

С. ФАЙНГОЛЬД, М. КОРВ, В. ТЭЭДУМЯЭ

## О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА 1-НОНОНОМ

В настоящее время в химических синтезах для осуществления процессов алкилирования и полимеризации используются  $AlCl_3$ , HF,  $ZnCl_2$  и другие катализаторы. Употребляются также смеси названных веществ, а в случае  $AlCl_3$  — его комплекс с алкилароматическими соединениями, что упрощает дозировку  $AlCl_3$  в реакционной смеси. При помощи процессов алкилирования и полимеризации производятся моющие вещества, препараты, улучшающие индекс вязкости и термостабильность смазочных масел, полимерные масла и некоторые другие продукты.

В большинстве случаев исходными веществами для получения этих продуктов служат технические смеси углеводородов. В зависимости от состава исходного сырья одинаковые процессы производятся в различных условиях, так как в каждом случае трудно определить соотношение отдельных реакций (например, алкилирования и полимеризации), необходимое количество катализатора, поскольку часть его расходуется на побочные реакции, и т. д. Поэтому выбор катализатора, его количество, температура реакции и другие параметры часто определяются эмпирически.

Цель настоящей работы состояла в изучении на индивидуальных химических соединениях реакции алкилирования в присутствии  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ , HF и некоторых смешанных катализаторов, а также в выяснении расхода катализатора, выхода фенилалкана в зависимости от температуры реакции и сравнении алкилирующего, полимеризующего и изомеризирующего действия катализаторов.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества:

1. Нонен-1 изготовляли из нормального первичного нонилового спирта со стеариновой кислотой; чистоту проверяли хроматографическим анализом, который подтвердил чистоту индивидуального соединения.
2. Бензол использовался продажный достаточно высокой чистоты.

Таблица 1

Характеристика нонена-1 и бензола

Вещество	Удельный вес $d_4^{20}$		Показатель преломления $n_D^{20}$		Бромное число, г/100 г	
	Данные литературы	Полученные данные	Данные литературы	Полученные данные	Данные литературы	Полученные данные
Нонен-1	0,7292	0,7304	1,4157	1,4160	—	119
Бензол	0,8790	0,8790	1,5017	1,5015	—	0

3. Катализаторы:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  и 35%-ная  $\text{HF}$  высокой степени чистоты. 100%-ную  $\text{HF}$  изготовляли в лабораторных условиях действием концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{CaF}_2$ ; при приготовлении  $\text{HF}$  и опытах с ней использовалась медная аппаратура, спаянная серебром, охлаждающим агентом служил этиловый спирт.

Для получения комплекса  $\text{AlCl}_3$  с ароматическими соединениями использовали этилбензол и фенилгексан. Комплекс изготовляли из расчета 1 г/моль  $\text{AlCl}_3 + 0,5$  г/моля ароматического соединения и 0,17 г/моля воды. Полученная смесь перемешивалась в течение 2,5 ч при температуре 60° С.

Опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, в случае  $\text{HF}$  — в медном реакторе с рубашкой, позволяющей вести охлаждение. Бензол и катализатор помещали в колбу, 1-нонен прибавляли по каплям в течение часа. Продолжительность опытов 5 ч. Во всех опытах использовался 1-нонен, весовое соотношение бензол : олефин было 4 : 1. Образовавшийся комплекс хлористого алюминия отделялся отстаиванием; продукты реакции после промывки очищались ректификацией.

**Определение требуемого количества  $\text{AlCl}_3$ .** В случае алкилирования техническими смесями в качестве катализатора используется до 15%  $\text{AlCl}_3$  (из расчета на содержание ненасыщенных компонентов). Предположив, что в случае индивидуальных веществ требуется значительно меньшее количество катализатора, нами были проведены опыты с 7, 5, 3, 2,5 и 2%  $\text{AlCl}_3$ . Данные опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние количества катализатора на протекание реакции алкилирования

Показатели	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Содержание $\text{AlCl}_3$ , вес. %	7	5	3	2,5	2
Температура опыта, °С	60	60	60	60	60
Бромное число алкилата, г/100 г:					
после 1 ч	—	—	—	2,1	9,1
" 5 ч	0	0	0	0	7,1
Выход фенилнонана, % от теоретического	87,5	88,4	91,0	90,9	61,5
Показатель преломления фенилнонанов, $n_D^{20}$	1,4842	1,4845	1,4847	1,4841	1,4856
Состав фенилнонанов, %:					
2-фенилнонан	42	42	42	42	50
3-фенилнонан	28	27	28	29	24
4,5-фенилнонан	30	31	30	29	26

Из табл. 2 видно, что для алкилирования нужно брать 2,5%  $\text{AlCl}_3$  от количества 1-нонена. Из тех же данных следует, что во всех опытах (1—4), где алкилирование удалось провести до конца, фенилнонан дал выход около 90%. Правда, при большом количестве катализатора выход на 2—3% меньше, но это можно объяснить либо образованием комплекса с катализатором, либо механическими потерями. Можно предполагать, что в условиях опыта 10% от исходного олефина полимеризуется и выделяется в комплексе.

Исследование изомерного состава фенилнонанов показывает, что в случае достаточного количества катализатора этот состав стабилизируется и состоит из 42% 2-фенилнонана и 28—30% 3- и 4,5-фенилнонанов. В случае недостаточного количества катализатора (опыт 5) в реакционной смеси было 50% 2-фенилнонана.

При 6-метровой колонке диаметром 4 мм, заполненной полиэтиленгликолем 4000, смесь 4,5-фенилнонанов разделить хроматографически не удалось.

**Зависимость расхода катализатора от температуры алкилирования.** Для выяснения влияния температуры на необходимое количество катализатора, выход и изомерный состав фенилнонанов были проведены опыты, аналогичные предыдущим при температурах 30 и 5°. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Опыты алкилирования при различных температурах

Показатели	Номер опыта		
	4	6	7
Содержание $AlCl_3$ , вес. %	2,5	2,5	2,5
Температура опыта, °C	60	30	5
Бромное число алкилата, г/100 г			
после 1 ч	2,1	8,2	19,4
„ 5 ч	0	0	0
Выход фенилнонана, % от теоретического	90,9	90,6	89,6
Показатель преломления фенилнонана, $n_D^{20}$	1,4841	1,4838	1,4830
Состав фенилнонанов, %:			
2-фенилнонан	42	49	49
3-фенилнонан	29	25	28
4,5-фенилнонан	29	26	23

Из данных табл. 3 видно, что при количестве  $AlCl_3$  2,5% алкилирование можно довести до конца как при 30, так и при 5°. Если в опытах 1—3 (см. табл. 2) можно считать, что при температуре 60° реакция практически заканчивается сразу после добавления олефина, то при более низких температурах время реакции удлиняется. В то же время температура, видимо, не влияет на механизм реакции, так как выход фенилнонана остается в пределах 90%. В некоторой степени изменяется изомерный состав: увеличивается содержание 2-фенилнонана и соответственно уменьшается содержание других изомеров.

**Опыты с комплексом хлористого алюминия.** Выше указывалось, что  $AlCl_3$  часто используется в виде комплекса с ароматическими соединениями. В проведенных опытах определяли минимальное требуемое количество катализатора, выход и изомерный состав фенилнонанов в этих случаях. Данные приведены в табл. 4. Расход катализатора рассчитан на чистый  $AlCl_3$ .

Данные табл. 4 показывают, что в случае использования комплекса  $AlCl_3$  расход  $AlCl_3$  увеличивается до 3,5—4%. Очевидно также, что в данных условиях, т. е. при избытке бензола, нет оснований предполагать, что комплекс  $AlCl_3$  является более полимеризующим катализатором, чем чистый  $AlCl_3$ , поскольку выходы фенилнонанов в обоих случаях одинаковы. Изомеризующее действие комплекса уменьшается очень слабо.

Таблица 4

Опыты с комплексом  $AlCl_3$ 

Показатели	Номер опыта				
	4	8	9	10	11
Катализатор	2,5% $AlCl_3$	3% $AlCl_3$ + + этил- бензол	5% $AlCl_3$ + + этил- бензол	3% $AlCl_3$ + + фенил- гексан	4% $AlCl_3$ + + фенил- гексан
Температура опыта, °С	60	60	60	60	60
Бромное число алкилата, г/100 г					
после 1 ч	2,1	12,7	0	19,7	1,0
"    5 ч	0	10,3	0	17,9	0
Выход фенилнонана, % от теоретического	90,9	50,3	90,3	25,5	91,0
Показатель преломления фенилнонанов, $n_D^{20}$	1,4841	1,4820	1,4838	1,4810	1,4840
Состав фенилнонанов, %					
2-фенилнонан	42	—	44	—	44
3-фенилнонан	29	—	31	—	29
4,5-фенилнонан	29	—	25	—	27

**Использование  $AlCl_3$  в смеси с другими катализаторами.** Ранее указывалось, что под действием  $AlCl_3$  фенилалканы изомеризуются. Чтобы уменьшить изомеризацию, был проведен ряд опытов с  $AlCl_3$  в смеси с другими катализаторами, обладающими, судя по данным литературы [1, 2], алкилирующими свойствами. Опыты проводили при 60° с 1,5%  $AlCl_3$ , что, как показывают предыдущие данные, недостаточно для проведения реакции алкилирования. Недостающую часть катализатора компенсировали 1,5%  $ZnCl_2$ , 3%  $ZnCl_2$ , 5%  $ZnCl_2$  и 20%  $ZnCl_2$ , а также 2%  $SbCl_3$  и 10%  $SbCl_3$ .

Во всех опытах алкилирования бромное число довели до 15—20 и выход фенилнонана был ниже 25%. Из этого можно сделать вывод, что в данных условиях  $ZnCl_2$  и  $SbCl_3$  ведут себя как балластные вещества и не проявляют заметного алкилирующего действия.

**Опыты с фтористоводородной кислотой.** Как следует из данных литературы [3], в США в качестве алкилирующего катализатора использовалась фтористоводородная кислота, вначале для получения авиабензина, затем при алкилировании бензола олефинами для других целей.

Фтористоводородная кислота обладает рядом достоинств: 1) она не разлагает и не осмоляет углеводороды, а также не производит окислительного действия; 2) отделение катализатора производится легко, поэтому получаются чистые с высоким выходом продукты; 3) вязкость ее низкая, что обеспечивает хорошее перемешивание и быстрое расслаивание; 4) она является регенерируемым катализатором; 5) при ее использовании не возникают промывные воды, загрязняющие водоемы.

Вместе с тем HF имеет и целый ряд серьезных недостатков, ограничивающих ее использование: 1) большая летучесть и ядовитость; 2) сильно коррозирующее действие, что диктует необходимость применения специальной дорогостоящей аппаратуры; 3) сильное изомеризирующее действие.

Все опыты проводились с HF при температуре 8° в жидкой фазе. В первых трех опытах использовалась 35%-ная HF. Беря катализатор в количестве 5, 10 и 50% от исходного олефина, удалось уменьшить

бромное число смеси в течение 5 ч всего на 3—4 единицы. Это говорит о том, что реакция практически не произошла.

В следующих опытах использовали 100%-ную HF. Условия опыта и результаты представлены в табл. 5. Для сравнения приведены данные с  $AlCl_3$ .

Таблица 5

Опыты с фтористоводородной кислотой

Показатели	Номер опыта			
	7	21	22	23
Катализатор	2,5% $AlCl_3$	100% HF (100%-ная)	150% HF (100%-ная)	150% HF (35%-ная)
Температура опыта, °C	5	8	8	8
Бромное число алкилата, г/100 г				
после 1 ч	19,4	4,6	2,6	—
"    5 ч	0	1,2	0	24,1
Выход фенилнонана, % от теоретического	89,6	83,0	98,0	—
Показатель преломления фенилнонано- нов, $n_D^{20}$	1,4830	1,4905	1,4905	—
Состав фенилнонанов, %				
2-фенилнонан	49	26	30	—
3-фенилнонан	28	30	27	—
4,5-фенилнонан	23	44	43	—

При использовании 100%-ной HF в количестве 100% на исходный олефин в дополнительном опыте было выяснено, что за 6,5 ч реакцию алкилирования можно довести до конца.

Из табл. 5 видно, что 35%-ная HF, даже в количестве 150% от олефина (при пересчете на 100%-ную HF), не обладает алкилирующим действием (опыт 23). Расход 100%-ной HF составляет 100—150% (катализатор регенерируется). Выход фенилалканов по сравнению с  $AlCl_3$  увеличивается на 8%, что указывает на уменьшение удельного веса реакций полимеризации. Зато усиливается изомеризация и содержание 2-фенилалкана уменьшается с 49 до 30%.

### Выводы

1. Для проведения реакции алкилирования бензола 1-ноненом необходимо 2,5%  $AlCl_3$  от исходного олефина.

2. В температурном интервале от 5 до 60° расход катализатора и выход продукта не зависят от температуры, но при уменьшении температуры время реакции удлиняется и в некоторой степени уменьшается изомеризация образовавшихся фенилнонанов.

3. При использовании комплекса  $AlCl_3$  с ароматическими соединениями расход  $AlCl_3$  увеличивается до 3,5—4%. Выход фенилнонанов и их изомерный состав остаются без изменений.

4.  $ZnCl_2$  и  $SbCl_3$  не обладают алкилирующим действием.

5. При использовании фтористоводородной кислоты алкилирование можно провести с безводной HF, взятой в количестве 100—150% на исходный олефин.

6. При действии HF выход фенилнонанов увеличивается по сравнению с  $AlCl_3$ , но усиливается изомеризация и содержание 2-фенилнонана уменьшается с 49 до 30%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шуйкин Н. И., Изв. АН СССР. ОХН, № 6, 697 (1957); № 10, 1239 (1958); № 2, 304 (1959).
2. GaIstaup L. S., Chem. and Met. Eng., 52, No. 9, 109 (1954).
3. Симонс Дж. Х., Фтористый водород как катализатор, М., 1953.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
30/1 1967

S. FAINGOLD, M. KORV, V. TEEDUMÄE

MÖNINGATEST SEADUSPÄRASUSTEST BENSEENI  
ALKÜÜLIMISEL 1-NONEENIGA

Uuriti benseeni alküülimisreaktsiooni 1-noneeniga temperatuuril 5—60° C katalüsaatorite (AlCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> kompleks aromaatsete ühenditega, HF jt.) manulusel. Leiti, et katsetingimustes, kus 90% kasutatud noneenist alküleerus, vajatakse 2,5% AlCl<sub>3</sub> olefiinile. Kompleksi kasutamisel suureneb AlCl<sub>3</sub> kulu 3,5—4,0%-ni. Katalüsaatori kulu ei sõltu temperatuurist, vaid madalamal temperatuuril pikeneb reaktsiooniaeg kahekordselt. Moodustunud isomeersed fenüülnonaanid sisaldasid 42% 2-fenüülnonaani ja 28—30% 3- ja 4,5-fenüülnonaani. HF kasutamisel vähenes 2-fenüülnonaani hulk segus 30%-ni.

S. FAINGOLD, M. KORV, V. TEEDUMÄE

ÜBER EINIGE REGELMÄSSIGKEITEN BEI DER ALKYLIERUNG  
BENZOLS MIT 1-NONEN

Es wurde die Alkylierungsreaktion Benzols mit 1-Nonen bei 5—60° C mit verschiedenen Katalysatoren (AlCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>-Komplex mit aromatischen Verbindungen, HF u. a.) erforscht.

Es wurden die benötigten Katalysatorsmengen festgestellt (2,5% AlCl<sub>3</sub>, 3,5—4,0 AlCl<sub>3</sub>-Komplex berechnet auf reines AlCl<sub>3</sub>). Bei niedrigen Temperaturen verlängert sich die Reaktionszeit 2mal, die Mengen des Katalysators bleiben dabei unverändert. Entstandene isomere Phenylnonane enthielten 42% 2-Phenylnonan und 28—30% 3- und 4,5-Phenylnonan. Bei der Anwendung von HF war die Menge des 2-Phenylnonans in der Mischung geringer (30%).