

Академик А. В. ТЮПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН, Т. П. ВИШНЯКОВА  
и М. В. КУРАШОВ

О СВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ И АКТИВНОСТЬЮ  
КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

В предыдущей статье (1) мы показали, что не существует общей связи между электропроводностью и, следовательно, концентрацией ионов катализатора с каталитической активностью. Это положение отвергает протонно-ионный механизм с ионом карбония в реакциях алкилирования и полимеризации.

В настоящей работе было продолжено исследование катализаторов и изучено изменение электропроводности катализаторов в процессе алкилирования.

В табл. 1 приводятся определенные авторами значения электропроводности при различных температурах ряда новых фтористых катализаторов и кислот, часто применяемых в реакциях алкилирования и изученных в наших работах (2, 3) и работах других авторов (4). Электропроводность определялась по обычному методу, изложенному в (1).

Таблица 1

Удельная электропроводность ряда  
кислотных катализаторов

Темп. в °	Удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$			
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (100,1%)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (100,1%) + $\text{BF}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
0	—	—	0,003207	—
5	0,022005	0,017147	0,004357	—
10	0,029177	0,020119	0,004692	—
15	—	0,025290	0,005209	—
20	0,033685	0,027058	0,005834	—
25	0,043595	0,035694	0,007227	0,0510
30	0,049742	0,041639	0,008148	—

Данные табл. 1 показывают, что после насыщения кислот фтористым бором их электропроводность понижается и в то же время каталитическая активность увеличивается. Так, ортофосфорная кислота не вызывает алкилирования изопарафинов олефинами, а молекулярное соединение ортофосфорной кислоты со фтористым бором  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$  является активным катализатором алкилирования изобутана этиленом, пропиленом и бутиленами (2).

В то же время электропроводность молекулярного соединения почти в 10 раз ниже, чем у ортофосфорной кислоты.

Серная кислота не образует, повидимому, молекулярного соединения со фтористым бором, однако насыщенный раствор  $\text{BF}_3$  в концентрированной (94—100%)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является более активным катализатором, чем исходная серная кислота. Так, серная кислота не вызывает алкили-

рования бензола этиленом, а раствор фтористого бора в серной кислоте способствует этой реакции (2).

Интересно было выяснить, как изменяется удельная электропроводность катализаторов в процессе реакции алкилирования, по мере того как катализатор теряет свою активность.

С этой целью измерялась электропроводность и прочие свойства катализаторов  $H_3PO_4 \cdot BF_3$  и  $H_2SO_4$  в процессе реакции алкилирования бензола и изопентана олефинами. Для реакции был взят бензол с т. кип.  $80-81^\circ$  и уд. весом  $d_4^{20} = 0,881$ ; пропилен получался дегидратацией изопропилового спирта (т. кип.  $82-83^\circ$ ) и содержал 99% непредельных; катализатор был взят состава  $H_3PO_4 \cdot BF_3$  с уд. весом  $d_4^{20} = 1,90$ .

Был проведен ряд последовательных опытов, после каждого из которых определялась электропроводность. В каждом опыте участвовало 200 мл бензола, 30,5 л пропилена (молярное отношение  $C_3H_6 : C_6H_6 = 1 : 1,75$ ) и 25 мл катализатора; пропилен пропускался при энергично работающей мешалке со скоростью 1—1,5 л/час при  $15^\circ$ . После каждого опыта определялась электропроводность катализатора при  $25^\circ$ ; алкилат разгонялся на ректификационной колонке на фракции:  $80-120^\circ$ , содержащую, главным образом, не вошедший в реакцию бензол;  $120-170^\circ$ , называемую алкилатом (содержащую изопропилбензол), и остаток, кипящий выше  $170^\circ$ .

Таблица 2

Изменение свойств катализатора  $H_3PO_4 \cdot BF_3$  в процессе алкилирования бензола пропиленом

№ опыта	Выход алкилата в % на пропилен (т. кип. $> 120^\circ$ )	Расход катализатора в % на алкилат	$d_4^{20}$ катализатора	Уд. электропроводность катализатора $ом^{-1} см^{-1}$
0	—	—	1,900	0,0071
1	186	46,2	1,823	0,00647
2	220	21,4	1,816	0,00627
3	236	13,9	1,812	0,00618
4	269	9,9	1,625	0,00535
5	130	8,5	1,231	0,00058

пропилбензола, который перегонялся в пределах  $145-155^\circ$  и имел уд. вес.  $d_4^{20} = 0,8630$ .

Опыты с одной и той же порцией катализатора (25 мл) длились 40 дней, в течение которых было пропущено 153 л пропилена и получено 635 г алкилата.

В процессе реакции происходит снижение активности кислотного катализатора за счет образования кислых эфиров из пропилена и кислоты и насыщения катализатора смолами. При этом снижается концентрация катализатора, что сказывается на падении удельного веса и параллельно с этим электропроводности. В момент, когда катализатор теряет активность, о которой можно судить по выходу алкилата, резко снижается его удельный вес и электропроводность. Эта зависимость графически представлена на рис. 1.

Аналогичный опыт по исследованию электропроводности был повторен с 98,5% серной кислотой в качестве катализатора, в реакции алкилирования изопентана изобутиленом. Через 50 мл изопентана (т. кип.  $27,8^\circ$ ), который энергично перемешивался с 30 мл серной кислоты, пропусклось 5 л изобутилена (полученного дегидратацией изобутилового спирта) со скоростью 1—1,5 л/час при  $10^\circ$ . С одной и той же порцией катализатора (30 мл) было проведено 10 последовательных опытов и пропущено 50 л изобутилена, в результате чего получено 236 мл алкилата. После отгонки на ректификационной колонке изопентана до  $30^\circ$  собирался алкилат в пределах  $30-170^\circ$  и остаток  $> 170^\circ$ .

В табл. 3 приводятся результаты опытов.

В этом опыте также, параллельно со снижением активности катали-

Изменение свойств катализатора  $H_2SO_4$  в процессе алкилирования изопентана изобутиленом

№ опыта	Выход алкилата в % на изобутилен		$d_4^{20}$ алкилата	Расход катализатора в % на алкилат	$d_4^{20}$ катализатора	Концентрация катализатора в %	Уд. электропроводность катализатора, $ом^{-1} см^{-1}$
	3)–170°	> 170°					
0	—	—	—	0	1,8420	98,3	0,1150
3	183	28	0,708	209,5	1,7660	90,0	0,1000
4	162	58	0,710	85,5	1,7342	86,9	0,0930
6	62,6	82	0,729	83,7	1,6908	83,7	0,0674
8	20	105	0,746	53,2	1,5259	62,6	0,0344
10	12,5	42	0,760	51	1,4190	60,6	0,0233

затора, о котором можно судить по выходу фракции алкилата 30–170°, снижается удельный вес, электропроводность и титруемая кислотность серной кислоты вследствие насыщения ее кислыми эфирами.

После 4-го опыта, где концентрация  $H_2SO_4$  упала ниже 85%, выход резко снизился и наблюдалась, главным образом, полимеризация, что можно видеть по увеличению тяжелого остатка с т. кип. > 170°, богатого полимерами. На этом участке в процессе полимеризации изобутилена также снижается электропроводность катализатора.

Таким образом, нами показано, что удельная электропроводность катализатора в пределах одного и того же катализатора может служить удобной характеристикой активности катализатора, так как по мере снижения активности в процессе реакции катализатор разбавляется такими веществами, как кислые эфиры и смолы, которые имеют меньшую электропроводность. Снижение концентрации электролита безводными растворителями понижает электропроводность.

Это заключение не противоречит нашему общему выводу (1), что электропроводность, взятая для различных катализаторов (например,  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4 \cdot BF_3$ ), не может служить характеристикой их сравнительной активности, так как не существует общего параллелизма между этими двумя факторами.

Поступило  
6 VII 1951

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова и М. В. Курашов, ДАН, 80, № 3 (1951). <sup>2</sup> А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Усп. хим., 6, 664 (1947). <sup>3</sup> А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, М., 1949. <sup>4</sup> H. S. Booth and D. R. Martin, Boron Trifluoride and its Derivatives, N. Y.—L., 1949.

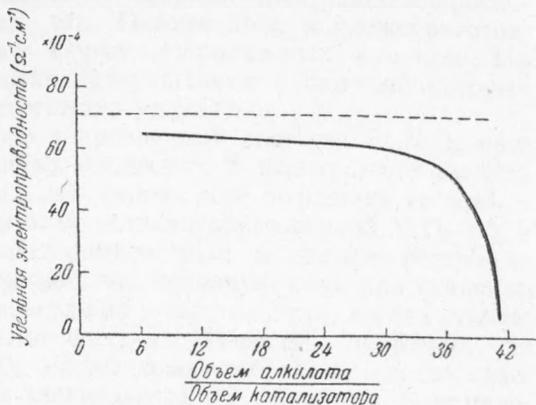


Рис. 1