

М. КОРВ, С. ФАЙНГОЛЬД

ЯВЛЕНИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

На современном этапе развития химической индустрии в органическом синтезе используется большое количество индивидуальных ароматических соединений, на базе которых изготовляют химические волокна, пластмассы, пластификаторы, моющие вещества и многие другие химические продукты. Е. Берков [1] отмечает, что в настоящее время производство полимерных материалов из ароматических соединений превышает производство цветных металлов. Количество полимерных материалов непрерывно возрастает и через 20—25 лет превысит нынешний уровень производства стали.

Источниками ароматических соединений служат каменноугольная смола, нефть, смола высокотемпературного разложения горючих сланцев и другие виды сырья. Из них можно выделить бензол, толуол, ксилол, нафталин и антрацен, но большая часть используемых при синтезе ароматических соединений получается при различных химических процессах (ароматизация, ацилирование, аминирование, восстановление), большинство которых представляют собой каталитические процессы. Катализаторов, которые в настоящее время используются в промышленности, очень много. Среди них можно назвать синтетические алюмосиликаты, очень много окисей, хлоридов и сульфидов металлов, металлы платиновой группы и т. д. При использовании катализаторов наряду с основной реакцией имеет место явление изомеризации, которое мешает получению ароматических соединений строго определенной структуры.

Изучая и зная эти явления, мы можем устранить их или использовать для синтеза.

П. Сергеев [2] отмечает, что уже в 1884 г. Аншютс изучал возможность диспропорционирования этилбензола в диэтилбензол в присутствии $AlCl_3$. Используя 30% $AlCl_3$ и нагревая этилбензол до 120—130°С, он получил до 20% диэтилбензола, который, по его данным, состоял главным образом из параизомера. Более поздние данные показали, что полученный диэтилбензол содержит 60% метаизомера, а ортоизомер практически отсутствует. При этом отмечается, что продление реакции выше часа не оказывает существенного влияния на реакцию диспропорционирования.

А. Лин и Мак Колей [3] указывают, что при использовании BF_3 вместо $AlCl_3$ уже при низких температурах образуется смесь бензола и метадиетилбензола. Они разработали методику непрерывного ведения процесса. При анализе продуктов для определения положения этильной группы использовали окисление $KMnO_4$ в щелочной среде, а также гипохлоритом кальция и кислородом воздуха. Разделение образовавшихся изо- и терефталевых кислот производили по методике, основанной на различной растворимости кальциевых солей этих кислот в воде.

Исследования А. Топчиева [4] показали, что, используя в качестве катализатора

молекулярное соединение $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, удается получить преимущественно парадиалкилбензолы с незначительной примесью ортопроизводных.

Г. Пайнес и Г. Гофман [5] изучали изомеризацию ароматических и олефиновых углеводородов и пытались выяснить механизм этой реакции. По их мнению, в случае алкилароматических соединений возможны три вида изомеризации:

- 1) преобразование скелета алкильной группы;
- 2) изомеризация положения алкильной группы в ядре;
- 3) диспропорционирование алкильных групп между углеродными атомами ядра, причем получают более замещенные алкилбензолы.

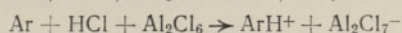
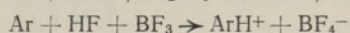
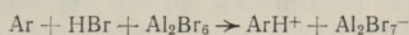
Авторы отмечают, что реакции первого и второго типов происходят в присутствии кислот; реакции второго и третьего типов — в присутствии гидроизомеризирующих катализаторов. Например, изомеризация вторичного бутилбензола происходит при 350° и давлении 40 атм в присутствии катализатора, которым может быть осажденная на окиси алюминия кремнефосфорная кислота или ZnCl_2 . Реакция происходит с промежуточным образованием иона карбония.

Изомеризация положения наблюдается в присутствии таких катализаторов, как BF_3 , AlCl_3 , H_3PO_4 и алюмосиликаты. При этом в случае низкой концентрации катализатора получается смесь изомеров, близкая к термодинамически рассчитанной, а в случае более высоких концентраций получается почти 100%-ный выход метадилалкилбензолов.

Р. Кинней [6] также отмечает, что при обработке бутилбензола при 100° в присутствии хлористого алюминия получают диалкилбензолы с содержанием 90% метадibuтилбензола.

Аналогичное явление наблюдается и в случае более замещенных алкилбензолов. Так, из три- и тетраметилбензолов при использовании малого количества катализатора получают 1, 2, 4-триметилбензол и 1, 2, 4, 5-тетраметилбензол. При избыточном количестве катализатора образуются 1, 3, 5- три- и 1, 2, 3, 5-тетраметилбензолы также почти со 100%-ными выходами.

Г. Пайнес [5] объясняет механизм этих реакций следующим образом: алкилароматические углеводороды образуют с сильными кислотами комплексные соединения



Получаемые соединения являются так называемыми σ -комплексам и образуются с присоединением протона. Считают, что такая связь образуется между углеродом бензольного ядра и протоном кислоты. Термодинамически рассчитано, что из всех возможных σ -комплексов изомеризации подвергается лишь тот, в котором связь образовалась с углеродным атомом ядра, связанным и с алкильной группой. После образования метаксилола комплекс становится стабильным и миграция алкильных групп прекращается. Из сказанного также следует, что в присутствии щелочных катализаторов изомеризация скелета не происходит.

П. Эммет [7], рассматривая катализаторы, находит, что наиболее распространенными катализаторами изомеризации являются хлориды металлов и другие галогениды. Из них используются AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , FeCl_3 , J_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 и MgBr_2 . Из кислот наиболее часто используются серная кислота, β -толуолсульфоновая, хлорсульфоновая, фторсульфоновая, этансульфоновая, нафталинсульфоновая, фосфорная и другие. Часто используются сульфиды и окислы таких металлов, как Al, Cr, Ti, Mo, Mg, Th, Cs. Используются и активные земли, причем активность их в отношении реакции изомеризации увеличивается при обработке минеральными кислотами [8].

Более подробные данные по изомеризации отдельных ароматических соединений в присутствии различных катализаторов приводит В. Коптюг [9].

Экспериментальная часть

В настоящей работе для изучения процесса изомеризации использовали хлориды металлов и их смеси, синтетические алюмосиликаты, окись алюминия и другие катализаторы.

Опыты проводили с толуолом и этилбензолом. Состав продуктов реакции определялся хроматографически. Реакции проводились в жидкой фазе при атмосферном давлении, в автоклаве под давлением и в паровой фазе, пропуская пары ароматического соединения через слой катализатора.

Изомеризация в жидкой фазе. Опыты проводили в колбе, снабженной мешалкой. Температура во всех случаях была 75°C и продолжительность 5 ч, что по данным литературы достаточно для достижения равновесия при изомеризации. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Кроме катализаторов, указанных в таблице, опыты проводились также в присутствии 20% ZnCl_2 , 40% ZnCl_2 , 1% $\text{AlCl}_3 + 9\%$ ZnCl_2 , 20% CoCl_2 , 10% SiCl_4 , 10% MnCl_2 , 10% SrCl_2 , 10% TiCl_4 , 20% CuCl_2 , 20% NiCl_2 и 25% FeCl_3 . При использовании этих катализаторов при 75° явления изомеризации не наблюдалось. Процесс алкилирования в присутствии AlCl_3 часто проводится при 30° . При этой температуре и использовании 40% AlCl_3 изомеризации толуола не происходит.

Таблица 1

Результаты изомеризации в жидкой фазе

	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Катализатор	AlCl_3	AlCl_3	AlCl_3	$\text{AlCl}_3 + \text{TiCl}_4$	AlBr_3
Количество катализатора, %	10	20	45	10 + 10	10
Ароматическое соединение	Толуол				
Состав продуктов реакции, %:					
бензол	5,3	8,0	12,0	6,1	3,1
толуол	94,7	92,0	79,4	93,9	96,9
м-ксилол	Следы	Следы	8,6	Следы	Следы
п-ксилол			Следы		
о-ксилол	0	0	0	0	0

Из табл. 1 видно, что при изомеризации толуола образуется смесь ксилолов, в которой преобладает м-ксилол. При 75° AlBr_3 оказывает более слабое изомеризирующее действие, чем AlCl_3 . Увеличение количества AlCl_3 с 20 до 45% не оказывает существенного влияния на степень изомеризации толуола и, следовательно, такое увеличение не может иметь практического значения.

Для увеличения степени изомеризации необходимо было повышение температуры, что потребовало проведения опытов в автоклаве.

Изомеризация под давлением. Был использован качающийся автоклав объемом 0,5 л с электрическим обогревом. Продолжительность опытов — 5 ч. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Кроме катализаторов, приведенных в таблице, опыты проводились также с 20% ZnCl_2 и 20% TiCl_4 при 260° и 25 атм; при этом использо-

Таблица 2

Результаты изомеризации под давлением

	Номер опыта					
	6	7	8	9	10	11
Катализатор	AlCl ₃	AlCl ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlCl ₃	AlCl ₃
Количество катализатора, %	20	20	10	20	5	10
Температура, °C	180	220	260	180	260	260
Давление, атм	5	14	25	5	18	18
Ароматическое соединение	Толуол				Этилбензол	
<i>Состав продуктов реакции, %:</i>						
бензол	6,4	11,6	11,2	16,7	28,6	28,4
толуол	90,4	71,9	74,2	70,5	9,1	12,1
м-ксилол	2,0	2,9	3,4	2,9	—	—
п-ксилол	1,2	2,2	1,4	2,2	—	—
о-ксилол	Следы	3,0	2,3	Следы	—	—
этилбензол	—	5,6	4,5	7,7	55,0	50,2
диэтилбензол	—	2,8	3,0	—	7,3	9,3

ванный толуол не подвергался изомеризации. При использовании 20% ZnCl₂ не происходит даже изомеризации этилбензола.

Из данных табл. 2 видно, что при 180° и 5 атм AlBr₃ оказывает уже значительно большее изомеризирующее действие, чем AlCl₃. Отсюда следует, что изомеризирующее действие катализатора зависит также от условий проведения опытов.

При проведении опытов под давлением также образуются преимущественно метаизомеры. Увеличение количества AlCl₃ с 5 до 10% (опыты 10, 11) при прочих равных условиях не повышает сколько-нибудь значительно степени изомеризации. В известной мере новым является то, что в опытах под давлением наряду с другими образуются ортоизомеры. Интересно отметить, что из этилбензола ксилолы не образуются, хотя происходит изомеризация 50% этилбензола. Главными продуктами являются в этом случае бензол, толуол, а также диэтилбензол.

Изомеризация в паровой фазе (табл. 3, 4). Пары ароматических соединений пропускали через заполненную катализатором трубку длиной 80 см. Объемная скорость составляла 1 г ароматического соединения на 5 г катализатора в час.

Таблица 3

Опыты с палочкообразным алюмосиликатным катализатором

	Номер опыта							
	12	13	14	15	16	17	18	19
Температура, °С	250	350	500	600	660	800	400	600
Ароматическое соединение	Толуол						Этилбензол	
Состав продуктов реакции, %:								
бензол	0,1	0,3	8,9	21,6	39,5	45,0	2,0	60,8
толуол	99,9	99,7	91,1	78,4	60,5	55,0	0,5	23,6
м-ксилол	—	—	Следы	Следы	Следы	Следы	—	—
п-ксилол	—	—	—	”	”	”	—	—
о-ксилол	—	—	—	”	”	”	—	—
этилбензол	—	—	—	—	—	—	97,5	15,6
диэтилбензол	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 4

Опыты с шариковым алюмосиликатным катализатором

	Номер опыта				
	20	21	22	23	24
Температура, °С	500	600	800	500	700
Ароматическое соединение	Толуол			Этилбензол	
Состав продуктов реакции, %:					
бензол	0,7	13,7	69,0	13,6	59,2
толуол	99,3	86,3	31,0	9,4	17,2
м-ксилол	—	Следы	Следы	—	—
п-ксилол	—	—	—	—	—
о-ксилол	—	—	—	—	—
этилбензол	—	—	—	77,0	10,4
диэтилбензол	—	—	—	—	13,2

Следует отметить, что при использовании алюмосиликатных катализаторов в паровой фазе из этилбензола не образуется ксилолов. Основными продуктами реакции являются бензол, толуол и неизомеризованный исходный углеводород. При этом палочкообразный алюмосиликатный катализатор более активен при низких температурах, а шариковый — при более высоких температурах.

Изомеризация с окисью алюминия. Использовалась гранулированная окись алюминия марки АІ ГОСТ 8186-56. Методика та же, что и в опытах с алюмосиликатами.

Таблица 5

Результаты изомеризации над окисью алюминия

	Номер опыта				
	26	27	28	29	30
Температура, °С	400	600	800	400	600
Ароматическое соединение	Толуол			Этилбензол	
Состав продуктов реакции, %:					
бензол	—	35,0	Продукт коксуется	1,1	60,8
толуол	100	65,0		0,9	29,2
м-ксилол	—	—		—	—
п-ксилол	—	—		—	—
о-ксилол	—	—		—	—
этилбензол	—	—		98,0	10,0
диэтилбензол	—	—		—	—

Как видно из табл. 5, опыты нельзя проводить при температуре, превышающей 800°, так как при этом продукт полностью коксуется. При 600° на окиси алюминия, как и на алюмосиликатах, выход углеводородных продуктов составляет до 80%, остальная часть превращается в кокс. Из опытов 27 и 30 видно, что главными продуктами реакции при этом являются бензол и толуол, а ксилолы не образуются.

Изомеризация с катализаторами на носителе. В качестве носителя использовали окись алюминия, которую пропитывали соответствующим количеством раствора катализатора и высушивали в термостате при 120°.

Первая серия опытов, приведенная в табл. 6, проводилась с ZnCl_2 .

Таблица 6

Результаты изомеризации над ZnCl_2 на носителе

	Номер опыта					
	31	32	33	34	35	36
Температура, °C	400	600	400	600	400	600
Количество ZnCl_2 на носителе, %	5	5	15	15	25	25
Ароматическое соединение	Толуол					
Состав продуктов реакции, %:						
бензол	3,5	30,0	16,0	36,5	16,8	40
толуол	96,5	70,0	84,0	63,5	83,2	60
м-ксилол	—	—	Следы	Следы	Следы	Следы
п-ксилол	—	—	—	—	—	—
о-ксилол	—	—	—	—	—	—

Данные табл. 6 позволяют сделать вывод, что при использовании ZnCl_2 можно до 40% толуола перевести в бензол, причем ксилолы практически не образуются. Оптимальной концентрацией ZnCl_2 является при этом 5—15%. Можно использовать температуру до 600°.

Следует отметить, что использование ZnCl_2 существенного эффекта не дает, так как аналогичные результаты были получены и с чистой окисью алюминия.

Наконец был проведен также целый ряд опытов с катализатором на носителе при 400—600°, причем использовали 10% AlBr_3 , 20% AlBr_3 , 10% Si_2Cl_2 , 10% NiCl_2 , 10% CoCl_2 и 10% FeCl_3 . Во всех случаях были получены результаты, аналогичные приведенным, т. е. при 400° выход бензола составлял 5—15%, а при 600° — 30—40% без образования ксиолов.

Выводы

1. Изучена изомеризация толуола и этилбензола в жидкой и газовой фазах и под давлением в присутствии различных промышленных катализаторов: окиси алюминия, алюмосиликатов и хлоридов металлов.

2. Увеличение количества катализатора выше оптимального существенно не повышает изомеризацию ароматических углеводородов. Решающими параметрами являются температура и давление, при которых проводится реакция.

3. Изомеризующая способность катализатора зависит не только от его характера, но и от условий ведения опыта. Так, при низких температурах AlCl_3 оказывает более сильное изомеризующее воздействие, чем AlBr_3 , а при высоких — наоборот.

4. В паровой фазе и под давлением из этилбензола не образуются ксилолы. Главные продукты реакции — бензол, толуол и неизомеризованный исходный углеводород.

5. В паровой фазе при температуре 600° и выше образуется значительное количество кокса, что ограничивает использование более высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берков Е. А., Значение полимерных материалов в народном хозяйстве СССР, М., 1960.
2. Сергеев П. Г., Арбатский А. В., Кружанов Б. Д., Тр. НИИСС, т. I, М., 1958.
3. Lien A., Caulay D. Mc., J. Am. Chem. Soc., **75**, No. 7, 2407 (1953).
4. Топчиев А. В., Завгородний С. В., Крючкова В. Г., Реакция алкилирования органических соединений олефинами, М., 1962.
5. Пайнес Г. и Гофман Г. Э., Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки, т. III, М., 1962.
6. Kinney R. E., Hamilton L. A., J. Am. Chem. Soc., **74**, No. 3, 786 (1954).
7. Emmet P. H., Catalysis, vol. 6, New York, 1958.
8. Коптюг В. А., Изомеризация ароматических соединений, Новосибирск, 1963.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/XI 1965

M. KORV, S. FAINGOLD

ISOMERISATSIOONINÄHTUSI AROMAATSETE SÜSIVESINIKE KATALÜÜTILISEL TÖÖTLEMISEL

Aromaatsete süsivesinike katalüütilise töötlemisega kaasneb sageli isomerisatsiooni nähtusi, mis muudavad saadavate keemiliste ühendite struktuuri. Töös käsitletakse tolueni ja etüülbenseeni isomerisatsiooni mitmesuguste katalüsaatorite manulusel, milleks olid alumiiniumoksiid, alumosilikaadid, metallide kloriidid jne. Märgitakse, et olulisteks isomerisatsiooni põhjustavateks faktoriteks on temperatuur ja rõhk, mille juures reaktsioon läbi viiakse, kuna katalüsaatori hulga suurendamine üle optimaalse ei avalda olulist toimet. Leiti, et etüülbenseenist ei teki ksüleene, vaid peamisteks reaktsiooniproduktideks on benseen, toluen ja lähtesüsivesinik, kuigi viimasest kuni 90% isomeriseerus. Samades tingimustes tekib toluenist benseeni ja ksüleenide segu (ksüleenidest on valdavaks metaisomeer). Aromaatsete süsivesinike katalüütilise töötlemise temperatuur on piiratud 600° C-ga; sellest kõrgemal tekib märgataval hulgal koksi.

M. KORV, S. FAINGOLD

PHENOMENA OF ISOMERISATION AT CATALYTICAL PROCESSING OF AROMATIC HYDROCARBONS

In catalytical processing of aromatic hydrocarbons, isomerisation phenomena are often involved, which change the structure of the chemical compounds obtained. The paper deals with the isomerisation of toluene and ethylbenzene resulting from processing with different catalysts, such as aluminium oxide, aluminosilicates, metal chlorides, etc. It has been stated that essential factors causing isomerisation are temperature and pressure at which the reaction is carried out, since the raising of the amount of catalyst above the optimum one is of no considerable consequence. It has been found that from ethylbenzene no xylenes are formed, but that the main products of the reaction are benzene, toluene and initial hydrocarbon (though about 90 per cent of the latter was isomerised). Under the same conditions, benzene and a mixture of xylenes are obtained from toluene (metaisomere being the predominant of xylenes). The temperature of the catalytical processing of aromatic hydrocarbons is limited to 600° C; at higher temperatures, a considerable amount of coke is formed.