

Действительный член АН Аз. ССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ и Ш. В. ВЕЛИЕВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Алюмосиликатный катализ, введенный в науку о химии и переработке нефти Н. Д. Зелинским, Л. Г. Гурвичем и С. В. Лебедевым, в последние годы получил широкое развитие в самых разнообразных отраслях органического синтеза. Универсальный характер действия природных и синтетических алюмосиликатов, наблюдаемый в ускорении реакций крекинга, полимеризации, деполимеризации, изомеризации цепи и циклов, гидрогенизации, дегидрогенизации, циклизации, дециклизации, алкилирования и деалкилирования и других превращений углеводородных молекул, был предметом всесторонних исследований.

Несомненный теоретический и прикладной интерес представляет изучение реакции алкилирования галоидбензолов олефинами в присутствии алюмосиликатов. Ввиду отсутствия в литературе каких-нибудь данных по этому вопросу нами было предпринято специальное исследование, основные результаты которого приводятся в настоящем сообщении.

Экспериментальная часть

Хлорбензол был получен каталитическим хлорированием бензола и имел следующие свойства: т. кип. 131—132°; d_4^{20} 1,106; n_D^{20} 1,5245; мол. вес 112; элементарный анализ в %: С 64,1; Н 4,3; Cl 31,5.

В качестве алкилирующего агента была применена пропилен-пропановая фракция пирогаза, содержащая 76,9% пропилена, 22% пропана и 1,1% бутанов и бутиленов. Бутилен, применяемый для бутилирования бензола, получался дегидратацией *n*-бутилового спирта.

Алюмосиликатный катализатор был получен совместным осаждением SiO_2 и Al_2O_3 из растворов жидкого стекла и калийалюминиевых квасцов. Весовое соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в синтезированном катализаторе было 9 : 1.

Опыты проводились в аппаратуре, схематически изображенной на рис. 1. Она состоит из баллона со сжатым воздухом 1, емкости для сырья 2, реактора 3, помещенного в электрическую печь 4, системы для сжиднения и конденсации продуктов реакции 8, 9, 10, реометра 11, газовых часов 12 и газометра 13. Порядок производства опытов был следующий. Емкость 2 заполнялась смесью хлорбензола и олефина в желаемых соотношениях. После достижения в реакционной зоне требуемой температуры производилась подача реагирующей смеси путем создания давления над уровнем жидкости сырьевого баллона. Скорость подачи и необходимое давление поддерживались с помощью редуционных вентиляей, установленных на емкости и в начале и в конце реактора. Охлаждение и конденсация катализатора, а также сепарация и улавливание газа видны из рис. 1.

Алкилат после предварительных анализов перегонялся на колонке четкой ректификации с выделением фракций нереагировавшего хлорбензола, алкилхлорбензола, остатка и побочных продуктов реакции.

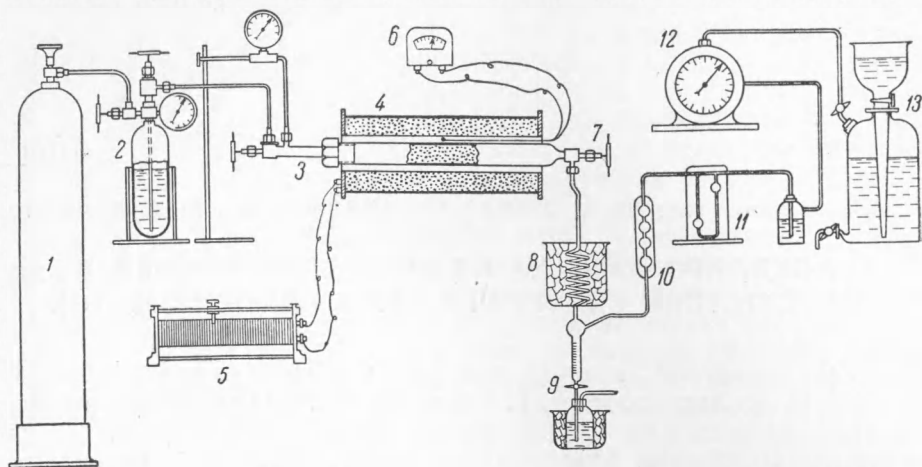


Рис. 1

Газы собирались в газометре и анализировались. Количество кокса, образовавшегося на поверхности катализатора, определялось по углекислому газу, выделяемому при выжиге кокса.

Основные результаты опытов по алкилированию хлорбензола пропиленом приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опытов	Т-ра реакции в °	Давление в атм	Скорость подачи сырья в объемах на объем катализатора в час.	Мол. соотнош. хлорбензола к непредельным углеводородам	Взято в вес. %			Получено в вес. % на смесь			Состав алкилата в вес. %			Выход моноалкилхлорбензола в вес. % от потери
					хлорбензола	непредельных углеводородов	предельных углеводородов	алкилата	кокса	газа и потерь	хлорбензола	алкилхлорбензола	остатка	
1	350	10	0,5	4:1	89,2	8,3	2,5	93,8	1,3	4,9	75,4	21,7	2,9	66,4
2	350	20	0,5	4:1	89,2	8,3	2,5	94,8	1,0	4,2	72,4	25,0	2,6	79,8
3	350	30	0,5	4:1	89,2	8,3	2,5	95,3	1,0	3,7	71,8	25,4	2,8	81,0
4	350	40	0,5	4:1	89,2	8,3	2,5	90,8	1,5	7,7	71,3	25,8	2,9	82,3
5	300	20	0,5	4:1	89,2	8,3	2,5	90,8	1,3	7,9	73,0	24,7	2,3	78,8
6	400	20	0,5	4:1	89,2	8,3	2,5	91,8	1,2	7,0	73,0	24,0	3,0	76,5
7	350	20	0,3	4:1	89,2	8,3	2,5	93,5	1,0	5,5	70,9	26,3	2,8	83,8
8	350	20	0,5	3:1	89,3	10,6	3,1	94,7	1,5	3,8	69,4	26,1	4,5	64,3

Примечание. Продолжительность опыта 3 часа.

Как видно из данных табл. 1, при температуре 350°, давлении 20 атм, объемной скорости 0,3 объема жидкости на 1 объем катализатора в час и мольном соотношении хлорбензола и пропилена, равном 4:1, выход изопропилхлорбензола достигает 84% от теории. Изменение давления в пределах 10 и 20 атм заметно сказывается на выходе изопропилхлорбензола; выход при этом увеличивается от 66,4 до 79,8%. Последующее увеличение давления до 40 атм хотя и отражается на увеличении выхода целевого продукта, но это увеличение не превышает 3—4%. Оптимальной температурой реакции является 350°. Отклонение от этой тем-

пературы на 50° в ту или другую сторону уменьшает выход изопропилхлорбензола на 1—3%. На выход продукта реакции влияет скорость подачи сырья. Снижение объемной скорости от 0,5 до 0,3, при прочих равных условиях, приводит к увеличению выхода изопропилхлорбензола на 4%. На выход изопропилхлорбензола оказывает существенное влияние также соотношение реагирующих компонентов.

Основные результаты опытов по алкилированию хлорбензола бутиленом приведены в табл. 2.

Таблица 2

опытов	Т-ра реакции в °С	Давление в атм	Объемная скорость подачи сырья	Взято в вес. %		Получено в вес. % на смесь			Состав алкилата в вес. %			Выход моноалкилхлорбензола в вес. % от теории
				хлорбензола	бутилена	алкилата	кокса	газа и потерь	хлорбензола	алкилхлорбензола	остатка	
1	350	10	0,5	89,0	11,0	94,1	1,0	4,9	80,5	16,0	3,5	48,5
2	350	20	0,5	89,0	11,0	94,8	1,5	3,7	74,0	22,4	3,6	67,2
3	350	40	0,5	89,0	11,0	94,4	1,4	4,2	70,9	25,8	3,3	77,4
4	350	60	0,5	89,0	11,0	95,4	1,2	3,4	70,7	25,5	3,8	76,5
5	300	40	0,5	89,0	11,0	94,6	1,6	3,8	71,7	24,4	3,9	73,4
6	400	40	0,5	89,0	11,0	94,6	1,6	3,8	71,0	26,0	3,0	78,0
7	350	40	0,3	89,0	11,0	93,7	1,3	5,0	68,2	27,8	4,0	83,4

Примечание. Молярное отношение хлорбензола к бутилену равно 4:1. Продолжительность опыта 3 часа.

Как видно из данных табл. 2, при температуре 350°, давлении 40 атм, скорости 0,3 объема жидкости на объем катализатора в час и мольном отношении хлорбензола к бутилену, равном 4:1, выход вторичного бутылхлорбензола превышает 83% от теории. Изменение условий реакции соответственно отражается на показателях процесса, что наглядно иллюстрируется данными табл. 2.

Поступило
16 VII 1953