

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

**ХАРАКТЕР АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ  
С РАЗЛИЧНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ В ПРИСУТСТВИИ  
ДИИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА**

В настоящей работе рассматривается сравнительная эффективность алкилирования бензола пропиленом с рядом катализаторов и роль при этом диизопропилбензола, а также возможный механизм реакции. Хотя  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$  применялись различными исследователями для алкилирования бензола пропиленом, но опыты проводились в различных условиях и поэтому не вполне сравнимы. В данной работе при сравнении различных катализаторов сохранялась полная идентичность условий. Методика эксперимента уже излагалась в (1, 2); принципиально она заключалась в том, что алкилирование проводилось в поллитровой трехгорлой колбе, куда помещался бензол и катализатор, а пропилен при хорошем перемешивании пропусклся через капиллярную трубку в реакционную массу.

Для реакции был взят бензол с константами  $d_4^{20}$  0,8784;  $n_D^{20}$  1,5000; т. пл.  $+5,1^\circ$ ; пропилен получился дегидратацией изопропилового спирта на окиси алюминия. Продукты реакции после отделения от катализатора, а в случае  $\text{AlCl}_3$  его разложения водой, промывались, сушились и разгонялись из колбы с дефлегматором на бензольную фракцию от  $80$  до  $120^\circ$ , фракцию, кипящую при  $120-170^\circ$ , — алкилат и полиизопропилбензол, кипящий выше  $170^\circ$ . Кроме того, алкилат  $> 120^\circ$  разгонялся на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок. Диизопропилбензол, который в некоторых случаях использовался в реакции, состоял из *o* и *n*-изомеров.

Ниже приводятся результаты алкилирования бензола пропиленом с четырьмя различными катализаторами при  $50^\circ$ , причем во всех опытах было взято 156 г бензола (2 моля) и 22,4 пропилена (1 моль).

Таблица 1

Характер алкилирования бензола пропиленом с различными катализаторами

№№ опытов	Катализатор	Выход фракций на пропилен в % (в скобках в % от теоретического)			
		полиизопропилбензол, $>170^\circ$	изопропилбензол, $145-160^\circ$	алкилат, $120-170^\circ$	алкилат, $>120^\circ$
5	$\text{AlCl}_3$ . . . . .	75,6 (35,4)	145 (51)	181,2 (63)	256,8
21	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (96%) . . . . .	43,4 (20,4)	176 (62)	230,8 (81)	274,2
20	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ . . . . .	20,4 (9,6)	259 (91)	259 (91)	279,4
32	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ . . . . .	12,6 (5,9)	232 (82)	265,5 (93)	278,1

Характер алкилирования бензола пропиленом с двумя катализаторами при различных молярных отношениях пропилена и бензола

№№ опытов	Катализатор	Мол. отн. пропилен: бензол	Выход фракций на пропилен в % (в скобках в % от теоретического)			
			>170°	145—160°	120—170°	>120°
5	AlCl <sub>3</sub> . . . . .	1:2	75,6	145 (51)	181,2	256,8
10	AlCl <sub>3</sub> . . . . .	1:4	50,0	178,1 (63)	208,0	258,0
18	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	1:1,5	29,2	188 (66)	230,8	260,0
20	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	1:2	20,4	259 (91)	259,0	279,4
12	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	1:4	18,2	236 (83)	259,6	277,8

В табл. 2 сравнивается действие катализаторов при различных молекулярных отношениях C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Данные этой таблицы показывают значительные преимущества катализатора H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub> по сравнению с AlCl<sub>3</sub> при различном соотношении пропилена и бензола. Так, близкие выходы с катализаторами достигаются при H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·BF<sub>3</sub>, когда молярное отношение C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 1:1,5 (выход изопропилбензола 66% от теоретического), а у AlCl<sub>3</sub> при C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 1:4 (выход 63%).

Таблица 3

Состав продуктов реакции

№№ опытов	Катализатор	Состав в вес. %			
		бензол, фр. кип. до 120°	алкилат, 120—170°	изопропилбензол, 145—160°	полиизопробензол, >170°
5	AlCl <sub>3</sub> . . . . .	49,7	35,5	28,4	14,8
21	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	46,3	45,2	34,5	8,5
20	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . . . . .	45,1	50,8	50,8	4,1
32	H <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub> . . . . .	45,5	52,0	45,5	2,5

Состав продуктов реакции до отгонки изопропилбензола приводится в табл. 3.

Наибольшая концентрация изопропилбензола в сравнимых условиях опыта получается при приме-

нении катализаторов на основе фтористого бора.

Физические константы фракции изопропилбензола 145—160° (т. кип. чистого изопропилбензола 152,4°) приводятся в табл. 4.

Кривые разгонки алкилата, кипящего выше 120°, приводятся на рис. 1.

Результаты опытов показывают, что катализатор на основе фтористого бора имеет значительные преимущества по сравнению с хлористым алюминием и серной кислотой, так как увеличивается выход изопропилбензола на пропилен и фракции алкилата при одновременном снижении образования полиизопропилбензола.

На состав продуктов реакции, очевидно, влияет скорость реакции алкилирования моноизопропилбензола в диизопропилбензол, которая больше с хлористым алюминием и меньше с кислотными катализаторами. В литературе встречаются указания, что скорость алкилирования изопропилбензола выше, чем бензола (3). Условиями термодинамического равновесия состав реакционной смеси может не определяться, так

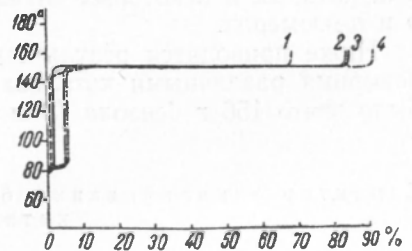


Рис. 1. Разгонка фракции, кипящей выше 120°, полученной с различными катализаторами. 1 — опыт 5, 2 — опыт 21, 3 — опыт 20, 4 — опыт 32

как за время реакции оно, очевидно, не установится с кислотными катализаторами.

Интересно было проверить деалкилирующую способность трех различных катализаторов на бензоле и диизопропилбензоле по реакции:



С этой целью проводилось перемешивание при 50° 1,5 моля бензола (116 г) с 39 г диизопропилбензола в течение 18 час. в колбе с обратным холодильником и катализатором, взятым в количестве 15 вес. % к реакционной смеси.

После опыта определялся выход фракции алкилата 120—170°, которая образуется в результате деалкилирования диизопропилбензола, кипящего выше 170°. Только хлористый алюминий вызывал реакцию деалкилирования, кислотные катализаторы деалкилирования не вели. Результаты деалкилирования представлены в табл. 5.

Фракция алкилата 120—170° образовалась с хлористым алюминием в результате деалкилирования в количестве 25 г, с кислотными же катализаторами 1—2 г, что находится в пределах ошибки опыта. Таким образом, с кислотными катализаторами не устанавливается равновесно-

Таблица 4

Физические свойства фракции изопропилбензола

№№ опытов	Катализатор	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Мол. вес.
5	AlCl <sub>3</sub> . . .	0,8630	1,4910	119,0
21	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	0,8620	1,4911	120,8
20	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub>	0,8615	1,4911	119,8
32	H <sub>2</sub> O·BF <sub>3</sub> . .	0,8614	1,4910	120,2

Таблица 5

Деалкилирование диизопропилбензола с бензолом в присутствии различных катализаторов

№№ опытов	Катализатор	Диизопропилбензол		Выход фракции 120—170° в г	Конверсия диизопропилбензола в %
		взято в реакцию в г	получено после реакции в г		
8	AlCl <sub>3</sub> . . . . .	39	17	25	56
27	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	39	40	0,9	0
16	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub> . .	39	39	1,7	0

Таблица 6

Алкилирование бензола пропиленом в присутствии диизопропилбензола

№№ опытов	Катализатор	Выход на пропилен в %			
		полиизопр-пилбензол, >170°	изопр-пилбензол, 145—160°*	алкилат 120—170°	алкилат, >120°
6	AlCl <sub>3</sub> . . . . .	18,9	161 (145)	221,1	240,0
22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	53,2	158,3(176)	227,2	280,4
17	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·BF <sub>3</sub>	50,5	165(259)	222,6	273,1

\* В скобках дан выход изопропилбензола в опытах без добавки полиизопр-пилбензола (см. табл. 1)

го состояния между бензолом, моно- и диизопропилбензолом.

В предыдущей работе (4) была показана роль добавок полиизопр-пилбензола к бензолу, что сдвигает равновесие и увеличивает образование моноалкилбензола в случае алкилирования с AlCl<sub>3</sub>.

В табл. 6 приводятся результаты по алкилированию бензола пропиленом в присутствии диизопропилбензола. Реакция алкилирования проводилась по обычной методике, но 0,5 моля бензола в реакционной смеси было заменено на эквивалентное по весу количество диизопропилбензола. Состав реакционной смеси C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> = 1 : 1,5 : 0,5; катализатор взят в количестве 15% к жидким углеводородам. Температура опыта 50°. При составлении баланса опыта добавленный в реакционную массу диизопропилбензол был вычтен.

Добавка диизопропилбензола при алкилировании с кислотными катализаторами не оказала положительного влияния, а имела отрицательный эффект, так как снижала избыток бензола по отношению к пропилену, не участвуя в реакции. Кроме того, такой результат объясняется

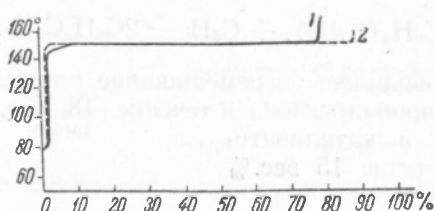


Рис. 2. Разгонка фракции 120—170°, полученной при алкилировании бензола пропиленом с помощью  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ . 1 — опыт 17, 2 — опыт 20

тем, что с кислотными катализаторами не устанавливается равновесного состояния в реакционной смеси между бензолом, изопропилбензолом и диизопропилбензолом и, следовательно, невозможна реакция деалкилирования добавленного диизопропилбензола.

Результаты этих опытов иллюстрирует также кривая разгонки алкилата, полученного с катализатором  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$  с добавкой (1) и без добавки (2) диизопропилбензола (рис. 2).

Поступило  
13 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. М. Паушкин, А. В. Топчиев, ЖПХ, 21, № 10 (1948). <sup>2</sup> А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакции алкилирования, 1949. <sup>3</sup> F. E. Condon, J. Am. Chem. Soc., 70, № 6, 2265 (1948). <sup>4</sup> А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, ДАН, 88, № 5 (1953).