

А. В. ТОПЧИЕВ и Я. М. ПАУШКИН

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА
С ФОСФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ КАК НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И АЛКИЛИРОВАНИЯ**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 17 IV 1947)

Полимеризация пропилена. В качестве агентов, способных вызывать полимеризацию пропилена, в литературе приводится серная кислота (1), ортофосфорная кислота, ее соли и твердые сплавы (2), галоидные соли металлов, в частности, хлористый алюминий (3) и фтористый бор (4). В настоящей работе мы исследовали молекулярные соединения фтористого бора с фосфорными кислотами.

В патентной литературе встречается лишь краткое указание на возможность получения катализаторов для ряда реакций путем насыщения ортофосфорной и пирофосфорных кислот фтористым бором (5, 6). Мы нашли, что при пропускании фтористого бора через 100% орто-, пиро- и метафосфорные кислоты образуются молекулярные соединения, подобно тому, как и со многими другими кислородсодержащими веществами. Это может иллюстрировать следующая таблица (табл. 1).

Таблица 1
Состав соединений фтористого бора с фосфорными кислотами

Кислота	Вес взятой кислоты, в г	Вес поглощенного BF_3 , в г	Найденное содержание BF_3 , в %	Вычисленное содержание BF_3 в молек. соединений, в %	Удельный вес d_4^{20}
H_3PO_4	51,20	35,01	41,1	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ —40,6	1,932
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	7,93	5,93	43,8	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{BF}_3$ —42,6	1,950
HPO_3	31,21	26,8	46,2	$\text{HPO}_3 \cdot \text{BF}_3$ *—45,6	1,993

* Получение соединения метафосфорной кислоты с фтористым бором сопряжено с рядом затруднений, так как в процессе насыщения метафосфорная кислота нередко полимеризуется, превращаясь в твердую массу.

Полученные вещества представляют сравнительно стойкие при хранении и менее вязкие жидкости сравнительно с исходными кислотами. Все три молекулярные соединения фосфорных кислот с фтористым бором являются активными катализаторами полимеризации.

В настоящей работе мы исследовали соединение метафосфорной кислоты с фтористым бором как катализатор полимеризации пропилена. Работа производилась в приборе, изображенном на рис. 1.

Реакционная колонка, в которой велась полимеризация, представляла стеклянную трубку диаметром 25 и длиной 200 мм, заполненную

катализатором, представляющим активированный уголь, пропитанный 25 мл жидкого соединения фтористого бора с метафосфорной кислотой. Длина слоя катализатора — 155 мм, что отвечает объему реакционного пространства 75 мл. Необходимый для полимеризации пропилен получался дегидратацией вторичного пропилового спирта и содержал 94,4% основного вещества.

При обычной температуре в 15–20°С реакция полимеризации не шла, а происходило лишь поглощение пропилена катализатором, сопровождаемое вытеканием из реакционной колонки густого и вяз-

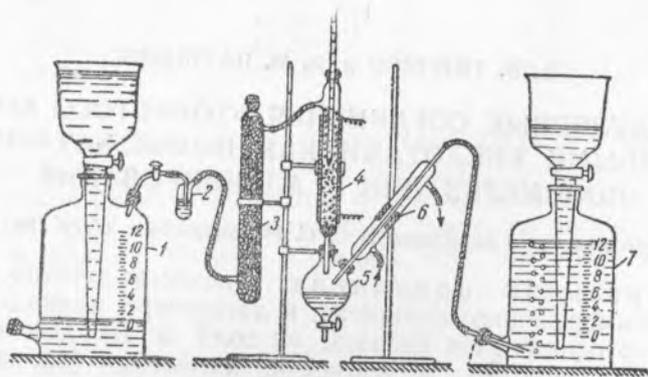


Рис. 1. 1—газометр, 2—счетчик пузырьков, 3—осушительная колонка, 4—реакционная колонка, 5—приемник, 6—обратный холодильник, 7—газометр

кого вещества, обладающего ароматным запахом и полностью растворимого в воде. Если реакцию вести в растворе предельного углеводорода, то полимеризация происходит уже при +20°С и атмосферном давлении. При температуре 100° происходила энергичная полимеризация. В табл. 2 приводится сравнительная активность различных веществ как катализаторов полимеризации пропилена, причем реакция проводилась в одних и тех же условиях с 25 мл исследуемого катализатора на активированном угле.

Таблица 2

Активность различных катализаторов при полимеризации пропилена (при 10°С, атмосферном давлении и скорости газа 10 л/час)

Катализатор	Количество образовавшегося полимера, в мл		Катализатор	Количество образовавшегося полимера, в мл	
	в первый час	в последние часы		в первый час	в последние часы
Новый катализатор					
$\text{HPO}_3 \cdot \text{BF}_3$ *	8	10, 7, 6	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BF}_3$ ***	1, 2	0
H_3PO_4	0	и т. д.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	0	0
H_2SO_4	1	0	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO} \cdot \text{BF}_3$	0	0
AlCl_3	0	0	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	следы	0
BF_3 **	следы	0	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	0	0
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$	0	0	H_3PO_4 (водная) + BF_3 ****	0	0

* Соединение $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ и $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{BF}_3$ также вызывает полимеризацию, оно рассматривается в отдельной работе.

** Колонка с активированным углем насыщена газообразным фтористым бором.

*** Клепкая серная кислота, насыщенная фтористым бором.

**** 80% H_3PO_4 , насыщенная фтористым бором.

В отдельном опыте с 100% ортофосфорной кислотой были получены следующие результаты: при 100 и 150° следов полимера не

образуется, при 200° образовалось около 2 мл жидкого полимера, при 250° происходит дегидратация катализатора и полимеризация не идет.

Таким образом, соединение фтористого бора с метафосфорной кислотой является наиболее активным катализатором. В следующей таблице показано изменение процесса полимеризации с течением времени и при различной температуре (табл. 3).

Таблица 3

Изменение процесса полимеризации
пропилена с течением времени
(при атмосферном давлении)

Время от начала опыта, в час.	Выход полимера в час, в мл	
	при 100°C	при 140°C
1	8	17
2	10	20
3	7	15
4	4	9
5	3	6
10	2,5	4

Понижение активности катализатора с течением времени сопряжено с тем, что при 100—140° часть фтористого бора удаляется с непрореагировавшим газом и таким образом катализатор обедняется фтористым бором.

Отметим, что в первый час при 140° полимеризация идет с такой скоростью, что при пропускании газа со скоростью 15 л/час и времени контакта 18 сек. происходит его полная полимеризация; при пропускании 20 л/час 2—3 л не полимеризуется.

Полученный полимер разгонялся на ректификационной колонке длиной 100 см, заполненной насадкой из отрезков стальной проволоки (12 теоретических тарелок). Помимо фракционного состава определялся удельный вес, рефракция и бромные числа, по методу Мак-Илиная.

Таблица 4

Фракционный состав, физические и химические свойства
полимера пропилена

Фракционный состав	Содержание фракции по объему, в %	Удельный вес d_4^{20}	Рефракция n_D^{20}	Бромное число
90—260	100	0,789	—	40
90—120	1,5	0,710	—	27
120—150	3	0,746	—	50
150—200	10	0,759	1,435	27
200—225	14	0,771	1,446	22
225—250	13	0,779	1,450	24
250—300	28	0,811	1,4590	28
300—360	28	0,82	1,4599	32

Средний молекулярный вес полимера M , определенный криоскопическим путем, составляет 201, откуда, зная бромное число B , среднее

содержание непредельных углеводородов в продукте может быть вычислено по формуле:

$$\% \text{ непредельных} = \frac{MB}{160} = \frac{201 \cdot 40}{160} = 50,3\%.$$

Общее содержание непредельных и ароматики, определенное сульфированием смесью Катвинкеля (смесь конц. $H_2SO_4 + P_2O_5$), составляет 70,5%.

Приблизительный групповой состав смеси углеводородов, полученных в результате полимеризации пропилена: непредельных углеводородов 50%, ароматических углеводородов 20% и предельных углеводородов 30%. Октанное число смеси полимеров — 83,5.

Выводы. 1. Фтористый бор образует молекулярные соединения с орто-, пиро- и метафосфорными кислотами.

2. Пропилен полимеризуется с большой скоростью при атмосферном давлении и 100°С с помощью соединения фтористого бора с метафосфорной кислотой, нанесенной на активированный уголь. В тех же условиях опыта со всеми другими известными катализаторами полимеризации пропилена не происходит.

3. Полимеризация пропилена с молекулярным соединением фосфорной кислоты и фтористого бора, сравнительно с чистой ортофосфорной кислотой, протекает глубже, и продукты получаются с большим удельным весом и температурой кипения.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
17 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ T. Plant and v. Sidwik, J. Soc. Chem. Ind., 40, 177 (1921). ² V. N. Ipatieff, Ind. Eng. Chem., 27, 9 (1935). ³ В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, изд. АН СССР, 1936. ⁴ E. Otto, Brennstoff-Chemie, 8, 321 (1927). ⁵ DRP 632223 vom 9/12 (1934) ausg. 4/7 (1936). ⁶ С. В. Загородний, Усп. химии, 6, в. 2, 178 (1937).