

А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН и Ф. Ф. МАЧУС

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА  
С ФОСФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ КАК НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И АЛКИЛИРОВАНИЯ****АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА ПРОПИЛЕНОМ***(Представлено академиком С. С. Наметкиным 17 IV 1947)*

Реакции присоединения изопарафиновых углеводородов к олефиновым получили название реакций алкилирования. Известно значительное число реагентов, которые могут применяться как катализаторы алкилирования, однако все они обладают рядом недостатков. Серная кислота как катализатор насыщается непредельными и теряет свою активность<sup>(1)</sup>, хлористый алюминий и галоидные соли металлов<sup>(2)</sup> быстро снижают активность. Фтористый бор с  $H_2O$  отчасти теряется<sup>(3)</sup> и является весьма активным газом, неудобным в производстве. Фтористоводородная кислота как катализатор<sup>(4)</sup> почти не расходуется при алкилировании, однако летуча и представляет весьма агрессивный агент, в связи с чем мало удобна в производственных условиях.

Приступая к исследованию молекулярного соединения фтористого бора с ортофосфорной кислотой в качестве катализатора, мы предположили, как это часто бывает, что если два вещества ( $H_3PO_4$  и  $BF_3$ ), являющиеся катализаторами одного и того же процесса (алкилирования), соединить между собой, то новая комбинация веществ должна оказаться более активным катализатором. В литературе встречается лишь краткое указание на получение катализаторов из ортофосфорной и пирофосфорной кислот и фтористого бора<sup>(5, 6)</sup>. Авторами катализатор получался при пропускании фтористого бора через 100% ортофосфорную кислоту до полного насыщения. Содержание фтористого бора в полученной массе достигало 41–42%, что отвечало молекулярному соединению  $H_3PO_4 \cdot BF_3$ . Последнее представляет жидкость с удельным весом  $d_4^{20} = 1,930$ , затвердевающую при  $-105^\circ C$ . Изобутан получался гидрированием изобутилена (содержал 84,56% последнего), а пропилен — дегидратацией изопропилового спирта.

Алкилирование производилось в стеклянных запаянных ампулах, в которых развивалось давление 12–15 атм, при температуре 15–20° C. В ампулу конденсировалось при охлаждении в жидком воздухе 10 л углеводородной смеси (20–22 г), куда помещалось 5 мл катализатора. Молекулярное соотношение пропилена к изобутану варьировало от 1:3 до 1:20. В опытах, приводимых в табл. 1, 2 и 3, мы брали соотношение 1:3. Перемешивание углеводородной смеси с катализатором достигалось помещением ампулы в качалку, приводимую в движение от электромотора. После опыта непрореагировавший газ собирался

в газометре, для чего предварительно ампула охлаждалась и вскрывалась.

Таблица 1

Сравнительная активность различных катализаторов при алкилировании изобутана пропиленом

Применяемый катализатор	Объем полученного углеводорода	Выход в % на исходный олефин	Объем газа, полученного после опыта	Объем катализатора, полученного после опыта
98% серная кислота . . . . .	0,4	7	7,5	9,6
94% » » . . . . .	0,6	—	7	8,5
86,5% » » . . . . .	0,8	14	8	8
Эфират фтористого бора (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub> . . . . .	0,1	—	9,8	4,8
Серная кислота, насыщенная фтористым бором (может быть использована однократно) . . .	8,5	155	4,5	5,5
Гидрат фтористого бора H <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub> . . . . .	9	163	4	4,5
Новый исследуемый катализатор H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	9,2	163	5	4,8

Таким образом, в условиях нашего эксперимента алкилирование серной кислотой (табл. 1) почти не шло\*.

Еще в большей степени это относится к эфирату фтористого бора [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>].

Серная кислота, насыщенная фтористым бором, производила энергичное алкилирование, однако при вторичном использовании оказывалась мало эффективной. Жидкий гидрат фтористого бора дал хорошие результаты.

Жидкое молекулярное соединение фтористого бора с ортофосфорной кислотой оказалось энергичным катализатором алкилирования (табл. 2).

Таблица 2

Продолжительность работы катализатора в процессе алкилирования

Катализатор	Число реакций, в которых использован катализатор	Выход алкилата, в мл	Выход в % на взятый олефин
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	1	9,0	163
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	2	9,2	163
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	4	8,5	155
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	6	8,9	160
Катализатор после насыщения непредельными . . . . .	1	8,5	155

В дальнейшем было изучено влияние количества катализатора на выход алкилата (табл. 3).

\* В методе алкилирования серной кислотой, разработанном Бирчем с сотрудниками (1), в смесь серной кислоты с изобутаном постепенно вводится пропилен. В наших опытах катализатор действует уже на готовую углеводородную смесь.

Таблица 3

Влияние количества катализатора на процесс алкилирования

Катализатор	Количество катализатора в мл на 10 л газа ( $iC_4H_{10} + C_3H_6$ )	Выход алкилата	
		в мл	в % на взятый пропилен
$H_3PO_4 \cdot BF_3$ . . . . .	1	1,1	20
$H_3PO_4 \cdot BF_3$ . . . . .	2,5	4,2	76
$H_3PO_4 \cdot BF_3$ . . . . .	5	9	163
$H_3PO_4 \cdot BF_3$ . . . . .	10	8,5	155

Таким образом, по мере увеличения количества катализатора выход алкилата увеличивался, а затем, по достижении объема катализатора 5 мл\*, оставался более или менее постоянным, независимо от увеличения его массы. Затем в реакции алкилирования изменялось соотношение пропилена к изобутану (табл. 4).

Таблица 4

Влияние соотношения пропилена к изобутану на процесс алкилирования

Катализатор	Соотношение $C_3H_6$ к $iC_4H_{10}$	Уд. вес алкилата $d_4^{20}$	Выход		Бромное число алкилата
			в мл	в % на пропилен	
$H_3PO_4 \cdot BF_3$ . . . . .	1:3	0,756	9	163	5,2
$H_3PO_4 \cdot BF_3$ . . . . .	1:6	0,744	10,2	183	0÷-0,8
$H_3PO_4 \cdot BF_3$ . . . . .	1:10	0,730	4,8	90	0
$H_3PO_4 \cdot BF_3$ . . . . .	1:20	—	1	—	—

Краткая характеристика продукта полимеризации пропилена, полученного в жидкой фазе под давлением: удельный вес  $d_4^{20} = 0,787$ , бромное число 36.

В заключение приведем фракционный состав алкилата, полученный при разгонке в колонке длиной 100 см, заполненной насадкой из тонких металлических колец. Колонка имела внешний электрообогрев, число теоретических тарелок 12. (табл. 5).

Таблица 5

Фракционный состав углеводородов, полученных алкилированием изобутана пропиленом

Фракционный состав	Количество фракций в % по объему	$d_4^{20}$	Рефракция $n_d^{20}$
40—260°	100	0,756	—
40—100°	14	0,6831	1,3957
100—125°	8	0,702	1,4000
125—150°	17	0,7303	1,4116
150—175°	6	0,7561	1,4245
175—200°	15	0,7630	—
200—225°	19	0,7790	—
> 225°	21	—	—

\* Отношение катализатора к углеводородной смеси 1:5—1:6. При серноокислотном алкилировании берется 2:1—1:1.

До 225°С выкипает около 80% алкилата (в случае полимера пропилена, полученного с тем же катализатором до 225°С, выкипает около 25—30%).

Причину высокой каталитической активности соединения  $H_2PO_4 \cdot BF_3$  мы видим в совместном существовании в одной молекуле фтористого бора и реакционного гидроксила, кислые свойства и активность которого увеличиваются под влиянием фтористого бора.

Выводы: 1. Новый катализатор алкилирования изопарафиновых олефинами (изобутана пропиленом) представляет жидкое молекулярное соединение фтористого бора с ортофосфорной кислотой.

2. Катализатор не отравляется в процессе алкилирования и может работать неограниченное время. Он нерастворим в углеводородах, и расход катализатора может быть связан главным образом с механическими потерями.

3. Соединение фтористого бора с ортофосфорной кислотой является наиболее активным катализатором алкилирования среди других известных до настоящего времени веществ.

Московский нефтяной институт  
им. И. М. Губкина

Поступило  
17 IV 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. F. Birch, A. E. Dunstan, F. A. Fidler, F. B. Pim and T. Tait, *Oil and Gas*, 23 VI, 49 (1938). <sup>2</sup> V. N. Ipatieff and V. Komarevsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 913 (1936). <sup>3</sup> V. N. Ipatieff and A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1616 (1935). <sup>4</sup> *Nat. Petrol. News*, 34, April 29, No. 17, R-131 (1942). <sup>5</sup> DRP 632223 vom 9/12 1934, Ausg. 417, 1936. <sup>6</sup> Англ. пат. 545441, май, 1942.