

М. Б. ТУРОВА-ПОЛЯК, Г. И. ЛЕВИ, Л. М. ВОЛКОВА и М. Е. КУИМОВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТИЛОВЫМ И ПРОПИЛОВЫМИ СПИРТАМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 28 I 1953)

Немногочисленные работы по каталитическому алкилированию бензола спиртами в паровой фазе при нормальном давлении касаются алкилирования бензола метиловым и этиловым спиртами. Выход этилбензола по литературным данным ⁽¹⁾ при проведении реакции в указанных условиях достигает 12—15% на введенный в реакцию спирт. Данные об алкилировании бензола пропиловыми спиртами можно найти лишь в патентной литературе.

В настоящей работе изучалась возможность алкилирования бензола этиловым и пропиловыми спиртами над алюмосиликатным катализатором при атмосферном давлении в проточной системе.

В результате проведенного исследования выяснилось, что при алкилировании бензола этиловым спиртом выход этилбензола меняется в зависимости от объемной скорости подачи реакционной смеси: при объемной скорости 0,03 выход этилбензола составляет 28% на введенный в реакцию спирт; при скорости 0,18 выход 25%, а при скорости 0,66 — 15%. При использовании отходящих газов, состоящих в основном из этилена, выход этилбензола может быть удвоен.

При алкилировании бензола нормальным или изопропиловым спиртом (объемная скорость 0,66) получается изопропилбензол с выходом 49—54%. При уменьшении объемной скорости выход изопропилбензола снижается из-за параллельно протекающей реакции дезалкилирования. Как и при алкилировании бензола этиловым спиртом, выход изопропилбензола может быть увеличен при использовании отходящих газов, состоящих в основном из пропилена. Таким образом была установлена возможность получения удовлетворительных выходов этил- и изопропилбензола в проточной системе при нормальном давлении*.

На основании полученных результатов можно высказать некоторые соображения о механизме изучаемой реакции. Мы предполагаем, что алкилирование бензола спиртами протекает не путем прямой конденсации бензола со спиртом (бензол + спирт → алкилбензол + вода), а с предварительной дегидратацией спирта. Образующийся в процессе реакции олефин в активированном состоянии реагирует с бензолом, давая алкилбензол (олефин + бензол → алкилбензол). Такой механизм реакции подтверждается легкостью образования олефинов из спиртов

* Следует учесть, что в условиях наших опытов максимально возможный (термодинамический) выход этилбензола составляет 85%, а изопропилбензола 87%, считая на введенный в реакцию спирт.

даже на полностью „отравленном“ для реакции алкилирования катализаторе, высоким содержанием олефинов в отходящих газах, пригодностью их для алкилирования бензола и, наконец, получением изопропилбензола при алкилировании бензола пропиловым спиртом нормального строения. Допущение образования изопропилбензола за счет изомеризации *n*-пропилбензола отвергается по термодинамическим соображениям, так как при температуре наших опытов равновесие изопропилбензол \longleftrightarrow *n*-пропилбензол сильно сдвинуто в сторону образования *n*-пропилбензола*. Однако окончательно вопрос о механизме реакции алкилирования бензола спиртами сможет быть решен только при применении точных физико-химических методов исследования.

Экспериментальная часть

Исходными веществами служили технический просушенный и перегнанный, содержащий тиофен бензол, абсолютный** этиловый спирт с т. кип. 77,5°/738 мм, n_D^{20} 1,3605, d_4^{20} 0,7889; абсолютный *n*-пропиловый спирт с т. кип. 95—97°/750 мм, n_D^{20} 1,3860, d_4^{20} 0,8040 и абсолютный изопропиловый спирт с т. кип. 81—82°/750 мм, n_D^{20} 1,3776, d_4^{20} 0,7855.

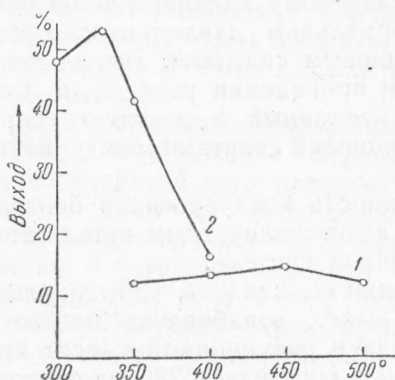


Рис. 1. Выход алкилбензола в зависимости от температуры опыта. 1 — $C_6H_6 + C_2H_5OH$ (3:1), объемная скорость 0,66; 2 — $C_6H_6 + i-C_3H_7OH$ (4:1), объемная скорость 0,66

бензола к этиловому спирту 3:1, объемной скорости 0,03 выход этилбензола достигал 28%; при скорости 0,18—25% и при скорости 0,66—15% на введенный в реакцию спирт. Температура 450° является оптимальной при любой исследованной нами объемной скорости.

Просушенный катализат, полученный в указанных условиях, перегонялся в температурном интервале 78—150°. Этилбензольная фракция 130—140° исследовалась более детально. Из нее выделялся этилбензол со следующими константами: т. кип. 135—136°/757 мм, n_D^{20} 1,4965 и d_4^{20} 0,8666, в количестве 92—95%. Данные, полученные при разгонке, были подтверждены анализом указанной фракции методом комбинационного рассеяния света***.

* Необходимый термодинамический расчет данной реакции, а также реакции дегидратации спиртов и алкилирования бензола спиртами и олефинами производился нами на основании данных В. В. Коробова и А. В. Фроста (2).

** Специальные опыты показали возможность применения продажных не абсолютированных спиртов.

*** Приносим глубокую благодарность Е. Г. Трещовой, любезно производившей спектроскопические анализы.

Оптимальные условия алкилирования бензола изопропиловым спиртом следующие: температура опыта 325°, объемная скорость подачи реакционной смеси 0,66; отношение реагирующих компонентов бен-

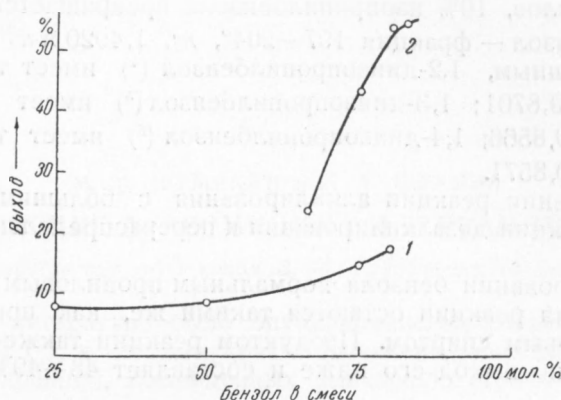


Рис. 2. Выход алкилбензола в зависимости от содержания бензола в исходной смеси. 1— $C_6H_6 + C_2H_5OH$, температура 450°, объемная скорость 0,66; 2— $C_6H_6 + i-C_3H_7OH$, температура 325°, объемная скорость 0,66

зол : изопропиловый спирт 4 : 1 (мол.). Выход изопропилбензола в этих условиях составлял 54% на введенный в реакцию спирт.

Из изопропилбензольной фракции 145—155°, получающейся при разгонке катализата (т. кип. 78—204°), выделялся изопропилбензол с т. кип. 151,5°/760 мм, n_D^{20} 1,4922, d_4^{20} 0,8599, в количестве 96—98%.

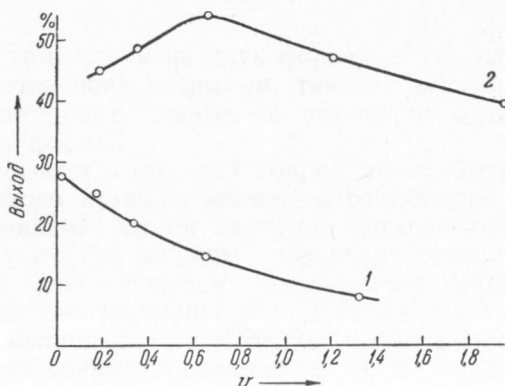


Рис. 3. Выход алкилбензола в зависимости от объемной скорости пропускания исходной смеси. 1— $C_6H_6 + C_2H_5OH$ (3:1), температура 450°; 2— $C_6H_6 + i-C_3H_7OH$ (4:1), температура 325°

Содержание изопропилбензола в исследуемой фракции подтверждено анализом ее методом комбинационного рассеяния света.

Снижение скорости подачи реакционной смеси приводит к снижению выхода изопропилбензола, а именно, при пропускании смеси бензол/изопропиловый спирт с объемной скоростью 0,18 выход изопропилбензола составлял 45%. Это объясняется параллельно идущим дезалкилированием получающегося изопропилбензола, в чем мы убедились специально поставленными опытами и что согласуется с литературными данными (3). Так например, при проведении над катализатором

изопропилбензола с объемной скоростью 0,18 при 325° последний дезалкилируется приблизительно на 13% до бензола и пропилена. Одновременно в указанных условиях, благодаря реакции перераспределения радикалов, 10% изопропилбензола превращается в бензол и диизопропилбензол — фракция 197—204°, n_D^{20} 1,4920 и d_4^{20} 0,8582. По литературным данным, 1,2-диизопропилбензол⁽⁴⁾ имеет т. кип. 203,7°, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 0,8701; 1,3-диизопропилбензол⁽⁵⁾ имеет т. кип. 203°, n_D^{20} 1,4884, d_4^{20} 0,8566; 1,4-диизопропилбензол⁽⁵⁾ имеет т. кип. 210,3°, n_D^{20} 1,4895, d_4^{20} 0,8571.

При проведении реакции алкилирования с большими объемными скоростями реакции дезалкилирования и перераспределения радикалов подавляются.

При алкилировании бензола нормальным пропиловым спиртом оптимальные условия реакции остаются такими же, как при алкилировании изопропиловым спиртом. Продуктом реакции также является изопропилбензол, но выход его ниже и составляет 48—49%.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Натансон, М. Я. Каган, ЖФХ, 17, 381 (1943); D. Z. Hammick, M. Roberts, J. Chem. Soc., 1948, 73; N. M. Cullinane, S. I. Chard, R. Meatyard, J. Soc. Chem. Ind. (London), 67, 232 (1948). ² В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1949. ³ Р. Д. Оболенцев, Н. Н. Грязев, ДАН, 73, 121 (1950); К. П. Лавровский, А. А. Михановская, Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1589 (1946). ⁴ F. W. Melpolder, J. E. Woodbridge, C. E. Headington, J. Am. Chem. Soc., 70, № 3, 935 (1948). ⁶ A. Newton, *ibid.*, 65, 320 (1943).