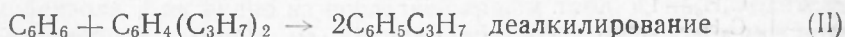
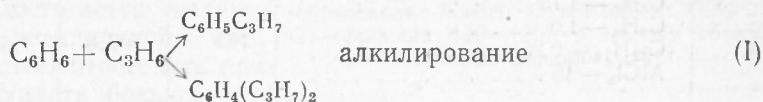


Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН и М. В. КУРАШЕВ

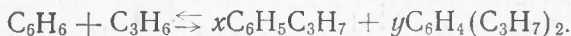
АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА И ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Авторами в предыдущих исследованиях (1) изучалось алкилирование бензола пропиленом с катализаторами на основе фтористого бора и было показано значительное преимущество этих катализаторов перед целым рядом других.

Такие катализаторы, как хлористый алюминий (2) и серная кислота (3), до настоящего времени имеют широкое применение при алкилировании бензола и нафталина (4). С другой стороны, известно, что при взаимодействии диизопропилбензола с бензолом в присутствии катализаторов происходит обратный процесс деалкилирования с образованием изопропилбензола:



Реакцию алкилирования можно рассматривать как сопряженный равновесный процесс алкилирования и деалкилирования:



Предполагается, что соотношение $x : y$ между изопропилбензолом и диизопропилбензолом определяется условиями равновесия, которое зависит от молярного избытка бензола, взятого в реакцию. Так, по данным Ю. Г. Мамедалиева (3) и Ю. Л. Хмельницкого (5) при сернокислотном алкилировании получается следующее соотношение между изопропилбензолом и полиизопропилбензолом (табл. 1).

В настоящей работе изучался состав продуктов реакции алкилирования бензола пропиленом в зависимости от предварительной добавки в реакционную смесь полиизопропилбензола. Начиная эту работу, авторы предполагали, что с помощью такой добавки можно сдвинуть равновесие реакции и воспрепятствовать образованию полиизопропилбензола из бензола и пропилена и что таким образом весь взятый пропилен может пойти на образование моноалкилбензола.

Для реакции был взят бензол с т. кип. 80° , уд. весом $d_4^{21} = 0,8784$: пропилен получался дегидратацией изопропилового спирта с т. кип. 82°

Таблица 1

Мол. отношение $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_3\text{H}_6$	Вес. отношение $x : y$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7 : \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$	Катализатор
1 : 1	1 : 1	H_2SO_4
1 : 2	2 : 1	H_2SO_4
1 : 4	3 : 1	H_2SO_4
1 : 3	3 : 1	H_2PO_4

и содержал 98% непредельных, хлористый алюминий был взят технический. В реакцию брали 31—42 г пропилена, 117—176 г бензола, 20—60 г полиизопрпилбензола и 15% от веса реакционной массы хлористого алюминия. Количество реагентов варьировалось в зависимости от нужных молярных соотношений. Реакция проводилась в 1/2-литровой трехгорлой колбе с интенсивным перемешиванием реакционной смеси, в которую через капиллярную трубку пропускался из газометра пропилен со скоростью 1,5—2 л/час.

Таблица 2

Алкилирование бензола пропиленом с добавкой полиизопрпилбензола при 50°

№№ опытов	Реагенты *	Выход продуктов реакции в % на пропилен			Производительность реакционного объема кг алкилата л реактора
		изопрпил-бензол 145—160°	алкилат 120—170°	полиизопрпил-бензол > 170°	
1	C ₆ H ₆ — 2,0 C ₃ H ₆ — 1,0 AlCl ₃ — 15	145	181,2	75,6	0,379
2	C ₆ H ₆ — 4,0 C ₃ H ₆ — 1,0 AlCl ₃ — 15	177	208	50,0	0,218
3	C ₆ H ₆ — 1,75 C ₃ H ₆ — 1,0 C ₁₂ H ₁₈ — 0,25 AlCl ₃ — 15	165	209,8	40,2	0,44
4	C ₆ H ₆ — 1,5 C ₃ H ₆ — 1,0 C ₁₂ H ₁₈ — 0,5 AlCl ₃ — 15	161	221	18,9	0,464
5	C ₆ H ₆ — 1,35 C ₃ H ₆ — 1,0 C ₁₂ H ₁₈ — 0,65 AlCl ₃ — 15	214,4	227,5	61,6	0,476
6	C ₆ H ₆ — 1,1 C ₃ H ₆ — 1,0 C ₁₂ H ₁₈ — 0,9 AlCl ₃ — 15	—	228,7	—13,2	0,480
7	C ₆ H ₆ — 3,0 C ₃ H ₆ — 1,0 C ₁₂ H ₁₈ — 1,0 AlCl ₃ — 15	214	285,9	—46,6	0,316

* Углеводороды в молях; AlCl₃ — в процентах; C₁₂H₁₈ — диизопрпилбензол, количество которого выражено в числе молей бензола, замененное на эквивалентное по весу количество C₁₂H₁₈.

После опыта реакционная масса разлагалась водой, углеводородный слой отделялся, сушился и разгонялся из колбы с дефлегматором на следующие фракции: 80—120° — бензольная; 120—170° — алкилат, содержащий около 80% изопрпилбензола; 145—160° — фракция изопрпилбензола; >170° — полиизопрпилбензол (*o*-диизопрпилбензол, г. кип. 210° *m*-изомер, 202° *n*-изомер).

Фракция алкилата, кипящего выше 120°, дополнительно разгонялась на ректификационной колонке четкой ректификации. На основании полу-

ченного выхода продуктов реакции в граммах рассчитывался выход алкилбензолов на взятый в реакцию пропилен; для изопропилбензола теоретический выход равен 285,7% на пропилен. Наряду с выходом вычислялась также производительность реакционного объема, которая характеризовалась выходом алкилата, кипящего при 120—170°, в килограммах с 1 л полезного объема реактора, занятого реакционной смесью, за один опыт.

В табл. 2 приводятся результаты опытов по алкилированию пропиленом бензола при исходном молярном отношении $C_3H_6 : C_6H_6 = 1 : 2; 1 : 4$, а также с заменой части бензола полиизопропилбензолом.

На рис. 1 графически представлено увеличение выхода алкилбензольного алкилата с т. кип. 120—170° и снижение выхода полиизопропилбензола, образовавшегося в реакции при добавке в реакционную смесь различных количеств полиизопропилбензола.

В опытах №№ 1 и 2 в табл. 2 показано значение молярного избытка бензола и пропилена на выходы алкила (фракция 120—170°) и изопропилбензола (фракция 145—160°), который возрастает с увеличением количества бензола. Это достигается увеличением объема реакционной смеси и необходимостью перегонять при выделении алкилата большое количество бензола. Как видно из последней графы табл. 2, производительность реакционного объема на алкилат при этом за опыт снижается с 0,379 до 0,218. Как видно из опытов №№ 3—6, замена 0,25; 0,5; 0,65

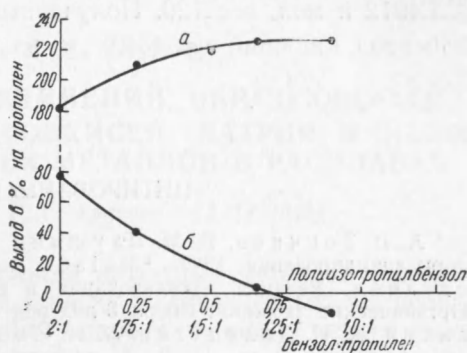


Рис. 1. Влияние добавки полиизопропилбензола на выход фракции 120—170° и образование нового полиизопропилбензола. а — фракция 120—170°, б — вновь образовавшаяся фракция > 170°

и 0,9 молей бензола на полиизопропилбензол приводит к увеличению выхода алкилата со 181 до 228% и изопропилбензола со 145 до 214% — без изменения объема реакционной смеси. Одновременно с этим увеличивается производительность реакционного объема с 0,379 до 0,48 кг алкилата с 1 л полезного объема реактора за опыт.

На рис. 1 приводится количество образующегося полиизопропилбензола: от опыта № 1 к №№ 3, 4 и 5 оно непрерывно убывает — с 75,6 до 6,6% на пропилен. В опыте № 6 новый изопропилбензол не образуется, а добавленный исчезает частично за счет реакции dealкилирования.

На рис. 2 приводится кривая разгонки двух образцов алкилатов, кипящих при 120°, на колонке четкой ректификации (20 теоретических тарелок). При построении кривых в опыте с добавкой полиизопропилбензола добавляемый полиизопропилбензол был зычен и учитывался только объем образовавшегося при реакции полиизопропилбензола.

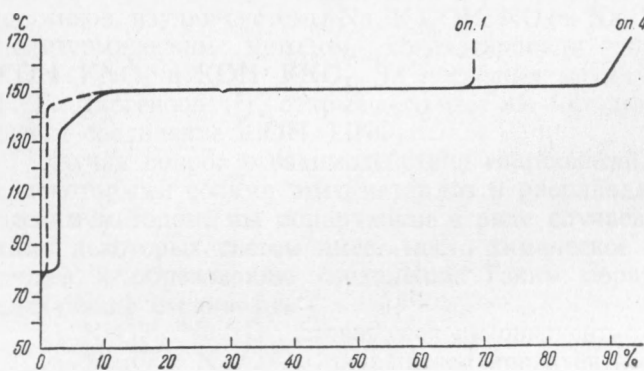


Рис. 2. Разгонка фракции 120—170°, полученной при алкилировании бензола пропиленом при помощи $AlCl_3$

Из кривых разгонок видно, что при алкилировании бензола пропиленом при молярном отношении $C_3H_6 : C_6H_6 = 1 : 2$ алкилат $> 120^\circ$ состоит почти на 70% из изопропилбензола, а при добавке вместо 0,5 моля бензола эквивалентного по весу количества полиизопропилбензола в алкилате $> 120^\circ$ получается около 90% изопропилбензола.

Рассмотренные опыты показывают, что алкилирование бензола пропиленом при добавлении в реакционную массу полиизопропилбензола можно провести почти без образования полиизопропилбензола.

По литературным данным, изопропилбензол характеризуется следующими константами: т. кип. $152,4^\circ$ при 760 мм рт. ст., d_4^{20} 0,8615; n_D^{20} 1,4912 и мол. вес 120. Полученный при точной ректификации изопропилбензол, кипящий при $151,6^\circ$, имел d_4^{20} 0,8614; n_D^{20} 1,4900 и мол. вес. 117.

Поступило
22 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы алкилирования, 1949. ² Vaisop, Bull. Soc. Chim., **32**, 539 (1879). ³ Ю. Г. Ма-
медалиев, Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, 1945.
⁴ Органические реакции, Сборн. 3 под ред. К. А. Кочешкова, 1951. ⁵ Ю. Л. Хмель-
ницкий, А. И. Долодугин, А. И. Скобло, Нефт. хоз., **10**, 43 (1945).