

Действительный член Академии наук Азерб.ССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ
и АЛАДДИН КУЛИЕВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОПАРАФИНОВ ОЛЕФИНАМИ

Около 80 лет назад А. М. Бутлеровым (1, 2) на классическом примере полимеризации олефинов была открыта и детально исследована реакция алкилирования углеводородов олефинами. Образование димера и других полимерных форм непредельных углеводородов под действием серной кислоты может быть рассмотрено как частный, притом наиболее сложный, случай каталитического алкилирования углеводородов олефинами.

Эта реакция в дальнейшем была распространена на ароматические углеводороды и углеводороды изопарафинового ряда (3, 4).

Что же касается алкилирования нафтенов, то единственным исследованием, проведенным в этом направлении, является исследование, посвященное реакции метилциклопентана с олефинами, в присутствии серной кислоты и фтористого водорода (5). Авторами было изучено взаимодействие метилциклопентана с нормальными бутиленами, с изобутиленом, α -амиленом, изопропилэтиленом и смесями изооктиленов.

Однако в продуктах реакции не было установлено авторами наличия соединений, являющихся продуктом прямого алкилирования. Вследствие этого в данной работе протекание реакции прямого алкилирования метилциклопентана с введением в его молекулу алкильной группы, соответствующей исходному олефину, также остается не доказанным.

Что же касается реакции алкилирования углеводородов циклогексанового ряда в присутствии серной кислоты, то она совершенно не изучена.

В развитие наших предыдущих работ в области алкилирования, нами было предпринято исследование по алкилированию углеводородов нафтенового ряда в присутствии серной кислоты и гетерогенных катализаторов. Ниже приводятся данные по алкилированию метилциклогексана пропиленом.

Экспериментальная часть

Метилциклогексан был выделен из бензина сураханской отборной нефти многократной фракционировкой. Первоначально была отобрана фракция, выкипающая при 98—105°. Выделенная фракция была повторно разогнана на 6-метровой ректификационной колонке с отбором фракции, выкипающей в пределах 98—102°. Из последней на колонке четкой ректификации была выделена узкая фракция 99—101°. Анализ выделенной узкой метилциклогексановой фракции по комплексному методу Б. А. Казанского и Г. С. Ландсберга показал, что содержание метилциклогексана в этой фракции находится на уровне 95—98%.

Константы примененного циклогексана следующие: a_4^{20} 0,7689 (лит. 0,7694), n_D^{20} 1,4224 (лит. 1,4230), анилиновая точка 42° (лит. $41^\circ,0$). Пределы выкипания $99,8-100,4^\circ$.

В качестве алкилирующего агента была применена пропилен-пропановая фракция газов пиролиза следующего состава:

	вес. %	объемн. %		вес. %	объемн. %
Этан	1,0	1,5	Изобутан	1,0	0,8
Этилен	0,5	0,8	<i>n</i> -бутан	2,5	1,9
Пропан	7,0	7,0	Бутилены	5,2	4,1
Пропилен	77,0	80,0	Высшие	5,8	3,9

Алкилирование метилциклогексана пропилен-пропановой фракцией приведенного выше состава было проведено в аппаратуре, схематически

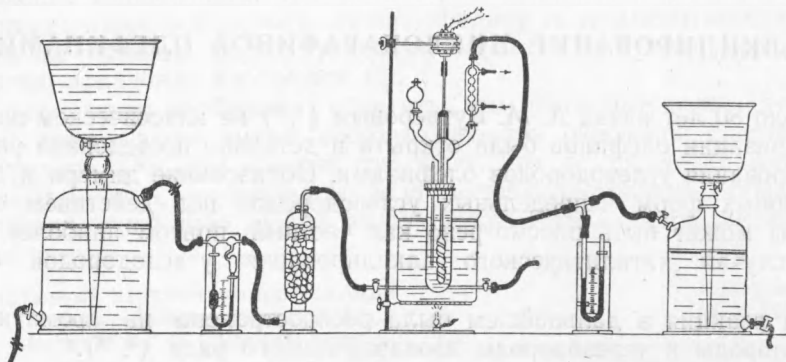


Рис. 1. Установка алкилирования

изображенной на рис. 1. В отдельных опытах были изменены условия реакции: температура, скорость пропускания газа, продолжительность реакции, концентрация кислоты, соотношение реагирующих компонентов и др. В настоящем сообщении приводим результаты одного из типовых опытов.

Взято в реакцию: метилциклогексана 66 г, газа 17,7 л = 32,7 г, в том числе пропилена 25,8 г, серной кислоты 128,4 г.

Условия реакции: температура 33° , продолжительность 3 часа, скорость газа 5,9 л/час, молярное соотношение реагирующих компонентов 1 : 1, концентрация кислоты 98%.

Получено: углеводородный слой — алкилат 72 г, кислотный слой 148,6 г.

Алкилат был ректифицирован. Результаты фракционировки приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Пределы кипения фракции, в °	Содерж. в вес. %	n_D^{20}	Пределы кипения фракции, в °	Содерж. в вес. %	n_D^{20}
до 98	2,8	1,4100	165—170	21,7	1,4390
98—103	47,8	1,4210	170—175	2,5	1,4410
103—150	3,3	1,4210	175—180	2,5	1,4420
150—160	2,2	1,4310	Остаток	14,0	1,4590
160—165	1,7	1,4350	Потери	1,5	—

Для метилциклогексановой, метилизопропилциклогексановой и остатка были определены также и другие константы (см. табл. 2).

Как видно из данных фракционированной разгонки, катализат состоит из не вступившего в реакцию метилциклогексана (около 55%), метил-изопропилциклогексана — продукта прямого алкилирования, исходного циклана (около 30%) и остатка (около 15%). Таким образом, при алкилировании метилциклогексана пропиленом около 70% метилциклогексана, вступившего в реакцию, превращается в метилизопропилциклогексан.

Таблица 2

Фракция, в °	d_4^{20}	Анилин. точка
98—103	0,7649	42,5
165—170	0,7960	57,0
Остаток	0,8350	59,0

Основная фракция алкилата, выкипающая в интервале 165—170°, по своим константам соответствует *n*-гексагидроцимолу. Повторная фракционировка этой фракции показала, что она в основном перегоняется в пределах 167,5—169°.

Для установления структуры этой фракции последняя была подвергнута дегидрогенизационному катализу по Н. Д. Зелинскому над платиновым катализатором при температуре 300—310° и объемной скорости 0,18. Согласно исследованиям Н. Д. Зелинского, в этих условиях 1,1-диалкилциклогексаны не дегидрируются. Фракция полностью дегидрировалась с образованием цимола, что указывает на отсутствие гемзамещенных среди продуктов реакции.

Изменение констант фракции при дегидрогенизации видно из данных табл. 3.

Эти данные показывают, что содержание цимола в дегидрогенизате превышает 95%. По своим фактическим свойствам, а также по образованию терефталевой кислоты при окислении перманганатом дегидрогенизат соответствует в основном парацимолу.

Таким образом, разработан удобный метод синтеза алкилзамещенных цикланов и доказано, что, в отличие от парафиновых углеводородов, в циклогексановом ряду водород у третичного атома углерода не замещается алкильной группой, вследствие чего катализат не содержит гемзамещенных цикланов.

Таблица 3

	n_D^{20}	d_4^{20}
Фракция гексагидроцимола	1,4392	0,7955
Дегидрогенизат после 1-й дегидрогенизации	1,4877	—
Дегидрогенизат после 2-й дегидрогенизации	1,4888	0,8563

Поступило
12 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Бутлеров, В. Горяинов, ЖРФХО, 5, 302 (1877). ² А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 9, 38 (1877). ³ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализатора в реакциях алкилирования полимеризации и конденсации, 1949. ⁴ Ю. Г. Мамедалиев, Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, 1945. ⁵ Г. Пайнс, В. Н. Ипатьев, Am. Chem. Soc., 67, № 10, 1631 (1945). ⁶ Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 2, изд. АН СССР, 1941, стр. 58, 124.