

УДК [66.08+66.09.253]:[547.532+547.313.3+54.13]

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2010 С.В. Востриков, И.А. Нестеров, С.Е. Сосин, Т.Н. Нестерова, С.В. Таразанов

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 16.11.2010

Рассмотрены физико-химические основы алкилирования бензола (Б) пропиленом в субкритических условиях. Выполнен термодинамический анализ процесса. Охарактеризована термическая стабильность изопротилбензолов (ИПБ). Изучена термокаталитическая стабильность моно- и диизопротилбензолов (диИПБ) в присутствии галогенидов алюминия или комплексов на их основе. Показано, что проведение процесса в условиях существования сверхкритического флюида не ухудшает качество целевых продуктов. Даны рекомендации по условиям ведения процесса.

Ключевые слова: *критические условия, стабильность, равновесие, алкилирование, бензол, изопротилбензолы*

В настоящее время большой интерес вызывают процессы, протекающие в субкритических и сверхкритических условиях. В промышленном секторе наибольший успех имеют сверхкритические технологии, связанные с экстракцией и направленные на извлечение практически важных веществ из сложных смесей или очистку целевых продуктов от нежелательных примесей [1]. Расширяется спектр применения сверхкритических сред в области технологий получения и переработки полимеров, разделения сложных смесей мономеров, олигомеров и собственно полимеров, при создании наночастиц, в синтезе биоматериалов, импрегнации и формировании микропористых структур, экстракции металлов и т.д. В основном органическом синтезе технологии, основанные на субкритическом состоянии вещества, находят пока незаслуженно малое применение. Однако в случае крупнотоннажных сильно экзотермичных и/или гетерофазных процессов эффект от перехода к субкритическим технологиям может быть весьма значительным. По нашим оценкам, процесс алкилирования бензола алкенами обладает весьма значительным потенциалом развития в область сверхкритических технологий. Такой переход связан с энергетическим ресурсом, заложенным в реакциях алкилирования. Реализованные в настоящее время технологии получения алкилбензолов, будь то алкилирование в системе жидкость-газ, либо газофазный процесс, не используют указанный ресурс.

В настоящее время эта энергия не только не используется, но и создает значительные технологические проблемы. В данной работе на примере получения изопротилбензолов в присутствии катализаторного комплекса на основе галогенидов алюминия рассматривается совершенно иной подход к использованию энергетического ресурса процесса. Это сопряжено с переходом от изотермического осуществления его химической стадии к автотермическому режиму с входом в субкритическую область существования системы. Учитывая то, что на данный момент практически отсутствуют сведения по условиям реализации таких технологий, необходимо ответить, прежде всего, на принципиальные вопросы.

Цель данной работы состоит в изучении возможности осуществления процесса алкилирования бензола пропиленом в субкритических условиях.

Первоочередными задачами являлись:

- анализ критического (жидкость-пар) состояния системы;
- термодинамический анализ процесса;
- изучение термической и термокаталитической стабильности изопротилбензолов.

Диапазон критических температур основных компонентов, представляющих систему (табл. 1), широк – от 365 до 703 К. Это существенно расширяет спектр возможностей для реализации процесса в автотермическом режиме с входом в субкритическую область. Вопрос состоит в том, каков предельный уровень температур, обеспечивающий высокую интенсивность химических превращений, теплообмена и массопередачи при сохранении селективности процесса.

Выполненный нами термодинамический анализ (использованы данные [4]) позволяет заключить, что при низких давлениях (1-5 бар) превышение температуры в 500 К нежелательно, поскольку реакция алкилирования бензола пропиленом становится обратимой (рис. 1).

Востриков Сергей Владимирович, аспирант. E-mail: vosser@mail.ru

Нестеров Игорь Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза». E-mail: xiao3xiong@gmail.com

Сосин Сергей Евгеньевич, студент. E-mail: sosin88@mail.ru

Нестерова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза». E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Таразанов Сергей Вячеславович, студент. E-mail: tarazanovsv@rambler.ru

Таблица 1. Критические температуры и давления индивидуальных соединений

Соединение	T_c , К	P_c , бар	Лит.
пропан	369,9	42,5	[2]
пропилен	365,2	46	[2]
бензол	562,05±0,07	48,9	[3]
изопропилбензол	631,0±0,5	32,1	[3]
1,2-диИПБ; 1,3-диИПБ; 1,4-диИПБ	673,3*; 670*; 675	-; 24*; 23,3	[3]
1,2,4-триИПБ; 1,3,5-триИПБ	696,6*; 691,6*	-	[3]
1,2,4,5-тетраИПБ	703	16,0	[3]

Примечание: * - расчетные значения [3].

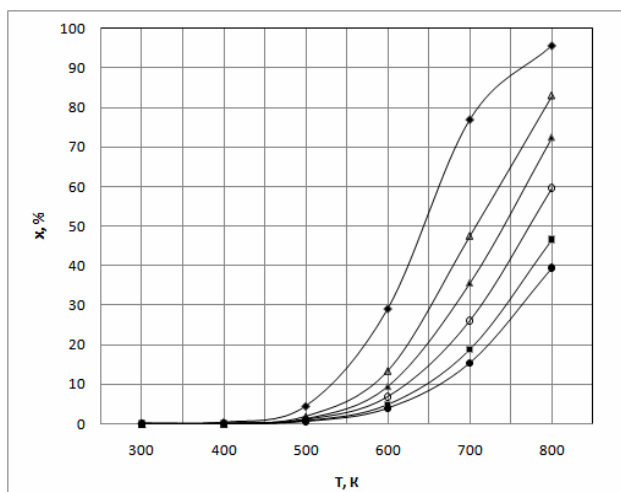


Рис. 1. Равновесная степень конверсии ИПБ при деалкилировании в зависимости от температуры при давлениях в системе, бар: \blacklozenge - 1; \cdot ; Δ - 5; \blacktriangle - 10; \cdot ; \square - 20; \blacksquare - 40; \bullet - 60.

Увеличение давления до 60 бар расширяет диапазон температур, разрешенных термодинамикой, вплоть до 600 К. Поскольку критические температуры для всех изопропилбензолов имеют более высокий уровень, переход в субкритическое состояние должно обеспечиваться иным компонентом. В этом качестве не может выступать пропилен хотя бы по той причине, что его избыток в реакционной зоне приведет к интенсификации смолообразования и дезактивации катализатора. По нашим оценкам задача может быть эффективно решена при использовании пропана в качестве «третьего» компонента. Критические свойства его близки к таковым для пропилена, он инертен в условиях процесса и позволяет обеспечить требуемые значения критических свойств реакционной массы. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные [5, 6] для критических свойств реакционных смесей, получаемых при алкилировании бензола пропиленом. Важным обстоятельством является и то, что увеличивая концентрацию пропана, мы не только можем снизить критическую температуру смеси вплоть до 450-500 К, но и приобретаем прекрасную возможность существенно (вплоть до 70-80 бар) увеличить ее критическое давление [6]. Это способствует созданию в субкритических

условиях среды с высокой плотностью, что важно для интенсификации процесса. Полагаем, что использование пропана в качестве «третьего» компонента позволит значительно упростить общую технологию получения изопропилбензолов.

Оценка возможности автотермического входа в область субкритических температур выполнена нами в приближении достижения системой состояния равновесия. Состав равновесной смеси, представленной бензолом и изопропилбензолами, вычислен на основе данных [7, 8] и для 423 К приведен на рис. 2. Расчетом показано, что адиабатический перепад температур составляет: 91 К при соотношении бензол : пропилен равном 3:1 моль/моль; 195, 288 и 332 К при увеличении соотношения реагентов до 1:1, 1:2 и 1:2,5 моль/моль соответственно. То есть, автотермический вход в субкритическую область возможен.

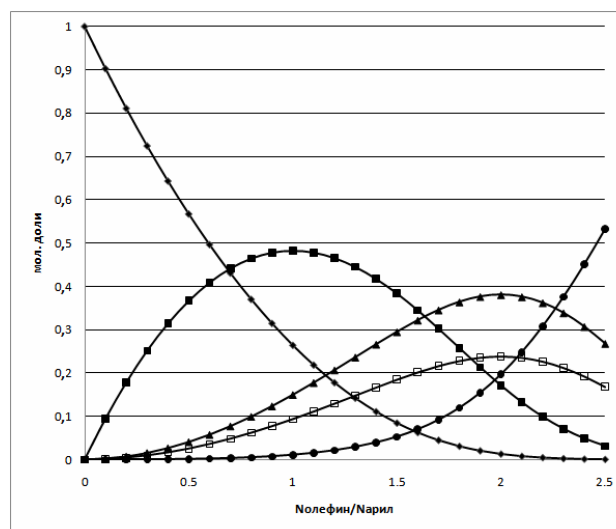


Рис. 2. Состав равновесной смеси, мол. доли: \blacklozenge - бензол; \blacksquare - ИПБ; \blacktriangle - *мета*-диИПБ; \square - *пара*-диИПБ; \bullet - 1,3,5-триИПБ

Результаты выполненного анализа показывают, что экспериментальная информация требуется, прежде всего, по двум вопросам – термической и термодинамической стабильности изопропилбензолов. Сведения, полученные по последнему вопросу, приведены ниже.

Экспериментальная часть. Определение термокаталитической стабильности ИПБ в присутствии катализатора проводилось в герметичных металлических ампулах. Ампулы термостатировались в воздушном термостате, в котором был организован интенсивный теплообмен. Время пребывания ампул в термостате варьировалось от 5 минут до 8 часов, в зависимости от целей эксперимента и объектов исследования. Температура исследования составляла от 403 до 523 К. После извлечения ампулы из термостата её охлаждали в токе холодного воздуха в течение 10 минут. Затем реакционная масса обрабатывалась водой для разложения катализатора. Количественный анализ полученной реакционной массы выполнялся методом ГЖХ на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м x 0,25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30 в условиях: газ-носитель – гелий, давление на входе 1,5 атм., температура испарителя 623 К, детектора – 523 К. Идентификация компонентов смеси проводилась методом ГЖХ – «подколом» чистых соединений. Идентификация *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров выполнена с привлечением химического эксперимента.

В качестве объектов исследования был взят ИПБ, 99,1% масс. по данным ГЖХ, и равновесная смесь, полученная изомеризацией ИПБ на хлориде алюминия. Изомеризацию проводили при комнатной температуре в течение нескольких дней. Работа с ИПБ проводилась следующим образом. ИПБ помещали в металлические ампулы, затем смешивали с катализатором и термостатировали в воздушном термостате при температуре 473 К. Эксперимент проводился двумя сериями. В первой в качестве катализатора брался $AlCl_3$ в количестве 2% масс. по отношению к ИПБ. Во второй серии катализатором был $AlBr_3$ в количестве 1% масс. по отношению к ИПБ. Взвешивания проводились на аналитических весах с точностью до четвёртого знака. Время пребывания исследуемой смеси при повышенной температуре изменялось от 5 минут до 1 часа. Результаты исследования оценивались по качественному составу реакционной массы, а также по степени приближения системы к химическому равновесию за время эксперимента.

Работа с равновесной смесью проводилась следующим образом. В ампулы загружалось 1-2 грамма реакционной массы, взятой без каталитического комплекса, и термостатировалась в течение 8 часов. Температура исследования варьировалась от 403 до 523 К. Результаты исследования оценивались по качественному и количественному изменению состава реакционной массы относительно её же состава до начала эксперимента.

Обсуждение результатов. Термокаталитические исследования показали, что при количестве катализатора 1% масс. продукты деструкции начинают образовываться на первых мину-

тах работы катализатора и с течением времени их количество остаётся практически неизменным (рис. 3,б). Из продуктов деструкции обнаружен этилбензол. За всё время эксперимента реакционная масса не достигла равновесного состояния из-за слабого протекания реакций переалкилирования. При увеличении количества катализатора до 2% масс. в системе образуется помимо этилбензола ещё и толуол. Оба продукта деструкции нарастают с течением времени. Кроме того, при 2% катализатора исследуемая система выходит на равновесие за 45 минут. Равновесие было доказано сопоставлением констант переалкилирования и *мета-пара* изомеризации диИПБ с литературными данными [8] (рис. 3а; рис. 4).

Эксперимент с участием равновесной смеси показал, что изменения состава реакционной массы не происходит во всём диапазоне температур (рис. 5). Такие результаты позволяют говорить о том, что продукты алкилирования бензола пропиленом термически стабильны в течение времени исследования при 523 К и более низких температурах.

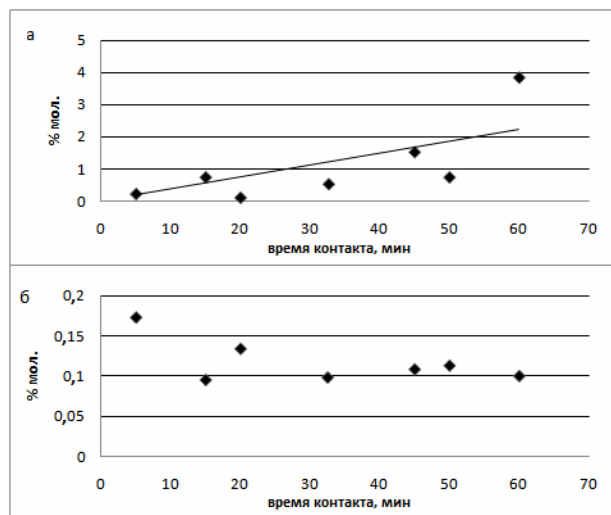


Рис. 3. Образование этилбензола в результате деструктивных превращений изопропилбензола при 473 К. а – 2% $AlCl_3$; б – 1% $AlBr_3$

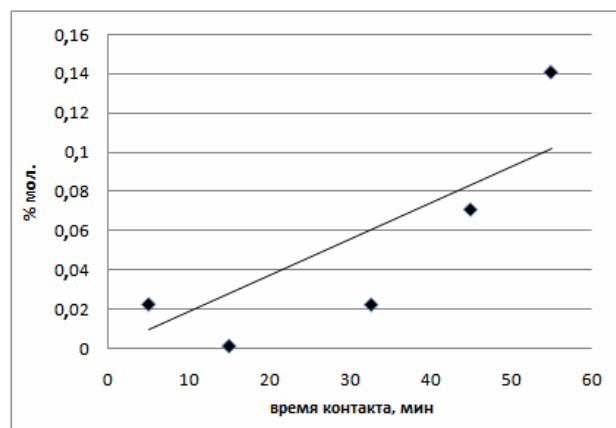


Рис. 4. Образование толуола в результате деструктивных превращений изопропилбензола при 473 К и 2% масс. $AlCl_3$

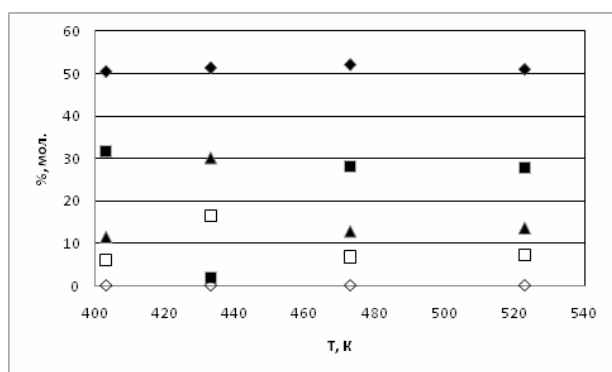


Рис. 5. Термокаталитическая стабильность равновесной смеси, полученной при изомеризации ИПБ: ■ – бензол; ◆ – ИПБ; ▲ – мета-диИПБ; □ – пара-диИПБ; ◇ – этилбензол, % мол.

Таким образом, установлено, что наличие продуктов деструкции при получении ИПБ объясняется в большей степени не влиянием температурного фактора (в рассматриваемом диапазоне температур), а концентрационной составляющей влияния катализатора на кинетику протекающих превращений. Уменьшить это влияние можно, сократив количество катализатора до 1% масс. и менее. При этом в системе будут слабо протекать реакции переалкилирования. Выполненные нами технологические расчеты показали, что при осуществлении процесса в автотермическом режиме стадии алкилирования бензола пропан-пропиленовой фракцией и переалкилирования в системе бензол-изопропилбензолы целесообразно осуществлять в отдельных реакторах. Это позволит использовать энергетический ресурс процесса алкилирования, оптимально

распределить нагрузку между реакторами и существенно уменьшить энергетическую и материальную нагрузку на блок ректификации.

Выводы: исследованием установлено, что осуществление алкилирования в автотермическом режиме позволит интенсифицировать процесс, эффективно использовать выделяющуюся энергию, не повлияет на качество целевых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Сверхкритическая флюидная экстракция [электронный ресурс]. www.extract.ru.
2. NIST Chemistry WebBook [электронный ресурс]. <http://webbook.nist.gov>.
3. Нестерова, Т.Н. Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования / Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров. – Самара: Самарский научный центр Российской академии наук, 2009. 580 с.
4. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. 807 с.
5. Jizhi, Guo. Vapor-Liquid Equilibria of Benzene and Propylene under Elevated Temperature and Pressure / Jizhi Guo, Tao Liu, Ying-Chun Dai, Wei-Kang Yuan. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 668-670.
6. Guofu, Wang. Critical Properties of the Reacting Mixture in the Alkylation of Benzene with Propene / Guofu Wang, Zhangfeng Qin, Jianguo Liu et al. / Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 6531-6535.
7. Леванова, С.В. Термодинамический анализ процессов органического синтеза / С.В. Леванова, Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров и др. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2003. 100 с.
8. Нестеров, И.А. Равновесие взаимных превращений при пара-, мета-изомеризации алкилбензолов / И.А. Нестеров, Т.Н. Нестерова, И.Ю. Рошупкина // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 6. С. 441-449.

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF BENZOL ALKYLATING BY PROPYLENE IN SUBCRITICAL CONDITIONS

© 2010 S.V. Vostrikov, I.A. Nesterov, S.E. Sosin, T.N. Nesterova, S.V. Tarazanov
Samara State Technical University

Physical and chemical bases of benzol alkylating by propylene in subcritical conditions are considered. The thermodynamic analysis of process is executed. Thermal stability of izopropylbenzols (IPB) is characterized. It is studied the thermo-catalytic stability of mono- and diisopropylbenzols (diIPB) at presence of aluminium halogenids or complexes on their basis. It is shown, that holding of process in conditions of existence of supercritical fluid does not aggravate quality of target products. Recommendations on conditions of process conducting are given.

Key words: *critical conditions, stability, equilibrium, alkylating, benzol, izopropylbenzols*

Sergey Vostrikov, Post-graduate Student. E-mail: vosser@mail.ru

Igor Nesterov, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis. E-mail: xiao3xiong@gmail.com

Sergey Sosin, Student. E-mail: sosin88@mail.ru

Tatiana Nesterova, Candidate of Chemistry, Professor at the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis. E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Sergey Tarazanov, Student. E-mail: tarazanovsv@rambler.ru