

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ АКАДЕМИЯ  
НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА

---

На правах рукописи

УДК 542.952.53:547+66,097.3

САЛЬМАН ГАССАН ШАКИБ

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ

ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Специальность 05.17.07 - "Химическая технология топлива и газа"

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой ст <sup>и</sup>  
кандидата химических наук

Москва - 1992

АВ 30.30

Работы выполнена в Государственной академии нефти  
и газа имени И.М.Губкина

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор  
И.М.Колесников

Научный консультант – в.н.с., кандидат химических наук  
Н.Н.Белов

Официальные оппоненты – , доктор химических наук  
В.А.Винокуров  
с.н.с., кандидат химических наук  
М.М.Левицкий

Ведущая организация – ИОХ им. Д.Н.Зелинского АН СССР

Защита состоится "26" мая 1992г. в 15 час.  
в ауд. 541 на заседании специализированного совета  
Д 053.27.09 при Государственной академии нефти и газа имени  
И.М.Губкина. Адрес: 117917, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект,  
д. 65, ГАНГ им. И.М.Губкина

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственной академии нефти и газа имени И.М.Губкина

Автореферат разослан "8" мая 1992г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

*Попова*

Н.Н.Попова

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00777607 (Y)

### Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. В промышленности процесс алкилирования бензола пропиленом осуществляется в присутствии таких катализаторов, как хлористый алюминий, серная кислота,  $\text{BF}_3$  и другие. В промышленности наибольшую долю занимают установки алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия с полиизопробилбензолами. Этот комплекс обладает высокой каталитической активностью, но не может быть регенерирован. При промывке реакционной смеси водным раствором щелочи он подвергается гидролизу с образованием значительного количества высокотоксичных продуктов, которые ухудшают экологическую обстановку на заводе.

Для повышения эффективности работы установок алкилирования бензола пропиленом предложены следующие направления:

- создание нового катализатора, полностью замещающего комплекс;
- создание добавок к катализатору, частично замещающих комплекс в смеси;
- регулирование состава исходной смеси реагентов и условий проведения процесса алкилирования в присутствии новых композиций катализаторов.

Цель работы. Цель данной работы заключалась в следующем:

- синтез новых алюмофенилсилоксановых соединений (АФС) и исследование их в качестве катализаторов алкилирования;
- изучение каталитической активности диметилдихлорсилана (ДМДХС) в реакции алкилирования бензола пропиленом;
- изучение процесса алкилирования бензола пропиленом в смеси комплекса хлористого алюминия с АФС, в смеси комплекса хлористого алюминия с ДМДХС;
- изучение кинетики процесса в присутствии перечисленных выше катализаторов и подбор оптимальных условий процесса;
- формулирование нового механизма процесса на базе обобщенного квантово-химического принципа.

Научная новизна. В диссертации приведены новые результаты алкилирования бензола пропиленом в присутствии алюмофенилсилоксановых соединений как новых катализаторов, их композиций с ком-



плексом  $Al_2Cl_6 \cdot 6H_2O$ , ДМДХС и композиций ДМДХС с  $Al_2Cl_6 \cdot 6H_2O$ .

Изучено влияние составов композиций на выходы целевых продуктов и селективность. Методом ИКС изучено взаимодействие ДМДХС с молекулами бензола и изопропилбензола. Установлены типы ассоциатов и их участие в механизме процесса алкилирования. Определены диаграммы разгонки смесей ДМДХС с бензолом и ДМДХС с ИПБ.

Выявлены кинетические закономерности алкилирования бензола пропиленом в присутствии композиций катализаторов.

Практическая ценность. Созданы новые композиции катализаторов, в которых комплекс  $Al_2Cl_6 \cdot 6H_2O$  заменяется на 50-70% на ДМДХС или на 20-25% АС. Эти композиции можно применять на действующих промышленных установках без существенной их реконструкции. Применение новых композиций катализаторов в промышленных условиях резко снизит расход хлористого алюминия и, как следствие, уменьшит объем побочных высокотоксичных отходов, получаемых гидролизом каталитического комплекса.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертации докладывались на Всесоюзной конференции молодежи и молодых ученых (6-8 июня 1969г., пос. Красный Курган); опубликованы тезисы докладов на X-Интернациональном конгрессе ХИСА-90 в г. Праге - Чехо-Словакия.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 печатных работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 200 страницах машинописного текста, состоит из введения, II глав, выводов, содержит 26 таблицы и 42 рисунка, список литературы из 204 наименований и приложения.

#### Содержание работы.

В первой главе обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы, тенденции развития процесса алкилирования, кратко изложены этапы исследований.

Во второй главе диссертации приведен детальный обзор советской и зарубежной литературы по процессу алкилирования бен-

зола пропиленом на различных катализаторах при разных условиях. Обсуждены схемы алкилирования бензола пропиленом в присутствии катализаторов разной природы.

В этой же главе обсуждены теории катализа и механизмы процесса алкилирования.

Из анализа данных, представленных в литературном обзоре по алкилированию бензола пропиленом сделано заключение, что катализаторы, применяемые в промышленности для этого процесса, не удовлетворяют требованиям промышленного производства и экологии. Формируется необходимость разработки новых катализаторов, более технологичных и экологически эффективных.

В третьей главе описано обоснование выбора катализаторов для процесса алкилирования бензола пропиленом. Рассмотрены методы и объекты исследований и представлены методы проведения экспериментальной работы и анализа реакционных смесей и катализаторов. Алкилирование бензола пропиленом проводили в автоклаве при повышенных давлениях реакционной смеси и на полупроточной установке при атмосферном давлении.

В этой главе описаны методы очистки бензола и жидкого диметилдихлорсилана, приготовления комплекса хлористого алюминия с ароматическими углеводородами. Описаны ИК-спектрографический и хроматографический методы анализа реакционных смесей.

В главе 4 представлены физико-химические характеристики (табл. I) жидкого диметилдихлорсилана.

Таблица I

Физико-химические характеристики ДДХС

Данные	Молекулярный вес, М	Показатель преломления,	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура кипения, °С
Литературные	129,06	1,405	1,0715	70
Опытные	129,0	1,405	1,071	69

В этой главе представлены частоты колебания некоторых связей ИК-спектров чистого диметилдихлорсилана и растворов

его в бензоле и кумоле. На основе этих данных установлено участие молекул ДМДХС в образовании сложного каталитического комплекса с молекулами бензола и кумола. Приведены диаграммы разгонки смесей диметилдихлорсилана с бензолом и изопропилбензолом. Диаграмма разгонки смеси ДМДХС и бензола приведена на рис. 1.

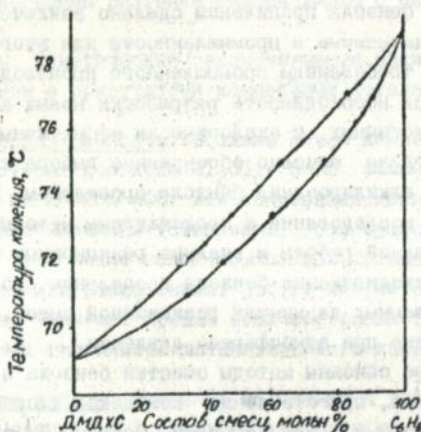


Рис. 1. Диаграмма разгонки смеси  $C_6H_6$  с ДМДХС

Из рис. 1 видно, что эту смесь трудно разделить и ее можно отгонять совместно и рециркулировать бензол с ДМДХС в реакционной системе.

Глава 5. Эта глава посвящена термодинамическому расчету реакции алкилирования бензола пропиленом в газовой фазе. Была использована трехстадийная схема, в которой выделены стадии образования изомеров диизопропилбензолов и триизопропилбензолов и димеров и тримеров пропилена. Из термодинамического расчета следует, что процесс алкилирования бензола пропиленом эффективно может идти при температурах до 500–550 К и мольном отношении бензола к пропилену от 1 до 3+4 (см. рис. 2).

В шестой главе представлены результаты экспериментального исследования процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии диметилдихлорсилана как катализатора. Было изучено влияние температуры, продолжительности опыта и мольного соот-

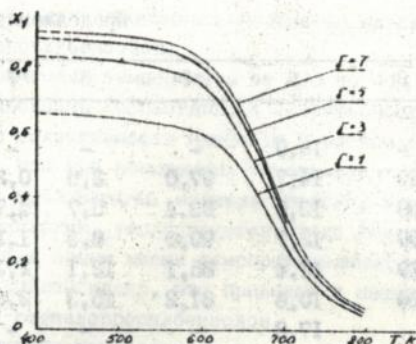


Рис. 2. Зависимость равновесного выхода изопропилбензола от температуры при разных мольных отношениях бензола к пропилену.

ношения бензола к пропилену на выход продуктов реакции алкилирования бензола пропиленом в автоклаве. Данные экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние параметров реакции на состав алкилатов при алкилировании бензола пропиленом в присутствии ДМДХС (загрузка реактора: бензол - 0,1126 моль, катализатор - 10 мас. % - 0,8 моль % на бензол)

Параметры реакции				Состав алкилата, мас. %			
Температура, К	Мольное отношение $C_2H_6/C_3H_6$	Продолжительность реакции, $\tau$ , мин	Изменение давления пропилена, Р атм	Бензол	ИПВ	ДПВБ	ТПВБ
1	2	3	4	5	6	7	8
393	3:1	-	14,2	-	-	-	-
		30	13,5	99,2	0,8	-	-
		60	12,6	97,5	2,4	0,1	-
		90	11,6	94,4	4,7	0,8	0,1
		120	10,8	91,9	6,5	1,4	0,2
		180	9,7	86,8	10,9	1,8	0,5

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8
403	3:1	-	16,0	-	-	-	-
		30	14,7	97,0	2,8	0,2	-
		60	13,6	93,4	5,7	0,7	0,2
		90	12,7	90,0	8,3	1,3	0,4)
		120	11,4	85,1	12,1	2,1	0,7
413	3:1	180	10,6	81,2	15,3	2,6	0,9
		-	17,8	-	-	-	-
		30	16,0	93,7	5,3	0,8	0,2
		60	14,7	88,8	8,6	1,7	0,9
		90	13,1	82,9	13,1	2,6	1,4
423	3:1	120	11,8	76,5	18,0	3,7	1,8
		180	11,0	74,7	19,2	4,1	2,0
		-	19,5	-	-	-	-
		15	18,2	92,7	6,2	0,9	0,2
		30	16,8	85,7	10,8	2,6	0,9
443	3:1	60	15,0	77,6	16,8	4,0	1,6
		90	13,4	71,6	21,5	6,4	2,5
		120	12,2	63,6	25,8	7,1	3,5
		-	23,0	-	-	-	-
		30	19,8	70,8	20,8	6,1	2,3
423	5:1	60	17,3	62,2	26,4	7,6	3,8
		90	15,8	57,8	28,3	9,0	4,9
		120	16,2	60,6	27,0	8,4	4,0
		-	12,9	-	-	-	-
		30	11,0	93,7	6,3	-	-
423	5:1	60	8,9	86,4	12,7	0,9	-
		90	7,7	81,4	16,4	1,7	0,5
		120	6,8	76,2	19,8	3,1	0,9
		-	-	-	-	-	-

Из данных табл. 2 можно отметить следующие особенности в реакции алкилирования бензола пропаном в присутствии диметилдихлорсилана.

1. Процесс алкилирования проходит по параллельно-последовательной схеме при всех изученных температурах в любых отношениях бензола к пропану.

2. Процесс алкилирования завешивает на стадии образования триизопропилбензолов.

3. С повышением температуры от 393 до 443 К выходы продуктов алкилирования возрастают, а селективность уменьшается.

Снижение селективности процесса с ростом температуры объясняется тем, что при повышенных температурах в смеси присутствует больше возбужденных молекул бензола, кумола и ди- и триизопропилбензолов, увеличивается число хемсорбированных молекул и растет время жизни хемсорбированных молекул с молекулами диметилдихлорсилана, что приводит к накоплению в реакционной смеси полиизопропилбензолов.

4. При низких температурах ди- и триизопропилбензолы появляются не сразу в реакционной смеси, а через 30 или 60 минут. Это как раз объясняется тем, что при этих временах контакта в смеси содержится недостаточное количество возбужденных молекул моно- или диизопропилбензолов для последующего замещения атомов водорода в молекулах на пропильную группу.

5. При повышенном мольном отношении бензола к пропилену в смеси содержится меньше ди- и триизопропилбензолов, что отражает как бы хроматографический режим выделения возбужденных молекул из состава каталитических центров.

Кинетика процесса характеризуется ростом выходов изопропилбензола, а также ди- и триизопропилбензолов с увеличением времени контакта реакционной смеси, как показано на рис. 3

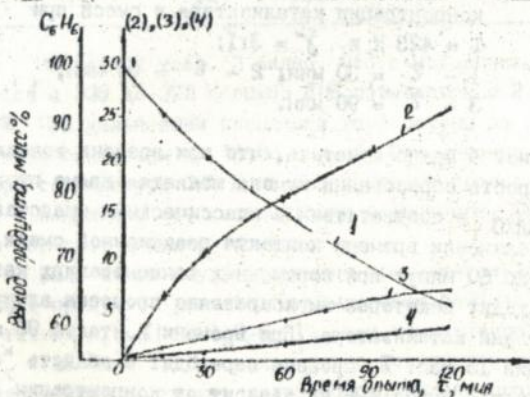


Рис. 3. Влияние продолжительности опыта на выход, мас. %:  
 1 - бензол; 2 - ИПВ; 3 - ДИИПВ; 4 - ТРИИПВ при  
 $T=423\text{K}$ ,  $\gamma=3:1$ ;  $C_{\text{кат}}=10\text{мг/мас.}$  на бензол

В этой главе нами было изучено влияние концентрации ДМДХС на выход ИПБ в реакции алкилирования бензола пропиленом при разных временах контакта реакционной смеси с катализатором при  $T = 423 \text{ K}$  и мольном отношении бензола к пропилену  $\gamma = 3:1$ . Результаты экспериментов приведены на рис. 4.

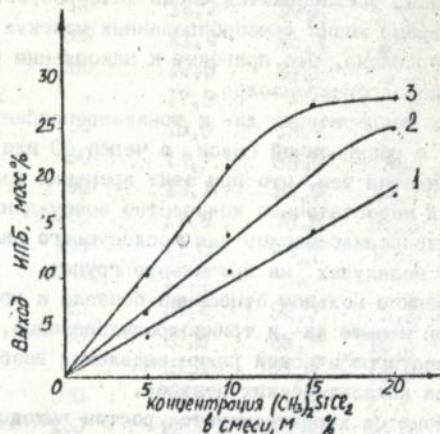


Рис. 4. Изменение выхода ИПБ в зависимости от концентрации катализатора в смеси при  $T = 423 \text{ K}$  и  $\gamma = 3:1$ :  
 1 -  $\tau = 30$  мин; 2 -  $\tau = 60$  мин;  
 3 -  $\tau = 90$  мин.

Из рис. 4 можно отметить, что при времени контакта 30 минут скорость образования кумола меняется прямо пропорционально  $C_{\text{ДМДХС}}$  в соответствии с классическими представлениями. При увеличении времени контакта реакционной смеси с катализатором до 60 минут при повышенных концентрациях катализатора происходит некоторое ингибирование процесса алкилирования молекулами катализатора. При времени контакта 90 минут и концентрации 15 мас. % процесс переходит в область "скрытого" катализа, когда выход ИПБ не зависит от концентрации  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , но без него процесс не идет. Следовательно, нами было

установлено, что область протекания каталитического процесса зависит не только от концентрации катализатора в смеси, но и от времени существования каталитического комплекса в реакционной смеси и, вероятно, от его состава и структуры.

В этой же главе изучена закономерность процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии алюмофенилсилоксанам (АФС). Эксперименты по алкилированию бензола пропиленом на АФС были проведены в автоклаве при температурах 330, 353, 373 и 393 К и времени контакта 3 часа с загрузкой в реакционную смесь 15 мас. % катализатора по отношению к бензолу. Результаты опытов приведены в табл. 3

Таблица 3

Влияние температуры на выход продуктов реакции алкилирования бензола пропиленом в присутствии 15 мас. % АФС на бензол при  $\tau = 3$  часа и  $\delta = n \text{ C}_6\text{H}_6 / n \text{ C}_3\text{H}_6 = 3:1$

Температура	Начальное давление, атм	Конечное давление, атм	Состав алкилата, мас. %			
			Бензол	ИПБ	ДиИПБ	ТриИПБ
333	5	4,7	96,18	2,93	0,67	0,22
353	5	3,8	83,80	12,80	2,63	0,57
373	5	2,8	66,19	23,20	8,76	1,85
393	5	3,5	75,59	16,36	6,46	1,59

Из данных табл. 3 видно, что с повышением температуры процесса с 330 до 373 К выход ИПБ повышается с 2,93 до 23,2 мас. %. При дальнейшем повышении температуры до 393 К выход ИПБ вновь снижается до 16,36 мас. %. Это связано с тем, что АФС при температуре 393 К начинает конденсироваться и это приводит к понижению его концентрации в растворе. Твердый катализатор обладает меньшей активностью.

Было также изучено влияние продолжительности опытов на выход продуктов реакции алкилирования бензола пропиленом в присутствии  $\text{Al}[\text{Si}(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_5]_3$  при температуре 373 К,  $\delta = 3$  и  $\text{C}_{\text{кат}} = 15$  мас. %. Показано, что с повышением времени контакта реакционной смеси с катализатором, выходы продуктов возрастают, как показано в табл. 4.

Таблица 4

Влияние времени контакта на выход продуктов реакции алкилирования бензола пропиленом в присутствии 15 мас. %  $AlCl_3$  на бензол при  $T=373K$ ,  $\delta = 3:1$  (загрузка реактора: бензол = 0,0563 моль)

Время контакта, час	Давление, атм		В ы х о д,		мас. %	
	начальное	конечное	Бензол	ИПБ	ДиИПБ	ТриИПБ
0,5	5	4,6	97,34	1,93	0,56	0,17
1,0	5	4,2	92,73	5,69	1,27	0,31
2,0	5	3,6	82,77	13,22	3,26	0,75
3,0	5	2,8	66,19	23,20	8,76	1,65

Молекулы алумофенилсилоксана нейтральны и это исключает необходимость нейтрализации продуктов реакции.  $AlCl_3$  не вызывает коррозию аппаратуры и не придает коррозионные свойства реакционной смеси.

Была рассчитана ошибка в анализе реакционных смесей хроматографически.

Седьмая глава посвящена изучению кинетики реакции алкилирования бензола пропиленом в полупроточной системе в присутствии комплекса хлористого алюминия с ароматическими углеводородами без и с добавками диметилдихлорсилана или  $AlCl_3$ .

Вначале изучали влияние температуры на выход продуктов реакции алкилирования в присутствии  $Al_2Cl_6 \cdot 6ИПБ$  при  $T = 180$  минут и концентрации катализатора 20 мас. % на бензол с загрузкой в реактор 0,5627 моль бензола и подачей пропилена со скоростью 0,0625 моль/час. Данные опытов представлены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что с повышением температуры процесса от 308 К до 333 К выход продуктов реакции проходит через максимум при  $T = 318$  К.

При этой температуре была изучена кинетика алкилирования в полупроточной системе в присутствии смешанного катализатора  $Al_2Cl_6 \cdot 6ИПБ$  и ДДХС.

Данные по кинетике реакции алкилирования приведены в табл. 5.

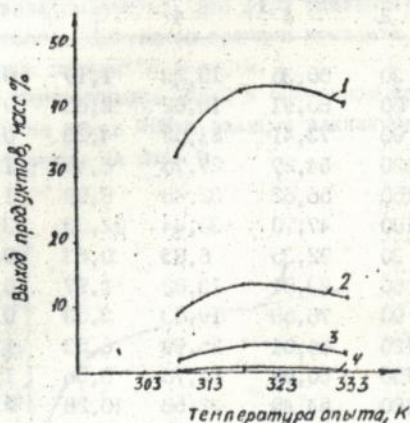


Рис. 5. Влияние температуры на выход продуктов реакции алкилирования бензола пропиленом в присутствии  $Al_2Cl_6 \cdot 6HCl$  при  $\tau = 180$  мин: 1 — ИПБ; 2 — ДМПБ; 3 — ТМПБ; 4 — ТриМПБ.

Таблица 5

Алкилирование бензола пропиленом при атмосферном давлении в смеси комплекса хлористого алюминия с ИПБ ( $Al_2Cl_6 \cdot 6HCl$ ) и диметилдихлорсианом при  $T = -318K$  и концентрации катализатора 20 мас.% на бензол. Загрузка реактора: бензол=0,5627 моль; скорость подачи пропилена = 0,0625 моль/час.

Соотношение $Al_2Cl_6$ ДМДХС	Время опыта, мин	Состав алкилата, мас. %				
		Бензол	ИПБ	ДМПБ	ТМПБ	ТриМПБ
1	2	3	4	5	6	7
1:0	30	84,01	13,72	1,98	0,23	0,06
	60	77,79	18,68	2,97	0,49	0,07
	90	71,49	23,74	3,81	0,87	0,09
	120	58,50	30,78	8,63	1,99	0,10
	150	50,41	36,50	10,77	2,19	0,13
	180	40,15	42,69	13,32	3,67	0,17

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
1:1	30	88,35	10,23	1,19	0,18	0,05
	60	80,91	16,02	2,63	0,38	0,06
	90	73,41	21,52	4,23	0,75	0,09
	120	64,27	27,75	6,45	1,44	0,09
	150	56,62	32,48	8,99	1,59	0,12
	180	47,70	36,44	12,33	3,38	0,15
1:2	30	92,35	6,83	0,63	0,16	0,01
	60	83,81	13,82	1,97	0,35	0,02
	90	76,58	19,03	3,53	0,80	0,03
	120	66,01	25,99	6,53	1,39	0,04
	150	60,92	28,78	8,56	1,64	0,10
	180	54,45	32,58	10,28	2,56	0,13
1:3	30	92,75	6,54	0,58	0,12	0,01
	60	85,14	12,82	1,85	0,16	0,03
	90	77,76	18,21	3,42	0,56	0,05
	120	69,13	23,81	5,82	1,18	0,06
	150	62,38	27,35	8,32	1,87	0,08
	180	58,57	29,65	9,51	2,17	0,10
1:4	30	94,16	5,32	0,44	0,08	-
	60	87,78	10,47	1,62	0,14	0,01
	90	79,65	16,84	2,96	0,52	0,03
	120	71,83	21,91	5,12	1,09	0,05
	150	65,41	25,42	7,86	1,25	0,06
	180	61,00	28,65	8,39	1,88	0,08
1:9	30	94,64	4,91	0,38	0,07	-
	60	89,56	9,15	1,16	0,13	-
	90	81,32	15,93	2,32	0,41	0,02
	120	74,30	19,86	4,95	0,86	0,03
	150	69,49	23,25	6,18	1,03	0,05
	180	66,64	24,78	6,86	1,66	0,06
1:19	30	95,91	3,76	0,29	0,04	-
	60	90,76	8,15	0,98	0,08	-
	90	83,31	14,37	1,99	0,33	-
	120	77,02	18,56	3,83	0,59	0,01
	150	75,12	19,46	4,68	0,81	0,03
	180	73,39	20,17	5,11	1,28	0,05

Из данных табл. 5 можно отметить, что с повышением содержания диметилдихлорсилана в смешанном катализаторе выходы изопропилбензола снижаются, при этом снижаются и выходы полиизопропилбензолов. Повышение времени контакта приводит к повышению выходов продуктов реакции.

Влияние концентрации ДМДХС в смешанном катализаторе  $Al_2Cl_6 \cdot 6iC_3H_7$  на выход ИПБ в реакции алкилирования бензола пропиленом показано на рис. 6

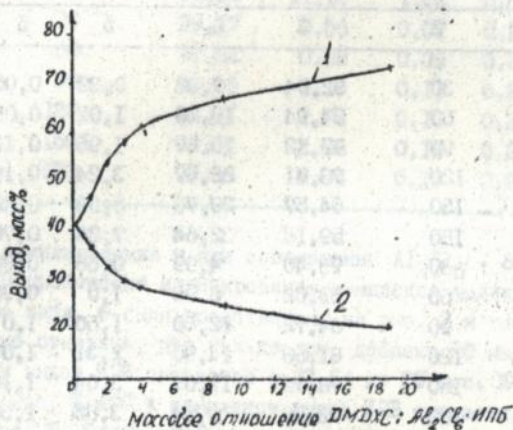


Рис. 6. Влияние соотношения  $(CH_3)_2 Si Cl_2 : Al_2Cl_6 \cdot 6iC_3H_7$  на превращение бензола (I) и выход ИПБ (II) при температуре 318 К и времени контакта  $\tau = 180$  мин.

Из рис. 6 можно отметить, что  $Al_2Cl_6 \cdot 6iC_3H_7$  можно заменить в смеси на 50% диметилдихлорсилана без значительного снижения выхода ИПБ.

В этой же главе приведена серия экспериментов по алкилированию бензола пропиленом в полупроточной системе в присутствии  $Al_2Cl_6 \cdot 6iC_3H_7$  с добавками алкомофенилсилоксана, которые представлены в табл. 6.

Из данных табл. 6 можно отметить, что повышение содержания АДС в смешанном катализаторе приводит к снижению выходов

Таблица 6

Алкилирование бензола пропиленом при атмосферном давлении в смеси хлористого алюминия с изопропил-бензолами и алумофенилсилоксанами при температуре 343 К,  $S_{кат} = 20$  мас. % на бензол. Загрузка реактора: бензол = 0,5627 моль; скорость подачи пропилене = 0,0625 моль/час.

Соотношение: АЭС	Время опыта, мин	Состав алкилата, мас. %				
		Бензол	ИПБ	ДиИПБ	ТриИПБ	ТрайИПБ
I	2	3	4	5	6	7
I:0	30	92,04	7,36	0,39	0,05	0,16
	60	84,94	13,60	1,02	0,06	0,18
	90	79,12	18,57	1,96	0,13	0,22
	120	73,81	22,67	3,24	0,19	0,19
	150	64,57	29,76	5,03	0,42	0,22
	180	59,16	32,64	7,28	0,70	0,22
I:1	30	93,40	4,99	0,66	0,92	0,03
	60	89,02	8,96	1,0	0,98	0,04
	90	84,72	12,60	1,60	1,0	0,06
	120	81,58	14,95	2,31	1,07	0,09
	150	78,75	17,01	3,04	1,10	0,10
	180	73,78	20,94	3,85	1,30	0,13
I:2	30	94,19	4,88	0,36	0,57	-
	60	90,30	8,35	0,63	0,72	-
	90	86,46	11,32	1,26	0,92	0,04
	120	84,61	13,56	1,19	0,61	0,03
	150	81,87	16,16	1,34	0,58	0,05
	180	79,30	17,96	1,87	0,81	0,06
I:3	30	95,12	3,95	0,35	0,58	-
	60	90,40	8,12	0,76	0,72	-
	90	87,0	11,18	1,01	0,79	0,02
	120	84,31	13,48	1,28	0,90	0,03
	150	81,58	15,87	1,61	0,91	0,03
	180	78,27	17,07	1,76	0,87	0,03

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5	6	7
1:5	30	96,48	2,64	0,33	0,55	-
	60	93,75	5,06	0,54	0,65	-
	90	91,11	7,4	0,68	0,81	-
	120	89,08	9,22	0,80	0,90	-
	150	88,17	10,0	0,86	0,97	-
1:10	180	86,64	11,45	1,02	0,89	-
	30	99,17	0,56	0,07	0,20	-
	60	98,82	0,88	0,09	0,21	-
	90	98,56	1,10	0,11	0,23	-
	120	97,91	1,72	0,13	0,24	-
	150	96,67	2,86	0,18	0,29	-
	180	97,56	2,04	0,15	0,25	-

продуктов алкилирования и при соотношении  $Al_2Cl_6 \cdot 6H_2O : ACl_3$  равным 1:10 происходит ингибирование комплекса молекулами  $AlCl_3$ .

Данные табл. 6 были представлены на рис. 7 и рис. 8. Из рис. 7 можно отметить, что только при добавке 20 мас. %  $AlCl_3$  к комплексу выход ИПБ снижается с 32,64 до 29 мас. %, а при добавке 25 мас. %  $AlCl_3$  к комплексу выход ИПБ снижается до 27,5+28 мас. %. Следовательно, можно рекомендовать в промышленном масштабе 20+25 мас. % комплекса хлористого алюминия заменить на  $AlCl_3$  без значительного снижения выхода ИПБ.

По рис. 8 видно, что повышение времени контакта реакционной смеси в реакторе увеличивает выходы ИПБ, дИПБ и других алкилпродуктов. Эта закономерность сохраняется и при добавке  $AlCl_3$  к комплексу.

В главе 8 приведено математическое описание процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии  $DMC_3$  в автоклаве по трехстадийной схеме. Выведены уравнения кинетики процесса с учетом изменения давления реакционной смеси в ходе реакции.

Уравнения кинетики были получены в такой форме:



ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

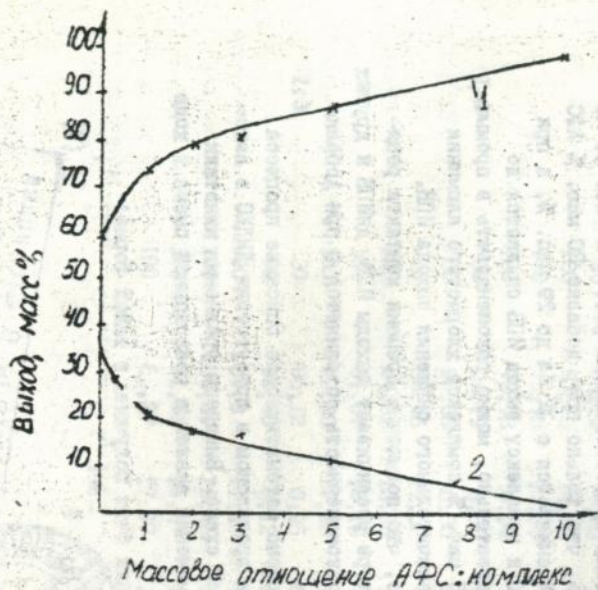


Рис. 7. Влияние соотношения АФС:  $Al_2Cl_6$  на превращение бензола - I и выход ИФБ - 2 при  $\tau = 180$  мин и  $T = 343$  К  $C_{кат.} = 20$  мас. % на бензол.

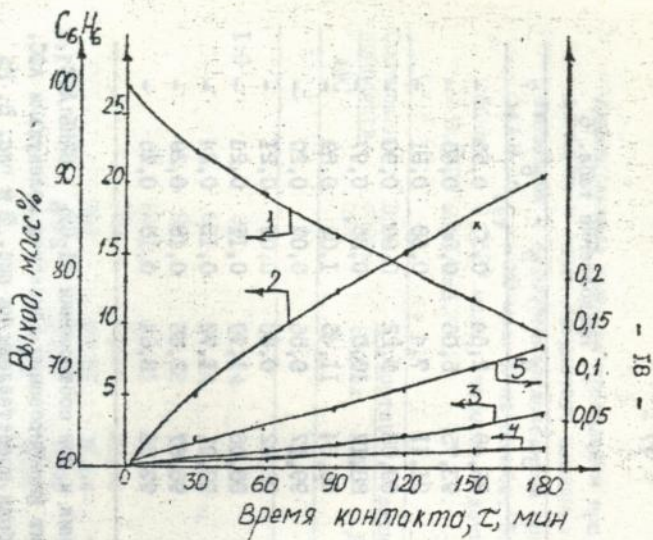


Рис. 8. Влияние времени контакта реакционной смеси в присутствии смешанного катализатора  $Al_2Cl_6 \cdot 6ИФБ$  и АФС в соотношении 1:1 при  $T = 343$  К на выход: I - бензол, 2 - ИФБ, 3 - Ди-ИФБ, 4 - Три-ИФБ, 5 - Тра-ИФБ.

где  $P_{C_3H_6}^0$  и  $P_{C_3H_6}$  - начальное и текущее давление в реакторе, атм;

$m$  - константа изменения давления,  $c^{-1}$ ;

$\tau$  - время, сек.

2. Уравнение для расчета константы скорости первой стадии и превращения бензола:

$$-I_p(I-x) = K_I' \frac{P_{C_3H_6}^0}{m} (I - e^{-m\tau}) \quad (2)$$

3. Уравнение для расчета константы скорости второй стадии и выхода ИПБ

$$x - y = \frac{(I-x) - (I-x)K_I}{K_I - I} \quad (3)$$

где  $K_I = K_2'/K_1'$

4. Уравнение для расчета константы скорости третьей стадии и выход дИПБ:

$$y - z = \frac{K_I(I-x)K_2}{(I-K_2)(K_I-K_2)} + \frac{K_I(I-x)K_I}{(K_I-I)(K_I-K_2)} - \frac{K_I(I-x)}{(K_I-I)(I-K_2)} \quad (4)$$

По уравнениям (1)-(4) были рассчитаны кинетические параметры процесса.

Теплоты и энтропии активации рассчитывали по известным из теории переходного состояния уравнениям. Результаты расчетов представлены в табл. 7.

В главе 9 даются формализованные уравнения кинетики алкилирования бензола пропиленом в полупроточной системе для схемы такого типа:

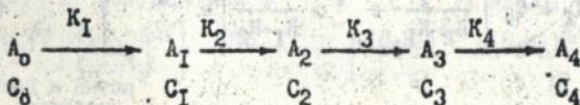


Таблица 7

Кинетические параметры процесса алкилирования бензола пропиленом в автоклаве в присутствии 1% мас.% ДМДХС и при мольном отношении бензола к пропилену = 3

Температура, К	$K^I$ кПа <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$K_0^I$ кПа <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$E^H$ , Дж/моль	$\Delta H^H$ , Дж/моль	$\Delta S^H$ Дж/моль
С Т А Д И Я - 1					
393	0,46				
403	0,84				
413	1,29	60,82	7652	73069	- 221,2
423	2,48				
443	3,32				
С Т А Д И Я - 2					
393	1,93				
403	3,43				
413	5,22	18,18	67914	64463	- 231,4
423	8,59				
443	7,25				
С Т А Д И Я - 3					
393	2,53				
403	7,47				
413	13,47	4238	84190	80739	- 186,2
423	16,29				
443	12,93				

Уравнения кинетики для этой схемы были выведены в такой форме:

$$C_0 = C_0^0 e^{-K_1 \tau} \quad (5)$$

$$C_I = C_0^0 \left[ \frac{K_I}{K_2 - K_I} e^{-K_1 \tau} + \frac{K_I}{K_I - K_2} e^{-K_2 \tau} \right] \quad (6)$$

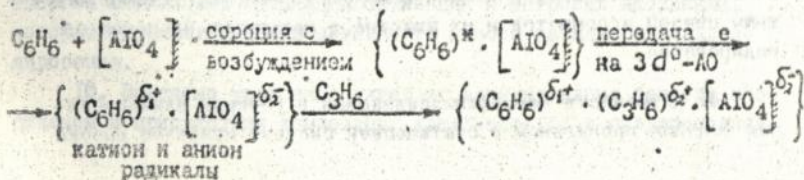
$$C_2 = C_0^0 \left[ \frac{K_1 \cdot K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)} e^{-K_1 \tau} + \frac{K_1 \cdot K_2}{(K_1 - K_2)(K_3 - K_2)} e^{-K_2 \tau} + \frac{K_1 K_2}{(K_1 - K_3)(K_2 - K_3)} e^{-K_3 \tau} \right] \quad (7)$$

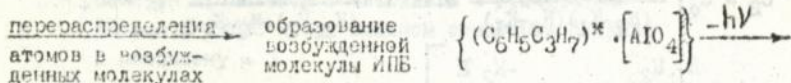
$$C_3 = C_0^0 \left[ \frac{K_1 K_2 K_3 e^{-K_1 \tau}}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)(K_4 - K_1)} + \frac{K_1 K_2 K_3 e^{-K_2 \tau}}{(K_1 - K_2)(K_3 - K_2)(K_4 - K_2)} + \frac{K_1 K_2 K_3 e^{-K_3 \tau}}{(K_1 - K_3)(K_2 - K_3)(K_4 - K_3)} + \frac{K_1 K_2 K_3 e^{-K_4 \tau}}{(K_1 - K_4)(K_2 - K_4)(K_3 - K_4)} \right] \quad (8)$$

$$C_4 = C_0^0 \left[ 1 - \frac{K_2 K_3 K_4 e^{-K_1 \tau}}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)(K_4 - K_1)} - \frac{K_1 K_3 K_4 e^{-K_2 \tau}}{(K_1 - K_2)(K_3 - K_2)(K_4 - K_2)} - \frac{K_1 K_2 K_4 e^{-K_3 \tau}}{(K_1 - K_3)(K_2 - K_3)(K_4 - K_3)} - \frac{K_1 K_2 K_3 e^{-K_4 \tau}}{(K_1 - K_4)(K_2 - K_4)(K_3 - K_4)} \right] \quad (9)$$

По этим уравнениям (5)–(9) рассчитывали состав реакционной смеси с выделением в ней бензола –  $C_0$ , ИГБ –  $C_1$ , дИГБ –  $C_2$ , триИГБ –  $C_3$  и тетраИГБ –  $C_4$ .

В главе 10 на основе экспериментальных кинетических данных исследований, данных ИК-спектроскопии сформулирован механизм реакции алкилирования с учетом обобщенного квантово-химического принципа. Этот механизм представлен такой схемой:





Этот механизм учитывается также при выводе уравнения кинетики процесса алкилирования.

В заключительной главе дается описание дополненной технологической схемы процесса.

#### Общие выводы

1. Из литературного обзора установлено, что процесс алкилирования бензола пропиленом проводится в присутствии дорогостоящего и экологически вредного катализатора - комплекса хлористого алюминия с полиизопропилбензолами. Намечены пути совершенствования процесса на основе подбора новых эффективных и более экологически чистых катализаторов.

2. Термодинамическим расчетом трехстадийного процесса алкилирования с учетом реакции олигомеризации пропилена показано, что процесс эффективно может идти при низких температурах, до 500-550 К, и мольном отношении бензола к пропилену, равным 3-4. Выше 550 К равновесие смещается в сторону исходных реагентов, а с повышением мольного отношения эффективность процесса уменьшается.

3. Методом ИК-спектроскопии по смещению полос поглощения углеводородов установлена возможность образования ассоциатов из молекул катализатора ДФХС и молекул бензола, установлены типы связей ассоциатов и их участие в механизме процесса алкилирования.

4. Активность алумофенилсилоксана в реакции алкилирования бензола пропиленом в статической системе наиболее высока

при температуре процесса 373 К. При более высоких температурах идет конденсация молекул АТС с образованием твердого осадка. Это снижает эффективность процесса.

5. Исследованием каталитической активности диметилдихлорсилана и алкофенилдиоксана в реакции алкилирования бензола пропиленом установлено, что диметилдихлорсилан проявляет достаточно высокую каталитическую активность, близкую к активности комплекса хлористого алюминия с полиалкилбензолом при температуре 423 К и давлении 10 атмосфер.

6. Проведены разгонки смесей ДМДХС и бензола, ДМДХС и ИПБ. Смеси показывают положительное отклонение от идеальных растворов. Бензол и ДМДХС образуют близко расположенные кривые конденсации и испарения. Бензол и ДМДХС можно отгонять совместно и рециркулировать их в реакционной системе.

7. Изучена кинетика алкилирования бензола пропиленом в статической системе в присутствии ДМДХС. Показано, что увеличение температуры от 393 до 423 К повышает выходы ИПБ в 4 раза. Оптимальной является концентрация катализатора 0,8-1,6 моль %.

8. Изучена кинетика алкилирования бензола пропиленом в полупроточной системе в присутствии комплекса  $Al_2Cl_6 \cdot 6ИПБ$  и в присутствии смешанных катализаторов типа: ДМДХС с комплексом  $Al_2Cl_6 \cdot 6ИПБ$  и АТС с  $Al_2Cl_6 \cdot 6ИПБ$ . Установлено, что комплекс хлористого алюминия с полиизопропилбензолами можно заменить на 50% ДМДХС или на 20-25% АТС, не снижая выход ИПБ, который составляет 42-36%.

Эти композиции катализаторов можно применять на действующих промышленных установках, без существенной их реконструкции.

9. Выведено уравнение для процесса алкилирования бензола пропиленом в присутствии ДМДХС с учетом изменения давления в статической системе. Рассчитанные константы скорости реакции, энергия активации, энтальпия активации и энтропия активации, которые отражают высокую активность нового катализатора алкилирования.

10. Выведено уравнение кинетики алкилирования бензола пропиленом в присутствии композиции катализаторов в полупроточной

системе. Рассчитаны константы скорости и возможные механизмы продуктов, которые отражают сложный механизм процесса алкилирования.

II. Механизм алкилирования бензола пропиленом сформулирован на базе ОКХП, который определяет необходимость возбуждения C-H-связи в молекуле бензола и C=C-связи в молекуле пропилена и участие в возбуждении вакантной  $3d_{xz}$  ( $3d_{yz}$ ,  $3d_{xy}$ )-АО.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Бария М., Сальман Г., Белов Н.Н. Исследование кинетической активности диметилдихлорсилана в реакции алкилирования бензола этиленом. - Всесоюзная конференция молодежи и молодых ученых, 6-8 июня 1989, Красный Курган.

2. Salman G. Sh, Baria M., Belov N.N. Laws of benzene alkylation by olefins in the presence of organochlorosilanes 10-th International Congress of Chemical Engineering, Chisa '90. 26-31 August, 1990. Praha, Czechoslovakia

3. Колесников И.М., Виноградов В.М., Колесников С.И., Салащенко В.А., Сальман Г.Ш., Гусейнов Р.И. Термодинамика и кинетика алкилирования бензола пропиленом. - Принята на депонирование 19 августа 1991г., № 388-XII 91, 108 с.

Подписано в печать  
Печ. л. 15

Л-15/91  
Тираж 100

Заказ 25

Бесплатно.

Типография МЭИ, Красноармейская, 13