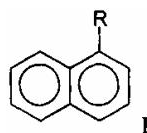


Винахід який пропонується відноситься до хімії та технології одержання 1-моноалкілнафталінів формули I:

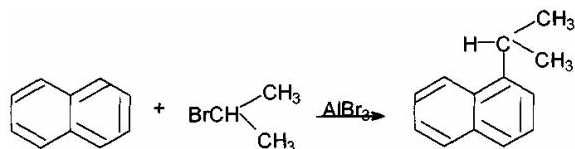


де R - алкіл ланцюгової або розгалуженої будови, тобто $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним характеристикам, а саме високій температурі кипіння (понад 300°C), низькій температурі замерзання, відсутності помітного запаху, низькій токсичності та пожежо-вибухобезпеці, ці сполуки успішно можна використовувати в органічному синтезі в якості реагентів, висококиплячих розчинників для труднорозчинних органічних речовин. А також, у широкому масштабі вони можуть використовуватись в якості дизельної тормозної рідини та в якості основи для рідинних органічних сцинтиляторів.

Відомий спосіб одержання великого ряду алкілнафталінів шляхом взаємодії нафталіну з надлишком комплексу BF_3 зі спиртом при температурі $165\text{--}170^\circ\text{C}$ протягом 6-8 годин. Вихід продукту за цим способом складає 70%. До переваг цього способу можна віднести те, що цим способом можна одержати великий ряд алкілнафталінів; до недоліків способу треба віднести велику токсичність BF_3 (ПДК_{р.з.}= 1мг/м^3), малу доступність комплексу BF_3 , високу температуру процесу. Стоки цього процесу містять в собі високотоксичні сполуки бору.

Відомий спосіб одержання ізопропилнафталіну, виходячи з нафталіну, бромистого ізопропила та безводного бромистого алюмінію в якості каталізатора.



Суміш вищеперечислених сполук перемішують при кімнатній температурі протягом 2-х годин. Вихід продукту складає 80%.

Перевагою цього методу являється низька температура реакції та недовгочасність процесу. До недоліків методу відноситься мала доступність реагентів, тому що безводний алюміній і бромистий ізопропил не випускаються промисловістю. [Bard M. Z. Nicinboffom W. J. J. of the Chemical Society, 1965, July, p.1401-1407].

Крім того, бромистий алюміній на повітрі швидко гідролізується, що приводить до втрат його водовідбіраючих властивостей та виділенню високотоксичного хлористого водню (ПДК р.3=5мг/м). Стоки цього процесу забруднено солями алюмінію та соляною кислотою.

В цій же роботі описано спосіб одержання ізопропилнафталіну шляхом взаємодії ізопропилового спирту, нафталіну, взятого в дво - п'ятикратному надлишку і еквімолярній кількості сірчаної кислоти при 20°C протягом 16 годин та безперервним перемішуванням реакційної маси. Вихід продукту за цим способом складає 20%.

Недоліком цього способу являється низький вихід кінцевого продукту за рахунок слабких водовіднімаючих властивостей сірчаної кислоти при температурі, яку використовують, та неможливості її підвищення в наслідок побічного процесу - сульфування нафталіну, а також довгочасність процесу.

Відомий також спосіб одержання ізопропилнафталіну взаємодією суміші ізопропилового спирту, дво п'ятикратного надлишку нафталіну та 100% ортофосфорної кислоти при температурі 125°C протягом 16 годин. Вихід кінцевого продукту складає 20%. Показник заломлення 1,577. Температура кипіння $145^\circ\text{C}/13\text{мм рт. ст.}$ Перевагою методу являється відсутність взаємодії фосфорної кислоти з нафталіном (порівняно з використанням сірчаної кислоти). Недоліком - малий вихід кінцевого продукту за рахунок того, що побічним процесом являється взаємодія ізопропилового спирту з H_3PO_4 з утворенням ефірів і тим самим відбувається виведення спирту із основного процесу; довгочасність процесу, висока температура реакції, забрудненість продукту вихідним реагентом - нафталіном за рахунок того, що його беруть у великому надлишку. Стоки після цього процесу вміщують велику кількість кислих фосфатів. Вищезазначені недоліки способу роблять його нетехнологічним. [Bard M. Z. Abdel-Rahman A.E. J. Appl. Chem. and Biotechnol., v.24, №4, p.247-253].

Найбільш близьким до заявляемого способу являється спосіб, який описано у [п. України №15491А, МПК: C07C15/24; C07C37/00, 1993г.]. Цей спосіб обрано в якості прототипу.

Спосіб заключається у взаємодії ізопропилового спирту, нафталіну, водовіднімаючого засобу при нагріванні; при цьому ізопропиловий спирт береться у трикратному надлишку, і вводять його до реакційної маси у два заходи, в якості водовіднімаючого засобу використовують поліфосфорну кислоту. Реакцію здійснюють при $90\text{--}100^\circ\text{C}$ протягом 5-7 годин. Вихід технічного продукту складає близько 90%.

Отриманий технічний продукт містить велику кількість побічних домішок, тому що надлишок ізопропилового спирту сприяє утворенню простих та складених ефірів, ді- та полізаміщених алкілнафталінів. В реакційній масі можливо також смолоутворення із-за достатньо високої температури реакції. В зв'язку з цим, синтезований згідно прототипу продукт являє собою інтенсивно забарвлену у жовто-коричневий колір рідину. Отримання такого продукту пов'язано також зі значною тривалістю процесу. Для доведення ізопропилнафталіну до кваліфікації "чистий" (показник заломлення $1,577\pm0,005$, густина $0,977\pm0,005$, температура кипіння 245°C) необхідна багаторазова перегонка у вакуумі. За даними експериментів швидкість перегонки у лабораторних умовах складає приблизно 50-70мл за годину. Враховуючи те, що перегонку необхідно проводити у вакуумі (електровакuum-насос) та відносно високій температурі 140°C для

її виконання потребуються великі затрати електроенергії.

Все це в значній мірі ускладнює технологічний процес та робить цей продукт менш доступним, та значно дорожчим.

Задача винаходу полягає в удосконаленні способу, у якому за рахунок введення в реакційну масу каталізатора - п-толуолсульфокислоти, а також змінення умов алкілювання, підвищити якість і вихід кінцевого продукту, скоротити тривалість синтезу, поширити технологічні можливості процесу, що робить можливим використати його для синтезу інших алкілвміщуючих нафталінів.

Мета, яку поставлено, досягається тим, що спосіб одержання 1-моноалкілнафталінів, які мають замісник з ланцюгом от одного до чотирьох атомів вуглецю включає взаємодію відповідного спирту, нафталіну та водовіднімаючого засобу - поліфосфорної кислоти при нагріванні, згідно винаходу, в синтез додатково вводять каталізатор - п-толуолсульфокислоту, відповідний спирт використовують у 1,5 разовому надлишку, та в реакційну масу вводять його повільно, безперервно протягом 2,5-3 годин при підтриманні температури реакції 75-85°C, отриману масу видержують у цих умовах не менш 1 години до повного завершення реакції.

Використання в якості каталізатору п-толуолсульфокислоти дозволило значно знизити температуру реакції до 75-85°C, замість 95-100°C згідно прототипу, а також розповсюдити заявляемый спосіб на синтез інших алкіл-заміщених нафталінів, а саме, метил-, етил-, трет-бутил-, ізопропил. Придатність цього способу для синтезу ряду алкілзаміщених нафталіну пояснюється тим, що використання в якості каталізатору п-толуолсульфокислоти, по-перше, дає можливість знизити температуру протікання реакції до 75-85°C, при якій можливо використання низько киплячих спиртів. По-друге, при цьому значно підвищується швидкість реакції, завдяки чому, тривалість технологічного процесу алкілювання нафталіну скорочується від 7 годин, згідно прототипу до 4 годин по способу, який заявляється.

Використання спирту у 1,5 разовому надлишку та поступове додавання (краплями) в реакційну масу протягом 2,5-3 годин дозволяє виключити протікання побічних хімічних реакцій, а саме утворення простих та складних ізопропілових ефірів, яке проходить із досить високою імовірністю в тих випадках, коли у реакційній масі присутній значний надлишок спирту та процес значно тривалий. Крім цього, значна кількість спирту може випаровуватись із реакційної маси у процесі реакції, оскільки вона проводиться при більш високих температурах, ніж температура кипіння більшості спиртів, а саме метилового - 61°C, етилового - 78°C, ізопропілового - 82°C, трет-бутилового - 60°C.

Застосування у якості каталізатору реакції алкілювання п-толуолсульфокислоти, дозволило скоротити у 2 рази тривалість технологічного процесу, понизити температуру реакції до 75-85°C, що дало можливість розповсюдити цей спосіб на синтез 1-алкілпохідних нафталіну, які мають ланцюг замісника від одного до чотирьох атомів вуглецю.

Запропонований нами технологічний прийом поступового введення у реакційну масу спирту дає можливість зменшити його кількість, що в свою чергу зменшує вірогідність протікання реакції етерифікації, яка має місце по способу-прототипу.

Використання спирту у меншій кількості (менш ніж у 1,5-разовому надлишку) приводить до зниження виходу та якості продукту в зв'язку з тим, що в реакційній масі можливо залишення вільного нафталіну, використання спирту в більшому надлишку (як по прототипу) приводить до утворення побічних продуктів реакції, таких як прості та складені ефіри.

Згідно розроблених умов проведення способу одержаний технічний продукт відразу ж після синтезу представляє собою майже безбарвну рідину (ледве із жовтуватим відтінком) і для доведення її до необхідної ступені чистоти достатньо його пропустити через колонку із діаметром 50-70мм і висотою 400-500мм при кімнатній температурі та продуктивністю 5-7л за годину.

Розроблені умови проведення реакції забезпечують високу якість не тільки готового продукту, але і самої реакційної маси (поліфосфорної кислоти), яка завдяки розробленим умовам проведення реакції не містить побічних продуктів і, в першу чергу, простих і складних ізопропілових ефірів, може без регенерації використовуватись у подальших операціях синтезу алкілнафталінів (кратність використання до 10 разів).

Це дає можливість забезпечити безвідходне виробництво і, таким чином, значно зменшити затрати сировини (фосфорного ангідриду), що в свою чергу приводить до суттєвого здешевлення готового продукту.

Спосіб, який заявляється, включає приготування поліфосфорної кислоти із ортофосфорної кислоти і фосфорного ангідриду. До реакційної маси додають каталізатор - п-толуолсульфокислоту, та 1моль нафталіну і безперервно додають 1,5моля відповідного спирту з одночасним нагріванням до 75-85°C впродовж 2,5-3 годин, потім реакційну масу витримують при цій температурі впродовж часу, необхідного для завершення реакції (звичайно це не менш 1-ї години).

Також в разі потреби здійснюють регенерацію поліфосфорної кислоти, шляхом додання необхідної кількості фосфорного ангідриду.

Нижче наведено приклади конкретного виконання.

Приклад 1. Отримання ізопропилнафталіну.

В чотиригорлу колбу, ємністю 2л, яка має механічний розмішувач, термометр, оборотний холодильник та крапельну лійку, містять 230г (140мл) 85%-ної ортофосфорної кислоти, 10г (0,05М) п-толуолсульфокислоти, і при охолодженні та розмішуванні додають 170г (1,2М) P_2O_5 і 128г (1М) нафталіну.

Температуру реакційної маси доводять до 80°C і протягом 3 годин додають краплями 104мл (1,5М) ізопропілового спирту. Реакційну масу, яка має вигляд емульсії, витримують при температурі 75-85°C не менш 1 години. По завершенні реакції, масу охолоджують до кімнатної температури, відокремлюють верхній органічний шар, промивають водою, сушать над обезводненим хлористим кальцієм, хроматографують на оксиді алюмінію.

Вихід чистого ізопропилнафталіну складає 98% від загального виходу реакції $\eta=1,575$ ($\eta=1,575\pm0,005$), густота продукту $=0,977\pm0,005$, $T_{кип}=245-250^\circ C$.

Кубові залишки (2%) містять 2-ізопропилнафталін та діізопропилнафталін (по даним ІЧ-спектрів).

Поліфосфорна кислота, яка залишилась після реакції, вміщує 6-7% вільного фосфорного ангідриду, її використовують повторно, додавши 60-70г фосфорного ангідриду.

Приклад 2. Отримання етилнафталіну.

В чотиригорлу колбу, ємністю 2л, яка оздоблена механічним розмішувачем, термометром, оборотним холодильником та крапельною лійкою, містять 230г (140мл) 85%-ої ортофосфорної кислоти, 10г (0,05м) п-толуолсульфокислоти, і при охолодженні та розмішуванні додають 170г (1,2М) P_2O_5 і 128г (1М) нафталіну.

Температуру реакційної маси доводять до 75°C і протягом 2,5 годин додають краплями 87мл (1,5М) етилового спирту.

Одержану реакційну масу, котра має вигляд емульсії, витримують при температурі 75-80°C не менш 1 години.

Далі з реакційною масою поводяться також, як і в прикладі 1.

Вихід чистого етилнафталіну складає 96% від загального виходу реакції. $\eta=1,605$ ($\eta\eta=1,605\pm0,005$), густота= $1,008\pm0,005$, $T_{\text{кип}}=256-258^\circ\text{C}$ ($T_{\text{літ}}=258^\circ\text{C}$).

Приклад 3. Отримання третбутилнафталіну здійснюють відповідно етилнафталіну.

Вихід чистого третбутилнафталіну складає 97% від загального виходу реакції $\eta=1,573$ ($\eta=1,5726\pm0,005$), густота продукту - $0,963\pm0,005$, $T_{\text{кип}}=278^\circ\text{C}$.

Приклад 4-6. Синтез здійснювали аналогічно прикладу 1. Змінення в його проведенні полягає в тому що, використовували еквімолярну кількість спиртів. Дані представлено в таблиці 1, які свідчать про зниження виходу.

Приклад 7-9. Синтез здійснювали аналогічно прикладу 1-3. Змінення в їх проведенні полягає в тому що, спирт (1,5М) додавали введенням в реакцію удва прийоми. Дані представлено в таблиці 1.

Приклад 10-12. Синтези здійснювали аналогічно прикладу 1, 2, 3, але час введення спиртів до реакційної маси скоротили від 2,5-3 годин до 2-х годин. Дані представлено в таблиці 1.

Приклад 13-15. Синтез здійснювали аналогічно прикладу 1, але час нагріву реакційної маси після додавання спиртів було збільшено до 3-х годин. Дані таблиці свідчать, що збільшення часу видержки суттєво не впливає на вихід кінцевих продуктів. Видержка реакційної маси більше 1 години недоцільна.

Приклад 16. Синтез здійснювали аналогічно прикладу 1, але без використання каталізатора. Дані наведено в таблиці 1.

Таким чином, використання розробленого способу синтезу алкілнафталінів має досить суттєві переваги, а саме, скорочує тривалість технологічного процесу від 31 години - по прототипу до 5 годин згідно винаходу, значно знижує температуру реакції алкілування від 90-100°C згідно прототипу до 75-85°C згідно способу, який заявляється (див. Таб.1, 2). Розповсюджує можливість синтезу не тільки на ізопропілнафталін, але і на інші алкілнафталіни, які мають алкільний ланцюг від одного до чотирьох атомів вуглецю, зменшує для синтезу витрати сировини. Так, наприклад, на 1кг готового продукту, а саме о-фосфорної кислоти та фосфорного ангідриду в 10 разів, ізопропілового спирту - в 2 рази, виключає необхідність суттєвих енергозатрат на підігрів реакційної маси до температури 140-160°C та піддержку цієї температури протягом понад 30 годин до закінчення технологічного процесу, а також підвищує екологічну чистоту виробництва, шляхом використання відходів поліфосфорної кислоти багатократно у синтезі алкілнафталінів.

Спосіб, який заявляється, простий у технологічному виконанні, пройшов апробацію в лабораторних умовах і може бути легко відтворений у промисловому виробництві.

Таблиця 1

Приклад	Кількість нафталіну, М	Кількість поліфосфорної кислоти, г	Кількість каталізатору, М	Кількість спирту, М	Час реакції		Температура °C	Вихід реакції
					Час додачі	Видержка, годин		
1	1	400	0,05	1,5	3	1	80-85	100
2	1	400	0,05	1,5	2,5	1	75-85	100
3	1	400	0,05	1,5	3	1	75-85	100
4	1	400	0,05	1	3	1	80-85	50
5	1	400	0,05	1	3	1	75-85	54
6	1	400	0,05	1	3	1	75-85	49
7	1	400	0,05	1,5	3	1	80-85	74
8	1	400	0,05	1,5	3	1	75-85	68
9	1	400	0,05	1,5	3	1	75-85	65
10	1	400	0,05	1,5	2	1	80-85	85
11	1	400	0,05	1,5	2	1	75-85	88
12	1	400	0,05	1,5	2	1	75-85	90
13	1	400	0,05	1,5	3	3	80-85	99
14	1	400	0,05	1,5	3	3	75-85	97
15	1	400	0,05	1,5	3	3	75-85	95
16	1	400	0,00	1,5	3	1	80-85	35
Спосіб по прототипу								
	1	400	-	3	1		100	90

Таблиця 2

Порівняний аналіз технологічних показників заявляемого способу та способу прототипу на 1кг готового продукту

Технологічна операція	Тривалість, год.	Кількість сировини, кг	Температура стадії, °C	Вихід, %
-----------------------	------------------	------------------------	------------------------	----------

	по прототипу	по винаходу	по прототипу	по винаходу	по прототипу	по винаходу	по прототипу	по винаходу
Приготування поліфосфорної кислоти	4	0,2-0,4 (враховуючи 10 кратне її використання)	о-фосфорна кислота		60-70	40-50	100	100
			1,5	0,15				
			фосфорний ангідрид					
			1,13	0,11				
Синтез 1-ізопропил-нафталіну	7	3,5	ізопропіловий спирт		95	75-85	80-90	98
			1,2	0,6				
			нафталін					
			0,85	0,87				
Очистка 1-ізопропи л-нафталіну	20	1	-	-	140	20-22	90	98
Загальна тривалість	31,0	5,0						