

УДК 541.64:547.(313.2+256.2)

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА СИСТЕМЕ $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$
В СРЕДЕ АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Семенов А. А., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С.

Изучено влияние мольного соотношения $C_2H_5AlCl_2/TiCl_4$, концентрации катализатора $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$, давления этилена и температуры на скорость теломеризации, выход и свойства продуктов. При температурах, превышающих 60° , теломеризация этилена протекает нестационарно, что обусловлено образованием и гибелью активных центров. Показано, что с повышением мольного соотношения Al/Ti , концентрации $TiCl_4$ и температуры молекулярная масса продуктов повышается, а эффективность катализатора f снижается. Указанные характеристики не зависят от давления этилена, что указывает на участие мономера в актах ограничения цепи. В ходе теломеризации образуется от 100 до 1200 молей теломера в расчете на моль $TiCl_4$ и от 15 до 100 молей теломера в расчете на моль $C_2H_5AlCl_2$ в катализаторе. ИК-спектральное изучение свойств воскообразных продуктов и модельные исследования привели к выводу о том, что в актах ограничения цепи принимает участие ароматический растворитель. Предложен механизм теломеризации, который объясняет наблюдавшиеся эффекты и согласуется с предложенным и обоснованным ранее механизмом олигомеризации этилена в высшие α -олефины.

Регулирование молекулярной массы образующихся продуктов в процессах цепной полимеризации низших олефинов в присутствии комплексных катализитических систем с одновременным обеспечением высокой эффективности катализатора практически во всех случаях вызывает большие затруднения. В качестве регуляторов молекулярной массы обычно используют водород, металлоорганические соединения (ZnR_2), галогенорганические соединения (RX) или кислород [1]. При осуществлении процессов полимеризации олефинов в среде высокосольватирующих растворителей (бензол, толуол, хлорбензол, хлористый этил, хлористый метилен, пропилен, бутен) на комплексных катализаторах, включающих в качестве компонентов сильные кислоты Льюиса, ограничение происходит путем передачи цепи на мономер [2–6]. В этих случаях в процессе полимеризации образуются монофункциональные низкомолекулярные полиолефины (олигомеры с двойной связью на конце цепи) с выходом от 100 до 2000 молекул на атом переходного металла и металла сокатализатора. Замечено [7, 8], что ограничение цепи в процессе олигомеризации пропилена при повышенных температурах в присутствии упомянутых систем может происходить с участием ароматических растворителей. Регулирование молекулярной массы продуктов полимеризации ароматическими растворителями также позволяет обеспечить высокую эффективность катализатора и поэтому может иметь общее значение для процессов полимеризации олефинов на комплексных катализаторах.

С целью получения информации о механизме этих процессов и условиях их эффективного протекания, а также с целью выбора режимов синтеза этиленовых воскообразных теломеров нами изучено влияние различных факторов на выход и некоторые свойства продуктов, обра-

ающущихся в ходе теломеризации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в среде ароматических растворителей.

Температура. При повышенных температурах ($60-130^\circ$) скорость катализитической теломеризации этилена сразу же после смешения компонентов катализатора достигает максимального значения, а затем в ходе теломеризации монотонно снижается, рис. 1, 2. При этом максимальная скорость процесса и выход продуктов с повышением температуры от 60 до 100° уменьшается. Однако при соотношениях

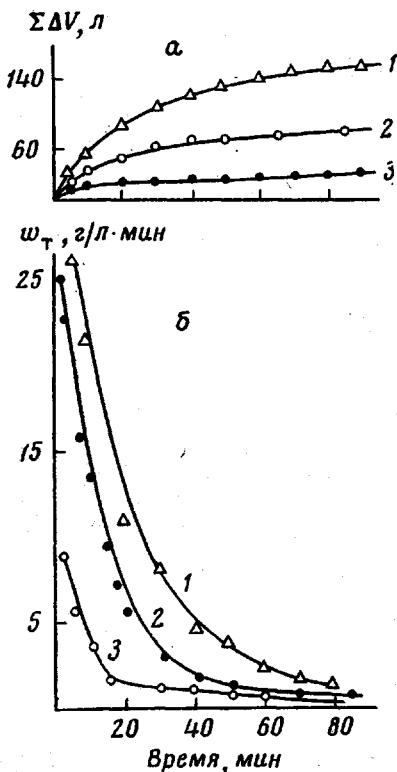


Рис. 1

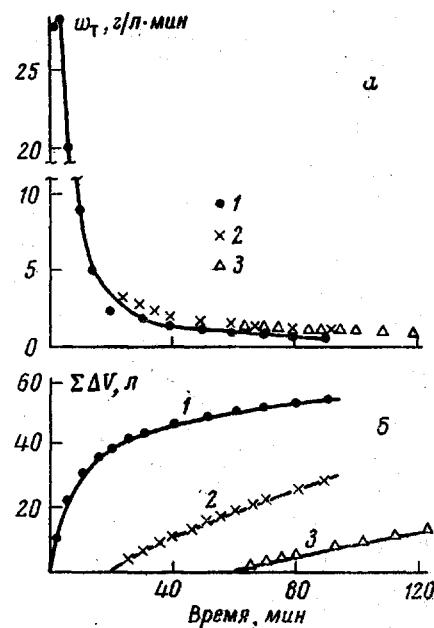


Рис. 2

Рис. 1. Влияние температуры на расход этилена (а) и изменение скорости теломеризации (б) на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в среде бензола при 60 (1), 80 (2) и 100° (3). Здесь и на рис. 2: бензоль $- 0,2$ л; $TiCl_4 - 1,0$ г/л; $Al/Ti = 8,0$; давление этилена $- 10$ ат.

Рис. 2. Влияние продолжительности форконтакта компонентов катализатора на изменение активности катализатора (а) и общего расхода этилена (б) в процессе теломеризации при 80° ; продолжительность форконтакта, мин.: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 60

$C_2H_5AlCl_2/TiCl_4 < 4,0$ на кинетических кривых расход этилена — время наблюдается непродолжительный период возрастаания активности катализатора, длительность которого при 80° не превышает 5 мин. (рис. 3). Возрастание активности катализатора в процессе теломеризации в начальный период в указанных условиях обусловлено, видимо, повышением концентрации центров роста в результате алкилирования $TiCl_4$ этиалюминийдихлоридом, а снижение активности катализатора обусловлено дезактивацией активных центров в актах их восстановительного распада. Для того чтобы подтвердить это предположение, были проведены опыты, в которых этилен в зону реакции вводили через некоторое время после смешения компонентов катализаторов. Из рис. 2 видно, что форконтакт компонентов катализатора при 80° и соотношении $Al/Ti = 8,0$ в течение 20 и 60 мин. приводит к резкому снижению начальной активности катализа-

тора и общего расхода этилена в процессе теломеризации. Это подтверждает предположение о том, что изменение активности катализатора во времени обусловлено реакциями в катализаторе. Из этого же рисунка видно, что этилен оказывает незначительное влияние на реакции между компонентами системы $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$.

При повышении температуры от 80 до 130° эффективность катализатора f и выход Q теломера снижаются, а его молекулярная масса

Рис. 3. Влияние мольного соотношения Al/Ti на расход этилена в ходе теломеризации его на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в среде бензола при 80°. Давление этилена – 10 ат; $TiCl_4$ – 1,0 г/л; бензол – 0,2 л; $C_2H_5AlCl_2/TiCl_4$: 1 – 0,8; 2 – 1,6; 3 – 4,0; 4 – 8,0; 5 – 12,4

Рис. 4. Расход мономеров (а) и изменение скорости реакции (б) в ходе теломеризации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в среде бензола при различных концентрациях катализатора при 80°: $Al/Ti=8,0$; бензол – 0,2 л; давление этилена – 10 ат; $TiCl_4$, г/л: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5

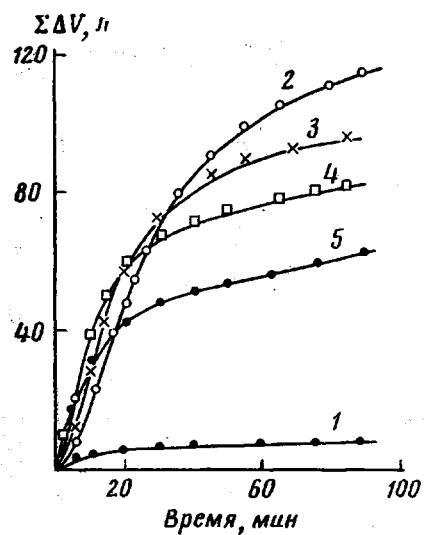


Рис. 3

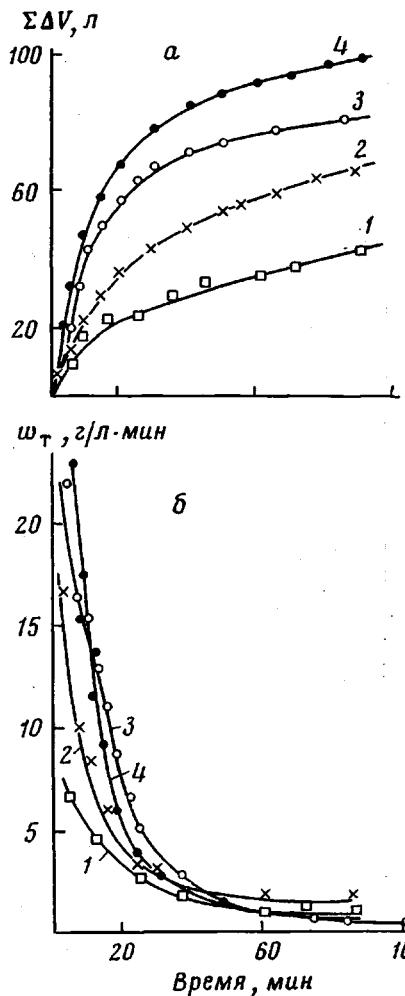


Рис. 4

существенно возрастает (таблица). Аномальная для процессов полимеризации на комплексных катализаторах зависимость молекулярной массы теломеров от температуры обусловлена, видимо, тем, что эффективная энергия активации реакции роста цепи превышает энергию активации реакции передачи цепи на мономер и ароматический растворитель.

Мольное соотношение $C_2H_5AlCl_2/TiCl_4$. С повышением мольного соотношения Al/Ti в системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ длительность индукционного периода сокращается (от 5 мин. при $Al/Ti = 1,6$ до 0 мин. при $Al/Ti = 8,0$), несколько возрастает начальная активность катализатора и заметно увеличивается скорость дезактивации активных центров в процессе теломеризации (рис. 3). Максимальный выход продуктов теломеризации и максимальная эффективность катализатора достигаются при соотно-

Влияние условий осуществления процесса теломеризации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ в среде бензола (0,2 л) на свойства образующихся продуктов при продолжительности реакции 90 мин.

T, °C	Давление этилена, ат	$TiCl_4$, г/л	Al/Ti	[η], дл/г	\bar{M}_v	$Q_{\text{общ}}$, г	f , моль/моль Ti
80	10	1,0	8,0	0,127	2270	80,3	31
100	10	1,0	8,0	0,450	16 220	56,4	3,3
130	10	1,0	8,0	0,795	38 000	9,0	0,22
80	10	1,0	0,8	0,020	156	9,4	57
80	10	1,0	1,6	0,030	280	141,5	477
80	10	1,0	4,0	0,033	330	115,6	331
80	10	1,0	8,0	0,044	500	93,3	180
80	10	1,0	12,4	0,062	850	78,0	87
80	10	0,2	8,0	0,023	200	50,0	1185
80	10	0,5	8,0	0,038	407	91,6	427,6
80	10	1,0	8,0	0,044	500	93,3	180
80	10	1,5	8,0	0,052	660	118,4	113,6
80	1,0	1,0	8,0	0,080	1230	17,6	14
80	2,5	1,0	8,0	0,058	760	29,0	38
80	5,0	1,0	8,0	0,147	3020	47,0	15
80	10	1,0	8,0	0,127	2270	80,3	31
80	15	1,0	8,0	0,099	1660	123,8	74
80	25	1,0	8,0	0,111	2020	135,7	73

шении $Al/Ti = 1,6$. Из этих наблюдений следует, что реакция алкилирования $TiCl_4$ этиалюминийдихлоридом при 80° протекает с высокой скоростью и что в реакциях dezактивации активных центров принимает участие этиалюминийдихлорид.

Повышение мольного соотношения Al/Ti от 0,8 до 12,4 сопровождается монотонным увеличением характеристической вязкости (и молекулярной массы) образующихся продуктов (таблица). Это свидетельствует о том, что с повышением соотношения Al/Ti существенно уменьшается скорость реакций передачи цепи. Одновременно с этим происходит снижение эффективности катализатора от 480 (при $Al/Ti = 1,6$) до ~ 90 моль теломера/моль $TiCl_4$ при $Al/Ti = 12,4$.

Концентрация катализатора. При 80° и $Al/Ti = 8,0$ в изученном интервале концентраций катализатора ($[TiCl_4]_0 = 0,5-5,0$ ммоль/л) максимальное значение скорости теломеризации достигается уже на первых минутах после смешения $TiCl_4$ с $C_2H_5AlCl_2$ (рис. 4). Из рис. 4 видно также, что общий выход продуктов теломеризации с повышением концентрации $TiCl_4$ (при $Al/Ti = \text{const}$) возрастает. Одновременно с этим заметно увеличивается характеристическая вязкость образующихся теломеров и существенно снижается эффективность катализатора (таблица). Наиболее высокая эффективность (~ 1200 моль теломера/моль $TiCl_4$) достигается при низких концентрациях катализатора ($[TiCl_4]_0 = 1,05$ ммоль/л). Это свидетельствует о том, что скорость реакции передачи цепи уменьшается с повышением концентрации катализатора.

Концентрация этилена. С повышением давления (концентрации) этилена расход мономера, максимальная скорость теломеризации и эффективность катализатора существенно возрастают, рис. 5, таблица. Уменьшение порядка реакции теломеризации по этилену по мере повышения давления (рис. 5, б) можно рассматривать как экспериментальное подтверждение того, что акту внедрения этилена по связи Ti—С предшествует координация его на титане в активном центре. Характеристическая вязкость теломеров практически не зависит от давления этилена (1–25 ат) (таблица), что указывает на участие мономера в актах ограничения цепи.

ИК-спектры продуктов. В результате изучения строения продуктов методом ИК-спектроскопии установлено, что в процессе теломеризации

этилена в среде бензола и толуола при 80° образуются продукты, не содержащие двойных связей. Судя по характеру спектров в области 695 – 1230 и 1490 – 1640 cm^{-1} , они представляют собой моно- и дизамещенные алкилбензоны.

Из рис. 6 видно, что в ИК-спектрах продуктов теломеризации этилена в бензоле присутствуют полосы 705 и 1495 cm^{-1} , характерные для

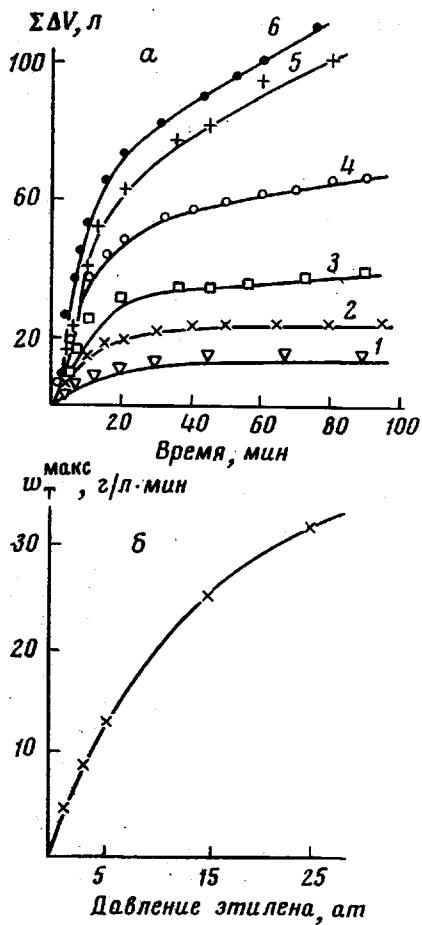


Рис. 5

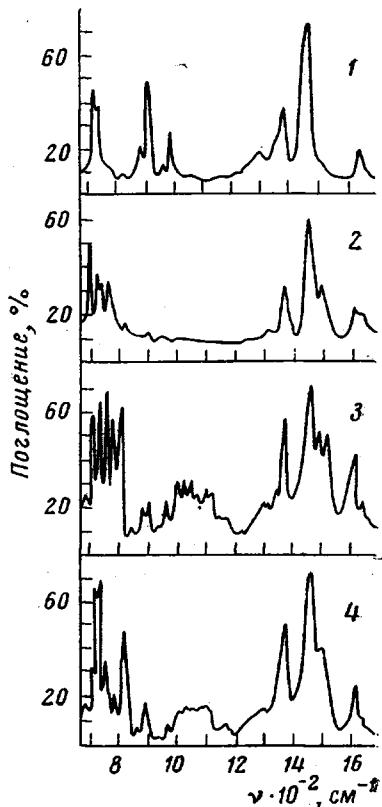


Рис. 6

Рис. 5. Кинетика расходования этилена в ходе теломеризации на системе TiCl_4 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ в толуоле при 80° (а) и изменение максимальной скорости теломеризации (б) при различных давлениях этилена. Толуол – $0,2$ л; TiCl_4 – $1,0$ г/л; $\text{Al}/\text{Ti}=8,0$. Давление этилена, ат: 1 – $1,0$; 2 – $2,5$; 3 – $5,0$; 4 – $10,0$; 5 – 15 ; 6 – 25

Рис. 6. ИК-спектры воскообразных олигомеров этилена, синтезированных на системе TiCl_4 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ в бензоле при 20° (1) и теломеров этилена, полученных при 80° в бензоле (2) и толуоле (3, 4)

моноалкилароматических углеводородов [9, 10]. Соответственно в ИК-спектрах продуктов, полученных в процессе теломеризации этилена в среде толуола, содержатся полосы *ортого*- (727 cm^{-1}), *мета*- (757 и 783 cm^{-1}) и *пара*-дизамещенных (817 и 1520 cm^{-1}) алкилароматических углеводородов [9]. Отсутствие в теломере молекул с двойными связями свидетельствует о том, что каждая молекула продукта включает молекулу ароматического растворителя. При этом на каждой ароматической молекуле, принявшей участие в акте ограничения цепи, содержится не более одной алкильной цепи. Моноалкилированию бензола и толуола

благоприятствует то, что реакция осуществляется до невысоких глубин превращения по растворителю (~ 25 мол.%), а образующиеся алкилбензолы выделяются в виде гетерофазы. В результате вакуумной разгонки продуктов, полученных в бензole и толуоле, удалось выделить этил-, бутил- и гексилбензолы, а также этил- и бутилтолуолы. Идентификация этих углеводородов производилась методами ИК-спектроскопии и ГЖХ. Выход составил 3–5 вес.% от общего количества образовавшегося продукта. Из этого следует, что алкильные цепи воскообразных продуктов состоят из многих мономерных единиц. Так, среднечисленная степень теломеризации алкильной цепи в продукте с молекулярной массой 640, который получен при 80° в бензole ($TiCl_4 - 1,0$ г./л.; $Al/Ti = -8,0$; давление этилена – 10 ат) равна 20. По мере увеличения молекулярной массы продуктов теломеризации в толуоле доля *ортo*- и *мета*-изомеров снижается и значительно увеличивается относительный выход *пара*-замещенных изомеров рис. 6.

Сопоставление ИК-спектров кубовых остатков продуктов, полученных в процессе олигомеризации этилена в бензole при 20 и 80° , свидетельствует об идентичности строения их алкильных цепей. Наличие в ИК-спектрах сравниваемых образцов дублета в области $720 - 730 \text{ см}^{-1}$, определяемого кристалличностью полизиленового типа, указывает на то, что в продукте содержатся линейные цепи, состоящие не менее чем из 10–12 метиленовых групп. Различия в ИК-спектрах определяются концевыми группами – винильной двойной связью в продукте, полученном при 20° , и замещенным бензольным кольцом в продукте, полученном при 80° .

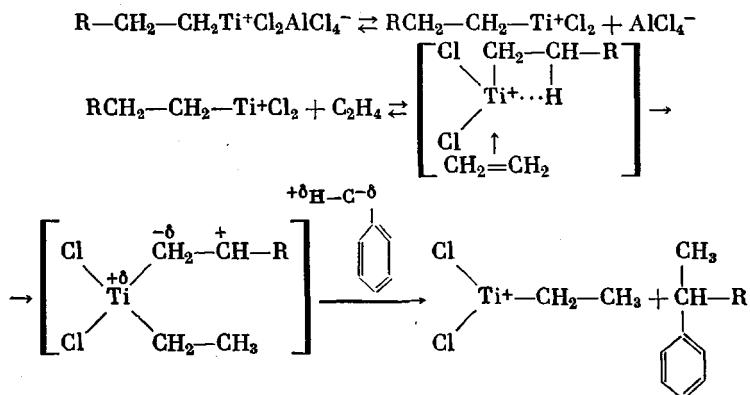
Из таблицы видно, что эффективность катализатора изменяется от 50 до 1200 моль продукта/моль $TiCl_4$ (от 5 до 120 моль продукта/моль $C_2H_5AlCl_2$). Поскольку каждая молекула продукта представляет собой алкилбензол (или алкилтолуол), то это значит, что алкилирование растворителя алкильными цепями происходит не в актах обрыва, а в актах передачи цепи. Учитывая, что другие акты ограничения цепи в указанных выше условиях имеют второстепенное значение, описанный процесс следует рассматривать как реакцию катализитической теломеризации этилена.

Обсуждение результатов. Механизм образования продуктов описанного выше строения в ходе теломеризации этилена в среде ароматических растворителей на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ можно представить двумя различными схемами. В основе одной из этих схем лежит предположение о бицентровом характере упоминавшейся системы. На активном центре первого типа происходит олигомеризация этилена в высшие линейные α -олефины. По природе, строению и механизму действия они могут быть сходными с активными центрами типичных комплексных металлоорганических катализаторов [1–6]. Образующиеся в актах передачи цепи на мономер олефины могут алкилировать далее ароматические соединения на активных центрах другого типа (близких по природе с центрами алкилирования в катализаторах Фриделя – Крафтса).

Эта схема пока не получила достаточно обоснованного экспериментального подтверждения. Если бы активные центры рассматриваемых типов были материально и кинетически независимы, то система $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ должна была бы быть хорошим катализатором алкилирования ароматических растворителей α -олефинами. Однако в контрольных опытах было установлено, что под действием этой системы при 80° с конверсией до 50 мол.% октен-1 превращается в ди- и тримеры (октен-1/ $Ti=50$). Реакции алкилирования толуола октеном-1 протекали лишь в незначительной степени. Эти наблюдения согласуются с более ранними работами [7, 8] по олигомеризации пропилена на системе $TiCl_4 - Al(\text{изо}-C_4H_9)_2Cl$ в среде ароматических растворителей, в которых было показано, что олигомеры пропилена в присутствии упоминавшейся системы ($Al/Ti=0,7$; 60°) толуол не алкилируют.

Совокупность приведенных данных дает основание предположить, что акты ограничения цепи мономером и растворителем протекают синхронно на одном и том же активном центре. Для того чтобы эти акты могли происходить, активный центр этого типа должен быть, по крайней мере, бифункциональным, т. е. он должен сочетать свойства активных центров комплексных катализаторов и катализаторов Фриделя — Крафтса. Модель активного центра такого типа ранее не рассматривалась.

Исходя из предложенного и обоснованного ранее механизма олигомеризации этилена в высшие линейные α -олефины [5, 6] (в соответствии с которым рост цепи происходит на ионной паре $RTi^+Cl_2AlCl_4^-$, а передача цепи на мономер — на ионе RTi^+Cl_2), модель частицы, принимающей участие в ограничении цепи, и механизм ее работы можно представить следующей схемой:



Из этой схемы видно, что акты передачи цепи на мономер и растворитель взаимосвязаны, протекают в координационной сфере атома титана практически одновременно и приводят к регенерации активного центра. Высшие α -олефины как промежуточные продукты при этом не образуются. Все факторы, которые приводят к снижению степени электролитической диссоциации ионной пары $RTi^+Cl_2AlCl_4^-$ на ионы (повышение концентрации катализатора и мольного соотношения Al/Ti , снижение сольватирующей способности среды и т. д.) должны приводить к снижению скорости передачи цепи и к повышению молекулярной массы образующихся продуктов. Этот вывод хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными (таблица).

Таким образом, изучение влияния различных факторов на скорость теломеризации, выход и свойства продуктов позволило выявить основные особенности процесса и предложить механизм теломеризации этилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$.

Методика экспериментов описана в предыдущей работе [6]. Среднечисленную молекулярную массу теломеров определяли эбулиометрическим методом в бензole, а характеристическую вязкость в декалине при 135° .

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1977

Литература

1. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, «Химия», 1976, стр. 167.
2. H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz, Angew. Chemie, 74, 955, 1962; 75, 1068, 1963.
3. A. W. Langer, J. Macromol. Sci., A4, 775, 1970.
4. G. Henrici-Olive, S. Olive, Advances Polymer Sci., 15, 2, 1974.
5. П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, З. М. Джабиева, Г. П. Старцева, Высокомолек. соед., A18, 840, 1976.
6. Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Х.-М. А. Брикенштейн, М. П. Герасина, Высокомолек. соед., A19, 619, 1977.

7. Л. А. Ришина, Е. Н. Журавлева, Ю. В. Киссин, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А16, 1459, 1974.
 8. Р. Х. Кудашев, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., Б15, 503, 1973.
 9. Т. Наканиси, Инеракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
 10. McMurry, V. Thornton, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
-

ETHYLENE TELOMERIZATION IN $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ SYSTEM IN MEDIUM OF AROMATIC SOLVENTS

Semenov A. A., Matkovsky P. E., Djatchkovsky F. S.

Summary

The influence has been studied of the molar $C_2H_5AlCl_2/TiCl_4$ ratio, $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$, catalyst concentration, ethylene pressure and temperature upon the telomerization rate, yield and properties of products. For temperatures exceeding 60°, the ethylene telomerization runs unsteady that is stipulated by the generation and termination of active centers. It has been shown, that with the increase of the molar Al/Ti ratio, $TiCl_4$ concentration and temperature the molecular mass of products increases and the catalyst efficiency (f) decreases. The mentioned characteristics are independent of ethylene pressure that shows the monomer participation in chain limitation step. During telomerization from 100 to 1200 telomer moles in calculation per one $TiCl_4$ mole and from 15 to 100 moles in calculation per one $C_2H_5AlCl_2$ mole in catalyst are formed. The infrared spectroscopic study of wax-like product properties and the model investigation led to the conclusion that aromatic solvent takes part in the chain limitation steps. The mechanism of telomerization is proposed that explains the observed effects and agrees with that of ethylene oligomerization into higher α -olefines presented and proved earlier.