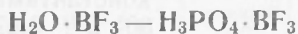


Академик А. В. ТОПЧИЕВ, М. В. КУРАШЕВ и Я. М. ПАУШКИН

О РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ  
С КАТАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ



В настоящей статье подробно исследована реакция алкилирования бензола пропиленом при помощи катализатора, приготовленного на основе 88,7% ортофосфорной кислоты и фтористого бора. Нами установлено, что при насыщении водной ортофосфорной кислоты фтористым бором образуется смесь двух комплексных соединений — моногидрата фтористого бора и комплекса *o*-фосфорной кислоты с  $\text{BF}_3$ .

В табл. 1 приводятся свойства системы  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ , полученной при насыщении ортофосфорной кислоты различной концентрации.

Проводилось определение удельного веса и электропроводности как систем, приготовленных непосредственным насыщением растворов кислоты, так и систем, полученных смешением моногидрата фтористого бора и комплекса фосфорной кислоты с фтористым бором в необходимой пропорции. Определение электропроводности проводилось методом, изложенным в (1). Результаты показали хорошую сходимость, максимальное расхождение  $< 0,5\%$ . Общую формулу для насыщенных растворов ортофосфорной кислоты можно представить так:

$n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 + m\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ .

Таблица 1  
Свойства растворов *o*-фосфорной кислоты до и после насыщения их фтористым бором

Конц. кислоты в %	$d_4^{20}$ $n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 - m\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	$d_4^{20}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\mu_{20}$ $n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 - m\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	Содерж. фторист. бора в %
100	1,903	1,8761	0,00722	41,0
88,8	1,8684	1,7522	—	51,0
86,7	1,8714	1,7166	0,01208	52,4
75,2	1,8556	1,6112	0,01694	59,4
64,8	1,8426	1,5059	0,01740	64,0
40,0	1,8106	1,2600	—	71,8
20,5	1,7932	1,1286	—	76,0
0,0	1,7793	1,0000	0,03507	79,0

Подтверждением сказанному может служить и то положение, что при вес фтористого бора при насыщении растворов кислоты соответствовал теоретическому. Количество присоединившегося  $\text{BF}_3$  к 100 г кислоты может быть вычислено по формуле  $G = 0,694 P + 3,778 (100 - P)$ , где  $P$  — концентрация кислоты в %; 0,694 — количество фтористого бора, присоединившееся к 1 г 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 3,778 — количество фтористого бора, присоединившееся к 1 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Исследование изменения вязкости и уд. веса от температуры показало, что с увеличением температуры эти характеристики катализатора уменьшаются. Полученные данные сведены в табл. 2.

Данные вязкости и уд. веса при температурах выше 30° являются приближенными, так как при этих температурах выделяется фтористый бор, который препятствует точному определению этих величин.

Алкилирование бензола пропиленом с катализатором, приготовленным из 88,7% ортофосфорной кислоты состава 11,3%  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  + 88,7%  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ , проводилось в 0,5-литровой трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и центробежной мешалкой с ртутным затвором. В колбе помещался бензол и катализатор, а пропилен при энергичном перемешивании (скорость вращения мешалки 800 об/мин) подавался через трубку диаметром 2 мм в реакционную массу. При проведении опытов исследовался расход катализатора, влияние количественных соотношений компонентов, температуры, скорости подачи пропилена, а также количества катализатора на выход и состав продуктов реакции.

Таблица 2

Зависимость вязкости и уд. веса от температуры для катализатора, приготовленного из 100% о-фосфорной кислоты и фтористого бора

Г-ра в %	$d_4^{20}$	$d_4^{20}$	Вязкость, сст
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	
0	1,9430	—	—
10	1,9244	—	—
20	1,9030	—	43,09
30	—	—	33,13
40	1,8229	—	—
50	—	1,8587	20,58
60	1,8153	1,8517	18,91
80	1,7214	1,8358	—
90	1,6667	1,8202	—

Для реакции был взят бензол с константами: т. пл. +5,0°, т. кип. 79—80°,  $d_4^{20}$  0,8782,  $n_D^{20}$  1,5004; пропилен получался дегидратацией изопропилового спирта на окиси алюминия при температуре 380°. По окончании опыта продукта реакции отделялись от катализаторного слоя, промывались, сушились и разгонялись на ректификационной колонке, эквивалентной 18 теоретическим тарелкам. При разгонке отбирались: бензольная фракция, кипящая до 120°; алкилат, кипящий в пределах 120—170°; изо-

пропилбензол, кипящий при 152—153°, и полиизопропилбензол, кипящий выше 170°.

Исследование показало, что фракция, кипящая до 120°, не содержит алкилпродуктов, фракция 120—170° практически состоит из изопропилбензола, а фракция, кипящая выше 170°, в основном состоит из диизопропилбензола. У выделенных фракций определялся уд. вес, показатель преломления, бромное число, а идентификация ароматических углеводородов проводилась путем окисления их щелочным раствором перманганата калия. Первые опыты были поставлены при молярном отношении пропилена к бензолу, равном 1 : 2, скорости подачи пропилена 3 л/час, температуре 50°; исследовалось влияние количества катализатора (табл. 3).

Таблица 3

Влияние количества катализатора на состав и выход продуктов реакции

№№ опытов	Колич. катализатора в % к несущему бензолу	Состав алкилата в %			Потери в %	Выход фракций в % от теоретич.		
		до 120°	120—170°	>170°		120—170°	152—153°	>170°
1	5	43,0	46,5	9,5	1,0	76,2	71,8	23,8
2	15	42,4	49,5	7,4	0,7	82,0	77,8	18,0
3	25	41,3	51,5	6,1	1,4	85,0	81,0	15,0
4	35	41,8	52,6	5,0	0,6	87,6	84,5	12,4

Как видно из приведенных данных, с увеличением количества катализатора, участвующего в реакции, выход фракции 120—170° и фракции 152—153° растет. Так, при количестве катализатора 5% выход фракции 120—170° был 76,2%, а при 35% он составил уже 87,6%; в этом случае увеличение выхода составляет более 11%. Уменьшение выхода фракции, кипящей выше 170°, объясняется тем, что при малом количестве катали-

затора реакция вторичного алкилирования идет быстрее. Определение бромных чисел этих фракций показало, что они не содержат непредельных.

Далее было изучено влияние скорости подачи пропилена на состав и выход продуктов реакции. Все последующие опыты проводились при температуре 50° и количестве катализатора 15% к весу бензола. Результаты определения влияния изменения скорости подачи пропилена от 3 до 15 л/час на реакцию алкилирования бензола пропиленом показали, что выход и состав продуктов остаются на одном уровне (см. табл. 4).

Таблица 4

Влияние скорости подачи пропилена на реакцию алкилирования бензола пропиленом

№№ опытов	Скорость подачи в л/час	Состав алкилата в %			Потери в %	Выход фракций в % от теоретич.		
		до 120°	120—170°	>170°		120—170°	152—153°	>170°
4	3	42,5	49,2	7,5	0,8	81,2	77,7	18,3
5	10	41,3	52,8	5,2	0,7	87,0	78,3	13,0
6	15	42,2	50,0	7,0	0,8	82,8	78,9	17,2
7	30	42,3	48,2	8,5	1,0	79,3	76,5	20,7
8	50	44,9	41,0	13,3	0,8	67,6	67,0	32,4

При дальнейшем увеличении скорости подачи пропилена выход фракции, кипящей выше 170°, растет, а фракций 120—170° и 152—153° падает; это происходит потому, что концентрация пропилена в реакционном объеме при скорости 50 л/час значительно выше, чем при 3 л/час. Оптимальной скоростью подачи пропилена является 10—15 л/час, так как выход фракции, кипящей выше 170°, остается минимальным.

Результаты исследования влияния молярных отношений реагирующих компонентов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Алкилирование бензола пропиленом при различных молярных отношениях пропилен:бензол (скорость подачи пропилена 10 л/час)

№№ опытов	Мол. отн. пропилен:бензол	Состав алкилата в %			Потери в %	Выход фракций в % от теоретич.		
		до 120°	120—170°	>170°		120—170°	152—153°	>170°
9	1:1	9,9	68,1	21,5	0,5	68,0	67,0	32,0
10	1:2	42,3	49,6	7,3	0,8	82,0	78,0	18,0
11	1:4	66,7	29,8	2,7	0,8	88,0	84,0	12,0
12	1:6	76,2	21,6	1,3	0,9	91,4	85,5	8,6
13	1:8	81,4	16,6	0,9	1,1	92,4	86,0	7,4

Опыты показали, что благоприятным условием реакции является большой избыток бензола, способствующий подавлению реакций вторичного алкилирования и полимеризации. Если при молярном отношении пропилен:бензол, равном 1:1, выход фракции 120—170° составлял 68% и фракции, кипящей выше 170°, 32%, то при отношении 1:8 выход 92,4 и 7,4%, соответственно. Непредельных во фракциях не обнаружено. Начиная с более выгодным условием алкилирования является молярное отношение пропилен:бензол, равное 1:2. Дальнейшее исследование проводилось при этом отношении реагирующих компонентов.

Проводя реакцию при различных температурах, мы нашли, что наиболее благоприятной температурой является 50°, так как увеличивается выход фракции 120—170° и целевой фракции 152—153° и уменьшается выход фракции, кипящей выше 170°. При 80° выход фракций 120—170°, 152—153° и кипящей выше 170° остается приблизительно таким же, как и при 50°.

Влияние изменения температуры реакции особенно заметно сказывается при ее увеличении с 20 до 50°, что ясно из табл. 6. При 20° выход фрак-

ции, кипящей выше 170°, составляет 22%, а при 50° только 18%, так как скорость алкилирования изопропилбензола при температуре 20° имеет большую величину, чем скорость алкилирования бензола при более высокой температуре.

Таблица 6

Влияние температуры на реакцию алкилирования бензола пропиленом (скорость подачи пропилена 10 л/час)

№№ опытов	Т-ра в °	Состав алкилата в %			Потери в %	Выход фракций в % от теоретич.		
		до 120°	120—170°	>170°		120—170°	152—153°	>170°
14	20	43,0	47,3	8,9	0,8	78,0	74,0	22,0
15	20	42,8	47,3	9,0	0,9	78,0	73,9	22,0
10	50	42,3	49,6	7,3	0,8	82,0	78,0	18,0
16	50	42,4	49,7	7,3	0,6	82,0	78,0	18,0
17	80	42,0	50,0	7,0	1,0	82,8	78,2	17,1

У фракции, кипящей до 120°, показатель преломления от опыта к опыту изменяется от 1,5002 до 1,5004; фракции 120—170° — от 1,4913 до 1,4915; уд. вес изменяется от 0,8780 до 0,8782 и от 0,8616 до 0,8618, соответственно. Определение бромных чисел показало, что эти фракции не содержат непредельных.

Из фракции 120—170° был выделен чистый изопропилбензол — фракция 152—153° с константами:  $d_4^{20}$  0,8615; т. пл. — 96,0°;  $n_D^{20}$  1,4912;  $MR$  найдено 40,35, вычислено 40,10.

Найдено %: С 89,92; Н 10,08  
Вычислено %: С 89,93; Н 10,07

Согласно литературным данным (3,4), такие константы отвечают константам изопропилбензола. Из фракции, кипящей выше 170°, полученной при молярном отношении пропилен:бензол, равном 1:2, были выделены одноградусные фракции: 203—204° и 210—211°. Константы для этих фракций следующие: фракция 203—204°  $d_4^{20}$  0,8695,  $n_D^{20}$  1,4955,  $MR$  найдено 54,38, вычислено 54,02; фракция 210—211°  $d_4^{20}$  0,8565,  $n_D^{20}$  1,4898,  $MR$  найдено 54,51, вычислено 54,02.

Для определения положения боковых цепей фракции были окислены щелочным раствором перманганата калия (5). В результате окисления фракции 203—204° получилось более кристаллическое вещество, которое после многократной перекристаллизации имело т. пл. 190°, что по литературным данным соответствует ортофталевой кислоте. Кроме того, была проведена реакция получения фенолфталеина через ортофталевую кислоту (6). Таким образом, можно считать, что фракция 203—204° представляет собой *o*-диизопропилбензол.

Окисление фракции 210—211° дало белое кристаллическое вещество, которое после перекристаллизации возгонялось при 300°, что по температуре соответствовало терефталевой кислоте. Из полученной кислоты был приготовлен ее диметилвый эфир, который плавился при 140°. Следовательно, фракция 210—211° представляет собой *m*-диизопропилбензол.

Поступило  
26 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, 1949.  
<sup>2</sup> Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, ДАН, 88, № 6 (1953). <sup>3</sup> А. Kirtman, M. Graves, Bull. 1, № 1, 1494 (1934). <sup>4</sup> Словарь органических соединений, 1, 1951. <sup>5</sup> М. С. Немцов, Ф. С. Шендерович, Химия твердых топлив, 6, № 8, 729 (1935). <sup>6</sup> Г. Руне, Лекционные опыты по органической химии, 1936.