Востриков, аспирант, Т.Н. Нестерова, доцент,

\*Г.Н. Кошель, профессор, \*Ю.Б. Румянцева, аспирант,

В.А. Шакун, студент, \*Е.А. Курганова, младший научный сотрудник

Самарский государственный технический университет

\*Ярославский государственный технический университет

e-mail: koshelgn@ystu.ru

**Э**кспериментально оценены возможности процесса получения цимолов алкилированием толуола пропиленом на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry. Приведены основные характеристики процесса, дан их анализ.

The possibilities of obtaining *cymene* by toluene alkylation with propylene on sulfocationite Amberlyst 36 Dry were estimated experimentally. The main characteristics of the process are given, and their analysis is presented.

**Ключевые слова:** алкилирование, толуол, пропилен, цимолы, сульфокатиониты, Amberlyst 36 Dry.

**Key words:** alkylation, toluene, propylene, *cymene*, sulfocationites, Amberlyst 36 Dry.

В сообщении [1] нами было показано, что на данный момент отсутствуют совершенные технологии получения цимолов, являющихся технически важными продуктами органического синтеза. В качестве катализаторов предложены комплексы на основе хлористого алюминия и фосфорная кислота на носителях, опыт промышленного использования которых значителен при производстве изопропилбензола. Относительно новыми каталитическими системами являются цеолиты различных модификаций, но их рабочий цикл пока слишком мал, чтобы можно было рассматривать эти катализаторы в качестве альтернативы традиционным контактам.

В то же время, алкилирование фенолов и спиртов с успехом осуществляется на сульфокатионитах, которые обладают неоспоримыми преимуществами перед названными катализаторами. Это иммобилизованные кислоты, при использовании которых не предъявляется особых требований к материалам оборудования и трубопроводов. Технология подготовки реакционных масс к ректификации проста. Процессы являются высокоселективными в расчете на сумму получаемых продуктов алкилирования. Инерция во внедрении сульфокатионитов в технологии алкилирования ароматических углеводородов объективно обусловлена меньшей реакционной способностью субстратов и относительно узким температурным диапазоном стабильной работы катализаторов. Однако в последнее время наметился возрастающий интерес исследователей к сульфокатионитам и в этой области.

Авторами работы [2] изучался механизм алкилирования бензола 1-додецином и были определены некоторые кинетические характеристики на катализаторах Amberlyst 15 и Amberlyst XN-1010. Энергии активации для катионитов не различаются в пределах 1.7

кДж/моль, и для изученных катионитов авторами принята величина, равная 29 кДж/моль. Показано, что изомерное распределение фенилдодеканов не зависит от времени реакции, температуры и соотношения реагентов.

В работе [3] была оценена каталитическая активность макропористого катионита Amberlyst-15 при жидкофазном алкилировании толуола изопропанолом, 1-октанолом, 2-октанолом и 1-октеном при 80°C. Лучшие результаты были достигнуты с 1-октеном – получены только продукты моноалкилирования. Степень конверсии 1-октена составила 75% через 4 ч проведения процесса. В реакции с изопропанолом основным продуктом был пропилен. Цимолы, образующиеся в небольших количествах, присутствовали в соотношениях: 0.98 – для *n*-ИПТ/*o*-ИПТ и 0.41 – для *m*-ИПТ/*n*-ИПТ. При взаимодействии толуола с 1-октанолом и 2-октанолом выход был очень низким, а основными продуктами были октиловые эфиры.

Авторами работы [4] изучено жидкофазное алкилирование толуола 1-октеном на катионитах Lewatit SP112, Amberlyst 15, Amberlyst 35. В результате установлено, что Amberlyst 15 и Amberlyst 35 являются высокоактивными, степень конверсии более 90% достигалась в мягких условиях реакции (80 и 110°C) при селективности по моноалкилтолуолам выше 90%. Lewatit в данном процессе оказался практически неактивным. Указано, что такая низкая активность может быть связана с малой удельной площадью поверхности этой смолы и ее низкой обменной емкостью. Результаты показывают, что Amberlyst 35 является лучшим катализатором, обеспечивающим высокую селективность для получения 2-октил-толуолов.

О.С. Павловым, Т.А. Чистяковой, С.Ю. Павловым разработаны процессы алкилирования бензола алкенами C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> на сульфокатиони-

тах [5, 6]. Авторы отмечают, что процессы лишены сильной коррозионной агрессивности, которая характерна для промышленных процессов на  $AlCl_3$  или  $BF_3$ , и нет необходимости периодического выжига образующихся примесей, что свойственно процессам на цеолитах. Исключается также обилие вредных сточных вод, неизбежно образующихся в процессах на  $AlCl_3$ . Показано, что алкилирование протекает в жидкой фазе при умеренных температурах: 70–90°C – для алкилирования пропеном или *n*-бутенами и 130°C – для алкилирования этиленом. При использовании алкан-алкеновых фракций  $C_2$ - $C_3$  и катализатора Amberlyst 36 конверсия алкенов в процессе превышает 99% при времени контакта, равном 4 ч, а отношение алкилбензола и диалкилбензолов достигает 20-25 к 1. Переалкилирование диалкилбензолов не требуется.

Таким образом, определенные шаги в применении катионитов для алкилирования ароматических углеводородов сделаны. Перспективы расширения спектра применения сульфокатионитов становятся очевидными, поскольку разрабатываются все новые и новые марки катионитов, наметился положительный тренд в отношении возможности увеличения температуры их эксплуатации, а пробег катализаторов в некоторых процессах возрос от одного-двух месяцев до двух лет.

Данная работа выполнена с целью определения возможностей процесса получения цимолов алкилированием толуола пропиленом на сульфокатионитах. В качестве катализатора выбран макропористый сульфокатионит Amberlyst 36 Drg, исключительно хорошо зарекомендовавший себя при алкилировании фенола линейными алкенами [7]. Разработчики технологии получения этого катализатора сообщают о высокой концентрации кислотных групп, улучшенной термической стабильности по сравнению с катализаторами аналогичного уровня сшивания и меньшей склонности сульфокатионита к загрязнению его полимерной основы. Опыт нашей работы с сульфокатионитами различных марок подтверждает указанные достоинства катализатора Amberlyst 36 Drg.

#### Экспериментальная часть

Толуол имел чистоту 99.5% мас. по данным ГЖХ. Пропилен получали дегидратацией (при 320–350°C) изопропилового спирта (подача 0.6–0.8 мл/мин) на проточной установке, изотермическая зона реактора заполнена катализатором – активным оксидом алюминия. Не прореагировавший спирт и реакционную воду удаляли из пропилен конденсацией, далее пропилен подвергался осушке над  $CaCl_2$  и подавался на алкилирование.

Алкилирование выполняли в герметичных цилиндрических реакторах периодического

действия из молибденового стекла объемом 4-5 мл и диаметром 0.6 см. Пропилен подавался в реактор в жидком состоянии. Катализатором алкилирования являлся сульфокатионит марки Amberlyst 36 Drg. Загрузка реактора контролировалась гравиметрически на аналитических весах Shimadzu AUW 120D с точностью  $\pm 0.0003$  г.

Алкилирование осуществлялось в изотермическом режиме ( $\pm 1$ К), который обеспечивался воздушным термостатом с интенсивным теплообменом. Температура, время реакции, соотношение реагентов и количество катализатора варьировались.

Количественный анализ полученной реакционной массы выполнялся методом ГЖХ на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м  $\times$  0.25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30 в условиях: газ-носитель – гелий, давление на входе 1.5 атм, температура испарителя 623 К, температура детектора 523 К, температура колонки – изотерма 373 К вплоть до выхода цимолов (15 мин), далее – подъем температуры до 473 К (20 град/мин.) с завершением анализа при 473 К, общее время анализа – 30 мин. Цимолы в условиях анализа разделялись полностью, последовательность выхода изомеров (3-ИПТ, 4-ИПТ, 2-ИПТ) соответствует приведенной в [8].

#### Результаты и их обсуждение

Температурный диапазон выполненных исследований составляет 258–453 К, то есть является предельно широким для сульфокатионитов различных марок. Результаты по соотношению изомерных цимолов обобщены на рис. 1 и показывают, что при любой температуре изученного диапазона реакционная масса представлена всеми изомерами. Преобладающими являются *орто*-ИПТ и *пара*-ИПТ, как и при алкилировании толуола изопропанолом [3]. Концентрация *мета*-ИПТ уменьшается при снижении температуры алкилирования, однако даже при 258 К не удается исключить его образование.

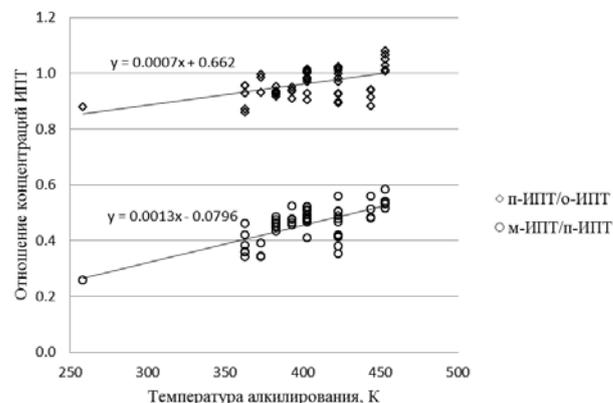


Рис. 1. Соотношение концентраций изопропилтолуолов при варьировании температуры алкилирования толуола пропиленом.

Бóльшие значения отношений *n*-ИПТ/*o*-ИПТ и *m*-ИПТ/*n*-ИПТ (рис. 1) соответствуют большему времени контакта при всех изученных температурах. Диапазоны изменения указанных соотношений не широки (рис. 2), если рассматривать время контакта, приемлемое для практической реализации процесса.

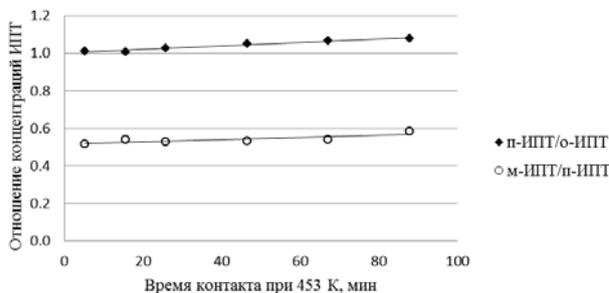


Рис. 2. Соотношение концентраций изопропилтолуолов при варьировании времени контакта для алкилирования толуола пропиленом.

Состав реакционной массы зависит от соотношения реагентов и степени конверсии пропилена, как того и следовало ожидать, и практически не зависит от температуры процесса и времени контакта [9].

При снижении мольного отношения толуол/пропилен концентрация ди-ИПТ в реакционной массе возрастает (рис. 3, 4). При соотношении толуол/пропилен (моль/моль), равном 5.0, она составляет 1–3% мас., при 2.8 достигает 10% мас. При этом распределение изомеров в группе значимо не меняется. Преобладающими изомерами являются 2,4-ди-ИПТ и 2,5-ди-ИПТ, присутствующие практически в равных концентрациях. Остальные изомеры (3,5-ди-ИПТ, 3,4-ди-ИПТ и 2,6-ди-ИПТ) находятся на уровне примесей.

Снижение мольного отношения толуол/пропилен сопровождается появлением не только ди-ИПТ, но и три-ИПТ. Последние представлены двумя изомерами (2,3,5-три-ИПТ и 2,4,6-три-ИПТ) практически в равных количествах. Суммарная концентрация три-ИПТ достигает 2% мас. при соотношении толуол/пропилен, равном 2.8, и снижается до 0.3-0.5% мас. при соотношении 5.0.

Селективность процесса по цимолам (сумма 2-ИПТ, 3-ИПТ и 4-ИПТ) в расчете на толуол изменяется от 82 до 90% при изменении соотношения толуол/пропилен от 2.8 до 5.0.

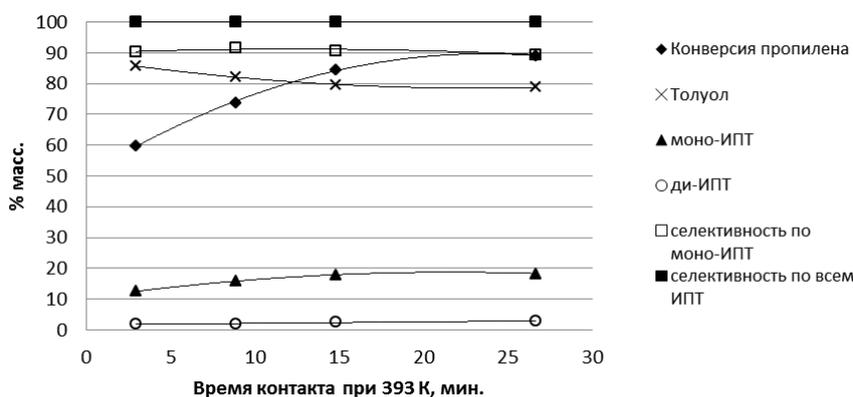


Рис. 3. Результаты алкилирования толуола пропиленом при 393 К и мольном соотношении толуол/пропилен 5.0.

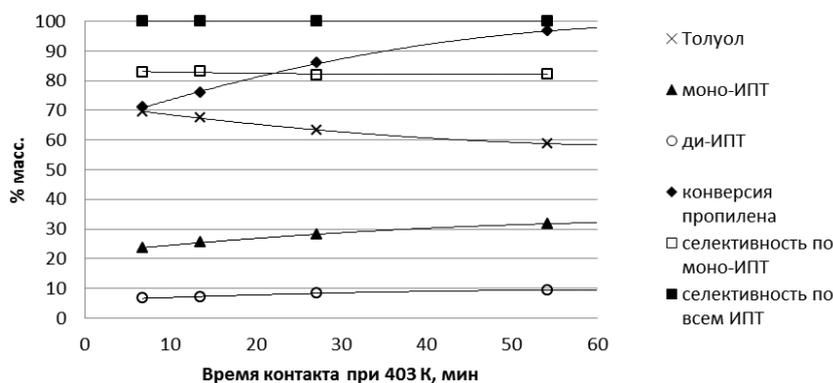


Рис. 4. Результаты алкилирования толуола пропиленом при 403 К и мольном соотношении толуол/пропилен 2.8.

В отношении суммы моно-ИПТ, ди-ИПТ и три-ИПТ процесс является высокоселективным (рис. 3 и 4). Неидентифицированные примеси в продуктах алкилирования отсутствовали. Это важный результат для разработки технологии получения цимолов. Опыт нашей работы с процессами

алкилирования и переалкилирования, а также позиция авторов работы [6] в отношении переалкилирования полиизопропилбензолов на бензол, позволяют рассматривать переалкилирование полиизопропилтолуолов на толуол в качестве эффективной стадии общей технологии получения цимолов.

Результаты, приведенные на рис. 3 и 4, показывают, что алкилирование толуола пропиленом на катализаторе Amberlyst 36 Dry является скоростным процессом. Степень конверсии пропилена достигает 90–95% при времени контакта от 0.5 до 1 ч при изменении мольного соотношения толуол/пропилен от 5.0 до 2.8 в диапазоне температур 393–403 К.

#### Выводы

В результате исследования установлено, что по совокупности показателей процесс алкилирования толуола пропиленом на сульфокатио-

ните Amberlyst 36 Dry является достаточно перспективным для получения смеси цимолов с преобладанием *para*- и *ortho*-изомеров.

Высокая селективность рассмотренного процесса (практически 100%) в отношении суммы моно-ИПТ, ди-ИПТ и три-ИПТ позволяет рассматривать алкилирование толуола пропиленом на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry как основу для эффективного и селективного получения смеси *para*- и *meta*-цимолов при организации второй стадии общей технологии в условиях достижения равновесия.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Востриков С.В., Шакун В.А. Цимолы. 1. Современное состояние процессов получения цимолов // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 49–53.
2. Heung-Sun Park, Son-Ki Ihm. Alkylation of benzene with 1-dodecene by macroreticular resin catalysts // Korean J. Chem. Eng. 1985. V. 2. № 1. С. 69–74.
3. Lachter E.R., Rosane Aguiar da Silva San Gil, Tabak D., Costa V.G., Chaves C.P.S., dos Santos J.A. Alkylation of toluene with aliphatic alcohols and 1-octene catalyzed by cation-exchange resins // Reactive & Functional Polymers. 2000. V. 44. P. 1–7.
4. Fernandes R.M., Lachter E.R. Evaluation of sulfonic resins for liquid phase alkylation of toluene // Catalysis Commun. 2000. V. 6. P. 550–554.
5. Павлов О.С., Чистякова Т.А., Павлов С.Ю. Процессы алкилирования бензола *n*-алкенами на сульфокатионитах // Хим. пром. 2008. Т. 85. № 7. С. 341–347.
6. Павлов О.С., Карсаков С.А., Павлов С.Ю. Процессы алкилирования бензола *n*-алкенами на сульфокатионитах // Хим. технология. 2009. № 10. С. 582–586.
7. Чернышов Д.А., Нестерова Т.Н. Алкилирование фенола ноненом-1 с позиций промышленных реалий // Изв. Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 4 (4). С. 1172–1177.
8. Нестерова Т.Н., Цветков В.С., Нестеров И.А., Пимерзин А.А. Термодинамика сорбции и испарения алкилбензолов. I. Термодинамические характеристики сорбции стационарной фазой OV-101 // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 6. С. 132–138.