

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Л. Н. АНДРЕЕВ и Б. А. КРЕНЦЕЛЬ

**КОМПЛЕКС ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ
КАК КАТАЛИЗАТОР АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА
ИЗОПРОПИЛХЛОРИДОМ И ТРЕТИЧНЫМ БУТИЛХЛОРИДОМ**

В предыдущем нашем сообщении (1) было описано алкилирование изопентана изопропилхлоридом в присутствии серной кислоты. Серная кислота как катализатор алкилирования обладает рядом недостатков, среди которых наиболее существенным является ее значительный расход. Применение же такого активного катализатора как хлористый алюминий в реакции взаимодействия хлористых (и вообще галоидных) алкилов с парафиновыми углеводородами, как показывают опубликованные данные (2, 3), приводит к реакции межмолекулярной гидрогенизации и образованию за счет нее из хлористого алкила хлористого водорода и соответствующего парафинового углеводорода.

Среди других катализаторов алкилирования нам представлялось весьма интересным исследовать возможность использования для этой цели комплекса хлористого алюминия с серной кислотой. В литературе почти отсутствуют экспериментальные исследования, затрагивающие вопросы применения этого комплекса как катализатора в реакциях алкилирования.

Н. Г. Сидорова и Е. А. Вдовцева (4) применяли комплекс хлористого алюминия с серной кислотой для препаративных целей при конденсации бензола с галоидопроизводными углеводородами. Были получены хорошие выходы соответствующих замещенных ароматических углеводородов, но сам процесс изучению не подвергался. Работы по алкилированию с этим катализатором парафиновых углеводородов в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

Комплекс хлористого алюминия с серной кислотой образуется по реакции:



Исходная серная кислота имела концентрацию 100%. Методика проведения алкилирования и обработка полученного продукта оставались такими же, как и в опытах с серной кислотой. Результаты опытов сведены в табл. 1. Анализ полученных данных позволяет сделать некоторые выводы относительно закономерностей протекания реакции алкилирования изопентана изопропилхлоридом и третичным бутилхлоридом в присутствии комплекса $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Алкилирование изопентана изопропилхлоридом. Влияние молярных отношений (опыты 22—27). Как видно из графика на рис. 1, зависимость выхода продукта от отношения $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} : \text{C}_5\text{H}_{12}$ выражается, как и в случае сернокислотного алкилирования, прямой, уравнение которой приведено на графике.

Влияние времени реакции алкилирования (опыты 32, 33, 39, 40—42). Найденная зависимость дает основание считать, что в данных опытах, в отличие от опытов в присутствии серной кислоты,

Алкилирование изопентана изопропилхлоридом (катализатор: комплекс хлористый алюминий + серная кислота) t 25–27°

№№ опытов	Объем изопентана в см ³	Объем хлорист. изопропила в м ³	Мол. отнош. изопентан : изопропилхлорид	Колич. катализатора в г	Время опыта в час.	Выход продукта в г	Разгонка продукта в г					Выход продукта выше 50° в % от теории
							до 40°	40–50°	50–125°	> 125°	потери	
22	232	91	2 : 1	10	4,5	180	73,2	34,2	58,4	8,0	6,2	58,2
23	232	91	2 : 1	10	4,5	180	65,3	38,2	54,4	10,7	11,4	57,1
24	116	91	1 : 1	10	4,5	81,6	16,3	24,5	9,9	16,9	14,1	23,5
25	116	91	1 : 1	10	4,5	81,9	23,1	25,2	11,2	17,7	4,7	25,8
26	232	47	4 : 1	10	4,5	132	56,1	32,8	30,2	6,9	6,0	65,0
27	232	47	4 : 1	10	4,5	130	45,1	33,5	38,7	7,6	5,2	81,5
28	174	69	1,5 : 0,75	5	4,5	125	43,4	31,5	36,7	6,0	7,4	50,0
29	174	69	1,5 : 0,75	5	4,5	105	36,6	29,3	23,5	9,6	6,0	38,8
30	174	69	1,5 : 0,75	2,5	4,5	150	70,2	72,3	2,4		5,2	2,8
31	174	69	1,5 : 0,75	2,5	4,5	153	112,3	29,3	2,0		9,7	2,3
32	174	69	1,5 : 0,75	10	4,5	93,3	28,4	18,8	26,0	16,1	4,0	44,3
33	174	69	1,5 : 0,75	10	4,5	90,4	26,8	21,2	20,6	16,1	5,6	43,0
34	174	69	1,5 : 0,75	4	4,5	134	67,0	49,5	11,5		7,0	13,5
35	174	69	1,5 : 0,75	4	4,5	127	59,5	42,1	18,4		7,0	21,5
36	174	69	1,5 : 0,75	3,9	4,5	103,6	50,9	23,2	9,3	14,4	5,8	27,8*
37	174	60	1,5 : 0,75	3,5	4,5	134	77,6	45,0	5,1		6,3	6,0
38	174	69	1,5 : 0,75	3,5	4,5	138	69,5	59,0	4,2		5,3	4,9
39	174	69	1,5 : 0,75	10	3,0	90,8	25,0	25,0	17,4	17,4	6,0	40,7
40	174	69	1,5 : 0,75	10	3,0	92,0	25,3	24,4	16,0	17,3	9,0	39,0
41	174	69	1,5 : 0,75	10	1,5	84,2	32,6	19,5	11,2	16,6	4,3	32,5
42	174	69	1,5 : 0,75	10	1,5	87,5	25,6	25,0	14,3	16,3	6,3	35,8

* Была взята изопентановая фракция.

отсутствует период индукции и значительно возрастает расчетное время полного превращения изопропилхлорида. Указанное отличие объясняется, повидимому, иным механизмом алкилирования. Этот вопрос заслуживает дальнейшего исследования.

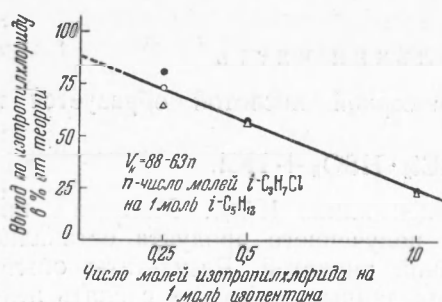


Рис. 1. Каталитическое алкилирование изопентана. Влияние соотношения между $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ и $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$. Катализатор $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. V_i — выход по изопропилхлориду

Влияние количества катализатора (опыты 22—38). Опыт проводился при указанном выше соотношении между изопропилхлоридом и изопентаном, при времени реакции 4,5 часа. Количество катализатора изменялось в пределах от 2,5 до 10 г. Результаты опытов иллюстрируются графиком на рис. 2. Как видно из этого графика, существует определенное, оптимальное количество катализатора (примерно 7 г на 1 моль изопропилхлорида) и дальнейшее увеличение его бесполезно.

Характеристика алкилата. В табл. 2 приведена характеристика полученного алкилата в сравнении с продуктом, образующимся при проведении реакции алкилирования в присутствии серной кислоты.

Как следует из данных табл. 2 в присутствии комплекса $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ образует алкилат, характеризующийся большим удельным весом, повы-

шенными коэффициентом рефракции и бромным числом по сравнению с продуктом, образующимся при применении в качестве катализатора серной кислоты. На рис. 3 представлена кривая разгонки алкилата на колонке, эквивалентной 30 теоретическим тарелкам. Как видно из кривой разгонки, полученный продукт содержит примерно 18% гексанов, 22% гептанов, 60% октанов и более высокомолекулярных углеводородов. Таким образом, здесь также имеет место реакция диспропорционирования.

Алкилирование изопентана третичным бутилхлоридом. Методика проведения опытов и обработка получаемых продуктов оставались прежними. Целевым продуктом реакции считались углеводороды, выкипающие выше 55°. Исходный третичный бутилхлорид перегонялся в пределах 50—52°. Результаты проведенной серии опытов сведены в табл. 3.

Таблица 2

Характеристика алкилата ($t_k > 50^\circ$)

Катализаторы	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Бромн. число
$AlCl_3 \cdot HSO_4$	0,7480	1,4059	3,275
H_2SO_4	0,7068	1,3990	0,504

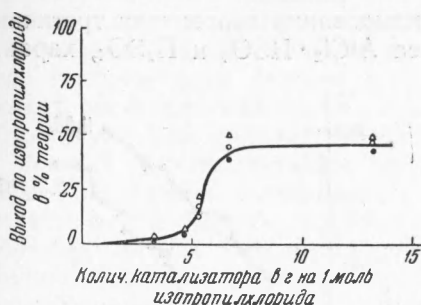


Рис. 2. Каталитическое алкилирование изопентана. Влияние количества катализатора. Катализатор $AlCl_3 \cdot HSO_4$



Рис. 3. Кривая разгонки продукта, полученного при реакции $i-C_3H_7Cl$ с $i-C_5H_{12}$. Катализатор $AlCl_3 \cdot HSO_4$

С этим катализатором опыты были поставлены в направлении выявления влияния времени реакции и количества катализатора на выход

Таблица 3

Алкилирование изопентана третичным бутилхлоридом

№ опытов	Катализатор	Колич. катализатора в г	Объем изопентана в см ³	Объем хлорист. бутила в см ³	Мол. отнош. изопентан: бутилхлорид	Время опыта в час.	Выход продукта в г	Разгонка продукта в г					Выход продукта 3, 4, 5 фракции в % от теории	
								до 40°	от 40 до 55°	от 55 до 80°	от 80 до 135°	свыше 135°		потери
43	Комплекс хлористый алюминий-серная кислота	10	116	27,5	4:1	4,5	43,0	8,9	8,8	3,4	12,5	5,4	3,9	66,8
44		10	116	27,5	4:1	3,0	35,9	7,0	4,9	2,5	9,9	9,2	2,4	67,5
45		10	116	27,5	4:1	1,5	45,5	9,6	9,2	3,3	10,7	7,2	5,5	66,1
46		2,5	116	27,5	4:1	4,5	62,5	14,3	23,6	5,6	5,3	2,9	9,8(2)	43,2
47		1,5	116	27,5	4:1	4,5	77,0	62,6	3,7	свыше 55°—5,8			4,9	18,2
48		2,0	116	27,5	4:1	4,5	75,1	54,3	7,3	свыше 55°—9,2			4,3	28,8
49		3,0	116	27,5	4:1	4,5	57,8	32,3	4,4	2,0	10,4	4,7	3,1	56,5

целевого продукта реакции. Опыты проводились при молярном отношении изопентана к бутилхлориду 1,0 : 0,25, температура 25—27°.

Результаты опытов позволяют прийти к следующим основным выводам, касающимся закономерностей реакции изопентана с третичным бутилхлоридом.

1. Выход целевого продукта реакции в исследованном интервале времени реакции (от 1,5 до 4,5 час.) практически не зависит от времени. Это может быть объяснено высокой реакционной способностью третичного бутилхлорида, имеющего третичный атом углерода.

2. Зависимость между количеством катализатора и выходом продукта реакции выражается логарифмической кривой. Увеличение количества катализатора выше примерно 15 г на 1 моль бутилхлорида лишь в очень незначительной степени увеличивает выход продукта реакции.

Таблица 4
Характеристика полученных углеводородов

Катализаторы	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Бромн. число
H_2SO_4	0,7359	1,4074	2,14
$AlCl_3 \cdot HSO_4$. . .	0,8113	1,4115	2,95

Углеводороды, полученные при алкилировании изопентана третичным бутилхлоридом в присутствии комплекса $AlCl_3 \cdot HSO_4$ и H_2SO_4 , характеризовались показателями, приведенными в табл. 4.

Таким образом, в присутствии комплекса $AlCl_3 \cdot HSO_4$ образуются углеводороды с большим удельным весом и коэффициентом рефракции. «Утяжеление» алкилата в этом случае характеризуется также данными разгонки на колонке (эквивалентной 30 теоретическим тарелкам), приведенными на рис. 4. Кривые разгонки указывают что, как и в случае алкилирования изопентана изопропилхлоридом, имеет место явление диспропорционирования углеводородов, изучаемое в другой серии наших исследований (5, 6).

Предварительный качественный анализ фракции, кипящей в пределах 108,5—135°, с помощью спектров комбинационного рассеяния света показал присутствие в исследуемом продукте 2,2,5-триметилгексана (основной компонент), 2,3,5-триметилгексана, 2,5-диметилгексана. Эти данные характеризуют образование при алкилировании изопентана третичным бутилхлоридом сильно разветвленных углеводородов. Спектральный анализ проводился А. А. Кислинским, которому авторы приносят благодарность.

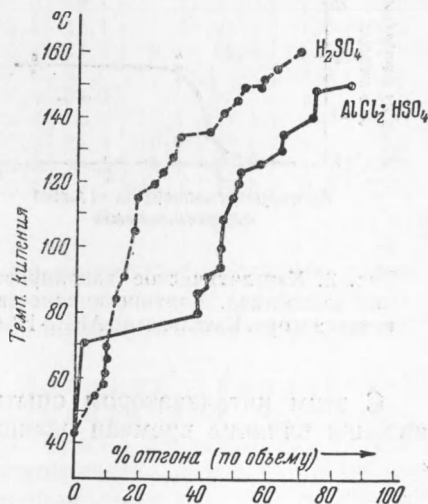


Рис. 4. Кривая разгонки продукта, полученного при алкилировании $i-C_5H_{12} + B$ и Cl

Поступило
4 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Л. Н. Андреев, ДАН, 92, № 2 (1953). ² L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., 68, 275 (1946). ³ L. Schmerling, Ind. Eng. Chem., 40, 2072 (1948). ⁴ Н. Г. Сидорова, Е. А. Вдовцева, ЖОХ, 19, 337 (1942). ⁵ А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель и др., ДАН, 86, № 4, 741 (1952). ⁶ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин и др., ДАН, 86, № 2 (1952).