

А. В. ТОПЧИЕВ и Я. М. ПАУШКИН

СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА КАК НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 17 VIII 1948)

Впервые реакция каталитического алкилирования изопарафинов олефинами, протекающая в основном по уравнению:



была осуществлена в 1935 г. с помощью соединений фтористого бора: BF_3 с H_2O и BF_3 с NF_3 . В первом случае катализатором являлся образующийся гидрат фтористого бора $H_2O \cdot BF_3$, во втором, очевидно, борфторводородная кислота HBF_4^* .

С 1939 г. реакция каталитического алкилирования получила техническое применение для синтеза изооктана, диизопропила и диметилпентанов — высокооктановых компонентов авиационного бензина. В технике в качестве катализаторов была впервые применена серная кислота (1), затем фтористоводородная кислота (2), а в последнее время для синтеза диизопропила хлористый алюминий (3). О техническом применении соединений фтористого бора в реакциях алкилирования пока ничего не известно, однако, катализаторы этого типа в последнее время привлекают все больше и больше внимания. За период 1942—1947 гг. был выдан ряд патентов на катализаторы алкилирования изопарафинов олефинами (этиленом, пропиленом и бутиленами) с помощью растворов фтористого бора в воде (4) с общей формулой $BF_3 \cdot nH_2O$.

Начиная с 1942 г., опубликован ряд патентов (5) на катализаторы алкилирования изопарафинов олефинами с помощью растворов BF_3 в H_3PO_4 . В одном из последних патентов 1946 г. (6) указывается, что катализатором в этой системе является молекулярное соединение BF_3 с H_3PO_4 с общей формулой $H_3PO_4 \cdot BF_3$. Следует заметить, что авторами настоящей работы это соединение было получено и изучены его физико-химические свойства уже в 1945 г. (7).

Экспериментальная часть

Для опытов применялся изопентан с т. кип. $27,8^\circ$, уд. весом $d_4^{20} = 0,6197$ и показателем лучепреломления $n_D^{20} = 1,3539$. Пропилен получался дегидратацией изопропилового спирта с т. кип. 83° на окиси алюминия при 380° .

* С помощью этих катализаторов алкилировались изобутан и изопентан этиленом.

Соединения фтористого бора с кислотами, водой, эфирами и спиртами готовились пропусканием BF_3 в соответствующие вещества.

Алкилирование осуществлялось в приборе, изображенном на рис. 1. Пропилен из газометра 1 поступал со скоростью 2 л/час через реометр 2, затем для осушки в хлоркальцевую колонку 3 и в реактор 5. Не поглотившийся газ проходил через холодильник 6, предохранительную колонку 7 и собирался в газометре 8. В реакторе перемешивание изопентана, жидкого катализатора с пропускаемым

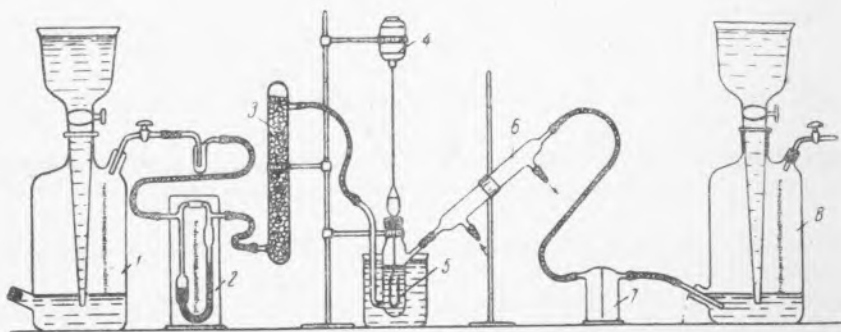


Рис 1. Прибор для алкилирования изопентана олефинами. 1 — газометр, 2 — реометр, 3 — колонка с хлористым кальцием, 4 — мотор для перемешивания, 5 — реактор, 6 — холодильник, 7 — предохранительная склянка, 8 — газометр для выделившихся газов

олефином осуществлялось быстро вращающейся рамочной мешалкой с затвором, где в качестве запирающей жидкости применялась ртутно-масляная эмульсия. В реактор помещалось во всех опытах 20 мл катализатора, 50 мл изопентана и пропускалось 4,5 л пропилена, что соответствовало молярному соотношению олефина к изопарафину 1 : 2,3. После опыта углеводородный слой отделялся от нерастворимого в углеводородах катализатора, промывался раствором щелочи, водой, сушился хлористым кальцием и разгонялся на ректификационной колонке. Для разгонки брали алкилаты от параллельных опытов. Выход алкилата оценивался по объему углеводородов, выкипающих выше 50° .

Чтобы получить представление об активности ряда катализаторов, мы испытали в сравнимых условиях опыта целый ряд соединений фтористого бора, серную кислоту и хлористый алюминий в реакциях алкилирования изопентана пропиленом.

Как видно из экспериментальных данных (табл. 1), каталитически активными в реакциях алкилирования оказываются соединения фтористого бора с гидроксилсодержащими веществами, которые, как показывают измерения электропроводности, являются сильными кислотами. Соединения фтористого бора с простыми и сложными эфирами, а также с пиридином и аминами не активны в реакциях алкилирования изопентана.

Устойчивость работы целого ряда исследованных катализаторов иллюстрируется с помощью следующих кривых (рис. 2).

С целью определения фракционного и затем химического состава промытые и высушенные алкилаты подвергались ректификации на колонке эквивалентной по погоноразделительной способности 34 теоретическим тарелкам. Подробный фракционный состав алкилата изопентана пропиленом приводится в табл. 2.

Высококипящий остаток $> 170^\circ$ алкилатов состоит из смеси изопарафинов, на что указывает низкое бромное число 1—2, удельный вес и рефракция.

Таблица 1

Характеристика активности различных соединений фтористого бора как катализаторов в реакциях алкилирования изопентана пропиленом

Катализатор	Выход углеводородов, кипящих выше 50°			Уд. вес алкилата d_4^{20}	Продолжительность работы катализатора
	в мл	в % от теорет.	в % на взятый пропилен		
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	18,4	73,6	175	0,743	Могут быть использованы многократно
$H_4P_2O_7 + BF_3$	18,6	71,5	170	0,7100	
$H_2O \cdot BF_3$	18,5	70,5	168	0,707	
$BF_3 \cdot 2\frac{1}{2} H_2SO_4$	18,1	69	164	0,7050	
$CH_3OH \cdot BF_3$	11	43	105	0,7538	Снижение активности после первого опыта
$C_6H_5OH \cdot BF_3$	9	33	90	0,771	
$HPO_3 \cdot BF_3$	6	23	55	0,730	Катализатор практически не активен
$CH_3COOH \cdot BF_3$	5	19	45	0,69	
$C_6H_5N \cdot BF_3$	—	0	0	—	
$C_6H_5OH \cdot BF_3$	—	0	0	—	Алкилирования не происходит
$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$	—	0	0	—	
$CH_3COOC_2H_5 \cdot BF_3$	—	0	0	—	
$(CH_3C_6H_4O)_3PO \cdot BF_3$	—	0	0	—	
BF_3	—	0	0	—	Литературные данные
$AlCl_3$	9,6	40	95	0,7592	
H_2SO_4 (101%)	19,6	70	165	0,7076	Активность падает довольно быстро Может быть использован однократно

Ниже приводятся кривые разгонки четырех алкилатов, полученных с различными катализаторами (рис. 3).

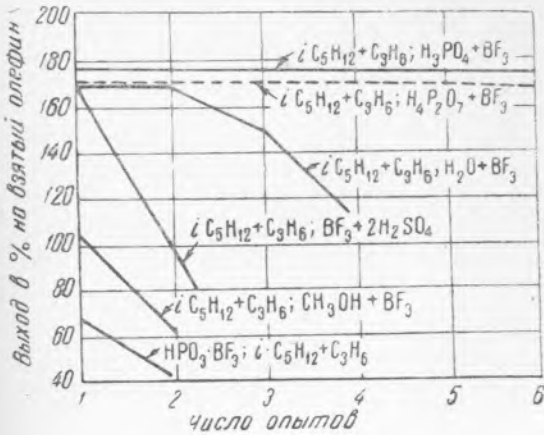


Рис. 2. Продолжительность работы различных катализаторов при алкилировании этиленом и пропиленом изопентана

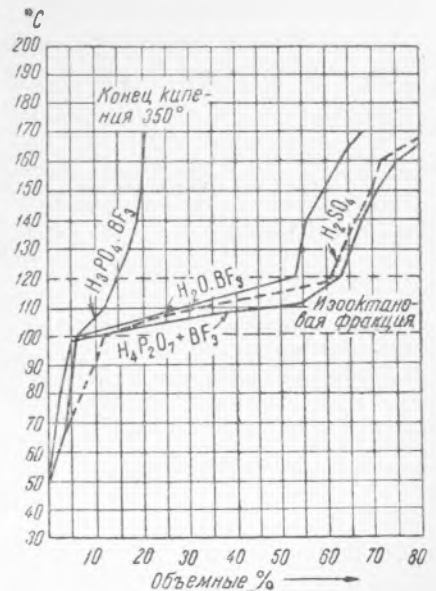


Рис. 3. Фракционный состав алкилатов изопентана пропиленом с различными катализаторами

Как можно видеть из данных фракционного состава с катализатором $H_3PO_4 \cdot BF_3$, алкилаты получаются высококипящими; до 170° перегоняется всего около 20% углеводородов. Это связано с реакциями полиалкилирования в связи с чрезмерно высокой активностью катализатора; алкилат имеет бромное число 0—1, т. е. почти не содержит непредельных. Катализаторы

Таблица 2

Фракционный состав алкилата изопентана пропиленом
(катализатор $H_2O \cdot BF_3$)

Пределы кипения в °С	Объем фракций в мл	Фракц. состав в объемн. %	Уд. вес d_{4}^{20}	Рефракция n_D^{20}	Примечание
40—50	1	—	0,620	—	Пентаны
50—60	0,2	0,5	0,6674	1,3785	
60—95	1,8	4,4	—	—	} Изооктаны 47,3%
95—110	9,4	22,8	0,6888	1,3915	
110—120	10	24,4	0,7084	1,3975	
120—130	0,7	1,7	0,7100	1,3986	
130—140	0,5	1,2	—	—	
140—150	• 1,6	4	0,7171	1,4028	До 170° перегоняется 69,5%
150—160	1	2,2	0,7246	1,4086	
160—170	3,4	8,8	0,7338	1,4136	
> 170	11,8	28,7	—	—	

$H_2O \cdot BF_3$ и $H_4P_2O_7 + BF_3$ дают алкилаты, по фракционному составу примерно аналогичные алкилатам серноокислотного алкилирования с содержанием 50—60% изооктанов.

После разгонки отдельные десятиградусные фракции подвергались спектроскопическому анализу методом комбинационного рассеивания света по обычной методике с целью определения их химического состава.

Обращает на себя внимание, что алкилаты главным образом состоят из малоразветвленных углеводородов — диметилгексанов, поэтому моторные качества алкилбензина, полученного алкилированием изопентана пропиленом, не высоки. Так, определение октановых чисел всего алкилата, кипящего выше 30° (после отгонки изопентана), по моторному методу на двигателе системы „Вокеш“, дало 70,3 пунктов, а изооктановой фракции с пределами 98—120° 80,6 пунктов.

Таблица 3

Химический состав октановых фракций алкилатов изопентана пропиленом с различными катализаторами

H_2SO_4 (13) (главные продукты)	$H_4P_2O_7 + BF_3$	$H_2O \cdot BF_3$
2,3-диметилгексан 2,4-диметилгексан 2,5-диметилгексан	2,3-диметилгексан 54 % 2,4-диметилгексан 14 % 2,5-диметилгексан 19 % 2,2,3-триметилпентан 6 % Другие углеводороды 7 %	2,5-диметилгексан 55 % 2,4-диметилгексан 30 % Другие углеводороды 15 %

Поступило
18 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. F. Birch, A. E. Dunstan, F. Fidler, F. B. Pim and T. Tait, Oil and Gas J., 4, 49 (1938). ² Амер. пат. 2.267.730 (30 IX 1941). ³ H. C. Alden and F. E. Frey, Oil and Gas J., 44, № 40, 70 (1946). ⁴ Амер. пат. 2.284.554 (26 V 1942). Амер. пат. 2.345.095 (28 III 1944); амер. пат. 2.398.908 (23 IV 1946). ⁵ Англ. пат. 545 259 (27 V 1942); амер. пат. 2.378.000 (12 I 1945). ⁶ Амер. пат. 2.404.887 (30 VII 1946). ⁷ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Тр. Моск. нефт. ин-та им. И. М. Губкина, в. 5, 1947, М.