

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.09:547.535.3'033

**И.Я. Петров, О.В. Золотарев, Б.Г. Трясунов**

### СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗИТИЛЕНА: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Использование ароматических углеводородов в качестве сырья для органического синтеза имеет давнюю историю. Однако освоение триметилбензолов как сырья для синтетических материалов нового поколения относится к сравнительно недалекому прошлому. В большинстве промышленно развитых стран все гомологи триметилбензолов имеют свое промышленное производство и применение. К числу важнейших триметилбензолов относится мезитилен (1,3,5-триметилбензол). К сожалению, в России в настоящее время не существует собственного производства мезитиlena, несмотря на огромные потенциальные сырьевые ресурсы. Таким образом, задача создания эффективной отечественной технологии производства мезитиlena, гарантирующей высокое качество товарного продукта, представляется весьма актуальной.

В настоящем обзоре сделана попытка обобщения современного состояния исследований в области создания технологий по получению мезитиlena с целью привлечения внимания научных работников, специалистов-технологов и проектировщиков к этой исключительно важной проблеме.

**1.** Краткая характеристика мезитиlena и его практическое применение

Мезитилен – 1,3,5-триметилбензол – бесцветная жидкость (при нормальных условиях) с характерным ароматическим запахом, хорошо растворимая в спирте, эфире,

акетоне, хлороформе, бензole и плохо – в воде (< 0,01%); молекулярная масса – 120,19; температура плавления – -44,72°C; температура кипения – 164,72°C.

Некоторые свойства Типичный товарный мезитилен характеризуется свойствами [1]: содержание мезитиlena, масс.% – 98,5; фракционный состав, °C: н.к. – 164,5, к.к. – 168,0; плотность при 20°C, г/см<sup>3</sup> – 0,865.

Мезитилен служит сырьем для получения таких важных продуктов как тримезиновая кислота, мезидин, фенольные и аминные антиоксиданты, отвердители эпоксидных смол, а также триизоцианатов и полиуретанов на их основе [1,2]. Перспективным направлением использования мезитиlena является производство смол конденсацией ароматического углеводорода с формальдегидом [3,4]. Мезитилен нашел также применение и в синтезе металлорганических соединений [5]. Но наибольший практический интерес имеют мезидин (2,4,6-триметиланилин), используе-

мый в качестве полупродукта при синтезе красителей, и мезитол, получаемый при щелочном плавлении соответствующей сульфокислоты мезитиlena и применяемый в качестве антиоксиданта [2]. Кроме того, на основе мезитиlena получают и другие антиоксиданты, например, ингибиторы для защиты полипропилена от разрушения при ультрафиолетовом облучении [1]. Наконец, в фармацевтической промышленности мезитилен служит сырьем для получения витамина "E" и мезокоина.

#### 2. Сыре для получения мезитиlena

В небольших количествах мезитилен уже давно производится из коксохимического сырья в Германии, и ранее он производился в СССР на Кадиевском коксохимическом заводе (Украина). В США, по крайней мере, две фирмы получают его из нефтяного сырья. В Японии мезитилен также выпускается двумя фирмами. Известно [6], что в одном случае производство организовано на установке

Таблица 1

Содержание ароматических углеводородов  
в мезитиленсодержащем коксохимическом сырье

Компонент	Содержание в сольвенте, %			
	цехов ректифи- кации	из тяжелого бензола	[8]	[9]
Ксиолы + этилбензол	20-35	48-72	10-20	35,8
<i>m</i> - + <i>n</i> -Этилтолуолы	4-6	1,5-4,2	3-5	4,5
Мезитилен	15-17	7-11	10-12	14,5
<i>o</i> -Этилтолуол	1-1,2	0,4-4,1	0,7-0,9	3,5
Псевдокумол	16-18	4,6-10,2	12-14	17,0
Гемимеллитол	1-2	0,5-1,4	2-3	2,3

по изомеризации ксиолов, работающей по способу фирмы “Mitsubishi Gas Chemical”. Одним из крупных производителей мезитилена в мире стала фирма “Saras Chimica” (Италия) [7]. Качество получаемого мезитилена в большинстве случаев достаточно высокое: в продуктах фирм “Sun Oil” (США) и “Rutgerswerke” (Германия) концентрация основного вещества – не менее 98,5%.

Мезитилен, как и другие изомерные триметилбензолы – псевдокумол (1,2,4-триметилбензола) и гемимеллитол (1,2,6-триметилбензол), – содержится в продуктах катализического риформинга нефтяных фракций, продуктах коксования и полуококсования каменных углей, а также в газовом бензине, смолах переработки сланцев и побочных продуктах превращений ароматических углеводородов [2]. Однако, практический интерес представляют лишь отдельные технические фракции перечисленных выше источников сырья.

При переработке коксохимического сырого бензола триметилбензолы концентрируются в сольвентах цехов ректификации и установок по производству инден-кумароновых смол из тяжелого бензола. По данным хроматографического анализа (табл. 1), в сольвенте содержится в среднем: 7-17% мезитилена, 4,5-18% псевдокумола и 0,5-3,0% гемимеллитола; кроме того, в них присутствует от 2 до 8% изомеров этилтолуола, ксиолов, этилбензол, гидринден и некоторые углеводороды насыщенного характера [2]. Выход каменноугольного сольвента составляет 1-3% от сырого бензола.

Важнейшим источником триметилбензолов является процесс каталитического риформинга прямогонных фракций нефти с температурами кипения 120-140°C, при приемлемых для производства ксиолов [2,15]. При ректификации экстрактов,

выделенных из катализаторов риформинга, триметилбензолы концентрируются в так называемой заксиольной фракции. Выход заксиольной фракции при риформинге фракции 120-140°C составляет 5-10% (по отношению к сырью). Содержание мезитилена в заксиольной фракции – 8-9% [2].

Еще одним источником триметилбензолов являются побочные продукты, образующиеся при каталитической изомеризации ксиолов [6,10-12]. В тяжелой фракции изомеризата содержится 14-15% мезитилена, 51% псевдокумола, 9% гемимеллитола, около 2% дурола и изодурола и другие ароматические углеводороды C<sub>9</sub> и C<sub>10</sub> [11]. По другим данным [12], состав углеводородов C<sub>9</sub> в побочных продуктах изомеризации ксиолов включает: 5% суммарных изомеров этилтолуола, 25% мезитилена, 65% псевдокумола и 5% гемимеллитола.

Как показали результаты исследований [13,14], проведенных в Кузбасском государственном техническом университете, дополнительным источником сырья для получения мезитилена может служить узкая фракция легко-средней смолы высокоскоростного пиролиза (ВСП) Канско-Ачинских бурьих углей (КАУ), выкипающая в пределах 155-166°C. Выход данной фракции достигает 20-23% от легкой (до 180°C) части легко-средней смолы ВСП; причем ароматические соединения составляют в ней 60-65%, в т.ч. около 5% мезитилена и 25% псевдокумола [13].

Наконец, в качестве потенциального сырья для получения мезитилена синтетическим методом следует рассматривать также некоторые малодефицитные химические продукты, производимые в химической, нефтехимической и коксохимической промышленности: ацетон, ксиоловы, псевдокумол [2,15].

### 3. Методы выделения мези-

тилена из технических фракций углеводородного сырья

#### 3.1. Ректификационные методы

##### 3.1.1. Простая ректификация

Выделение мезитилена из смеси ароматических углеводородов состава C<sub>9</sub> методом обычной ректификации довольно затруднительно из-за малых разностей температур кипения мезитилена и других ароматических C<sub>9</sub>-углеводородов [12,15].

Обычно ректификацию используют только для предварительного концентрирования мезитилена. Так, из коксохимического сольвента методом двухкратной ректификации можно получить 58%-ю мезитиленовую фракцию [16]. В результате усовершенствования процесса ректификации концентрация мезитилена в мезитиленовой фракции, отбираемой в промышленных условиях, была повышена до 70-78% при выходе мезитилена ~60% от его ресурсов в сырье [2]. В лабораторных условиях посредством трехкратной ректификации на колонке с разделительной способностью, эквивалентной 65 теоретическим тарелкам, при рефлюксе в 10-40 раз удалось получить 90%-ю мезитиленовую фракцию с выходом около 50% [17].

##### 3.1.2. Выделение мезитилена методом экстрактивной ректификации

Возможность выделения мезитилена методом экстрактивной ректификации подробно проанализирована в работе [15]. Было установлено, что в присутствии различных растворителей (тетра-n-пропилпирролидината и диметил-o-фталата) относительная летучесть системы этилтолуолы-мезитилен сравнительно невелика, вследствие чего экстрактивная ректификация промышленного применения не получила.

Кроме упомянутых выше экстрагентов, в качестве азеотропообразующего растворите-

ля для разделения смесей мезитилена с этилтолуолами (*пара*-этилтолуолом) предлагалось также использовать изопропилпальмитат, метил- или этилсиликат, 2,6-диэтиланилин и триацетин [18].

### 3.2. Кристаллизационный метод выделения мезитилена

Исследовалась также возможность выделения мезитилена из его концентратов методом низкотемпературной кристаллизации (температура кристаллизации мезитилена –  $-75^{\circ}\text{C}$ ) [15,17,19]. Допустимая температура охлаждения, ограничивающая началом кристаллизации эвтектической смеси мезитилена с *o*-этилтолуолом составляет  $-100^{\circ}\text{C}$ . В этих условиях отбор мезитилена составляет около 70% от его потенциального содержания в смеси. Мезитилен выделялся из данной фракции кристаллизацией в две ступени при  $-100^{\circ}\text{C}$ . На I ступени получали концентрат мезитилена, содержащий 87% основного вещества, на II ступени – мезитилен чистотой 98,5 масс.% (т. кип. –  $164,8^{\circ}\text{C}$ , т. крист. –  $45,5^{\circ}\text{C}$ ). В связи с необходимостью применения для кристаллизации очень низких температур (около  $-100^{\circ}\text{C}$ ), вряд ли следует ожидать высокой экономической эффективности для данного метода выделения мезитилена [15]. Кроме того, можно прогнозировать значительные потери целевого продукта на стадии фильтрации, что приведет к нерациональному расходованию ценного сырья.

### 3.3. Хроматографический метод выделения мезитилена

Получению мезитилена высокого качества, наряду с ароматическими примесями, мешают также примеси некоторых насыщенных углеводородов, которые не могут быть отделены при ректификации вследствие близости температур кипения с температурой кипения мезитиленом и возможности образования азеотропных смесей с псевдокумолом [8,20]. Из

хроматографического анализа следует, что насыщенные углеводороды представлены преимущественно *n*-деканом, содержание которого в конечных фракциях превышает 90% среди других примесей насыщенных углеводородов [21]. При газохроматографическом разделении мезитилена и насыщенных углеводородов на колонках с полимерными сорбентами различа временем удерживания между этими компонентами очень велика, что может представлять определенный практический интерес при условии использования больших удельных нагрузок хроматографической колонны (8,5-9,5 кг/ч на 1 м<sup>3</sup> сорбента). С этой целью была изготовлена автоматизированная хроматографическая установка с рециркуляцией газа-носителя производительностью по очищенному мезитилену 5 кг/ч, позволяющая достичь 90-95%-й степени очистки мезитилена от насыщенных углеводородов [22]. Хотя метод хроматографической очистки мезитилена не имеет каких-либо перспектив с точки зрения реализации в промышленных масштабах (вследствие невысокой производительности), он вполне приемлем для применения в препаративных целях.

### 3.4. Термический метод очистки мезитилена

Сотрудниками УХИНа (г. Харьков) предложен способ удаления сопутствующих мезитилену примесей путем термической обработки концентрированных (77-88% основного продукта) мезитиленовых фракций при  $650\text{-}700^{\circ}\text{C}$  в реакторе, заполненном инертной насадкой [23]. Подачу мезитиленовой фракции в реактор здесь осуществляют с такой скоростью, чтобы продолжительность термообработки составляла примерно 1-3 с. В течение этого времени достигается практически полное расщепление всех примесей, содержащихся в мезитиленовой фракции. Мезити-

лен термически более стабилен по сравнению с другими компонентами, входящими в состав C<sub>9</sub>-фракций углеводородов, поэтому его концентрация после термообработки заметно возрастает. Термически обработанную фракцию далее подвергают обычной ректификации на 50-и-тарельчатой колонне с отбором головной фракции, содержащей легококипящие компоненты, непосредственно мезитилен и остатка, представляющего собой смесь высокококипящих продуктов. В результате получают 99,6-99,8%-ый мезитилен с выходом  $\sim 81\text{-}83\%$  от ресурсов в сырье [23]. Следует отметить, что данный процесс отличается значительной энергоемкостью вследствие применения довольно высоких температур термообработки и, кроме того, в качестве сырья здесь используются слишком концентрированные мезитиленовые фракции, получить которые обычной ректификацией с технически приемлемым выходом весьма затруднительно [2].

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что промышленное выделение товарного мезитилена чистотой не ниже 97,5% из фракций углеводородов C<sub>9</sub> с применением одних только физических и физико-химических методов разделения, весьма проблематично.

### 3.5. Химические методы очистки мезитилена

#### 3.5.1. Метод сульфирования-гидролиза

Возможным решением данной проблемы являются методы, основанные на химическом извлечении мезитилена из мезитиленовых фракций (с помощью селективного экстрагента, комплексообразователя или модификатора). Так, одним из старейших промышленных способов получения товарного мезитилена из мезитиленсодержащего сырья является метод сульфирования-гидролиза, основанный, с одной стороны, на различиях в скоростях сульфиро-

вания мезитилена и других ароматических углеводородов ряда С<sub>9</sub> (в основном, изомеров этилтолуола), но главным образом – на различиях в скоростях гидролиза соответствующих сульфокислот [2,24,25].

Исследования по кинетике сульфирования мезитилена и сопутствующих ему примесей показали [24,25], что скорость сульфирования мезитилена 90–97%-й серной кислотой примерно вдвое выше скорости сульфирования *o*- и *m*-этилтолуолов. Максимальная скорость сульфирования мезитилена 96–97%-й серной кислотой достигается при 40–50°C, а степень сульфирования при этом составляет 98–99%. Температура начала гидролиза получаемых сульфокислот ароматических С<sub>9</sub>-углеводородов составляет для мезитилена – 80°C; для *m*- и *n*-этилтолуолов – 100°C; для псевдокумола – 110°C и для *o*-этилтолуола – 115°C. Из выделяемого при гидролизе сульфомассы мезитилена-сырца далее ректификацией получают продукт с содержанием основного вещества – 97,5–98,0% (из примесей в нем присутствуют главным образом насыщенные углеводороды, а

также этилтолуолы и псевдокумол). Однако, ни сульфирование, ни гидролиз нельзя отнести к высокоселективным реакциям [17]. Выход целевого продукта в технологическом процессе получения мезитилена методом сульфирования-гидролиза обычно не превышает 65%, что объясняется недостаточно полным протеканием указанных реакций. С учетом возврата на сульфирование промежуточных фракций, выделенных при гидролизе, выход мезитилена может быть доведен до 70–75% от ресурсов в сырье. Серьезными недостатками данного способа являются также высокая агрессивность реакционной среды и связанная с этим сложность аппаратурного оформления, а также образование трудноутилизируемой отработанной серной кислоты (около 13 т на 1 т чистого мезитилена) [24]. Поэтому в промышленности к настоящему времени от этого способа отказались.

### 3.5.2. Метод комплексообразования

Определенный интерес представляют методы получения мезитилена, основанные на его способности образовывать комплексные соединения с некоторыми веществами. Так,

разработан метод выделения мезитилена из смесей ароматических С<sub>9</sub>-углеводородов, в основу которого положено различие в термической устойчивости комплексов SbCl<sub>3</sub>· углеводород в среде четыреххлористого углерода. Данный метод включает аддуктивную кристаллизацию мезитилена с треххлористой сурьмой при 60–80°C с дальнейшим охлаждением и промывкой полученного аддукта (состава 2 SbCl<sub>3</sub>·мезитилен) галоидпроизводным углеводорода метанового ряда и последующим разложением твердого комплекса при нагревании. При этом получают 98,4–99,25%-й мезитилен с выходом 47,1–61,3%, а SbCl<sub>3</sub> регенерируют путем отгонки [26]. Помимо относительно низкого выхода целевого продукта, указанный способ имеет и ряд других недостатков: большой расход комплексообразующего реагента (2 моля SbCl<sub>3</sub> на 1 моль мезитилена), токсичность и нестабильность SbCl<sub>3</sub> (т.е. ее гидролизуемость с переходом в Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

С технологической точки зрения больший интерес представляет выделение мезитилена с помощью 3,5-динитробензойной кислоты (ДНБК) с последующей промывкой образующегося комплекса углеводородным растворителем алифатического или алициклического ряда и дальнейшим термическим разложением комплекса [27,28]. Структурный анализ мезитилена и ДНБК показывает, что в положениях 1, 3 и 5 они содержат заместители, способные взаимодействовать между собой. Сопутствующие мезитилену *o*- и *n*-этилтолуолы характеризуются несимметричным положением заместителей и поэтому должны образовывать с ДНБК более слабые комплексы [28].

Рассматриваемый процесс выделения мезитилена включает следующие основные стадии:

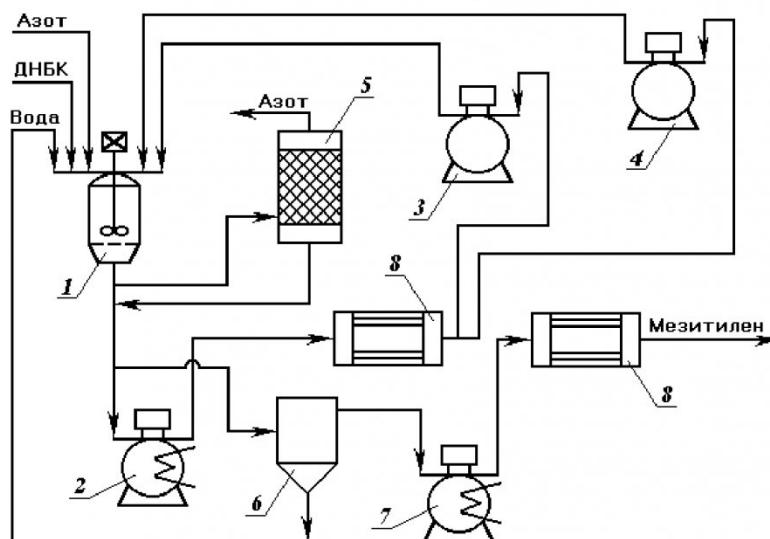


Рис. 1. Схема выделения мезитилена методом комплексообразования с ДНБК [28]: 1 – реактор; 2 и 7 – перегонные кубы; 3 – сборник мезитиленовой фракции; 4 – сборник растворителя; 5 – адсорбер; 6 – отстойник-сепаратор; 8 – конденсаторы-холодильники.

1) получение комплекса непосредственным взаимодействием углеводорода с ДНБК; 2) отделение комплекса от непрореагировавших соединений и 3) его последующее разложение на мезитилен и ДНБК, которую возвращают в цикл.

Для повышения качества выделяемого мезитилена образовавшийся комплекс ДНБК с мезитиленом промывают углеводородными растворителями – насыщенными алифатическими или алициклическими углеводородами или петролейным эфиром. Наиболее селективными из них являются н-гексан и петролейный эфир, при использовании которых можно получать 99,5–99,9%-й мезитилен с выходом до 81% от его исходного содержания во фракции. Разложение промытого комплекса лучше проводить нагреванием с небольшим количеством воды. В этом случае мезитилен переходит в жидкую органическую fazу, а кислота, плохо растворимая в воде, отделяется от водного раствора и мезитилен фильтрованием, сушится и затем используется вновь. Фильтрат состоит из двух слоев: верхнего – мезитилен и нижнего – слабого раствора кислоты. Слои разделяют, мезитилен перегоняют, а водный раствор кислоты возвращают на стадию разложения

комплекса. Технологическая схема получения мезитилен методом комплексообразования с ДНБК изображена на рис. 1.

К достоинствам данного метода следует отнести отсутствие примесей насыщенных соединений в целевом продукте.

### 3.6. Каталитические методы очистки мезитилена

В последние годы все большую популярность приобретают каталитические методы очистки мезитилена от примесей; в отличие от химических методов очистки, каталитические более производительны, экономичны и характеризуются относительно небольшим количеством отходов производства.

#### 3.6.1. Метод алкилирования-деалкилирования

Одним из таких методов является метод алкилирования-деалкилирования C<sub>9</sub>-фракций ароматических углеводородов [9,15]. Он включает следующие основные стадии:

1) алкилирование при 20–90°C в присутствии AlCl<sub>3</sub> смесей ароматических C<sub>9</sub>-углеводородов олефином, имеющем в своем составе третичный углеродный атом (например, изобутиленом, изоамиленом или изогексиленом); при этом мезитилен практически не вступает в реакцию с таким олефином;

2) ректификационное выде-

ление мезитиlena из продуктов алкилирования;

3)dealкилирование остатка ректификации (т.е. более высококипящих по сравнению с мезитиленом алкилпроизводных ароматических C<sub>9</sub>-углеводородов) с регенерацией исходного олефина и получением мезитиленсодержащей фракции C<sub>9</sub>-углеводородов<sup>1</sup>, которые могут быть вновь направлены на стадию алкилирования.

Сведения о промышленной реализации данной технологии отсутствуют [15].

#### 3.6.2. Метод изомеризации-диспропорционирования

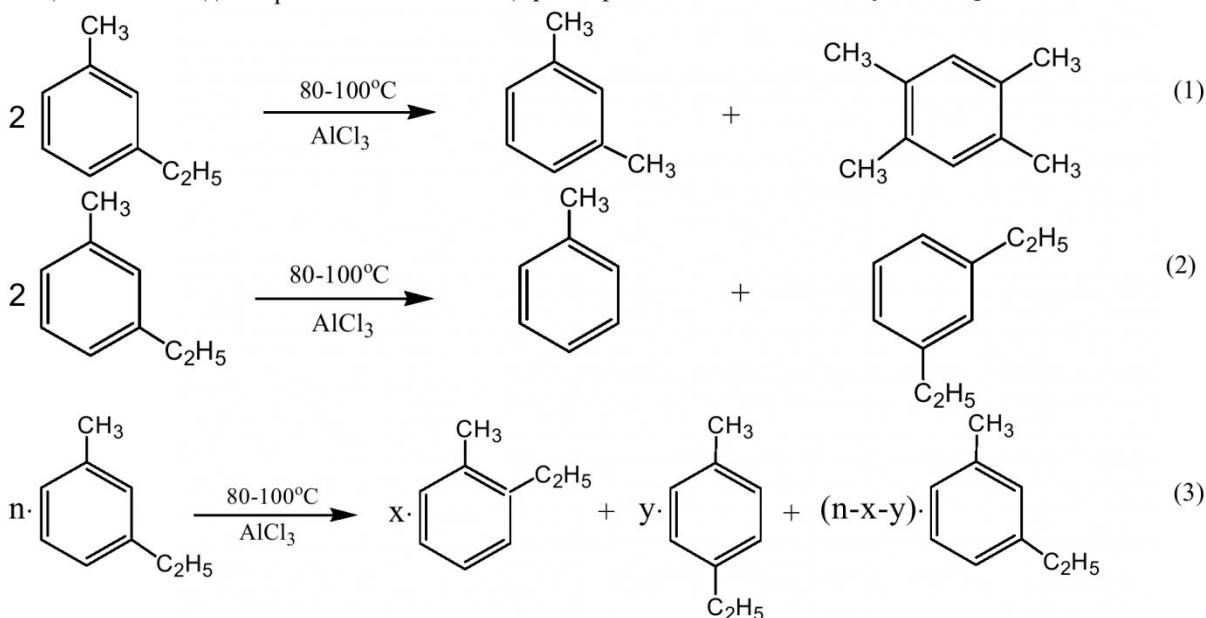
Сотрудниками УХИНа (г. Харьков, Украина) предложен способ очистки мезитилена от примесей путем обработки мезитиленовой фракции при 80–100°C катализатором Фриделя-Крафтса с последующим отделением катализатора и разделением продуктов реакции известными методами (например, ректификацией) [25,29–31].

Способ основан на одновременном протекании следующих процессов:

\* диспропорционирование этилтолуолов;

\* изомеризация этилтолуолов и установление термодинамического равновесия между изомерами этилтолуола;

\* крекинг насыщенных углеводородов.



Мезитилен в этих условиях не подвергается заметным превращениям. Основные реакции превращения этилтолуолов при переработке мезитиленсодержащего сырья в данном методе – реакции (1-3). Реакции (1-2) характеризуют диспропорционирование этилтолуолов, а реакция (3) – их изомеризацию. В процессе изомеризации этилтолуолов при 80-100°C устанавливается термодинамическое равновесие между изомерами, которое характеризуется следующим составом: 55-65% *m*-этилтолуола, 30-35% *n*-этилтолуола и 7-9% *o*-этилтолуола. Сравнительно низкое содержание в продуктах изомеризации *o*-этилтолуола – наиболее трудно отделимого изомера при ректификации – позволяет получать мезитилен очень высокой чистоты [29]. Крекинг насыщенных углеводородов приводит к образованию продуктов с низкой молекулярной массой, что также позволяет легко отделить их от мезитиlena.

Процесс проводят в две стадии так, чтобы после первой стадии отделить от катализата образующиеся продукты диспропорционирования: толуол, ксиолы, дурол и др. (они тормозят дальнейший процесс). После второй стадии получают мезитилен с очень низким содержанием этилтолуолов, большую часть которых отдельить при последующей ректификации не составляет труда. После первой стадии каталитической обработки 60-80%-й мезитиленовой фракции выход товарного мезитиlena чистотой ~ 98,45% составляет ~ 67%, а после второй стадии получают 98,81%-й мезитилен с выходом ~ 60%. При невысоком содержании этилтолуолов в сырье и невысоких требованиях к качеству мезитиlena можно ограничиться одной стадией очистки [25,29].

Тем не менее, в данном способе не удается достаточно

хорошо очистить целевой продукт от примесей насыщенных углеводородов. В этой связи предложено дополнить указанную технологическую схему стадией хроматографической очистки [30]. В случае предварительной очистки мезитиленсодержащего сырья на хроматографической колонке (20% ПЭГА на диатомовом твердом носителе) до обработки катализатором Фриделя-Крафтса, чистота получаемого мезитиlena повышается до 99,5%, а его выход составляет 78% от ресурсов в сырье. При хроматографической очистке мезитиленсодержащей фракции после ее обработки  $\text{AlCl}_3$  получают 99,43%-й мезитилен с выходом 81% [30]. Однако для крупнотоннажного производства мезитиlena применение газожидкостной хроматографии весьма затруднительно.

### 3.6.3. Метод окисления

Сотрудниками Кузнецкого филиала ВУХИНа (г. Новокузнецк) была предложена окислительная очистка мезитиlena от

этилтолуолов путем каталитической обработки мезитиленовых фракций в присутствии синтезированных алюмохромовых, алюмохромокалиевых и промышленного ванадиевокалиевого катализаторов при 400-600°C, объемной скорости подачи сырья – 0,5-1,0  $\text{ч}^{-1}$  при атмосферном давлении и мольном соотношении кислород/сырье ~ 1:1 (выход оксидата при этом составляет ~ 75-80% при степени превращения этилтолуолов до 70%) с последующим ректификационным выделением мезитиlena из продуктов реакции [32,33]. Метод основан на различиях в окисляемости  $\text{C}_9$ -углеводородов. Результаты экспериментов показали [33], что скорость окисления падает в ряду этилтолуолы > псевдокумол > мезитилен. Это подтверждается значительным уменьшением концентрации этилтолуолов в катализате (на 6,3-8,25%) и увеличением в нем содержания мезитиlena (на 3-5%) [33]. Оксидат подвергают ректификации на

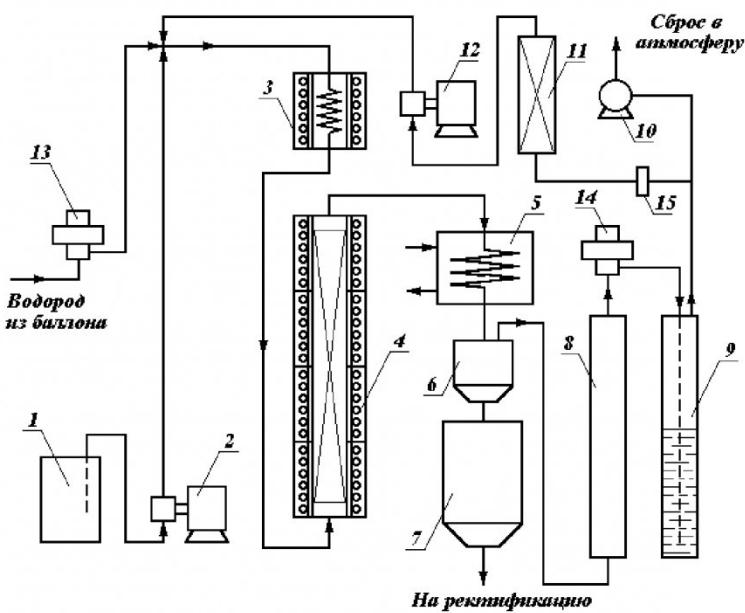


Рис. 2. Схема установки для проведения процесса очистки мезитиленовой фракции методом гидрирования-дегидрирования [35]:  
 1 – сырьевая емкость; 2 – дозировочный насос; 3 – испаритель с электропечами; 4 – реактор с электропечами; 5 – холодильник; 6 – сепаратор; 7 – сборник; 8 – каплеотбойник; 9 – поглотитель сероводорода; 10 – расходомер газа; 11 – фильтр тонкой очистки; 12 – циркуляционный газовый компрессор; 13, 14 – клапаны поддержания давления в системе; 15 – дифманометр

колонне в 40 т.т.; выход мезитилена составляет ~ 80% от ресурсов в сырье [32]. Метод окислительной каталитической очистки характеризуется образованием больших количеств трудноутилизируемых кислородсодержащих органических соединений; вместе с тем глубина очистки мезитилена от этилтолуолов здесь недостаточно высока, а потери мезитилена составляют 7-8% [33].

#### 3.6.4. Метод гидрирования-дегидрирования

Некоторые авторы [34,35] рекомендуют для облегчения выделения мезитилена из мезитиленсодержащего сырья проводить ректификацию не смесей исходных ароматических C<sub>9</sub>-углеводородов, а их гидропроизводных. Так как разница между температурами кипения мезитилена и изомеров этилтолуола (0,45-3,4°C) существенно ниже, чем в случае соответствующих гидропроизводных (7-12°C), то появляется возможность выделить путем ректификации гидропроизводное мезитилена

— 1,3,5-

триметилциклогексан — с довольно высокой степенью чистоты. На этом принципе основан так называемый метод гидрирования дегидрирования. Схема установки для проведения процесса очистки мезитиленовой фракции методом гидрирования-дегидрирования производительностью 2,5 кг/ч по сырью приведена на рис. 2. Данный способ включает две основные стадии. На 1-ой стадии проводят гидрирование исходного мезитиленсодержащего сырья либо при 150-250°C в присутствии алюминийхромового катализатора (5-8% Cr, 3-15% Ni на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при давлении ~ 5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья ~ 0,5 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении H<sub>2</sub>:сырец ~ 5:1 [34], либо в присутствии алюмоплатинового катализатора (АП-56) при 260-360°C, давлении ~ 5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья ~ 0,4 ч<sup>-1</sup> и мольном разбавлении сырья водородом в соотношении 1:9 [35]. Выход гидрогенизата достигает 98%; содержание в нем гидропроизводных бензола составляет ~ 95% [34].

На 2-ой стадии выделенный из продуктов гидрирования путем ректификации 1,3,5-триметилциклогексан дегидрируют до мезитилена либо в присутствии алюможелезохромомалиевого катализатора при 550°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья ~ 1,0 ч<sup>-1</sup> и мольном разбавлении сырья водяным паром в соотношении 1:15 [34], либо в присутствии алюмомолибденового катализатора при 430-480°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья ~ 0,65 ч<sup>-1</sup> и мольном разбавлении сырья водяным паром в соотношении ~ 1:1 [33]. Выход жидких органических продуктов на 2-ой стадии составляет ~ 94% [34]; при ректификации дегидрогенизата получают 98,0-98,8%-ный мезитилен с выходом до 77-80% от ресурсов в сырье [34,35].

#### 3.6.5. Метод дегидрирования

Исходя из способности этилтолуолов дегидрироваться до винилтолуолов по реакции (4), рядом исследователей [13, 14, 33, 36, 37] был разработан

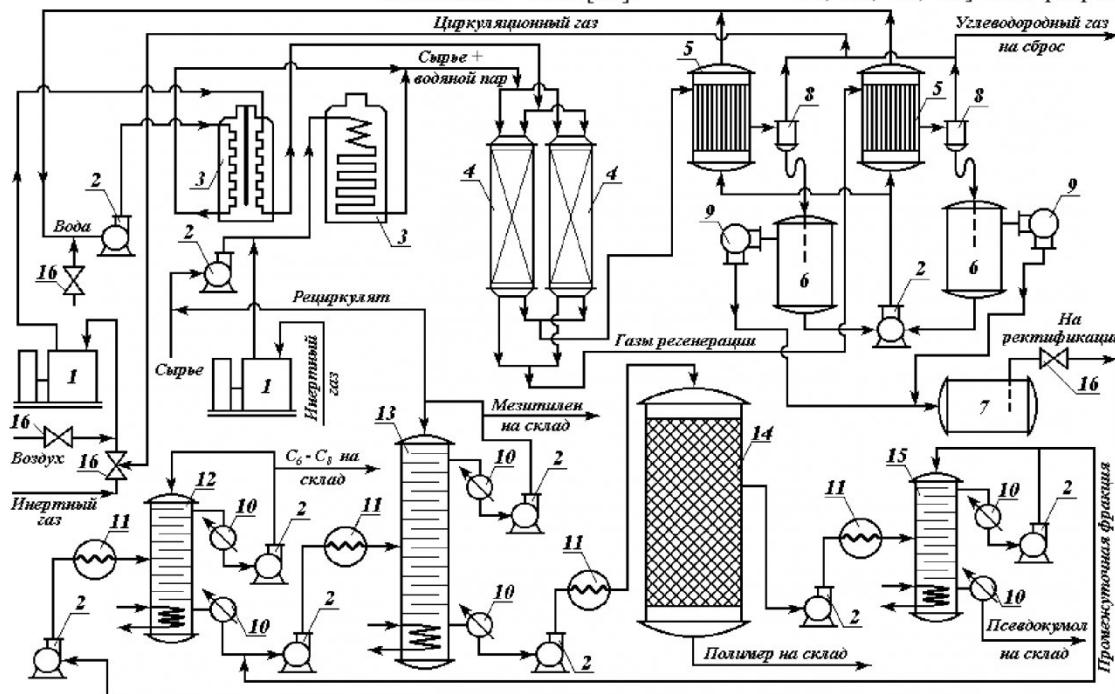
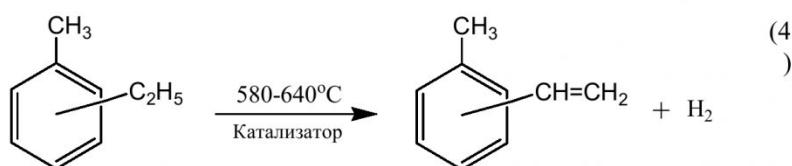


Рис. 3. Технологическая схема получения мезитилена методом дегидрирования [36,37]: 1 – газогольдер; 2 – насос; 3 – трубчатые печи; 4 – реакторный блок; 5 – холодильник; 6 – сепаратор; 7 – сборник дегидрогенизата; 8 – газоотделитель; 9 – фонарь; 10 – расходомер; 11 – нагреватель; 12,13,15 – ректификационные колонны; 14 – полимеризатор; 16 – вентиль



метод каталитической дегидрогенационной очистки мезитиленовых фракций от этилтолуолов, который может быть осуществлен при температурах 580–640°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья  $0,1\text{--}0,8 \text{ ч}^{-1}$  и массовом разбавлении сырья водяным паром –  $\sim 1:5:1$ .

Процесс проводят либо в присутствии алюмомолибденхромнатриевого (AMXН) катализатора (его состав, масс.-%: 9-15 MoO<sub>3</sub>, 5-25 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1-5,0 Na<sub>2</sub>O, остальное – γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38]), либо в присутствии алюмовандийникельнатриевого катализатора [14] с последующим уда-

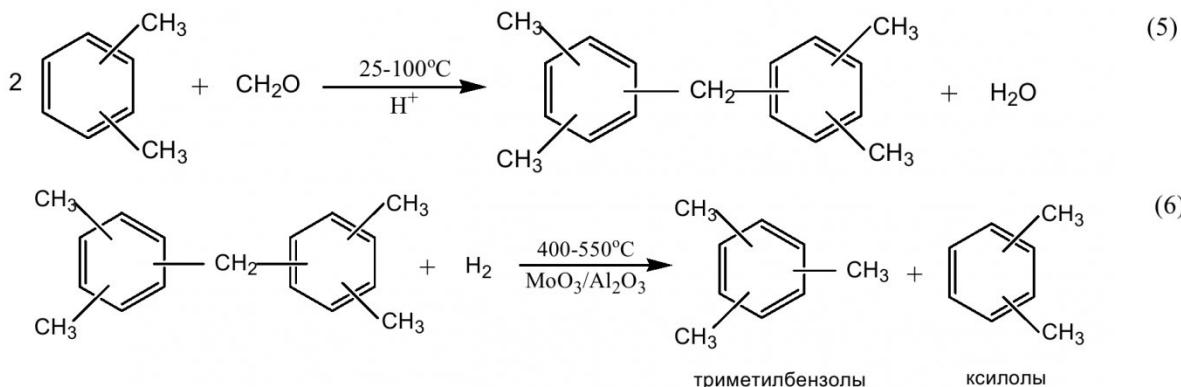
[37]. С увеличением количества стадий дегидрирования глубина превращения этилтолуолов возрастает, и соответственно повышается качество выделяемого мезитилена. Но с экономической точки зрения целесообразно добиваться полного превращения этилтолуолов не за счет увеличения количества стадий каталитической обработки, а путем дегидрирования в одну ступень с использованием более эффективного катализатора дегидрирования [13,14] или приема разбавления сырья рециркулирующим чистым мезитиленом [36]. Технологическая схема получения мезити-

фракции С<sub>9</sub>-углеводородов) заставляет исследователей обращать все большее внимание на синтетические способы получения мезитилена из доступных и относительно дешевых химически чистых реагентов.

**4.1. Конденсация ксилолов с формальдегидом с последующим гидрокрекингом продуктов конденсации**

Мезитилен, например, можно получить путем конденсации ксиолов с формальдегидом (с образованием тетраметилзамещенных дифенилметанов) и последующим гидрокрекингом продуктов конденсации [39] (реакции 5,6).

В качестве катализатора на первой стадии (реакция 5) процесса (стадии конденсации) могут быть использованы  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HF$ , метансуль-



лением из дегидрогенизата образовавшихся винилтолуолов обычной ректификацией или химическим способом.

АМХН катализатор обеспечивает достаточно высокую степень превращения этилтолуолов в винилтолуолы (~ 58-60%) при селективности (~ 90%), близкой к теоретически возможной [36,37]. Кроме того, высокая температура проведения процесса позволяет достичь практически 100%-го превращения примесей насыщенных углеводородов. Это дает возможность получать 98,73%-ый мезитилен с выходом до 78,2% от ресурсов в исходном сырье

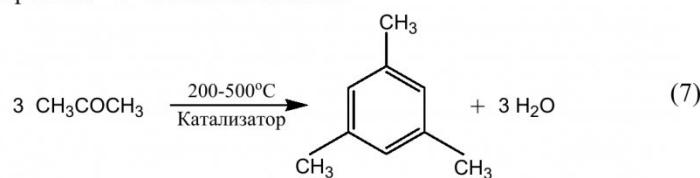
лена методом дегидрирования изображена на рис. 3. [36,37].

К числу достоинств метода следует отнести возможность получения, помимо мезитилена, дополнительных товарных продуктов — псевдокумола и поливинилтолуола.

#### 4. Синтетические методы получения мезитилена

Все возрастающий дефицит мезитиленсодержащего сырья природного происхождения (нефтяные и коксохимические

фоновая или толуолсульфоновая кислоты; на второй стадии – стадии гидрокрекинга (реакция 6) – используют промышленный алюмомолибденовый катализатор. Температура реакции на I-ой стадии – 25-100°C; продолжительность реакции – 2-5 ч. На 2-ой стадии температура реакции – 400-550°C; объемная скорость подачи сырья – 0,6 ч<sup>-1</sup>; давление – 14,7-100 p.s.i. (при более высоком давлении замет-



ных преимуществ не наблюдается) [39]. Метод довольно сложен в технологическом отношении, и, кроме того, в данном процессе получают, как правило, смесь триметилбензолов, а не чистый мезитилен, выход которого, судя по всему, относительно невысок.

#### 4.2. Дегидроконденсация ацетона

Получение мезитиlena из ацетона основывается на катализитической реакции дегидроконденсации, в результате которой из трех молекул ацетона образуются одна молекула мезитиlena и три молекулы воды [15] (реакция 7).

Стехиометрический выход мезитиlena в данной реакции – 69%. Побочными продуктами в данной реакции являются оксид мезитила и ацетальдегид. Реакцию, как правило, проводят в газовой фазе при 200–500°C и

объемной скорости подачи ацетона 0,3–1,0 ч<sup>-1</sup>, нередко при повышенном давлении [2]. Катализаторами в этой реакции служат смесь серной и фосфорной кислот, алюмомедноцинковый, алюмофосфорновольфрамовый, алюмохроммагниевый и алюмосиликатные контакты [15], а также соляная кислота в присутствии аprotонного растворителя (например, N-метилпирролидона), соли и оксиды тантала или ниobia на носителях и алюмомолибденовые катализаторы, промотированные палладием [2]. Глубина превращения ацетона за проход составляет около 50%; селективность реакции зависит как от типа катализатора, так и от условий процесса [2]. Наиболее активными катализаторами дегидроконденсации ацетона являются соединения тантала на носителях, в присутствии кото-

рых конверсия ацетона достигает ~ 62%, а селективность по мезитилену – 95–100% [2]. На алюмосиликатных катализаторах при 180–200°C и атмосферном давлении выход мезитиlena составляет ~ 30% в расчете на исходное сырье (на других катализаторах он в среднем не превышает 13–18%); в присутствии 6–7 масс.% H<sub>2</sub>O этот выход может быть увеличен до 33,8–40% при конверсии ацетона – 60–62% [2,15]. Очевидные недостатки способа – сравнительно высокая стоимость исходного сырья, относительно низкие технико-экономические показатели и нестабильность работы катализаторов – являются основными факторами, сдерживающими широкое применение данной технологии в современной промышленности.

#### 4.3. Изомеризация псевдокумола

Таблица 2

Сравнительные технико-экономические показатели различных методов выделения мезитиlena из технических мезитиленсодержащих фракций нефтяного и угольного происхождения<sup>a</sup>

Показатели	Метод сульфирования-гидролиза	Метод комплексообразования с ДНБК	Метод диспропорционирования	Метод алкилирования-деалкилирования	Метод гидрирования-дегидрирования	Метод дегидрирования	
						Cr-Mo <sup>b</sup>	Ni-V <sup>c</sup>
Выход товарного мезитиlena (≥ 97,5% основного вещества), % от ресурсов в фракции	64,5	72-80	60	71,5	70-75	78	82,5
Содержание в товарном мезитилене, масс.-%:							
мезитиlena насыщенных углеводородов <i>m</i> - + <i>n</i> -этилтолуолов	97,7	99-99,5	98,81	98,32	99,17	98,73	98,95
<i>o</i> -этилтолуола	1,1	нет	1,01	0,22	нет	0,03	нет
псевдокумола	0,7 не опр.	не опр. не опр.	0,20 0,20	не опр. не опр.	0,19 не опр.	0,80 0,44	0,75 0,30
0,5 не опр.	0,5 не опр.	0,16	1,46	0,64	0,64	нет	нет
Себестоимость производства 1 т мезитиlena	1,00	нет данных	0,81	0,71	0,58	0,62	0,87

<sup>a</sup> По данным [14, 28, 37].

<sup>b</sup> Дегидрирование в присутствии Na<sub>2</sub>O-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

<sup>c</sup> Дегидрирование в присутствии Na<sub>2</sub>O-NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

Большой интерес представляет метод получения мезитилена изомеризацией псевдокумола [2,15]. Псевдокумол – 1,2,4-триметиленбензол – содержится в тех же продуктах переработки угля и нефти, что и мезитилен, но значительно легче, чем последний, отделяется от этилтолуолов ректификацией [2]. При изомеризации псевдокумола в присутствии гетерогенных катализаторов можно получить смесь метилпроизводных бензола с концентрацией мезитиlena, близкой к термодинамически возможной; причем этилтолуолы (особенно *o*-этилтолуол), затрудняющие выделение мезитиlena путем ректификации, в этих условиях не образуются [15]. В качестве катализаторов изомеризации триметиленбензолов предложены платина на оксида алюминия, трехфтористый бор на оксиде

алюминия и смесь фтористого водорода и трехфтористого бора [15]. Из продуктов реакции путем ректификации на трех колонках выделяют 95-96%-ый мезитилен [2,15]. Ни по качеству, ни по простоте технологии метод изомеризации не имеет особых преимуществ перед способами получения мезитиlena непосредственно из мезитиленсодержащего сырья; его единственное достоинство – расширение ресурсов сырья для получения мезитиlena [2].

Получение мезитиlena методом изомеризации псевдокумола организовано в промышленном масштабе одной из фирм в Японии (Gosei Kogyo) [15].

В табл. 2 приведены сравнительные технико-экономические показатели различных методов выделения мезитиlena из технических фракций C<sub>9</sub>-углеводородов.

Анализ этих данных показывает, что наиболее предпочтительными процессами получения товарного мезитиlena (с точки зрения качества товарного продукта, а также возможности организации промышленного производства) следует признать метод дегидрогениационной очистки мезитиленовых фракций от этилтолуолов, метод комплексообразования с ДНБК и метод гидрирования-дегидрирования мезитиленсодержащих фракций. Причем среди перечисленных способов метод дегидрогениационной очистки довольно прост в технологическом отношении, позволяет достаточно полно использовать ресурсы мезитиленсодержащего сырья и потому имеет, на наш взгляд, хорошие перспективы промышленной реализации в России.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ockerblom N.E. Xylenes and Higher Aromatics. Part 8. Polymethylbenzenes // Hydrocarbon Process. 1972. V. 51. № 4. P. 114-118.
2. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
3. Landau R. Recent Development in Aromatic Oxidation // Ind. and Eng. Chem. 191. V. 53. <sup>1</sup> 10. P. 32-41.
4. Jones J.J., Ochynski F.W., Rackley F.A. Polyypyromellitimides: A New Class of Thermally Stable Polymers // Chem. and Ind. 1962. V. 22. № 9. P. 1686.
5. Пат. <sup>1</sup> 2953586 США (1962).
6. Kamegaya E. Utilization of Xylene Isomers for Fine Chemicals // Chem. Econ. and Eng. Rev. 1970. V. 2. <sup>1</sup> 2. P. 30-33, 38.
7. Przem. Chem. 1976. V. 55. № 5. P. 326.
8. Коляндр Л.Я., Привалов В.Е., Фоменко Г.М. и др. Получение мезитиlena и дурола изомеризацией и диспропорционированием псевдокумола // Кокс и химия. 1970. № 1. С. 33-40.
9. Соколов В.З., Фроловин Ю.В., Бучкина З.А. Удаление этилтолуолов из концентрированных мезитиленовых фракций // Химические продукты коксования углей Востока ССР: Сб. науч. тр. ВУХИНа. Свердловск: Средне-Уральское книжн. изд-во, 1970. Вып. 6. С. 42-53.
10. Куцаров Р., Тасев Ж. Возможности получения псевдокумола и других полиметиленбензолов в НРБ // Химия и индустрия. 1978. Т. 50. № 5. С. 216-218.
11. Treszczanowicz E., Rudziecka M., Sznajder J. Otrzymanie pseudokumenu, mezytylenu i durenu z surowcow karbochemicznych oraz perspektywy ich wykorzystania // Koks, smola, gaz. 1969. V. 14. № 11. P. 318-320.
12. Сулимов А.Д., Жоховская Т.В., Кукушкин В.С и др. Получение изомеров ароматических углеводородов C<sub>9</sub> из нефтяного сырья // Тр. ВНИИНП (Москва). 1970. Вып. 13. С. 100-106.
13. Золотарев О.В., Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Эльберт Э.И. Получение мезитиlena и псевдокумола из ароматических C<sub>9</sub>-фракций различного происхождения // Кокс и химия. 1987. <sup>1</sup> 8. С. 33-35.
14. Petrov I.Y., Zolotaryov O.V., Tryasunov B.G. Dehydrotreatment of Coal-Derived C<sub>9</sub>-Aromatics to Obtain Mesitylene // Prospects for Coal Science in the XXIst Century (Coal Science'99): Proc. 10th Int. Conf. on Coal Sciences, Taiyuan, Shanxi, People's Republic of China, September 12-17, 1999 (B.Q. Li and Z.Y. Liu, Eds.). Taiyuan: Shanxi Science & Technology Press, 1999. V. 2. P. 985-988.
15. Сулимов А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М.: Химия. 1975. 303 с.
16. Редькин С.А., Ройтер М.К. Производство мезитиленовой фракции // Кокс и химия. 1965. № 8. С. 33-39.
17. Коляндр Л.Я., Тяптина М.И. Выделение мезитиlena методом кристаллизации // Кокс и химия. 1964. №

6. С. 46-51.
18. Пат. № 6033529 США, МКИ<sup>7</sup> В 01 D 3/36; C 07 C 7/06. Separation of mesitylene from 4-ethyl toluene by azeotropic distillation / L. Berg (США). – № 09/369547; Заявл. 06.08.1999; Опубл. 07.03.2000; НКИ 203/57.
19. Masato M. Aromatics Purification by Pressure Crystallization // CEER Chem. Econ. Eng. Rev. 1976. V. 8. № 9. Р. 20-24.
20. Соколов В.З., Фроловнин Ю.В. Выделение мезитилена методом ректификации // Кокс и химия. 1972. № 2. С. 39-43.
21. Гапотченко Н.П., Коляндр Л.Я., Курохта А.Я. Влияние насыщенных углеводородов на ректификацию мезитилено-псевдокумольной фракции // Кокс и химия. 1978. № 8. С. 35-37.
22. Коляндр Л.Я., Гапотченко Н.П. Применение газо-жидкостной хроматографии для очистки мезитилена от насыщенных углеводородов // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования: Сб. науч. тр. М.: Металлургия. 1974. С. 43-48.
23. А.с. № 977445 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 07 С 4/12; С 07 С 15/02. Способ получения мезитилена / В.Е. Привалов, Н.П. Гапотченко, В.И. Шустиков и др. (СССР). – № 2931961/23-04; Заявл. 14.04.80; Опубл. 30.11.82, Бюл. № 44.
24. Тяптина М.И., Колтун М.Р., Гапотченко Н.П. Кинетика сульфирования основных компонентов мезитиленовой фракции // Сб. науч. тр. УХИНа. М.: Металлургия. 1971. Вып. 23. С. 163-174.
25. Тяптина М.И. Исследование химии и технологии выделения мезитилена из сырого бензола: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Харьков. 1972. 30 с.
26. А.с. № 476244 (СССР), МКИ<sup>2</sup> С 07 С 7/14; С 07 С 15/02. Способ выделения мезитилена и *n*-этилтолуола / В.К. Кондратов, Н.Д. Русьнянова, Г.М. Карпин, Ю.В. Фроловнин (СССР). – № 1994748.23-04; Заявл. 08.02.74; Опубл. 05.07.75, Бюл. № 25.
27. А.с. № 615052 (СССР), МКИ<sup>2</sup> С 07 С 7/01. Способ выделения пирена или мезитилена / В.К. Кондратов, Г.М. Карпин, Н.Д. Русьнянова, Н.Д. Сорокина (СССР). – № 219491/23-04; Заявл. 20.11.75; Опубл. 15.07.78, Бюл. № 26.
28. Карпин Г.М., Кондратов В.К., Русьнянова Н.Д. Выделение мезитилена методом комплексообразования // Химическая промышленность. 1980. № 12. С. 11-12.
29. А.с. № 374266 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 07 С 15/02. Способ получения мезитилена / М.И. Тяптина, Л.Я. Коляндр, В.Е. Привалов и др. (СССР). – № 1306900/23-04; Заявл. 24.02.69; Опубл. 20.03.73, Бюл. № 15.
30. А.с. № 443016 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 07 С 7/00; С 07 С 15/02. Способ получения мезитилена / Л.Я. Коляндр, Н.П. Гапотченко, Ю.А. Кованько, Л.Н. Асланова (СССР). – № 1799341/23-04; Заявл. 19.06.72; Опубл. 15.09.74, Бюл. № 34.
31. А.с. 181642 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 07 С 7/04; С 07 С 15/02. Способ выделения trimetilbenzolov / Карл Смейкал, Вильгельм Притцков, Германн Хауталь, Георг Малер (ГДР). – № 883467/23-04; Заявл. 21.02.64; Опубл. 21.04.66, Бюл. № 10.
32. А.с. № 245058 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 07 С 15/02; С 07 С 5/30. Способ получения мезитилена / Э.И. Эльберт, Н.Н. Гаврилов, Р.А. Бовкун и др. (СССР). – № 1125666/232-04; Заявл. 09.01.67; Опубл. 04.04.69, Бюл. № 19.
33. Эльберт Э.И., Гаврилов Н.Н., Карлинский Л.Е., Бучкина З.А. Удаление этилтолуолов из мезитиленовой фракции // Химические продукты коксования углей Востока СССР: Сб. науч. тр. ВУХИНа. Свердловск: Средне-Уральское книжн. изд-во. 1969. Вып. 5. С. 146-155.
34. А.с. № 242863 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 07 С 5/00. Способ получения мезитилена / Э.И. Эльберт, Н.Н. Гаврилов, Я.Р. Кацобашвили и др. (СССР). № 1126084/23-04; Заявл. 11.01.67; Опубл. 05.05.69, Бюл. № 16.
35. Гаврилов Н.Н., Пахомов В.И., Титушкин В.А., Кацобашвили Я.Р. Процесс выделения мезитилена из промышленных фракций // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 3. С. 412-415.
36. Чуб Л.Г., Гарбер Ю.Н., Эльберт Э.И., С.Г. Суховеев, Бовкун Р.А. Получение мезитилена способом каталитического дегидрирования // Кокс и химия. 1974. № 4. С. 31-35.
37. Чуб Л.Г. Исследование и разработка технологии получения мезитилена высокой чистоты: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск. 1973. 35 с.
38. А.с. № 411887 (СССР), МКИ<sup>3</sup> С 07 С 15/02 . Катализатор для дегидрирования этилтолуолов / Э.И. Эльберт, Ю.Н. Гарбер, Л.Г. Чуб, Р.А. Бовкун (СССР). – № 1713213/23-04; Заявл. 10.11.71; Опубл. 25.01.74, Бюл. № 3.
39. Earhart H.W., Lewis T., Schiller J.R. Polymethylbenzenes // Chem. and Eng. News. 1961. V. 39. N 37. P. 129-141.

Авторы статьи:

Петров  
Иван Яковлевич  
- канд.хим. наук, ст. науч.сотр. лаб.  
каталитических процессов в углехи-  
мии Института угля и углехимии СО  
РАН

Трясунов  
Борис Григорьевич  
-докт. хим. наук, проф. каф. химиче-  
ской технологии твердого топлива и  
экологии

Золотарев  
Олег Владимирович  
- предприниматель