

ЦИМОЛЫ. 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИМОЛОВ

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

*Ю.Б. Румянцева, аспирант, *Е.А. Курганова, младший научный сотрудник,

С.В. Востриков, аспирант, В.А. Шакун, студент

Самарский государственный технический университет,

*Ярославский государственный технический университет

e-mail: koshelgn@ystu.ru

Проанализированы методы получения цимолов, базирующиеся на использовании нефтехимического сырья – толуола, пропилена/изопропилового спирта. Сделан вывод о том, что в настоящее время отсутствуют совершенные технологии получения индивидуальных цимолов, а гетерогенно-каталитические процессы требуют серьезной доработки.

The article analyzes methods for the preparation of cymenes based on using petrochemical raw materials: toluene and propylene/isopropanol. It is concluded that at present advanced technologies for the production of individual cymenes are absent, and the heterogeneous catalytic processes require significant improvement.

Ключевые слова: цимол, крезол, алкилирование, изомер, переалкилирование.

Key words: cymene, cresol, alkylation, isomer, transalkylation.

В последнее время вопросу получения цимолов (изопропилтолуолов – ИПТ) уделяется значительное внимание. Это, прежде всего, связано с тем, что цимолы приобретают большое практическое значение для синтеза крезолов, высокоэффективных антиоксидантов, фталевых кислот, ароматизаторов и др. [1]. Кроме того, использование цимолов в нефтехимическом синтезе позволяет расширить сырьевую базу получения алкилароматических углеводородов, предполагающее к тому же замену бензола на менее дефицитный толуол. Информация, касающаяся методов получения цимолов, носит противоречивый характер [2]. В этой связи, большой научный и технический интерес представляет анализ современного состояния и перспектив развития процессов получения цимолов. Для получения цимолов из нефтехимического сырья в настоящее время используются две технологии [1] алкилирования толуола пропиленом, которые по принципиальным позициям аналогичны технологиям получения изопропилбензола, но, в то же время, отличаются от последних более широким многообразием реакций, приводящих к образованию моно- и ди-изопропильных производных толуола. В первой алкилирование осуществляется на каталитическом комплексе на основе хлористого алюминия, во второй (SPA-технология) – на «твердой» фосфорной кислоте.

Процесс на $AlCl_3$ реализован в системе жидкость–газ при низких температурах (60–80°C), соотношение получаемых цимолов близко к равновесному (3% *o*-цимола – 2-ИПТ, 64% *m*-цимола – 3-ИПТ и 33% *n*-цимола – 4-ИПТ). Во избежание накопления *o*-цимола (трудно окисляемого и препятствующего окислению *m*- и *n*-цимолов [1–3]) смесь цимолов после окисления в соответствующие *m*- и *n*-

гидропероксиды возвращается в реактор алкилирования, где *o*-цимол изомеризуется на $AlCl_3$.

SPA-процесс является газофазным и характеризуется неравновесным распределением изомеров (40% *o*-цимола, 25% *m*-цимола и 35% *n*-цимола). Разделение полученной смеси цимолов (процесс Сутех) осуществляется на молекулярных ситах 13X и позволяет получать кондиционные *m*- и *n*-цимолы, а их окислением – соответствующие крезолы. *o*-Цимол изомеризуется в отдельном технологическом блоке.

Каждая из технологий имеет важные достоинства. На наш взгляд, основными из них являются: в первой технологии – возможность осуществления реакций алкилирования–переалкилирования в одном реакторе, а во второй – решение проблемы разделения изомеров с близкими температурами кипения ($\Delta T_b = 2\text{--}3$ град. [4]).

Из всей совокупности имеющейся информации выделяются процессы, которые названы в литературе гомогенным алкилированием. Фактически это гомофазные процессы с использованием кислот Льюиса и растворителей особой группы. Эти процессы протекают в условиях кинетического контроля. То есть, они характеризуются тем, что соотношение концентраций образующихся цимолов определяется многими факторами: соотношением реакционных способностей атомов в различных положениях ароматического ядра в молекуле толуола, статистическими факторами, стерическими затруднениями, природой реагента, строением переходного состояния. Тем не менее, состав ИПТ не столь разнообразен, как этого можно было бы ожидать.

На рис. 1 приведены результаты жидкофазного гомогенного алкилирования толуола, полученные двумя коллективами с интервалом в двадцать два года [5, 6].

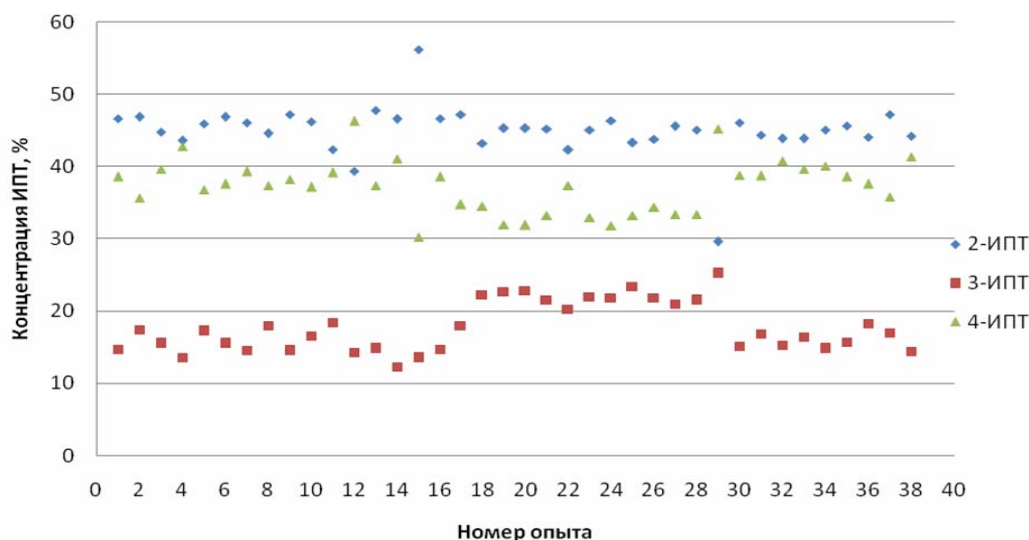


Рис. 1. Результаты экспериментов по жидкофазному гомогенному алкилированию толуола при 298 К: эксп. № 1–15 и 30–38 – по данным работы [5]; эксп. № 16–29 – по данным работы [6]. Катализаторы, растворители и алкилирующие агенты указаны ниже в таблице.

Номер опыта	Катализатор	Растворитель	Алкилир. агент	Номер опыта	Катализатор	Растворитель	Алкилир. агент
1	AlCl ₃	нитрометан	C ₃ H ₇ Br	20	AlCl ₃	нитрометан	C ₃ H ₇ Cl
2	GaCl ₃	--"	--"	21	--"	--"	C ₃ H ₇ O ₂ SC ₆ H ₅
3	FeCl ₃	--"	--"	22	SbF ₅	--"	C ₃ H ₇ OSOCi
4	TiCl ₄	--"	--"	23	AlCl ₃	--"	C ₃ H ₇ OCCF ₃
5	SnCl ₄	--"	--"	24	--"	--"	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OSO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₃
6	AgClO ₄	--"	--"	25	--"	SO ₂ (263 К)	C ₃ H ₇ OSO ₂ F
7	AgBF ₄	--"	--"	26	--"	--"	C ₃ H ₇ OSO ₂ CF ₃
8	AgPF ₆	--"	--"	27	BF ₃	<i>n</i> -гексан	C ₃ H ₇ F
9	AgSbF ₆	--"	--"	28	--"	циклогексан	--"
10	AgAsF ₆	--"	--"	29	GaBr ₃	толуол	C ₃ H ₇ Br
11	AlCl ₃	тетраметилен-сульфон	--"	30	AlCl ₃	нитрометан	CH ₃ CH=CH ₂
12	SnCl ₄	--"	--"	31	FeCl ₃	--"	--"
13	AgSbF ₆	--"	--"	32	SnCl ₄	--"	--"
14	AlCl ₃	SO ₂	--"	33	CuCl ₂	--"	--"
15	TiCl ₄	CS ₂	--"	34	H ₂ SO ₄ , 100%	--"	--"
16	AlCl ₃	нитрометан	--"	35	HClO ₄ , 70%	--"	--"
17	AlCl ₃	нитрометан	--"	36	HF	--"	--"
18	BF ₃	--"	C ₃ H ₇ F	37	H ₂ SO ₄ , 100%	тетраметилен-сульфон	--"
19	AlCl ₃	--"	C ₃ H ₇ Cl	38	--"	SO ₂	--"

Спектр катализаторов, алкилирующих агентов и растворителей весьма широк. Единственным, что объединяет эти масштабные работы, является природа растворителей. Почти все использованные растворители образуют комплексы с кислотами Льюиса и таким образом гомогенизируют систему в целом. При этом общая эффективность системы снижается, и реакции переалкилирования и изомеризации в таких средах практически не протекают.

Диапазоны варьирования концентраций ИПТ в смесях изомеров составили (опыты № 15 и 29 исключены как не удовлетворяющие

общему требованию к растворителям избранного в исследовании типа): **39–48%** для **2-ИПТ**, **12–23%** для **3-ИПТ**, **32–46%** для **4-ИПТ**.

Несмотря на то, что процессы, осуществляемые на «твердой» фосфорной кислоте, реализуются на минеральной кислоте в газовой фазе при существенно более высоких температурах, состав изомерных цимолов практически не отличается от полученного при гомогенном алкилировании на кислотах Льюиса. Примером тому служат сведения по SPA-процессу, приведенные выше, или данные, полученные в работе [7] при алкилировании толуола пропиленом.

При изменении соотношения пропилен/толуол от 1/6 до 6/1 (моль/моль) и температуры – от 433 до 493 К состав цимолов оставался неизменным (рис. 2).

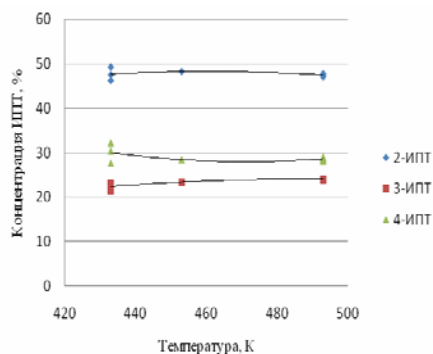


Рис. 2. Состав изопропилтолуолов при алкилировании толуола пропиленом на «твердой» фосфорной кислоте.

Переход к более активным каталитическим системам сопровождается изомеризацией цимолов с увеличением концентрации термодинамически более стабильных изомеров.

Считается [8], что для цимолов доля внутримолекулярной миграции изопропильной группы составляет 14%, доля межмолекулярной миграции – 86%. При определении этих соотношений в качестве катализатора использованы комплексы на основе хлористого алюминия.

Экспериментальные данные, полученные при алкилировании толуола изопропиловым спиртом на концентрированной серной кислоте [9] или на активных гетерогенных контактах с преобладанием кислотных центров Бренстеда [10], показывают, что вклад внутримолекулярной миграции изопропильных заместителей существенно выше (рис. 3). При этом 2-ИПТ начинает превращаться в 3-ИПТ, который обладает наибольшей термодинамической стабильностью в группе изомеров. В результате состав смеси изменяется, концентрация 3-ИПТ увеличивается. Однако на протонных кислотах равновесие изомеризации ИПТ не достигается, реакционная масса представлена смесью всех трех изомеров в сопоставимых количествах.

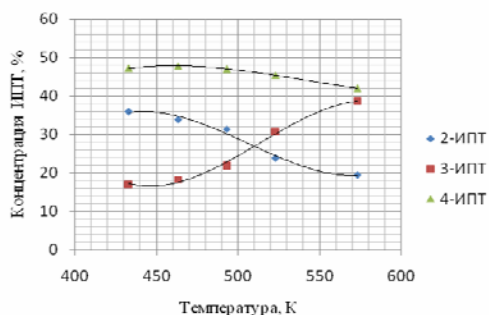


Рис. 3. Концентрация изопропилтолуолов при алкилировании толуола изопропиловым спиртом на персульфатированных цирконии и алюминии, носитель – гексагональный мезопористый кремний.

На этом фоне несколько неожиданной представляется обратная тенденция – снижения концентрации 3-ИПТ (рис. 4) с ростом кислотности катализаторов при парофазном алкилировании толуола изопропилацетатом на цеолитах, приготовленных авторами, и на коммерческих контактах [11].

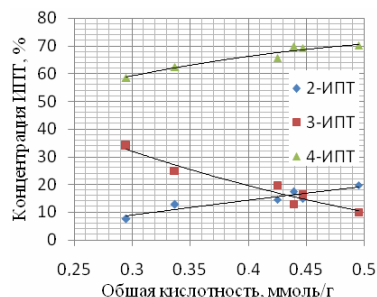


Рис. 4. Зависимость концентрации изопропилтолуолов от общей кислотности катализаторов алкилирования толуола изопропилацетатом при 473 К.

Аналогично в работе [11] приводятся экспериментальные факты существенного снижения концентрации 3-ИПТ в смеси изомеров при повышении температуры в диапазоне 473–548 К. Такая тенденция отмечена для всех девяти микропористых цеолитов и мезопористых контактов МСМ-41, изученных авторами.

Результаты, приведенные в [12], также представляются аномальными. Соотношение концентраций для 4-ИПТ/2-ИПТ изменялось от 3.07 до 1.16, снижаясь при повышении температуры. Алкилирование толуола изопропанолом было выполнено на цеолитах Al-MCM-41 двух модификаций (с Si/Al = 93 и 104) в диапазоне 498–598 К с объемной скоростью 0.5 ч⁻¹. В продуктах алкилирования группа ИПТ представлена преимущественно 2-ИПТ и 4-ИПТ.

И термодинамика, и кинетика процесса предполагают обратную направленность, что подтверждается результатами многих групп исследователей.

Так, изучено алкилирование толуола пропиленом при 520 К на молекулярных ситах (пяти модификаций) различной активности [13]. В контактном газе присутствовали все изомеры ИПТ в сопоставимых количествах. Соотношение концентраций для 4-ИПТ/2-ИПТ изменялось от 2.38 до 4.08 в ряду с повышением активности катализатора, для 3-ИПТ/4-ИПТ – от 0.61 до 1.39 соответственно, приближаясь к равновесным соотношениям концентраций ИПТ в каждом случае.

Авторы [14] сообщают, что алкилирование толуола пропиленом на цеолитах МСМ-22 и МСМ-58 протекает с практическим достижением равновесия позиционной изомеризации изопропилтолуолов. На МСМ-22/1 и МСМ-58 получены смеси ИПТ составов 4.7; 67.0; 28.3%

и 4.9; 66.3; 28.8% для 2-ИПТ, 3-ИПТ и 4-ИПТ соответственно.

Особое место в гетерогенно-каталитических процессах занимают работы, направленные на селективное получение *n*-цимола.

Авторам работы [2] удалось модификацией цеолитов принципиально изменить ситуацию в отношении селективности алкилирования толуола изопропиловым спиртом. Если на немодифицированных катализаторах каждый из изомеров представлен десятками процентов, то после модификации процесс протекает селективно в отношении 4-ИПТ. В лучших опытах концентрация 4-ИПТ в группе изомеров достигала 97-98%. Для модификации катализатора использован прием изменения липофильности его поверхности путем обработки ее цетилпиридиний бромидом перед нанесением фосфорной кислоты. Аргументация эффективности использованного приема и полученные результаты выглядят вполне убедительными. Остается сожалеть, что все катализаторы показали снижение активности с увеличением времени их работы. Для модифицированных катализаторов указанный тренд более существенен. В течение 8 ч степень конверсии толуола снижалась вдвое. Сведений о результатах пробега катализаторов после их регенерации не приводится.

В работах [15, 16] сообщается о получении *n*-цимола с селективностью, превышающей 90%, алкилированием толуола пропиленом на цеолитах HZSM-5 (Si/Al = 25) в среде сверхкритического CO₂. Несмотря на то, что достоинства подобных технологий очевидны по части снижения скорости отложения кокса на катализаторе и, как следствие, увеличения продолжительности его пробега, сведений, приведенных авторами для рассматриваемого конкретного процесса, явно недостаточно, чтобы можно было сделать определенные выводы в отношении его основных характеристик.

Несмотря на общие положительные результаты использования гетерогенных контактов в процессах алкилирования толуола, сохраняются достаточно серьезные проблемы, и сопряжены они с довольно быстрым закоксовыванием катализаторов.

В работе [17] изучено алкилирование толуола пропиленом на четырех модификациях сильнокислотных цеолитов. Результаты свидетельствуют о том, что их активность достаточно быстро падает. Соотношения 4-ИПТ/2-ИПТ и 3-

ИПТ/4-ИПТ через 15 мин работы катализатора составляют 4.60–4.96 и 1.92–2.14 соответственно, что близко к равновесным значениям. Однако через 135 мин работы катализаторов это уже 2.76–2.98 и 0.97–1.11 соответственно, то есть увеличилась относительная концентрация 2-ИПТ и 4-ИПТ.

Соотношение мощностей производств изопропилбензола и цимолов побуждает исследователей рассматривать переалкилирование ИПБ на толуол в качестве альтернативы алкилированию толуола. Спектр таких работ не широк. Однако имеются определенные сведения как по газофазным процессам на гетерогенных контактах [18–20], так и по жидкофазным процессам на кислотах Льюиса [21]. В условиях гетерогенного катализа с использованием цеолитов различной кислотности показано, что во всех случаях селективность процесса по цимолам невелика, наряду с основным превращением протекают реакции деалкилирования, крекинга и изомеризации с образованием *n*-пропилбензолов, идет отложение кокса на катализаторе. На хлористом алюминии процесс протекает с высокими скоростями, требуемая селективность по сумме цимолов обеспечивается соотношением реагентов. В смеси цимолов преобладают *мета*- и *пара*-изомеры, что указывает на приближение системы к равновесию. Определенное несовершенство технологий получения цимолов и неясность перспектив развития гетерогенно-каталитических процессов инициируют поиск иных технологических решений.

Примером тому служит работа [22], посвященная применению ионных жидкостей для алкилирования толуола пропиленом. При газофазном алкилировании авторами продемонстрировано сохранение эффективности катализатора с высокой кислотностью Льюиса в течение 210 ч его работы в условиях непрерывного процесса при 403 К. Селективность процесса по сумме цимолов превысила 95%, избирательность по *m*-изомеру в группе цимолов достигала 80%.

Таким образом, анализ современного состояния процессов получения цимолов, позволяет сделать вывод о том, что в настоящее время отсутствуют совершенные технологии получения индивидуальных цимолов, а гетерогенно-каталитические процессы требуют серьезной доработки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Perego C., Ingallina P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: New catalysts and new processes // *Catalysis Today*. 2002. V. 73. P. 3–22.
2. Ghiaci M., Abbaspur A., Arshadi M., Aghabarari B. Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite Part 2: Toluene alkylation with methanol and 2-propanol catalyzed by modified and unmodified H₃PO₄/ZSM-5 // *Appl. Catalysis A: General*. 2007. V. 316. P. 32–46.

3. Franck H.-G., Stadelhofer J.W. Industrial aromatic chemistry. Raw materials, processes, products. – Berlin: Springer, 1987. 486 p.
4. www.nist.gov. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69.
5. Olah G., Flood S.H., Kuhn S.J., Moffatt M.E., Overchuck N.A. Aromatic substitution. XVI. Friedel-Crafts isopropylation of benzene and methylbenzenes with isopropyl bromide and propylene // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 6. P. 1046–1054.
6. DeHaan F.P., Delker G.L., Covey W.D., Ahn J., Cowan R.L., Fong Chi H., Kim Gia Y., Kumar A., Roberts M.P., Schubert D.M., Stoler E.M., Suh Young J., Tang M. Electrophilic aromatic substitution. 9. A kinetic study of the Friedel-Crafts isopropylation reaction in nitromethane // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 9. P. 1587–1590.
7. Sakuneka T.M., de Klerk A., Nel R.J.J., Piena A.D. Synthetic jet fuel production by combined propene oligomerization and aromatic alkylation over solid phosphoric acid // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 1828–1834.
8. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. – М.: Химия, 1985. 271 с.
9. Иванова А.А., Кошель Г.Н., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Хренова В.В. Синтез цимолов алкилированием толуола изопропиловым спиртом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 27–29.
10. Yadav G.D., Purandare S.A. Vapor phase alkylation of toluene with 2-propanol to cymenes with a novel mesoporous solid acid UDCaT-4 // Microporous & Mesoporous Materials. 2007. V. 103. P. 363–372.
11. Savidha R., Pandurangan A. Isopropylation of toluene: A comparative study of microporous zeolites and mesoporous MCM-41 materials // Appl. Catalysis A: General. 2004. V. 276. P. 39–50.
12. Selvaraj M., Pandurangan A., Seshadri K.S., Sinha P.K., Krishnasamy V., Lal K.B. Comparison of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves in the production of p-cymene for isopropylation of toluene // J. Mol. Catalysis A: Chem. 2002. V. 186. P. 173–186.
13. Cejka J., Krejci A., Zilkova N., Dedecek J., Hanika J. Alkylation and disproportionation of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves // Microporous & Mesoporous Materials. 2001. V. 44–45. P. 499–507.
14. Cejka J., Krejci A., Zilkova N., Kotrla J., Ernst S., Weber A. Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene // Microporous & Mesoporous Materials. 2002. V. 53. P. 121–133.
15. Yu Chih-Chieh, Tan Chung-Sung. Production of *para*-cymene from alkylation of toluene with propylene in supercritical CO₂ over shape-selective HZSM-5 pellets // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 4421–4425.
16. Kuo Te-Wen, Tan Chung-Sung. Alkylation of toluene with propylene in supercritical carbon dioxide over chemical liquid deposition HZSM-5 pellets // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. № 22. P. 4724–4730.
17. Prokesova P., Zilkova N., Mintova S., Bein Th., Cejka J. Catalytic activity of micro/mesoporous composites in toluene alkylation with propylene // Appl. Catalysis A: General. 2005. V. 281. P. 85–91.
18. Mavrodinova V., Popova M., Pál-Borbély G., Mihályi R.M., Minchev Ch. Transalkylation of toluene with cymene over zeolites Y dealuminated in solid-state. Part I. Effect of the alteration of Brønsted acidity // Appl. Catalysis A: General. 2003. V. 248. P. 181–196.
19. Mavrodinova V., Popova M., Mihályi R.M., Pál-Borbély G., Minchev Ch. Transalkylation of toluene with cymene over zeolites Y dealuminated in solid-state Part II. Effect of the introduced Lewis acid sites // Appl. Catalysis A: General. 2003. V. 248. P. 197–209.
20. Odedairo T., Al-Khattaf S. Alkylation and transalkylation of alkylbenzenes in cymene production over zeolite catalysts // Chem. Eng. J. 2011. V. 167. P. 240–254.
21. Орешин М.М. Исследование физико-химических закономерностей реакции переалкилирования гомологов бензола в присутствии хлористого алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1965. 120 с.
22. Joni J., Haumann M., Wasserscheid P. Continuous gas-phase isopropylation of toluene and cumene using highly acidic Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts // Appl. Catalysis A: General. 2010. V. 372. P. 8–15.