

А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН и Л. И. СЕРГАЧЕВА

О РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ И ЭТИЛЕНОМ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 22 IX 1948)

Первая работа (1) по алкилированию бензола пропиленом с помощью фтористого бора появилась в 1935 г. Алкилирование бензола проводилось в присутствии фтористого бора в комбинации с рядом добавок: простых или сложных эфиров органических кислот и серной кислоты. Фактически катализаторами являлись соединения BF_3 с перечисленными веществами. Уже на основании выводов этой работы можно было установить, что соединения BF_3 с простыми и сложными эфирами каталитически неактивны, также неактивен и чистый фтористый бор в реакции алкилирования. Каталитическую активность проявляют соединения BF_3 с гидроксилсодержащими веществами.

Указывалось, что алкилирование бензола различными олефинами и в том числе этиленом может легко осуществляться с помощью фтористого бора в присутствии воды. В этом случае катализатором алкилирования является гидрат фтористого бора $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. Впоследствии гидраты фтористого бора общей формулой $\text{BF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были запатентованы (2) как катализаторы алкилирования бензола этиленом и пропиленом, и в 1945 г. взят патент (3) на катализатор алкилирования бензола пропиленом, представляющий продукт присоединения BF_3 к H_3PO_4 . В одном из последних патентов (4) в 1946 г. дается отчет, что катализатор этот отвечает формуле $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Авторами настоящей работы (5) это соединение было подробно исследовано еще в 1945 г.

Экспериментальная часть. В настоящей работе как катализатор исследовалось молекулярное соединение фтористого бора с ортофосфорной кислотой, состав и свойства которого изучены были авторами статьи. Было показано (6), что это соединение является активным катализатором алкилирования изопарафинов и бензола олефинами. Этот катализатор получался насыщением 100% ортофосфорной кислоты фтористым бором.

Для реакции был взят бензол с т. кип. в пределах 79,5—80,5°, $n_D^{20} = 1,4975$. Пропен получался каталитической дегидратацией изопропилового спирта (т. кип. 82°) при 350° на окиси алюминия и содержал 97—98% непредельных. Реакция алкилирования проводилась в трехгорлой колбе, снабженной энергично действующей мешалкой с ртутным затвором.

Для реакции было взято: бензола 350 мл, или 308 г; пропена 30,5 л, или 53,4 г; катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{BF}_3$ 20 мл. При такой загрузке отношение веса пропена к бензолу было 1:5,7, отношение объема катализатора к бензолу 1:17,5, или 5,7% по объему. Опыт проводился таким образом, что в реакционную колбу помещался бензол и катализатор при быстро вращающейся мешалке, эмульгирующей катализатор с бензолом, и из газометра через трубку, пропущенную до дна реакционного сосуда, пропускался пропен со скоростью 3 л/мин.

Полнота поглощения пропена определялась по выходу непоглощенного газа, который собирался с помощью газоотводной трубки во втором газометре. При расходе газа до 3 л/мин. пропен полностью поглощался. Выделяющееся при реакции тепло отводилось с помощью водяной бани, в которую была погружена реакционная колба. Температура охлаждающей воды поддерживалась +20°.

По окончании реакции углеводородный слой отделялся от катализатора, промывался, сушился и разгонялся на колонке, эквивалентной по погоноразделительной способности 12 теоретическим тарелкам, причем отбирались фракции 120—170°, так называемый алкилат, и фракция 142—155°, содержащая изопропилбензол. Результаты опыта можно видеть в табл. 1.

Таблица 1
Фракционный состав и выход продукта алкилирования бензола пропеном

| Пределы кипения фракции в °С | Объем фракции в мл | Объем фракции в % | | d_4^{20} | Выход на пропен в % | Выход от теоретич. в % |
|------------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|------------|---------------------|------------------------|
| | | на углеводы, кипящ. выше 120° | на углеводы, кипящ. выше 80° | | | |
| 80—120 | 235 | — | 61,8 | — | — | — |
| 120—145 | 9,9 | 6,8 | 2,6 | 0,8676 | — | — |
| 145—155 | 100 | 69 | 27,0 | 0,8630 | 159 | 56,7 |
| 155—170 | 12,9 | 8,9 | 3,4 | 0,8633 | 20,8 | — |
| Выше 170 | 23 | 16 | 6,0 | — | 19,8 | — |
| 120—170 | 122,8 | 84 | 32,0 | — | 196 | 67 |

При исследовании реакции алкилирования изопарафинов с помощью катализатора $H_3PO_4 + BF_3$ в одном из предыдущих сообщений (6) мы установили, что катализатор не снижает своей активности при многократном использовании. Аналогичное явление было обнаружено и при алкилировании бензола пропеном в ряде последовательных опытов, где было взято 19 г катализатора и пропущено 91 л пропена, из которых поглотилось 79 л.

Таблица 2
Выход алкилата в зависимости от продолжительности работы катализатора

| Число опытов, в которых был использован катализатор | Выход изопропилбензольной фракции 145—155° на пропен в % | Выход алкилата 120—170° | | Вес катализатора к весу полученного алкилата с т. кип. > 100° в % |
|---|--|-------------------------|-----|---|
| | | на пропен в % | в г | |
| 1—6 | 149 | 190 | 87 | — |
| 7—12 | 160 | 202 | 93 | 8 |

Основным условием реакции, при котором обеспечивается высокий выход изопропилбензола с относительно малым образованием полиизопрропилпроизводных, является высокое соотношение бензола к пропену. С этой целью мы сконструировали прибор, устройство которого видно на рис. 1. Прибор позволяет осуществить реакцию непрерывного алкилирования при очень большом избытке бензола над пропеном в реакторе, при равномерном количестве бензола и пропена во всей системе.

Для опыта было взято следующее соотношение реагентов; бензола в ректификационной колбе 100 мл, бензола в реакторе 60 мл, пропущено пропена 25 л, взято катализатора 10 мл. Устройство реактора прибора непрерывного алкилирования приводится на рис. 2.

Режим работы реактора был следующим: скорость поступления бензола в реактор 300 мл/час, 265 г/час, 3,4 мол/час; пропена — 3 л/час,

5,25 г/час, 0,125 мол/час. Отсюда весовое соотношение $C_3H_6 : C_6H_6 = 1 : 50$, молярное $1 : 37$. Отношение катализатора к бензолу в реакторе находилось в пределах $1 : 5 - 1 : 6$, так как уровень бензола в реакторе несколько изменялся. Из 25 л пропущенного пропена было собрано непоглотившегося газа 1 л. Общее молярное отношение $C_3H_6 : C_6H_6$, находившихся в системе, $1 : 1$.

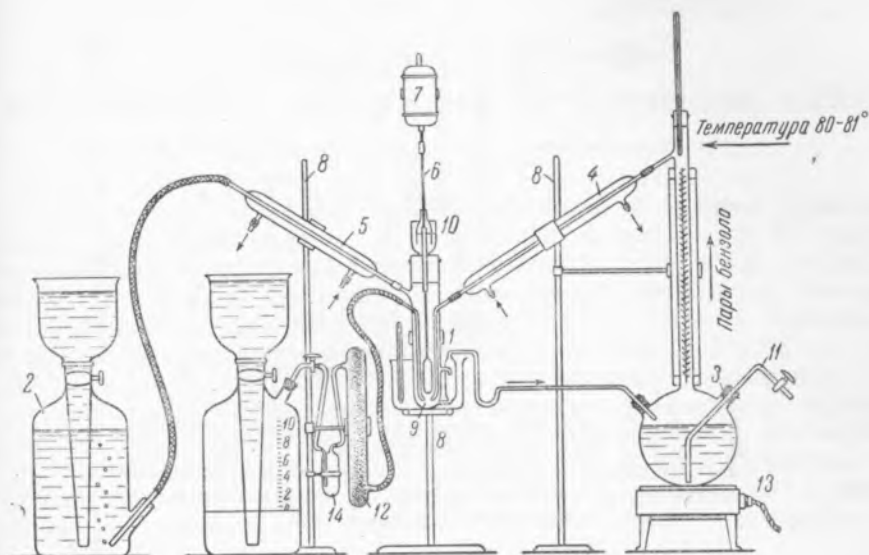


Рис. 1. 1 — реактор, 2 — газомеры, 3 — перегонная колба с ректификационной колонкой, 4 — прямой холодильник, 5 — обратный холодильник, 6 — мешалка, 7 — мотор, 8 — штативы, 9 — охлаждающая баня, 10 — ртутный затвор, 11 — сифон для слива алкилата, 12 — осушительная воронка, 13 — электрическая печь, 14 — счетчик пузырьков

После пропускания всего пропена реакционная масса промывалась, сушилась и разгонялась. При разгонке массы из реактора, в котором ее содержалось 50 мл, было установлено, как и следовало ожидать, что она состоит из бензола с очень незначительной примесью алкилата в количестве нескольких процентов. При разгонке алкилата, скопившегося в перегонной колбе 3, были получены следующие результаты (табл. 3).

Таблица 3

Фракционный состав углеводородной смеси, полученный при алкилировании бензола пропеном

| № фракции | Пределы кипения | Объем фракции в % | Выход алкилата в % | Физические свойства | | Примечания |
|-----------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------|------------|---------------------------------|
| | | | | d_4^{20} | n_D^{20} | |
| 1 | 85—120 | 6,0 | — | — | — | Бензольная фракция |
| 2 | 120—145 | 5,2 | — | 0,8676 | — | — |
| 3 | 145—155 | 74,5 | 180 | 0,8643 | 1,4892 | Изопропилбензольная фракция |
| 4 | 155—170 | 8,2 | — | 0,8633 | — | Полиизопропилбензольные фракции |
| 5 | 120—170 170 | 7,1 | — | — | — | — |

Приведем физические константы изопропилбензола: т. кип. $152,4^\circ$, $d_4^{20} = 0,8640$, $n_D^{20} = 1,4912$, октановое число 100. Полученная в резуль-

тате опыта фракция*, кипящая в пределах 145—155°, как показывали уд. вес, показатель преломления и молекулярный вес, состоит из изопротилбензола; ее физические константы: $d_{20}^A = 0,8643$, $n_D^{20} = 1,4928$, октановое число 100.

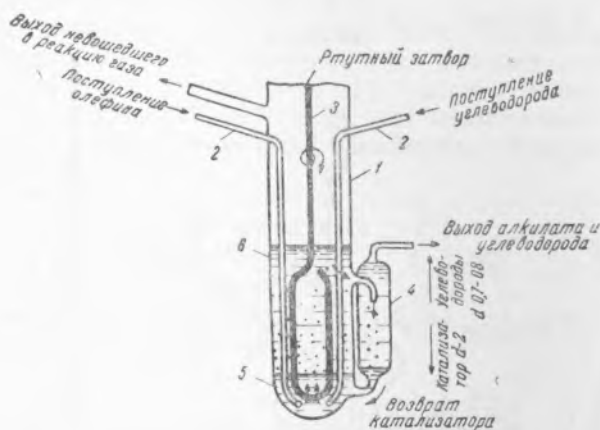


Рис. 2. Устройство реактора: 1 — корпус реактора, 2 — трубки для поступления олефина и алкилируемого агента, 3 — мешалка, 4 — сепаратор для отделения катализатора от углеводородов, 5 — слой катализатора, 6 — углеводородный слой

Определение молекулярного веса дало следующие результаты:

| | | |
|--|-------|-------|
| Вес вещества в 1000 г раствора | 17,12 | 17,02 |
| Т-ра затвердевания чистого бензола | 3,80 | 3,80 |
| То же с добавкой веществ | 3,06 | 3,08 |
| Депрессия Δt° | 0,74 | 0,72 |

Расчет велся по формуле $M = k(P/\Delta t)$, где константа бензола $k = 5,12$. $M_1 = 5,12 \frac{17,12}{0,74} = 118,6$; $M_2 = 5,12 \frac{17,02}{0,72} = 121$. Вычисленный молекулярный вес изопротилбензола 120.

Алкилирование бензола этиленом при атмосферном давлении протекает со значительно меньшей скоростью, чем пропенем. Довольно полное поглощение этена происходит при скорости его не более 0,5 л/час в реакторе вышеприведенного типа. Было проведено три последовательных опыта, в каждый из которых взято по 100 мл бензола и 20 мл катализатора $H_3PO_4 + BF_3$. Всего за три опыта пропущено 17 л этена, из которых не вошло в реакцию 2,4 л. После разгонки продукта реакции было получено 35 мл алкилата, из которого 14,2 мл составляла фракция 130—140°, по т. кип. соответствующая этилбензолу с т. кип. 136°. Выход алкилбензольной фракции 90—160° составил 195%₀ на вошедший в реакцию этен.

Поступило
22 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. J. Slanina, F. J. Sowa and J. A. Niwland, J. Am. Chem. Soc., 57, 1547 (1935). ² Ам. пат. 2376119 (15 V 1945). ³ Ам. пат. 2382506 (VIII 1945). ⁴ Ам. пат. 2404887 (30 VII 1946). ⁵ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Тр. Моск. нефт. ин-та им. И. М. Губкина, в. 5 (1947). ⁶ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, ДАН, 58, № 5 (1947).

* В основном перегоняется при 152—154°.