

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1967

УДК 66.095.264:678.746

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КИСЛЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Т. А. Кусницина, И. К. Островская

Природные и полученные синтетические алюмосиликаты служат катализаторами крекинга, алкилирования, полимеризации, изомеризации и других превращений углеводородов. Большинство исследователей считают, что активные центры алюмосиликатных катализаторов имеют кислый характер. Алюмосиликатные глины обнаруживают каталитическую активность только после обработки их кислотой, при которой происходит замена ионов щелочных и щелочноземельных металлов на ионы водорода [1—3]. Однако активированные кислотами водородные глины неустойчивы и со временем превращаются в алюминийзамещенные. Таким образом, кислотность активированных алюмосиликатных глин определяется обменными ионами водорода и алюминия, каталитическая активность которых обычно не разделяется.

Содержание этого исследования — изучение каталитической активности кислого пыжевского бентонита в реакции полимеризации стирола в зависимости от содержания обменных ионов водорода и алюминия в глине.

Экспериментальная часть

Предварительными опытами было установлено, что полимеризация стирола пыжевским бентонитом, активированным обработкой кислотой или солями алюминия, протекает взрывоподобно. Полимеризация идет с хорошо измеримой скоростью в бензольных растворах при концентрации стирола, равной 35%. Раствор мономера такой концентрации использовали во всех опытах.

Очистка мономера и растворителя. Бензол, обезвоженный прокаленным хлористым кальцием, перегоняли над металлическим натрием. Среднюю фракцию перегонки запаивали в хорошо высущенные ампулы. Стирол (т. кип. 73°/73 мм, n_D^{20} 1,5455) после обычной очистки от ингибитора сушили последовательно над прокаленными хлористым кальцием, сернокислым магнием и непосредственно перед вакуумной перегонкой полчаса над металлическим натрием. Для приготовления рабочих растворов использовали среднюю фракцию перегонки. Растворы стирола в бензole хранили в запаянных ампулах в сосуде Дьюара с сухим льдом во избежание полимеризации.

Катализаторы. Водородный бентонит получали обработкой суспензии натриевого бентонита соляной кислотой. Для приготовления катализаторов с различным содержанием обменных ионов водорода и алюминия были использованы данные о кинетике превращения водородного пыжевского бентонита в алюминийзамещенный [4]. Алюминиевые катализаторы были получены обработкой суспензии натриевого бентонита 1 н. раствором хлористого алюминия. Отмывку хлористого алюминия или соляной кислоты проводили метиловым спиртом, который удаляли семикратной обработкой осадка после центрифугирования свежеперегнанным бензолом. Бензольные суспензии катализаторов хранили в запаянных ампулах. Как показали специально поставленные опыты, самопроизвольное превращение водородного бентонита в алюминийзамещенный в бензole не имеет места, результаты этих опытов представлены в табл. 1. Кислые свойства водородного бентонита в неполярном растворителе — бензole выражены настолько слабо, что превращение его в алюминиевый, которое по существу своему является кислотно-основным взаимодействием обменных

ионов водорода с алюминием кристаллической решетки [4], практически не происходит.

Определение содержания обменных ионов водорода и алюминия в полученных катализаторах выполнено потенциометрическим титрованием солевых вытяжек катализаторов по методике, описанной Черновым [5]. Результаты этого определения представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, общая кислотность алюминиевых катализаторов 5 и 6 равна 980—990 мк-экв/г, что соответствует обменной емкости пыжевского бентонита, равной 1000 мк-экв/г. Катализаторы 1—4 обладают меньшей общей кислотностью и содержат в качестве обменных катионов не только ионы водорода и алюминия, но ионы щелочноземельных металлов кальция и магния, появляющиеся на обменных местах в процессе «старения» водородного бентонита [6] при его приготовлении.

Таблица 1

Содержание ионов водорода в бентоните при хранении его в бензole

1-я серия опытов		2-я серия опытов	
Время, часы	Содержание Н ⁺ , мк-экв/г	Время, часы	Содержание Н ⁺ , мк-экв/г
0	890	0	930
19	840	22	900
42	840	48	820
67	890	71	850
90	850	94	840
162	850	118	890
211	850	142	870
234	850		

Таблица 2

Содержание обменных ионов водорода и алюминия в исследованных катализаторах

Катализатор	Общая кислотность, мк-экв/г	Содержание Н ⁺ , мк-экв/г	Содержание Al ³⁺ , мк-экв/г
1	900	850	50
2	900	840	60
3	900	480	420
4	890	150	740
5	990	30	960
6	980	20	960

Методика измерений. Активность полученных катализаторов в реакции полимеризации стирола исследована дилатометрическим методом. Дилатометр представлял собой реакционный сосуд емкостью 10 мл, соединенный при помощи шлифа с капиллярной трубкой длиной 25 см и диаметром 1,5 мм. К верхней части капилляра был припаян резервуар, в который перед присоединением дилатометра к вакуумной системе вносили измеренный объем раствора мономера. Катализатор дозировали в виде бензольной суспензии в реакционный сосуд. Объем дилатометра и объем капилляра определяли калибровкой ртутью. К капилляру крепилась шкала, которая позволяла замечать изменение объема в $5 \cdot 10^{-4}$ мл. Дилатометр соединяли с вакуумной системой при помощи шлифа. После удаления растворенного в жидкости воздуха и вакуумирования до 10^{-5} мм дилатометр отпаявали и помещали в сосуд для термостатирования. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0,03^\circ$ и контролировали термометром Бекмана. Колебание температуры в $\pm 0,03^\circ$ вызывает изменение объема, равное $3,7 \cdot 10^{-4}$ мл. Такое изменение объема соответствует 0,7 деформации шкалы, т. е. точность термостатирования можно считать удовлетворительной. Перемешивание реакционной смеси после смешения раствора мономера и суспензии катализатора осуществляли при помощи магнитной мешалки.

При обработке кинетических опытов было использовано уравнение дилатометра, предложенное Бенсоном и Норсом [7]:

$$\Delta v_t / v_0 = \gamma [M] + a H R / K \rho c_v, \quad (1)$$

где Δv_t — изменение объема в мл/моль ко времени t по отношению к v_∞ , объему при 100%-ной полимеризации; v_0 — начальный объем, мл; $[M]$ — концентрация мономера, моль/мл; γ — изменение объема в мл/моль мономера, превратившегося в полимер; a — коэффициент объемного расширения жидкости в реакционном сосуде, мл/мл · град; K — ньютоновская константа охлаждения дилатометра, сек⁻¹; H — теплота полимеризации, ккал/моль; R — скорость реакции, моль/мл · сек; ρ — плотность жидкости, г/мл; c_v — теплоемкость жидкости, ккал/г · град.

Величина контракции при полимеризации γ была рассчитана по значению плотности мономера и полимера. Плотность полимера, получающегося при полимеризации стирола алюмосиликатным катализатором, экспериментально определена Биттлсом, Чадчури и Бенсоном [8]. Рассчитанное с использованием данных этих авторов значение γ при 20° равно 18,247 мл/моль. Константу охлаждения дилатометра определяли после кинетического опыта, и с учетом погрешности ее определения она была постоянной во всех опытах. Среднее значение равно $0,023 \pm 0,002$ сек⁻¹.

Результаты эксперимента и обсуждение

Активность шести алюмосиликатных катализаторов с различным содержанием ионов водорода и алюминия была определена при 20°. Количественным критерием активности катализатора служила константа скорости полимеризации стирола в растворе в бензole концентрации 2,44 моль/л. Константу скорости находили для каждого катализатора в зависимости от количества его в реакционном сосуде.

Кинетические кривые полимеризации для некоторых произвольно выбранных опытов представлены на рис. 1. С целью уменьшения размеров

рис. 1 индукционный период для кривых 1, 2 и 5 опущен, так что нуль по оси абсцисс относится соответственно к 40, 10 и 5 мин. в этих опытах. Анализ кинетических данных показывает, что во всем интервале концентраций мономера эти данные не описываются простыми интегрируемыми уравнениями, однако при степени полимеризации, равной 0,3—0,4, хорошо подчиняются уравнению кинетики первого порядка. Константой скорости первого порядка, рассчитанной графически, охарактеризована активность всех исследованных катализаторов.

Скорость полимеризации стирола алюмосиликатными катализаторами. По многочисленным данным [9, 10, 12] скорость полимеризации стирола кислотами и галогенидными катализаторами зависит от диэлектрической постоянной среды. Так, заметная полимеризация стирола в присутствии HBr и HCl наблюдалась лишь в растворителях с диэлектрической постоянной (D), большей 8, и очень слабая полимеризация происходила в хлорфеноле ($D = 5,9$) и в хлористом бутиле ($D = 7,3$). Предполагается, что большая полярность растворителя способствует образованию инициирующего полимеризацию иона карбония [10]. Полимеризация стирола в растворителях с малой диэлектрической постоянной в бензole и толуоле ($D = 2,3$) не имеет места, по-видимому, по той причине, что в этих растворителях HCl и HBr не образуют иона карбония при взаимодействии с мономером. Хотя еще не известно, до какого предела происходит разделение зарядов при образовании иона карбония и можно ли его рассматривать как самостоятельную кинетическую единицу, существование ионных пар (поляризованных комплексов) в растворителях с большой диэлектрической постоянной не вызывает сомнения. В растворителях же с низкой диэлектрической постоянной при взаимодействии слабых кислот и оснований ионные пары не возникают, образуются только продукты присоединения основания к кислоте, например, за счет водородной связи [11]. В отличие от HCl и HBr алюмосиликатные катализаторы вызывают полимеризацию стирола в толуоле, четыреххлористом углероде [8] и бензole. Скорость полимеризации в этом случае в десятки раз превышает скорость полимеризации стирола в присутствии HBr в дихлорэтане ($D = 10,2$). Так, Пеппер и Зоммерфельд [12] нашли скорость полимеризации стирола в дихлорэтане, равную 0,007 моль/

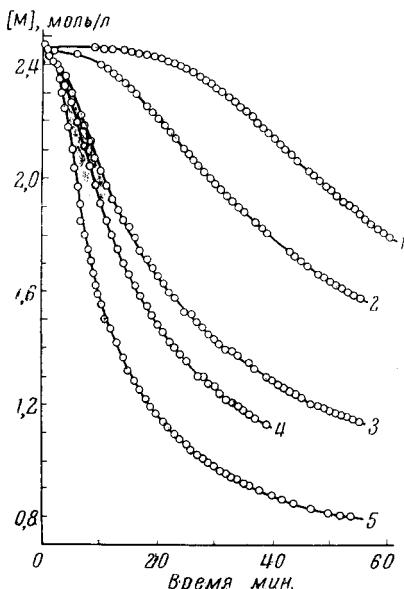


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии различных количеств катализаторов:

1 — 43,1 мг катализатора 6; 2 — 40,7 мг катализатора 4; 3 — 28,9 мг катализатора 1; 4 — 35,9 мг катализатора 1; 5 — 53,7 мг катализатора 1

рителя способствует образованию инициирующего полимеризацию иона карбония [10]. Полимеризация стирола в растворителях с малой диэлектрической постоянной в бензole и толуоле ($D = 2,3$) не имеет места, по-видимому, по той причине, что в этих растворителях HCl и HBr не образуют иона карбония при взаимодействии с мономером. Хотя еще не известно, до какого предела происходит разделение зарядов при образовании иона карбония и можно ли его рассматривать как самостоятельную кинетическую единицу, существование ионных пар (поляризованных комплексов) в растворителях с большой диэлектрической постоянной не вызывает сомнения. В растворителях же с низкой диэлектрической постоянной при взаимодействии слабых кислот и оснований ионные пары не возникают, образуются только продукты присоединения основания к кислоте, например, за счет водородной связи [11]. В отличие от HCl и HBr алюмосиликатные катализаторы вызывают полимеризацию стирола в толуоле, четыреххлористом углероде [8] и бензole. Скорость полимеризации в этом случае в десятки раз превышает скорость полимеризации стирола в присутствии HBr в дихлорэтане ($D = 10,2$). Так, Пеппер и Зоммерфельд [12] нашли скорость полимеризации стирола в дихлорэтане, равную 0,007 моль/

/л·мин при 25°, концентрации мономера 1,74 моль/л и концентрации НВг 0,006 моль/л. По результатам данного исследования, скорость полимеризации стирола в бензольном растворе концентрации 2,44 моль/л составляет 0,19 моль/л·мин при 20° и концентрации алюмосиликатного катализатора также 0,006 г-ион/л водорода. Образование иона карбония в последнем случае возможно при адсорбции мономера на поверхности катализатора. Реальное существование корбониевого иона на поверхности алюмосиликатного катализатора при адсорбции углеводородов показано спектроскопическими исследованиями [13]. При адсорбции стирола на поверхности катализатора возможна ориентация молекул мономера в адсорбционном слое. В работах [14] показано, что упорядочение молекул мономера при адсорбции их на твердой поверхности позволяет осуществить полимеризацию ряда мономеров с большой скоростью. Очевидно, большую скорость полимеризации стирола алюмосиликатными катализаторами также можно объяснить предварительной ориентацией мономера в адсорбционном слое.

Зависимость скорости полимеризации от количества катализатора. Характер зависимости скорости полимеризации стирола от количества катализатора в реакционном сосуде представлен на рис. 2. Как видно на рис. 2, скорость полимеризации пропорциональна количеству катализатора, т. е. числу активных кислых центров, способных к образованию иона карбония при адсорбции мономера на них. Прямые линии на рис. 2 пересекают ось абсцисс в точках нулевых значений скорости полимеризации. По-видимому, присутствующие в растворе стирола следы воды отравляют часть поверхности катализатора в конкурентной борьбе с мономером за активные центры. Количество воды в растворе достаточно для полного отравления 10 мг катализаторов 1 и 2 и 30 мг катализаторов 4, 5 и 6. В некоторых опытах были получены аномально большие значения скорости полимеризации, выпадающие из установленной прямолинейной зависимости скорости от количества катализатора. Такие отклонения следует рассматривать как результат автокаталитического увеличения скорости реакции за счет выделяющегося при полимеризации тепла в условиях нестационарного теплового режима реакции [15].

Активность алюмосиликатных катализаторов с различным содержанием ионов водорода и алюминия. Принимая во внимание возможность получения аномально больших значений скорости при нестационарном тепловом режиме полимеризации, сравнение активности всех катализаторов проведено в условиях достаточно медленного протекания реакции ($k \cdot 10^4$ не больше 3). На рис. 2 представлена зависимость константы скорости полимеризации от количества катализатора для всех шести исследованных катализаторов. Экспериментальные данные укладываются на три прямые. Наибольшую каталитическую активность проявляют водородные катализаторы 1 и 2, тем не менее алюминийзамещенные катализаторы 5 и 6 обнаруживают также значительную активность. Активность водородных катализаторов более чем в 2 раза выше по сравнению с алюминийзамещенными. Такой результат можно считать закономерным, если принять во внимание, что число каталитически активных центров, способных к образованию иона карбония, у алюминийзамещенного катализатора равно одной трети обменных мест; у водородного катализатора число таких центров совпадает с числом обменных мест. В соответствии с этим количество воды, находящееся в 10 мл раствора и достаточное для полного отравления 10 мг водородного катализатора, как

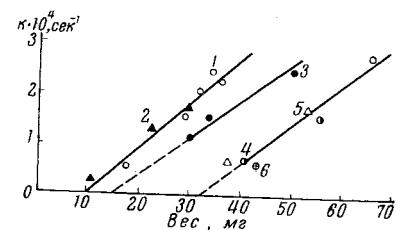


Рис. 2. Каталитическая активность исследованных алюмосиликатных катализаторов 1–6 (числа на кри-
вых)

видно из рис. 2, способно отравить в 3 раза большее количество (30 мг) алюминиевого катализатора.

Выводы

1. Дилатометрическим методом изучена кинетика полимеризации стирола в бензольном растворе приготовленными из естественного бентонита алюмосиликатными катализаторами с различным содержанием ионов водорода и алюминия.

2. Показано, что водородные алюмосиликаты являются устойчивыми в среде бензола — содержание обменных ионов водорода в них не изменяется во времени.

3. Скорость гетерогенной полимеризации стирола алюмосиликатными катализаторами в десятки раз больше, чем обычными катализаторами катионной полимеризации в гомогенной среде, что объяснено возможной ориентацией молекул мономера в адсорбционном слое.

4. Кинетика полимеризации стирола алюмосиликатными катализаторами не описывается простыми кинетическими уравнениями, однако до степени полимеризации 0,3—0,4 реакция имеет первый порядок по концентрации мономера.

5. Скорость полимеризации прямо пропорциональна количеству катализатора в реакционном пространстве.

6. Активность катализатора, содержащего на обменных местах ионы водорода, оказалась более чем в 2 раза выше активности алюминийзамещенного катализатора.

Киевский Государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
2 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Битепаж, Ж. общ. химии, 17, 199, 1947.
2. А. П. Баллод, К. В. Топчева, Успехи химии, 20, 161, 1951.
3. З. Г. Зульфугаров, С. М. Рассолова, Сб. Природные минеральные сорбенты, Изд-во АН УССР, Киев, 1960, стр. 199.
4. Т. А. Кусницына, И. А. Усков, И. К. Дармина. Сб. Иониты и ионный обмен, изд-во «Наука», 1966, стр. 69.
5. В. А. Чернов, О природе почвенной кислотности, Изд-во АН СССР, 1947.
6. В. А. Чернов, В. С. Максимова, Докл. АН СССР, 124, 418, 1959.
7. S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5625, 1958.
8. J. A. Bittles, A. K. Chaudhuri, S. W. Benson, J. Polymer Sci., A2, 3203, 1964.
9. D. S. Pepper, Nature, 158, 789, 1946.
10. D. C. Pepper, Quart. Revs, 8, 88, 1954.
11. А. И. Шагинштейн. Успехи химии, 24, 377, 1955.
12. D. C. Pepper, A. E. Somerfield, Cationic polymerization and related complexes, Cambridge, 1953, p. 75.
13. H. P. Leftin, J. Phys. Chem., 64, 1714, 1960.
14. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, М., июнь 1960, секция II, стр. 453.
15. С. Бенсон. Основы химической кинетики, изд-во «Мир», 1964, стр. 372.

CATALYTICAL ACTIVITY OF ACID SILICA-ALUMINA CATALYSTS IN THE REACTION OF STYRENE POLYMERIZATION

T. A. Kusnitsina, I. K. Ostrovskaya

Summary

The kinetic data are reported on the polymerization of styrene with acid clay catalysts, containing the different quantities of exchangeable hydrogen and aluminium. Total surface acidity and separate content of exchangeable hydrogen and aluminium in catalysts were determined by potentiometric titration method and correlated with polymerization rates. Polymerizing activity of catalysts has been found to rise with increasing hydrogen content in catalyst, but aluminium catalyst showed substantial activity too. Polymerization rates depend linearly on the first power of catalyst concentration in reaction volume. Anomalously high rates of polymerization were explained by autocatalytical acceleration of reaction under nonstationary temperature conditions