КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2021, том 62, № 2, с. 277–280

УДК 541.128:546.776

НОВЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННОГО $AlCl_3$

© 2021 г. В. И. Быков[a], *, Б. А. Беляев[a]

[a]*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: bykov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.
После доработки 27.05.2020 г.
Принята к публикации 28.09.2020 г.

Предложен новый способ получения активных низкотемпературных гетерогенных катализаторов алкилирования и трансалкилирования ароматических соединений на основе хлорида алюминия, закрепленного на поверхности силикагеля. Реакция алкилирования идет с высокой скоростью при комнатной температуре. Так, конверсия гексена-1 при алкилировании бензола или толуола близка к 100% уже через 5 мин после начала процесса. Реакция трансалкилирования протекает на тех же катализаторах, но при бóльших температурах и с более низкими скоростями. Так, при температуре 80°С конверсия дигексилбензола через 1 ч достигает 75%. При алкилировании бензола этиленом (комнатная температура, давление этилена – 5 атм) через 45 мин после начала реакции образуется 39.2% этилбензола и только 3.6% диэтилбензолов (три изомера положения).

Ключевые слова: алкилирование, ароматические соединения, гетерогенные катализаторы, хлорид алюминия

DOI: 10.31857/S0453881121020027

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что хлорид алюминия катализирует такие важные реакции, как алкилирование, ацилирование, изомеризация, олигомеризация и другие. Одним из самых крупнотоннажных производств является получение этилбензола алкилированием бензола этиленом. В настоящее время в мире существует 70 установок по его производству: в 17 до сих пор используют гомогенный катализатор – раствор хлорида алюминия, а в 53 – цеолитные катализаторы, из них 28 применяют газофазную технологию, а 25 – жидкофазную [1]. Каждая из этих технологий имеет свои преимущества и недостатки. Гомогенный процесс протекает при низких температурах (25°С), однако сложности, связанные с отделением катализатора и большим количеством сточных вод, перевешивают достоинства, и предпочтительными являются высокотемпературные (200–300°С) гетерогенные технологии в основном на основе цеолитов [1].

Гетерогенные катализаторы на основе хлористого алюминия, закрепленного на поверхности минерального носителя, могут сочетать достоинства гомогенного и гетерогенного процессов алкилирования. Хлористый алюминий можно закрепить на поверхности минерального носителя с использованием растворителей [2, 3] или обработки подложки его парами [4].

Недавно нами было показано, что гетерогенные катализаторы на основе пентахлорида ниобия и силикагеля обладают высокой активностью в реакции алкилирования [5]. Катализаторы синтезировны с помощью разработанного нами метода твердофазного синтеза. Ранее этот подход был применен для получения активных низкотемпературных катализаторов метатезиса олефинов на основе пентахлорида или оксотетрахлорида молибдена [6–9].

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе активных катализаторов алкилирования и трансалкилирования ароматических соединений (бензол, толуол), олефинами (гексен-1, этилен) на основе хлорида алюминия, закрепленного на поверхности силикагеля с использованием твердофазного способа или с применением растворителя (1,2-дихлорэтан).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора К-1

Твердофазная методика синтеза катализатора К-1 аналогична описанной в [5]. Силикагель марки КСК (размер частиц 0.31–0.34 мм, удельная поверхность 200 $м^2/г$) прокаливали в вакууме (1×10^{-4} Торр) при температуре 300°С в течение 2 ч, затем охлаждали в вакууме до комнатной температуры и заполняли ампулу аргоном высокой чистоты, а после добавляли навеску мелкодисперсного безводного $AlCl_3$ (14 мас. % в расчете на SiO_2) и перемешивали. Снова создавали вакуум и выделяющийся HCl собирали в ловушку с жидким азотом. После определенного промежутка времени HCl переконденсировали в емкость с известным объемом воды. Полученный раствор титровали 0.1 N NaOH, что позволяло определить динамику взаимодействия $AlCl_3$ с поверхностными группами силикагеля и полноту его превращения.

Приготовление катализатора К-2

Синтез катализатора К-2 с использованием в качестве растворителя дихлорэтана осуществляли по следующей методике. К 10 г прокаленного силикагеля добавляли 1.52 г $AlCl_3$ и перемешивали. Затем приливали 20 мл дихлорэтана и нагревали при температуре 80°С в течение 3 ч. При нагревании выделяется HCl и происходит изменение цвета силикагеля с бежевого на темно-коричневый, что связано с образованием комплекса $AlCl_3$ с дихлорэтаном, при этом раствор остается прозрачным, бесцветным. Непрореагировавший дихлорэтан удаляли в вакууме.

Алкилирование проводили в термостатируемом стеклянном или стальном реакторе с магнитной мешалкой. В реактор загружали исходные ароматические соединения (бензол или толуол), а затем катализатор и гексен-1, или создавали давление этилена.

Контроль за чистотой исходных соединений, а также за ходом реакций выполняли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с применением хроматографа ЛХМ-8МД (Россия) с пламенно-ионизационным детектором (кварцевая капиллярная колонка 40 м × 0.2 мм), стационарные фазы – СКТФП, газ-носитель – H_2. Анализы проводили в условиях линейного программирования температуры (20°С/мин) от 35 до 200°С. Масс-спектры электронного удара (ЭУ) регистрировали на приборе 95 XL 70 (“Finigan MAT”, США, 70 эВ). Все реакции, а также подготовку исходных соединений, осуществляли в атмосфере аргона особой степени чистоты с использованием в качестве осушителей $LiAlH_4$ или Na. Чистота исходных соединений по данным ГЖХ была выше 99.0%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при комнатной температуре реакция взаимодействия $AlCl_3$ с носителем протекает очень медленно: за 6 ч прореагировало лишь 6% хлорида алюминия. Следует отметить, что $NbCl_5$ за это время полностью превращается при взаимодействии с гидроксильными группами силикагеля. При температуре 80°С за 3 ч $AlCl_3$ количественно реагирует с гидроксильными группами с возникновением одной ковалентной связи (схема 1):

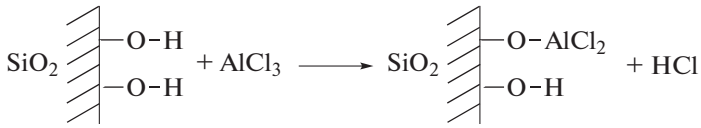

Схема 1.

Алкилирование бензола или толуола протекает с образованием моно- и дигексилпроизводных бензола или толуола (табл. 1 и 2). Все опыты по алкилированию гексеном-1 проводили при температуре 25°С и мольном отношении $AlCl_3$: бензол/толуол : гексен-1 = 1 : 200 : 40. Во всех экспериментах полная конверсия гексена-1 достигается уже через 5 мин после начала реакции. В случае бензола получены два изомера положения – 2-фенилгексан и 3-фенилгексан (50.0 и 28.0% соответственно для К-1 и 48.0 и 23.0% для К-2,), а также семь изомеров дизамещенных гексилбензолов в суммарном количестве 22.0 (К-1) и 29.0% (К-2) (табл. 1).

Реакция толуола с гексеном-1 в тех же условиях приводит к четырем изомерам положения монозамещенных толуолов в сумме 87 (К-1) и 93% (К-2) (табл. 2) и четырнадцати изомерам положения дизамещенных толуолов в сумме 13 (К-1) и 7% (К-2) (табл. 2). Это различие в содержании дизамещенных толуолов, вероятно, связано с тем, что в состав активного центра катализатора К-2 входит 1,2-дихлорэтан в качестве лиганда.

Таблица 1. Состав катализата алкилирования бензола гексеном-1 в присутствии катализаторов К-1 и К-2

Состав катализата алкилирования бензола гексеном-1	Катализатор	
	К-1	К-2
	мас. %	
3-Фенилгексан	28.0	23.0
2-Фенилгексан	50.0	48.0
Сумма монозамещенных бензолов	78.0	71.0
Сумма дигексилбензолов*	22.0	29.0
Общая сумма	100.0	100.0

* Состав дигексилбензолов (мас. %) в порядке времени выхода из колонки ГЖХ: для К-1 – 0.5, 2.0, 2.5, 7.0, 3.0, 6.0, 1.0; для К-2 – 0.5, 2.2, 3.0, 8.3, 3.5, 8.7, 2.8.

Таблица 2. Состав катализата алкилирования толуола гексеном-1 в присутствии катализаторов К-1 и К-2

Состав катализата алкилирования толуола гексеном-1	Катализатор	
	К-1	К-2
	мас. %	
орто-3-Толилгексан	22.0	23.7
пара-2-Толилгексан	30.0	35.1
пара-3-Толилгексан	14.5	14.4
орто-2-Толилгексан	20.5	19.8
Сумма монозамещенных толуолов	87.0	93.0
Сумма дизамещенных толуолов	13.0	7.0
Общая сумма	100.0	100.0

Трансалкилирование проводили при температурах 60 и 80°С, мольном отношении $AlCl_3$: бензол : дигексилбензолы = 1 : 200 : 40. При 60°С конверсия дигексилбензолов в моногексилбензолы через 1 ч составляла 50 мас. %, а при 80°С – 75 мас. %, остальное – непрореагировавшие дигексилбензолы и бензол.

При алкилировании бензола этиленом в присутствии К-1 (комнатная температура, давление этилена 5 атм, мольное отношение $AlCl_3$: бензол = = 1 : 500) через 45 мин после начала реакции образуется 39.2% этилбензола и только 3.6% диэтилбензолов (три изомера положения). При повышении давления этилена до 10 атм увеличивается содержание полизамещенных бензолов. Через 45 мин после начала реакции в реакционной смеси содержатся этилбензол (38.0 мас. %), ди- (25.8 мас. %), три- (6.6 мас. %) и тетраэтилбензолы (1.3 мас. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработаны новые методы синтеза низкотемпературных высокоактивных гетерогенных катализаторов алкилирования и трансалкилирования ароматических соединений олефинами на основе хлорида алюминия и силикагеля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meyers R.A.* Handbook of Petrochemicals Production Process. McGraw-Hill professional, 2005.
2. *Drago R.S., Getty E.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3311.
3. *Clark J.H., Martin K., Teasdale A.J., Barlow S.J.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 19. P. 2037.
4. *Krzywicki A., Marczewsk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1980. V. 1. P. 1311.
5. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 49. № 5. С. 667. [Для англ. версии. *Bykov V.I., Belyaev B.A., Butenko T.A.* // Kinet. Catal. 2018. V. 49. № 5. P. 688.]
6. *Быков В.И., Хмарин Е.М., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1. С. 15. [Для англ. версии. *Bykov V.I., Khmarin E.M., Belyaev B.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh.* // Kinet. Catal. 2008. V. 49. № 1. P. 11.]
7. *Bykov V.I., Belyaev B.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh.* / Proc. NATO ASI Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology. Springer, 2010. P. 115.
8. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 140. [Для англ. версии. *Bykov V.I., Belyaev B.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh.* // Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 2. P. 121.]
9. *Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 639. [Для англ. версии. *Bykov V.I., Belyaev B.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh.* // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 4. P. 615.]

New Method Preparation Alkylation Catalysts of Aromatic Compounds On the Basis of Immobilized $AlCl_3$

V. I. Bykov[1, *] and B. A. Belyaev[1]

[1]*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: bykov@ips.ac.ru*

New method preparation of active catalysts for alkylation and transalkylation of aromatic compounds (benzene or toluene) based on aluminium chloride, immobilized on the surface of silica gel are developped. The alkylation reaction takes place with high speed at room temperature. Complete conversion of 1-hexene was observed in 5 min after the start of the reaction. The reaction of transalkylation takes place on the same catalysts, but at higher temperatures and lower speeds. So at a temperature of 80°C conversion dihexylbenzene through 1 hour reaches 75%. When benzene is alkylated with ethylene (room temperature, ethylene pressure 5 atm) after 45 min formed 39.2% ethylbenzene and only 3.6% diethylbenzene (three isomers of position).

Keywords: alkylation, aromatic compounds, heterogeneous catalysts, aluminium chloride