

ЦИМОЛЫ. 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ТОЛУОЛ+ИЗОПРОПИЛТОЛУОЛЫ

Ю.Б. Румянцева, аспирант, *С.В. Востриков, аспирант,

**И.А. Нестеров, доцент, Е.А. Курганова, младший научный сотрудник,

*Т.Н. Нестерова, доцент, Г.Н. Кошель, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Самарский государственный технический университет

**Датский технический университет (Technical University of Denmark)

e-mail: koshelgn@ystu.ru

На основе экспериментальных и литературных данных определено влияние температуры процесса и соотношения реагентов на состав равновесных смесей, образующихся в условиях жидкофазного исчерпывающего по пропилену алкилирования толуола. Предложен и апробирован подход к прогнозированию констант равновесия реакций переалкилирования и равновесных составов в системе толуол+изопротилтолуолы. Даны рекомендации по выбору условий для получения цимолов.

Experimental and literature data were used to determine the effect of process temperature and the ratio of reactants on the composition of equilibrium mixtures formed in the liquid-phase exhaustive alkylation of toluene to propylene. Recommendations for cumenes production were given.

Ключевые слова: цимолы, химическое равновесие, изомеризация, переалкилирование.

Key words: cumenes, chemical equilibrium, isomerization, transalkylation.

В сообщениях [1, 2] нами показано следующее:

- Алкилирование толуола пропиленом, изопротанолом в присутствии минеральных кислот, сульфокатионитов, гетерогенных контактов с преобладанием бренстедовской кислотности является высокоселективным по отношению к смеси *орто*-, *мета*- и *пара*-цимолов, которые образуются в сопоставимых количествах.

- Алкилирование толуола различными реагентами на хлористом алюминии или гетерогенных контактах с преобладанием льюисовских кислотных центров дает реакцию массу, в которой смесь цимолов представлена, в основном, *мета*- и *пара*-изомерами.

- Наиболее востребованными из цимолов являются *мета*- и *пара*-изомеры.

- Процессы алкилирования толуола на кислотах Льюиса уступают по селективности алкилированию на сульфокатионитах и переалкилированию на хлористом алюминии.

Таким образом, для получения *мета*- и *пара*-цимолов целесообразно использовать сочетание двух процессов – алкилирование толуола на сульфокатионитах и переалкилирование в присутствии каталитических комплексов на основе хлористого алюминия или эквивалентных им катализаторах.

Залогом успеха в эффективной реализации процессов получения *мета*- и *пара*-цимолов является качественный термодинамический анализ переалкилирования в системе «толуол + изопротилтолуолы». Для выполнения термодинамического анализа необходимо располагать значениями констант равновесия для полного набора независимых реакций при интересующей температуре. На данный момент эмпирическая информация имеется для всех реакций

жидкофазной позиционной изомеризации в ароматическом ядре с участием термодинамически стабильных моно-, ди- и три-изопротилтолуолов (ИПТ) [3–6]. Температурный диапазон выполненных исследований достаточно широк (от 273 до 473 К) и перекрывает всю практически значимую область. Эти сведения важны для описания равновесия в группах изомеров, но недостаточны для термодинамического анализа системы в целом, поскольку отсутствуют сведения по реакциям переалкилирования ИПТ. Данная работа ликвидирует указанный пробел.

Экспериментальная часть

Для получения ИПТ использовались толуол (ч.д.а.) и 2-хлорпропан (ч.д.а.) с содержанием примесей <0.5% по данным ГЖХ, для идентификации компонентов – все изомеры моно-ИПТ, ди-ИПТ и три-ИПТ, синтезированные нами.

Равновесие изомеризации и переалкилирования ИПТ изучалось в стеклянном реакторе изотермического типа при интенсивном перемешивании при 341.9 К в жидкой фазе в присутствии катализаторного комплекса на основе $AlCl_3$ (7–10% мас.). При выбранной температуре достигается высокая эффективность использования толуольного комплекса. Постоянство температуры обеспечивалось *n*-гексаном, кипящим в рубашке реактора. Состав исходной смеси толуол+ИПТ варьировался в диапазоне мольных соотношений «изопротил/арил», составляющем 0.056–1.66. В этом диапазоне соотношений процессы позиционной изомеризации в ароматическом ядре и переалкилирования являются высокоскоростными, протекают селективно в отношении изопротилтолуолов с преимущественным образованием цимолов и ди-ИПТ. Изомеры три-ИПТ при-

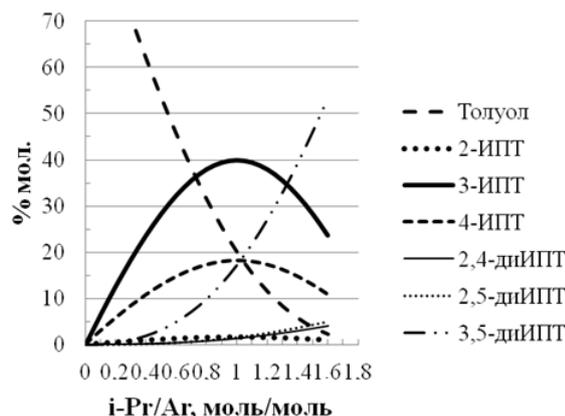


Рис. 1. Состав равновесной смеси в системе «толуол+ИПТ» при 341.9 К.

Таблица 2. Термодинамические характеристики жидкофазной изомеризации изопропилтолуолов (по данным работ [3–6] и табл. 1)

№ реакции	$T_n - T_k^*$	$\Delta_r H_T^0$, кДж/моль	$t_{0.05S}$	$\Delta_r S_T^0$, Дж/(моль·К)	$t_{0.05S}$
1	273–473	-6.9	0.8	1.0	2.4
2	293–473	0.64	0.42	7.3	1.2
3	333–473	0.58	0.94	3.6	2.6
4	313–473	-8.8	1.3	-5.6	3.6

* $T_n - T_k$ – температурный диапазон исследования.

При изменении температуры от 333 до 473 К равновесные концентрации 2,4-диИПТ и 2,5-диИПТ в группе изомеров возрастают от 4 до 11% и от 4.5 до 15% соответственно, концентрация 3,5-диИПТ при этом снижается с 92 до 74%.

Определение значений констант жидкофазного равновесия для реакции (5) при температурах, отличающихся от 341.9 К, выполнено с использованием иного подхода, работоспособность которого проверена с использованием всего массива полученных нами экспериментальных данных. Суть подхода состоит в следующем.

При выборе типа независимой реакции переалкилирования предпочтение отдается той, в которой предельно сохраняется взаимная ориентация заместителей в ароматическом ядре. Это позволяет использовать при расчете допущение о практической незначимости энтальпийной составляющей константы равновесия. Из всего набора реакций переалкилирования, протекающих в системе, была выбрана реакция (5). В ней участвуют только стерически ненапряженные структуры, взаимная ориентация заместителей (метил-изопропил) не изменяется в ходе химического превращения.

При вычислении энтропийной составляющей газовой константы равновесия (K_p) учитывается, прежде всего, наиболее значимый ее вклад, обусловленный симметрией молекул, участвующих в реакции.

Расчет жидкофазной константы равновесия (K_x) производится с использованием значений K_p и давления насыщенного пара компонентов реакции; при этом предполагается, что закон Рауля действует для данной системы, поскольку все компоненты близки друг другу по происхождению.

На основе полученных значений K_x рассчитывается состав равновесной смеси, который сопоставляется с экспериментально определенным составом при широком варьировании соотношения реагентов. В нашем случае это – соотношение «пропилен/толуол» или эквивалентное ему «i-Pr/Ar». Результат сопоставления важен для решения общих задач прогнозирования констант равновесия для реакций переалкилирования.

Значение K_p для реакции (5) в рассмотренном приближении вычислено как:

$$-RT \ln K_p^o = -T \cdot \Delta_r S_T^o$$

$$\Delta_r S_T^o = -2 \cdot R \ln \left(\frac{3}{3-ИПТ} \right) + R \ln(\sigma_{Толуол}) + R \ln(\sigma_{3,5-диИПТ}) = -2 \cdot R \ln \left(\frac{3}{CH_3} \right) + R \ln(\sigma_{Ph} \cdot \sigma_{CH_3}) + R \ln(\sigma_{Ph} \cdot \sigma_{CH_3}^5) = -2 \cdot R \ln \left(\frac{3}{3} \right) + R \ln(2 \cdot 3) + R \ln(2 \cdot 3^5)$$

$$K_p^o = K_p = 4$$

Давления насыщенных паров при 341.9 К для толуола и 3-ИПТ вычислены по данным, приведенным в работе [7], и составили

2.612E+04 Па для толуола и 2.653E+03 Па для 3-ИПТ.

Для 3,5-диИПТ эмпирическая информация о

давлении паров отсутствует. Расчет произведен методом Амброуза–Уолтона [8], обстоятельно тестированным нами и хорошо зарекомендовавшим себя в приложении к алкилбензолам [7, 9]. Значения критического давления (21.9 бар), критической температуры (682.5 К) и ацентрического фактора (0.518), входящие в уравнения Амброуза–Уолтона, вычислены методом, основанным на индексах молекулярной связности Рандича [7]. Нормальная температура кипения 3,5-диИПТ (495 К) взята из [6]. Давление насыщенного пара 3,5-диИПТ при 341.9 К равняется $3,304E+02$ Па.

В результате для реакции (5) имеем:

$$K_x = K_p \cdot \frac{P_{vp}(\text{толуол}) \cdot P_{vp}(\text{3,5-диИПТ})}{P_{vp}(\text{ИПТ})} = 4.9,$$

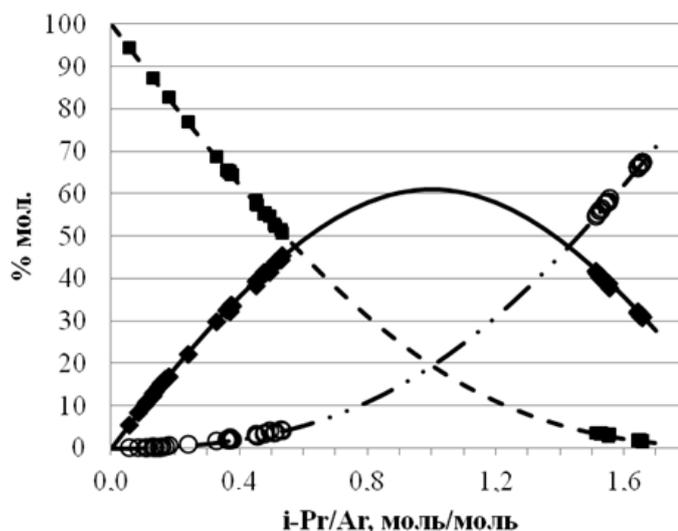


Рис. 2. Равновесие жидкофазных превращений в системе «толуол+моно-ИПТ+ди-ИПТ» при 341.9 К. Толуол: ■ – эксперимент, --- – расчет; моно-ИПТ: ◆ – эксперимент, — – расчет; ди-ИПТ: ○ – эксперимент, — · – расчет.

Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, можно заключить, что в условиях достижения равновесия при 341.9 К суммарная концентрация моно-ИПТ достигает 60% мол. с преобладанием *мета*- и *пара*-цимолов в смеси изомеров. Образующиеся при этом ди-ИПТ с успехом могут быть возвращены на переалкилирование, которое является высокоскоростным и селективным процессом. Равновесие в системе достигается за 1–5 мин (табл. 1) вне зависимости от соотношения компонентов в исходной смеси.

Полученные результаты важны не только для рассматриваемой системы при разных температурах осуществления процесса, но и при разработке методов прогнозирования равно-

где P_{vp} – давление насыщенного пара (vp – *vapor pressure*, упругость паров, давление паров).

Значения K_x для необходимого минимума независимых реакций (1)–(5) позволяют рассчитать состав равновесной смеси для жидкофазных превращений в системе «толуол+моно-ИПТ+ди-ИПТ».

Результат расчета с использованием полученных в работе значений K_x (табл. 1 – для реакций (1)–(4); вычисленная величина 4.9 – для реакции (5)) приведен на рис. 2 и сопоставлен с экспериментальными данными, полученными нами, откуда следует, что прогнозирование константы равновесия реакции (5) осуществляется корректно с использованием изложенной процедуры.

весия для процессов позиционной изомеризации в ароматическом ядре и переалкилирования алкилароматических соединений.

Заключение

Изучено равновесие жидкофазной изомеризации и переалкилирования в системе «толуол+моно-ИПТ+ди-ИПТ» при 341.9 К. На основе экспериментальных и литературных данных установлено влияние температуры процесса на равновесный состав в группах изомеров моно-ИПТ и ди-ИПТ. Предложен и апробирован подход к прогнозированию констант равновесия реакций переалкилирования и равновесных составов в данной системе.

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. Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Шакун В.А., Курганова Е.А. Цимолы. 2. Алкилирование толуола на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 65–68.

3. Allen R.H., Alfrey T.J., Yats L.D. Kinetics of three-compound equilibrations. I. The isomerization of cumene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1959. V. 81. P. 42–46.
4. Малова Т.Н. Термодинамика процессов получения алкилфенолов, бензолов, галогенбензолов: дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 1988. 173 с.
5. Цветков В.Ф., Рожнов А.М., Нестерова Т.Н. Исследование равновесия изомеризации и переалкилирования изопропилтолуолов / *Нефтехимия*, сб. научных трудов. – Л.: Наука, 1985. С. 53.
6. Красных Е.Л. Роль энтропийного и энтальпийного факторов в равновесии изомеризации некоторых циклогексил- и изопропилбензолов: дис. ... канд. хим. наук. – Самара, 1999. 144 с.
7. Нестерова Т.Н., Нестеров И.А. Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования. – Самара: Самарский научный центр РАН, 2009. С. 43, 80, 217, 222, 226, 238, 239.
8. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. *The properties of gases and liquids*. 5th ed. – McGraw-Hill, 2001. P. 7.7, 7.8.
9. Nesterov I.A., Nesterova T.N., Nazmutdinov A.G., Novozhenina T.P. Study and prediction of alkylbenzenes' vapour pressures // *Fluid Phase Equilibria*. 2008. V. 269. P. 36–47.