



ПОЛУЧЕНИЕ 4-ИЗОПРОПИЛ-орто-КСИЛОЛА

О. А. Мазурин¹, В. А. Шакун², Т. Н. Нестерова², С. В. Востриков²,
Е. А. Курганова³, Г. Н. Кошель³, А. С. Фролов³, В. С. Кабанова³, Е. И. Баёв³

Олег Анатольевич Мазурин, ведущий инженер; Владимир Андреевич Шакун, канд. хим. наук, доцент; Татьяна Николаевна Нестерова, канд. хим. наук, профессор; Сергей Владимирович Востриков, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; Екатерина Анатольевна Курганова, д-р хим. наук, профессор; Георгий Николаевич Кошель, д-р хим. наук, профессор; Александр Сергеевич Фролов, канд. хим. наук, доцент; Виктория Сергеевна Кабанова, ассистент; Егор Игоревич Баёв, аспирант

¹Компания «Honeywell Process Solutions», Москва, Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия, shakyh@mail.ru

³Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, kurganovaea@ystu.ru

Ключевые слова:
алкилирование,
переалкилирование,
пропилен,
сульфокатиониты,
о-ксилол

Аннотация. Экспериментально изучена реакция алкилирования о-ксилола пропиленом в условиях кинетического контроля с последующим переалкилированием в условиях термодинамического контроля. Произведен анализ продуктов реакции алкилирования, полученных в кинетическом режиме, а также кинетический анализ и термодинамический анализ процесса переалкилирования. Рассмотрены реакции миграции метильных групп при переалкилировании, дан кинетический анализ этих реакций. Установлено, что оптимальным методом получения 4-изопропил-о-ксилола является проведение процесса в две стадии. Первая представляет собой жидкофазное алкилирование о-ксилола в условиях кинетического контроля при 353 К. Вторая стадия - жидкофазное переалкилирование полученной реакционной массы алкилирования до достижения термодинамического равновесия в диапазоне температур 303-353 К в условиях, обеспечивающих минимальную миграцию метильных групп, то есть при минимальном времени контакта и соотношении алкил-/арил- < 0,5 в продуктах реакции.

Для цитирования:

Мазурин О.А., Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Востриков С.В., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Фролов А.С., Кабанова В.С., Баёв Е.И. Получение 4-изопропил-орто-ксилола // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4, вып. 4. С. 8-18. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-4>

Введение

Реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу – один из важнейших химических методов для производства алкилароматических углеводородов (УВ), которые широко используются для получения стабилизаторов, присадок к топливам, фармацевтических препаратов, сельскохозяйственных химикатов.



Наиболее распространенным крупнотоннажным процессом, основанным на данном методе, является получение алкилароматических УВ (изопропилбензолы, изопропилтолуолы, циклогексилбензол), необходимых для получения соответствующих фенолов и кетонов гидропероксидным методом [1].

Закономерностям получения изопропилароматических УВ алкилированием, катализируемым кислотами Льюиса и Бренстеда в гомогенных или гетерогенных условиях, посвящено много публикаций, анализ ряда из них проведен нами в статье [2]. Однако из всех известных технологических процессов получения алкилароматических углеводородов процесс получения изопропилксилолов на сегодняшний день является одним из наименее изученных.

По указанной выше причине данная работа посвящена частному случаю получения изопропилксилолов – процессу алкилирования *o*-ксилола пропиленом. С одной стороны, это обусловлено теоретическим интересом, поскольку появляется возможность изучить весь комплекс превращений, протекающих при алкилировании ксилолов по Фриделю-Крафтсу. С другой стороны, результаты исследования обладают важным прикладным значением, так как открывают путь получения интермедиата 3,4-ксиленола через 4-изопропил-*o*-ксилол (4-ИПОК). 3,4-Ксиленол широко используется для производства различных пестицидов, например, 3,4-диметилфенил-*N*-метилкарбамата [3], а также, наравне с другими ксиленолами, для производства триксилилфосфатов – компонентов огнестойких масел [4].

Сложность процесса алкилирования *o*-ксилола пропиленом и переалкилирования изопропил-*o*-ксилолов заключается в том, что помимо основных реакций миграции изопропильной группы в ксилолах также возможны реакции миграции метильной группы.

В авторском свидетельстве [5] обсуждается способ алкилирования *n*-ксилола пропиленом и изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты и $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$. Результаты работы показывают, что на $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$ получается равновесная смесь, состоящая на 56% из 1,4-диметил-2,5-диизопропилбензола. Единственным побочным продуктом, по данным авторов, является 1,4-диметил-2-изопропилбензол. Образование производных *o*-, *m*-ксилолов и полиметилбензолов не описано.

В статье [6] приведены данные по алкилированию *o*-ксилола пропиленом на катионите КУ-2 и хлориде алюминия. Показано, что в присутствии хлорида алюминия имеет место миграция метильных групп, однако из полученных данных не следует выводов о достижении равновесия в системе изопропил-*o*-ксилолов, а также не обсуждаются практические способы подавления нежелательной миграции метильных групп.

В работе [7] изучена изомеризация моно- и диизопропилпроизводных *o*-ксилола, однако отсутствуют данные о переалкилировании ди-изопропил-*o*-ксилолов на *o*-ксилол. Также в этой работе не рассматривается возможность миграции метильных групп.

В работах [8-9] описано алкилирование *o*-ксилола изопропанолом в присутствии различных твердых катализаторов. Авторами сообщается о достижении высокого выхода 4-ИПОК, в работе [9], кроме того, показана возможность образования в условиях



эксперимента изопропилтолуолов и триметилбензолов. Но в данных исследованиях, по-видимому, не было достигнуто химическое равновесие, соответственно, данные по равновесным составам изомерных изопропил-*o*-ксилолов отсутствуют.

В авторском свидетельстве [10] описан способ получения 4-ИПОК алкилированием *o*-ксилола пропиленом в присутствии катализатора $\text{AlCl}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2$. Сведения о составе реакционных масс не позволяют сделать однозначный вывод о том, достигнуто ли химическое равновесие в системе, а также отсутствуют данные о побочных реакциях миграции метильных групп.

При этом одной из основных задач, требующих решения, при алкилировании *o*-ксилола пропиленом является подбор таких условий процесса, при которых миграция метильных групп сведена к минимуму. Несоблюдение этого ограничения неизбежно приводит к образованию в реакционной массе не только изопропилтолуолов и полиметилбензолов, но и, что гораздо хуже, изопропил-*m*- и *n*-ксилолов.

Изопропил-*m*- и *n*-ксилолы имеют близкие температуры кипения к целевому 4-ИПОК, соответственно, их наличие в реакционной массе может существенно снизить рентабельность технологии из-за включения в нее сложного блока выделения целевого продукта.

По обозначенным выше причинам целью работы является решение принципиальных вопросов предельно селективного получения 4-изопропил-*o*-ксилола из доступного нефтехимического сырья – *o*-ксилола и пропилена.

Основная часть

В качестве исходных веществ в работе были использованы: *o*-ксилол, чистотой не менее 99,5% мас. по данным газожидкостной хроматографии (ГЖХ); пропилен – промышленный образец с содержанием основного вещества 99,5% мас. производства АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания (ННК)»; алюминий хлористый технический безводный с содержанием основного вещества 99,5% мас. производства ОАО «Каустик»; сульфокатионит Amberlyst 36 Dry производства Dow Chemical, который перед проведением экспериментов проходил процедуру осушки от влаги путём термостатирования при 378 К до постоянной массы.

Исследования по равновесному превращению изопропил-*o*-ксилолов проводили следующим образом:

1. Получали неравновесную смесь изопропил-*o*-ксилолов путем алкилирования *o*-ксилола пропиленом в присутствии 5% мас. катионита Amberlyst 36 Dry при температуре 353 К и времени контакта 0,2-1,5 ч. Реакцию проводили в металлическом термостатируемом реакторе ($V = 500 \text{ см}^3$) при давлении, обеспечивающем нахождение реагентов в жидком состоянии. В данных условиях конверсия пропилена составляла 100%.

2. Полученную смесь подвергали переалкилированию в присутствии 1-3% мас. катализаторного комплекса на основе безводного AlCl_3 при температурах 303–333 К до установления равновесного состава в реакционной массе.



Химическое равновесие изомеризации в системе изопропил-*o*-ксилолов изучали при атмосферном давлении в жидкой фазе в стеклянном реакторе изотермического типа ($V = 20 \text{ см}^3$) при интенсивном перемешивании (300 rpm) в присутствии катализаторного комплекса на основе AlCl_3 . Постоянство температуры обеспечивали циркуляцией теплоносителя в рубашке реактора. Состав варьировали в диапазоне мольных соотношений «изопропил-/арил-», составляющем 0,2–1,8. Отбор проб производили из верхнего углеводородного слоя после выключения двигателя мешалки и полного осаждения каталитического комплекса. Пробы обрабатывали 10%-ным раствором едкого натра и водой для дезактивации растворенного катализатора.

Основной метод анализа реакционных смесей – ГЖХ. Анализ выполнен на приборе «Кристалл 2000 М» с программно-аппаратным комплексом «Хроматек-Аналитик», оснащенном пламенно-ионизационным детектором, делителем потока газа-носителя и кварцевой капиллярной колонкой (60 м × 0,25 мм) с привитой неподвижной фазой SE-30. В качестве газа-носителя использовали гелий. Давление газа-носителя на входе в колонку составляло 42,5 кПа. Температура испарителя 473 К, детектора – 503 К. В качестве внутреннего стандарта использовали *n*-бутанол. Температурный режим анализа обеспечивал полное разделение всех компонентов реакционной массы.

Идентификация всех компонентов смесей включала постановку специального химического эксперимента и хромато-масс-спектрометрический анализ, который был выполнен на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенном капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) с неподвижной фазой (5% дифенилполисилоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 eV.

Процесс получения 4-ИПОК осуществляли в две стадии. На первой производилось алкилирование *o*-ксилола пропиленом в условиях кинетического контроля, на второй – изомеризация реакционной массы алкилирования до достижения жидкофазного равновесия в системе «*o*-ксилол—изопропил-*o*-ксилолы».

*Алкилирование *o*-ксилола пропиленом на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry*

Задачей, решаемой на стадии алкилирования, было максимально селективное получение изопропил-*o*-ксилолов. Для того чтобы не допустить миграции метильных групп в ароматическом ядре алкилирование необходимо производить на протонных катализаторах, позволяющих осуществлять процесс в кинетической области. В настоящее время наиболее перспективными из таких катализаторов являются макропористые сульфокатиониты, таких марок как Amberlyst, Lewatit, Tulsion, Purolite и другие.

В работе [11] нами было установлено, что катализатор Amberlyst 36 Dry позволяет с высокой селективностью получать смеси цимолов с преобладанием пара- и орто-изомеров. Поэтому для алкилирования *o*-ксилола также был выбран данный катализатор.

Алкилирование выполняли при температуре 353 К; времени контакта 0–120 мин, в диапазоне соотношений «изопропил-/арил-» для продуктов алкилирования 0,02–1,0 моль/моль. На этапе алкилирования рассматривались следующие последовательно-параллельные превращения:



- o -ксилол + пропилен \rightarrow 4-изопропил- o -ксилол (4-ИПОК) (1)
 o -ксилол + пропилен \rightarrow 3-изопропил- o -ксилол (3-ИПОК) (2)
4-ИПОК + пропилен \rightarrow 4,5-ди-изопропил- o -ксилол (4,5-ДИПОК) (3)
4-ИПОК + пропилен \rightarrow 3,5-ди-изопропил- o -ксилол (3,5-ДИПОК) (4)
3-ИПОК + пропилен \rightarrow 3,5-ди-изопропил- o -ксилол (3,5-ДИПОК) (5)

С точки зрения статистики, вероятности образования продуктов по реакциям (1) и (2) равны. Также с равной вероятностью будут протекать реакции (3), (4) и (5). Таким образом, теоретически, в ожидаемом составе реакционной массы алкилирования должен преобладать 3-ИПОК, так как 4-ИПОК расходуется по двум реакциям: (3) и (4), а 3,5-ДИПОК должен двукратно преобладать над 4,5-ДИПОК.

Однако результаты эксперимента свидетельствуют о том, что в реакционной массе преобладающим изомером является 4-ИПОК, в то время как продукт его дальнейшего алкилирования (4,5-ДИПОК) существенно уступает количеству 3,5-ДИПОК (в шесть раз при мольном отношении пропилен/ o -ксилол, равном 0,8). Данные о соотношениях концентраций обсуждаемых продуктов представлены на рис. 1 и 2.

Предположительно, что такое компонентное распределение состава реакционной массы объясняется различием в соотношении констант скорости для двух параллельных реакций – алкилирования 4-ИПОК и алкилирования 3-ИПОК – возникающим из-за наличия стерического затруднения расположенных рядом изопропильных групп при образовании 4,5-ДИПОК.

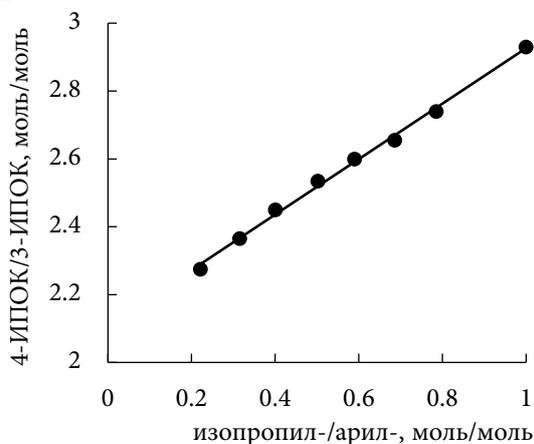


Рис. 1. Соотношение концентраций моно-ИПОК при алкилировании o -ксилола пропиленом на сульфокатионите «Amberlyst 36 Dry» при 353 К

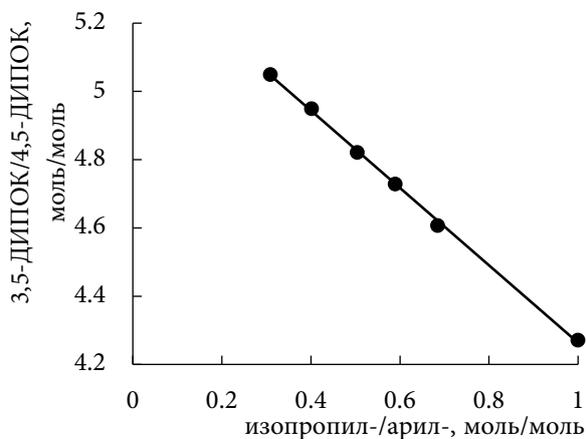


Рис. 2. Соотношение концентраций ди-ИПОК при алкилировании o -ксилола пропиленом на сульфокатионите «Amberlyst 36 Dry» при 353 К

В результате эксперимента было выявлено, что процесс алкилирования имеет 100% селективность по сумме изопропил- o -ксилолов (рис. 3). Установлено, что в группе монозамещенных o -ксилолов образуются два изомера: 4-ИПОК и 3-ИПОК. Их максимальные концентрации в реакционной массе достигаются при мольном соотношении пропилен/ o -ксилол, равном 1. Для 4-ИПОК – концентрация составила 35,7% мол., для 3-ИПОК – 12,4% мол. В группе дизамещенных o -ксилолов также образуются два изомера – 4,5-ДИПОК и 3,5-ДИПОК, с концентрациями 4,1% мол. И 17,5% мол. соответственно.

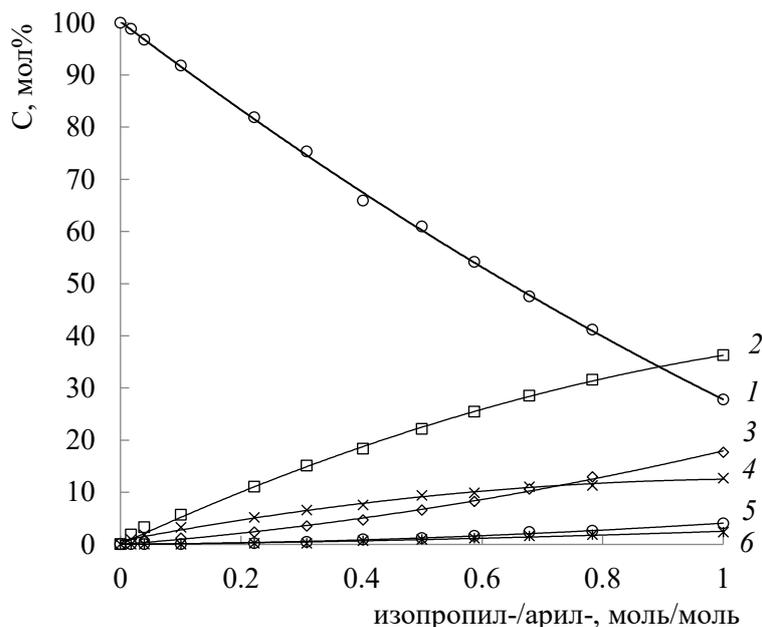


Рис. 3. Состав реакционной массы алкилирования *o*-ксилола пропиленом на сульфокатионите «Amberlyst 36 Dry» при 353 К: 1 – *o*-ксилол; 2 – 4-ИПОК; 3 – 3,5-ДИПОК; 4 – 3-ИПОК; 5 – 4,5-ДИПОК; 6 – ТРИИПОК

*Изомеризация и переалкилирование реакционной массы алкилирования *o*-ксилола пропиленом. Термодинамический анализ изомеризации и переалкилирования*

Система «*o*-ксилол – изопропил-*o*-ксилолы» была представлена пятью компонентами. Для описания равновесия выбраны три независимые реакции:



Результаты исследования равновесия, полученные нами, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследования равновесия реакций (6), (7) и (8)^a

<i>T</i> , К	<i>t_n</i> , мин	<i>t_{равн}</i> , мин	Алкил/Арил, моль/моль	Содержание AlCl ₃ , % мас.	<i>K_x</i>	<i>t_{0,05S}</i>
3-ИПОК ↔ 4-ИПОК (6)						
303	400	1200	0,07	1,6	119	4,75
303	300	1500	0,08	1,8	163	8,88
303	360	900	0,18	2,1	116	6,47
303	900	1700	1,01	2,3	132	3,30
318	360	600	0,27	1,6	107	1,35
318	480	1200	1,81	1,9	103	0,37
318	540	1200	0,77	2,3	108	0,26
333	180	420	0,06	1,8	81,5	1,68
333	180	600	0,24	2,5	101	1,11
333	180	660	0,30	1,5	97,7	1,41
333	180	660	0,63	2,4	93,6	1,19
333	180	600	0,43	2,2	92,9	0,20
333	210	720	0,82	2,1	99,5	1,26
333	180	540	1,02	1,8	96,2	1,45
333	240	660	1,27	2,0	100,0	1,20
333	150	720	1,39	2,2	92,0	0,85



T, K	t_n , МИН	$t_{равн}$, МИН	Алкил/Арил, моль/моль	Содержание AlCl ₃ , % мас.	K_x	$t_{0,05S}$
353	60	300	0,39	2,3	81,1	1,57
353	45	600	0,98	6,7	76,8	0,38
373 ^b		65			70,0	16,74
393 ^b		50			34,3	4,38
413 ^b		38			31,0	6,46
4,5-ДИПОК ↔ 3,5-ДИПОК (7)						
303	900	1700	1,01	2,3	6,65	0,04
303	900	2700	1,00	2,3	6,78	0,07
318	480	1200	1,81	1,9	6,48	0,08
318	540	1200	0,77	2,3	6,71	0,05
333	180	600	0,43	2,2	7,59	0,16
333	210	720	0,82	2,1	5,71	0,13
333	180	540	1,02	1,8	6,70	0,08
333	240	660	1,27	2,0	7,81	0,21
333	150	720	1,39	2,2	7,44	0,18
353	45	600	0,98	6,7	6,64	0,05
353 ^b					6,5	0,3
373 ^b		65			5,59	0,55
393 ^b		50			5,50	0,46
413 ^b		38			5,90	0,53
3,5-ДИПОК + ОК ↔ 4-ИПОК + 4-ИПОК (8)						
303	900	1700	1,01	2,3	318	7,78
318	360	600	0,27	1,6	275	13,76
318	480	1200	1,81	1,9	230	4,23
318	540	1200	0,77	2,3	255	3,89
333	180	660	0,30	1,5	197	4,45
333	180	660	0,63	2,4	206	9,26
333	180	600	0,43	2,2	203	4,49
333	210	720	0,82	2,1	194	5,35
333	180	540	1,02	1,8	218	4,82
333	240	660	1,27	2,0	210	4,55
333	150	720	1,39	2,2	204	4,36
353	60	300	0,39	2,3	173	6,61
353	45	600	0,98	6,7	179	2,59

^a Обозначения: t_n – время достижения системой равновесия; $t_{равн}$ – время изучения системы в условиях равновесия; K_x – отношение равновесных концентраций продуктов реакций в мольных долях к равновесным концентрациям исходных веществ; $t_{0,05S}$ – доверительный интервал для уровня значимости 0,05;

^b [12].

В табл. 2 приведены энтальпийные и энтропийные эффекты реакций (6), (7) и (8), полученные линейной аппроксимацией констант равновесия ($\ln K_x$) как функции обратной температуры $10^3/T$.

Таблица 2. Энтальпийные (кДж·моль⁻¹) и энтропийные (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) характеристики изученных реакций в жидкой фазе

№ реакции	$T_n - T_k$	$\Delta_r H_T^0(l)$	$t_{0,05S}$	$\Delta_r S_T^0(l)$	$t_{0,05S}$
6	303–413	-12,6	2,6	-0,6	7,9
7	303–413	-1,8	1,3	10,1	3,9
8	303–353	-10,5	1,2	13,0	3,6



Значения газофазных констант равновесия (K_p) рассчитаны в приближении применимости закона Рауля как:

$$K_p = K_x (PP_{vp(\text{прод})} / PP_{vp(\text{исх})}),$$

где $P_{vp(\text{исх})}$ – давление насыщенного пара исходных реагентов; $P_{vp(\text{прод})}$ – давление насыщенного пара продуктов реакции. Давления насыщенного пара для всех компонентов вычислены методом Амброуза–Уолтона.

В табл. 3 даны энтальпийные и энтропийные эффекты реакций (6)–(8), полученные линейной аппроксимацией констант равновесия ($\ln K_p$) как функции обратной температуры $10^3/T$.

Таблица 3. Энтальпийные ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и энтропийные ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) характеристики изученных реакций в газовой фазе

№ реакции	$T_n - T_k$	$\Delta_r H_T^0(g)$	$t_{0,05}S$	$\Delta_r S_T^0(g)$	$t_{0,05}S$
6	303–413	-13,2	2,6	-1,0	7,7
7	303–413	-1,8	1,4	9,6	4,0
8	303–353	-8,7	1,1	14,8	3,4

Из представленных данных видно, что реакция (7) характеризуется неожиданно низкой энтальпией, несмотря на *орто*-эффект двух изопропильных групп в 4,5-ДИПОК. Однако, как можно видеть из данных таблицы 3, для реакции (6) «тройной» энтальпийный эффект *Ме–Ме–изопропил-* в 3-ИПОК составляет весьма значительную величину в $13,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Следует полагать, что для реакции (7) он будет находиться на таком же уровне, что приведет к взаимной компенсации *орто*-эффектов.

Состав равновесной смеси для системы «*о*-ксилол – изопропил-*о*-ксилолы» (рис. 4) был рассчитан решением системы из пяти уравнений с пятью неизвестными (три уравнения – выражения для констант равновесия реакций (6)–(8) с экспериментальными значениями K_x и два уравнения материального баланса – по ароматическим ядрам и по изопропильным заместителям).

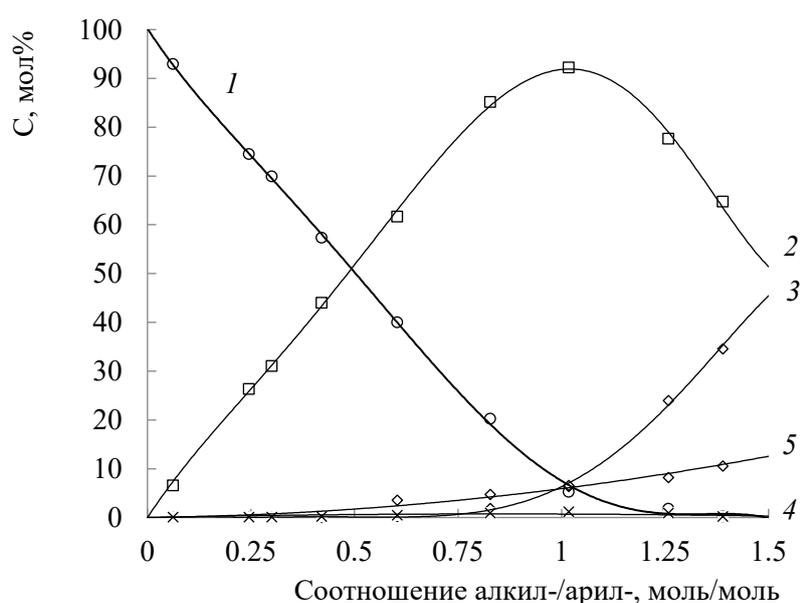


Рис. 4. Состав равновесной смеси в системе «*о*-ксилол + изопропил-*о*-ксилолы» при 333 К: 1 – *о*-ксилол; 2 – 4-ИПОК; 3 – 3,5-ДИПОК; 4 – 3-ИПОК; 5 – 4,5-ДИПОК



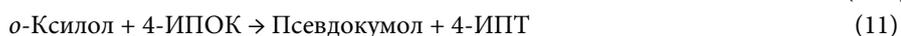
Расчет равновесия выполняли при температурах 318, 333 и 353 К. В результате было установлено, что в условиях достижения системой жидкофазного равновесия при увеличении температуры изомеризации от 303 до 353 К концентрация целевого 4-ИПОК сокращается от 89 до 86% мол. при соотношении алкил-/арил- равном 1 моль/моль.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что процесс получения 4-ИПОК необходимо реализовывать в условиях достижения реакционной массой термодинамического равновесия в группе изопропил-*o*-ксилолов.

Кинетический анализ миграции метильной группы в процессе изомеризации изопропил-*o*-ксилолов

Основной целью анализа было установление путей образования 5-изопропил-*m*-ксилола (5-ИПМК), псевдокумола, 3-изопропилтолуола (3-ИПТ) и 4-изопропилтолуола (4-ИПТ) – побочных продуктов изомеризации реакционной массы алкилирования *o*-ксилола пропиленом.

Побочные продукты изомеризации получают по следующим реакциям:



Из всех побочных продуктов изомеризации самым трудноотделимым от 4-ИПОК является 5-ИПМК, так как нормальные температуры кипения этих соединений различаются всего на 7 К. По этой причине его появлению в реакционной массе изомеризации должно быть уделено повышенное внимание. 5-ИПМК имеет два пути накопления в реакционной массе. Первый – по реакции (9) при изомеризации положения метильной группы в 4-ИПОК, второй – по последовательным реакциям (10.1) и (10.2) через образование *m*-ксилола. От преобладания того или иного пути образования 5-ИПМК зависит глубина алкилирования *o*-ксилола пропиленом.

Анализ кинетических данных выполняли путём сопоставления составов реакционных масс изомеризации при температуре 333 К, соотношениях алкил-/арил- равных 0,24 и 0,63 моль/моль и количестве катализатора 2,5 и 2,4 % мас., соответственно. В результате было установлено, что 5-ИПМК преимущественно образуется по реакции изомеризации положения метильной группы из 4-ИПОК (реакция (9)). Об этом свидетельствует более высокая скорость его накопления в случае, когда изомеризации подвергается реакционная масса с бóльшим соотношением алкил-/арил- (моль/моль) (рис. 5). В то же время количества псевдокумола, 3-ИПТ и 4-ИПТ в момент достижения системой равновесия по группе изопропил-*o*-ксилолов незначительны и составляют 0,09, 0,04 и 0,01% мол. соответственно.

При более низком соотношении алкил-/арил-, равном 0,24 (моль/моль), после достижения равновесных концентраций в группе изопропил-*o*-ксилолов концентрация побочно образующихся псевдокумола, 3-ИПТ и 4-ИПТ выше.

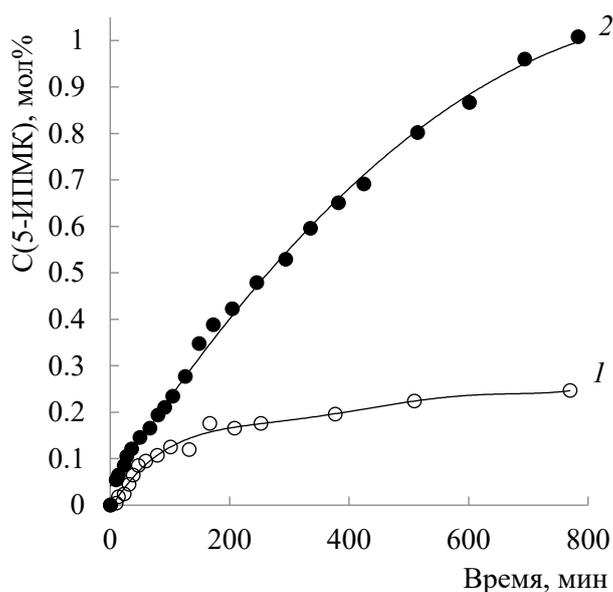


Рис. 5. Концентрация 5-ИПМК при изомеризации реакционной массы алкилирования *o*-ксилола пропиленом при 333 К: 1 – алкил-/арил- = 0,24; 2 – алкил-/арил- = 0,63

Таким образом, минимальное количество побочных продуктов будет достигаться при неглубоком алкилировании *o*-ксилола пропиленом (то есть при соблюдении соотношения алкил-/арил- $\leq 0,5$ моль/моль в продуктах реакции) и последующем проведении стадии изомеризации реакционной массы в условиях, обеспечивающих достижение равновесия в группе изопропил-*o*-ксилолов при малом времени контакта.

Выводы и рекомендации

В результате выполненного исследования установлено, что алкилирование *o*-ксилола пропиленом на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry протекает в кинетической области со 100% селективностью по сумме изопропил-*o*-ксилолов. Тем не менее, обеспечить высокий выход целевого 4-ИПОК в данных условиях оказалось невозможно.

Показано, что для получения максимального выхода 4-ИПОК необходима стадия переалкилирования в условиях термодинамического равновесия.

При переалкилировании реакционных масс в присутствии каталитического комплекса на основе $AlCl_3$ изучены равновесные превращения изомерных изопропил-*o*-ксилолов. Даны термодинамические характеристики реакций переалкилирования. Также выполнен кинетический анализ реакций миграции метильных групп при катализе комплексом на основе $AlCl_3$. Показано, что условием минимального образования 5-ИПМК является время контакта, не превышающее времени выхода на равновесие системы «*o*-ксилол – изопропил-*o*-ксилолы», а также получение исходной реакционной массы алкилирования с низким соотношением алкил-/арил-.

В результате проведенного исследования были определены условия для селективного получения 4-ИПОК:

1. Первая стадия процесса представляет собой жидкофазное алкилирование *o*-ксилола в условиях кинетического контроля при минимальной температуре



из рабочего диапазона сульфокатионита, которая для большинства катализаторов этого типа составляет 353 К;

2. На второй стадии должно быть выполнено жидкофазное переалкилирование реакционной массы алкилирования до достижения термодинамического равновесия в диапазоне температур 303-353 К в условиях, обеспечивающих минимальную миграцию метильных групп, то есть при минимальном времени контакта и соотношении алкил-/арил- < 0,5.

Полученные в работе результаты могут служить основой для более подробного изучения условий непрерывного двухстадийного процесса получения 4-ИПОК (температуры, давления, объемной скорости подачи сырья, особенностей исполнения реакторов алкилирования и переалкилирования) с целью дальнейшей разработки технологии производства указанного продукта.

Список источников

1. Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Кабанова В.С. Изучение реакции окисления циклогексилбензола в присутствии растворителей // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 21-27. DOI: 10.52957/27821900_2022_01_21. URL: https://doi.org/10.52957/27821900_2022_01_21
2. 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.
3. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985. С. 180-181.
4. Патент № 2028299 РФ. Способ получения триарилфосфатов / **Войтюк Л.П., Ермилина Н.И., Осипова О.В., Суворова А.В., Сурков С.Ю.** Опубл. 1995.
5. Патент № 195436 РФ. Способ получения 1,4-диметил-2,5-диизопропилбензола / **Бабин Е.П., Гах И.Г., Гах Л.** Опубл. 1967.
6. **Красных Е.Л., Нестерова Т.Н., Рощупкина И.Ю., Пимерзин А.А.** Роль энтальпийного и энтропийного факторов в равновесии изомеризации изопропилбензолов, толуолов и ксилолов // *Известия вузов. Серия: химия и химическая технология*. 1999. Т. 42, № 3. С. 51-56.
7. **Нестерова Т.Н., Пимерзин А.А., Красных Е.Л.** Роль энтальпийного и энтропийного факторов в равновесии изомеризации изопропил- и циклогексилбензолов // *Журнал прикладной химии*. 1999. Т. 72, № 4. С. 1779-1785.
8. **Patra C.R., Kumar R.** Isopropylation of Xylenes Catalyzed by Ultrastable Zeolite Y (USY) and Some Other Solid Acid Catalysts // *Journal of Catalysis*. 2002. Vol. 212, no. 2. P. 216-224. URL: <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3776>.
9. **Yadav G.D., Kamble S.B.** Alkylation of Xylenes with Isopropyl Alcohol over Acidic Clay Supported Catalysts: Efficacy of 20% w/w Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀/K-10 Clay // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48, no. 21. P. 9383-9393. URL: <https://doi.org/10.1021/ie800737v>
10. Patent 5300717 US. Process for the preparation of dixylylpropane / **Rohrscheid Fr.** Publ. 1994.
11. **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.
12. **Исаков Я.И., Миначев Х.М., Калинин В.П., Исакова Т.А.** Селективное алкилирование ксилолов спиртами на цеолитных катализаторах // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 1996. № 12. С. 2912-2917. URL: <https://doi.org/10.1007/BF01430639>.

Поступила в редакцию 03.11.2023

Одобрена после рецензирования 22.11.23

Принята к опубликованию 29.11.23