

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 12

УДК 541.64:547 (313+256.2)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ЕГО СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ С ЭТИЛЕНОМ НА СИСТЕМЕ $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$

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

При температурах 20–40° в ходе соолигомеризации этилена с пропиленом на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в толуоле в статических условиях при подаче в реактор смеси сомономеров заданного состава в газовой фазе реактора накапливается пропилен. Это соответствует различию в реакционной способности этилена и пропилена в реакциях сополимеризации на комплексных металлоорганических катализаторах. Повышение температуры до 60–80° приводит к обращению реакционной способности этилена и пропилена. Этот эффект обусловлен тем, что наряду с расходованием пропилена в ходе соолигомеризации его с этиленом на активных центрах координационно-ионного типа при повышенных температурах происходит олигомеризация пропилена и алкилирование ароматического растворителя на катионных активных центрах, которые образуются в результате алкилирования $TiCl_4$ этиалюминийдихлоридом и восстановительного распада комплексов $C_2H_5TiCl_3 \cdot AlCl_3$. Сделан вывод о том, что активные центры комплексных металлоорганических катализаторов могут сосуществовать и работать одновременно с катионными активными центрами.

В процессе олигомеризации этилена на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в среде ароматических растворителей при 20° образуются высшие α -олефины $C_4 - C_{36}$ [1, 2], а при 80° – воскообразные алкилароматические углеводороды $C_{20} - C_{100}$ [3]. Молекулярная масса образующихся продуктов в обоих случаях практически не зависит от концентрации этилена в зоне реакции, что свидетельствует об участии мономера в актах ограничения цепи. Различия в строении продуктов, полученных при температурах 20 и 80°, могли быть обусловлены либо изменением природы активных центров при повышении температуры, либо протеканием двух параллельных процессов (роста цепи и алкилирования ароматического растворителя) с существенно различающимися энергиями активации ($E_{ак} > E_p$).

С целью выяснения этого вопроса мы изучили влияние температуры на соолигомеризацию этилена с пропиленом, принимая во внимание то, что сополимеризация часто используется не только как метод получения новых продуктов, но и как средство (критерий) выяснения механизма процесса [4, 5]. Последнее основано на чувствительности соотношения реакционных способностей сомономеров к изменению природы активных центров.

Предполагалось также, что определение молекулярной массы продуктов соолигомеризации, полученных при различных соотношениях сомономеров в зоне реакции, позволит получить новые данные об участии этих мономеров в актах ограничения цепи.

Соолигомеризацию этилена с пропиленом, как и в предыдущей работе [4], изучали в статических условиях в реакторе периодического действия при постоянном давлении (суммарное давление мономеров 10 at) в изотермическом режиме и в кинетических условиях. Давление в реакторе при соолигомеризации поддерживали на постоянном уровне за счет непрерывной подачи в реактор смеси мономеров заданного состава.

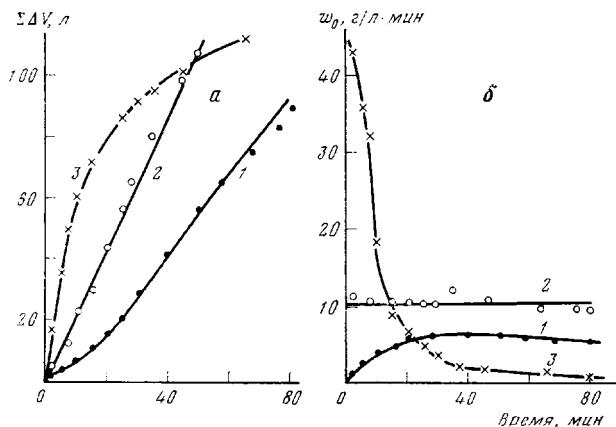


Рис. 1. Расходование смеси мономеров (а) и изменение скорости соолигомеризации (б) при изменении температуры

Состав исходной смеси мономеров, об. %: этилен — 91,2; пропилен — 8,8. $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 80. Здесь и на рис. 2—4 $[\text{TiCl}_4] = 5,26 \text{ ммол/л}$, $[\text{AlEtCl}_2] = 42,1 \text{ ммол/л}$, $\text{Al : Ti} = 8,0$; 0,2 л толуола

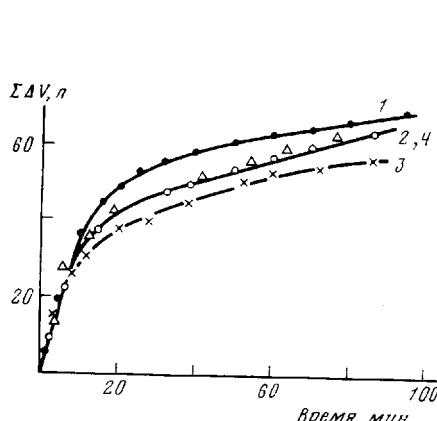


Рис. 2

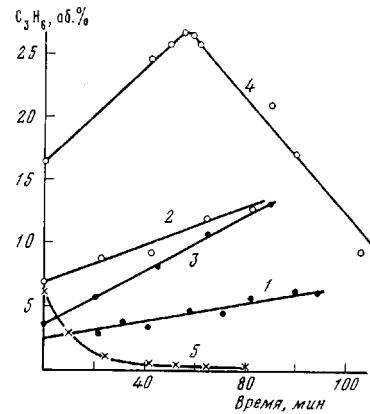


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика расходования мономеров в процессе соолигомеризации при 80° и при изменении исходного состава смеси сомономеров (об. %):

1 — $(\text{C}_2\text{H}_4 - 100, \text{C}_3\text{H}_6 - 0)$; 2 — $(\text{C}_2\text{H}_4 - 91,2; \text{C}_3\text{H}_6 - 8,8)$; 3 — $(\text{C}_2\text{H}_4 - 84,3; \text{C}_3\text{H}_6 - 15,7)$;
4 — $(\text{C}_2\text{H}_4 - 76,7; \text{C}_3\text{H}_6 - 23,3)$

Рис. 3. Изменение содержания пропилена в газовой фазе реактора в ходе соолигомеризации при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$: 1, 2 — 20; 3 — 40; 4 — 60; 5 — 80. Содержание пропилена в исходной смеси сомономеров, об. %: 1, 3 — 5 — 8,8, 2 — 15,7

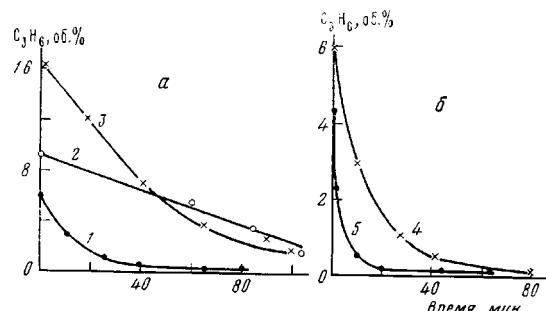


Рис. 4. Изменение содержания пропилена в газовой фазе реактора в ходе соолигомеризации при 80° с повышением содержания пропилена в исходной смеси сомономеров (а) и при изменении давления (б)

Содержание пропилена в исходной смеси сомономеров, об. %: 1, 4, 5 — 8,8; 2 — 15,7; 3 — 23,3; давление в реакторе, ат: 1 — 4 — 10; 5 — 20

Из рис. 1, видно, что с повышением температуры кинетические кривые расходования мономеров существенно изменяются. На кинетической кривой, которая характеризует изменение активности катализатора во времени при 20° наблюдается два периода — начальный, в течение которого происходит возрастание скорости расходования мономеров, и следующий за ним период протекания олигомеризации с постоянной скоростью. При температуре 40° скорость расходования мономеров в ходе процесса практически не изменяется, а при 80° — в начальный период характеризуется максимальным значением, а затем постепенно уменьшается. Изменение скорости олигомеризации (и активности катализатора) во времени обусловлено изменением соотношения между скоростями реакций образования и расходования активных центров.

Увеличение содержания пропилена в исходной смеси сомономеров при 80° сопровождается незначительным уменьшением общего расхода мономеров (рис. 2). Видно, что этот эффект более заметно проявляется на поздних стадиях соолигомеризации.

Хроматографический анализ изменения состава газовой фазы в реакторе в ходе соолигомеризации показывает, что при температурах 20 и 40° этилен расходуется с более высокой скоростью. Увеличение содержания пропилена в газовой фазе реактора при 20 и 40° (рис. 3) свидетельствует о более низкой его реакционной способности, что соответствует данным работы [4]. Однако при 60° на поздних стадиях, а при 80° в самом начале процесса на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ пропилен расходуется с более высокой скоростью, в результате чего в газовой фазе реактора накапливается не пропилен, а этилен.

Увеличение содержания пропилена в исходной смеси сомономеров (от 8,8 до 23,3 об. %) или давления в реакторе (от 10 до 20 ат) не влияет на вид кинетических кривых изменения содержания пропилена в газовой фазе реактора. При температуре 80° в ходе соолигомеризации во всех случаях наблюдается понижение содержания пропилена (рис. 4).

Исследование продуктов соолигомеризации методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии свидетельствует о том, что соолигомеры, полученные при температурах 20 и 40°, представляют собой смесь α -, β - и изо-олефинов C_4-C_{36} (таблица) с четным и нечетным числом углеродных атомов в цепи. Концентрация их в ходе соолигомеризации постепенно возрастает, что проявляется, в частности, в возрастании содержания бутенов в газовой фазе реактора.

Длительность соолигомеризации, мин.	0	1	15	43	83	93
Содержание бутенов в газовой фазе, об. %	0	0,1	0,4	1,3	1,7	2,0

Следует отметить, что в ходе соолигомеризации этилена с пропиленом при 80° в газовой фазе реактора бутены не обнаружены. Повышение температуры от 20 до 80° сопровождается снижением доли олигомерных молекул, содержащих двойные связи, и резким возрастанием доли олигомерных продуктов с толуольными фрагментами на конце цепи. Продукты, полученные при 60–80°, представляют собой воскообразные, частично-кристаллические, практически не содержащие двойных связей алкиларomaticеские углеводороды (таблица). Разветвленность продуктов соолигомеризации уменьшается с повышением температуры и возрастает с увеличением содержания пропилена в исходной смеси сомономеров. Последний эффект хорошо проявляется как при 20, так и при 80°.

Характеристическая вязкость продуктов соолигомеризации, полученных при 80°, понижается с увеличением содержания пропилена в исходной смеси мономеров (таблица). Это наблюдение, очевидно, свидетельствует о том, что вероятность акта ограничения цепи после внедрения пропилена существенно выше, чем после внедрения этилена.

В процессе олигомеризации самого пропилена на системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$ при 80° основными продуктами реакции являются изо-пропилтолуол и алкилтолуол с двумя звеньями пропилена в алкильной группе, что обусловлено, видимо, изменением механизма превращений пропилена.

При температурах $20-40^\circ$ пропилен соолигомеризуется с этиленом на активных центрах анионно-координационного типа, которые активны и при гомоолигомеризации этилена. При $20-40^\circ$ реакционная способность этилена значительно превышает реакционную способность пропилена. Это соответствует направлению изменения реакционной способности сомономономеров.

Влияние условий соолигомеризации и содержания пропилена в исходной смеси сомономеров на свойства и строение соолигомеров
 $[TiCl_4]=5,26 \text{ м.моль/л}$; $[AlEtCl_2]=42,1 \text{ м.моль/л}$; $Al : Ti = 8,0$; общее давление 10 ат; длительность соолигомеризации 100 мин.)

T, °C	Содержание пропилена в исходной смеси сомономеров, об. %	$[\eta]$ соолигомера, д.л./г (декалин, 135°)	Строение соолигомеров*			
			$CH_2=CH-$	<i>транс</i> - $CH=CH-$	$CH_2=C\backslash$	CH_3-
20	8,8	—	33,2	5,0	15,1	208
20	15,7	—	17,5	4,0	5,0	384
40	8,8	—	16,7	4,0	4,5	230
60	23,3	0,05	—	—	—	332
80	0	0,13	—	—	—	105
80	8,8	0,077	—	—	—	146
80	15,7	0,08	—	—	—	—
80	23,3	0,03	—	—	—	262

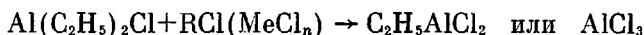
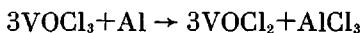
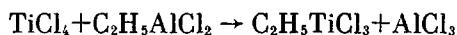
* Содержание указанных групп приведено в расчете на 1000 групп CH_2 .

меров при сополимеризации на комплексных металлоорганических катализаторах [5] и подтверждает высказанное предположение о природе активных центров соолигомеризации.

Более высокая скорость расходования пропилена при 80° по сравнению с этиленом и изменение строения продуктов соолигомеризации указывают на то, что повышение температуры приводит к изменению механизма олигомеризации пропилена в результате образования катионных активных центров. Вероятно, что катионные активные центры возникают в результате превращений в системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты, полученные в процессе изучения соолигомеризации при 60° . Из рис. 3 (кривая 4) видно, что изменение механизма превращений пропилена происходит на поздних стадиях в ходе соолигомеризации. Наблюдаемое обращение ряда активности этих сомономеров при повышении температуры и вхождение ароматического растворителя в продукты олигомеризации указывает на то, что при температурах $60-80^\circ$ существенно возрастает роль катионных процессов в системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2$. Из кинетических данных по соолигомеризации этилена с пропиленом при температурах $60-80^\circ$ следует, что активные центры обоих типов в рассматриваемой системе существуют и работают одновременно. Вероятно, такую же природу имеют системы $VOCl_3-Al$, $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2-(C_6H_5)_3CCl(RCl)-Al(C_2H_5)_2Cl$, $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2-MeX_n-Al(C_2H_5)_2Cl$, в присутствии которых при сополимеризации этилена с пропиленом или α -бутиленом наблюдались аналогичные эффекты [6-10].

Активные центры катионного типа в упомянутых системах образуются, видимо, на основе $C_2H_5AlCl_2$ или треххлористого алюминия. В системе $TiCl_4-C_2H_5AlCl_2 AlCl_3$ возникает в результате алкилирования $TiCl_4$ этиалюминийхлоридом, в системе $VOCl_3-Al$ — в результате хлорирования алюминия трихлорокисью ванадия, а в последних двух системах —

в реакциях $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ с RCl или кислотами Льюиса (MeX_n)



Совокупность полученных нами результатов по соолигомеризации этилена с пропиленом на системе $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ свидетельствует о том, что активные центры комплексных металлоорганических катализаторов совместимы с активными центрами катионных катализаторов и что изменение температуры позволяет осуществлять управление процессом соолигомеризации за счет переключения механизма.

Изменение механизма вследствие изменения температуры, природы среды или модификации катализаторов может проявиться при осуществлении многих других процессов. Поэтому предложенная модель процесса и разработанный подход (критерий) определения механизма могут иметь и более общее значение.

Отделение Института химической
физики АН ССР

Поступила в редакцию
10 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, З. М. Джабиева, Г. П. Старцева, Высокомолек. соед., A18, 840, 1976.
2. Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Х.-М. А. Брикенштейн, М. П. Герасина, Высокомолек. соед., A19, 619, 1977.
3. А. А. Семенов, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., A20, 1754, 1978.
4. П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, Высокомолек. соед., B17, 53, 1975.
5. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Сополимеризация на комплексных катализаторах, «Наука», 1974.
6. K. Fukui, J. Shimitzu, J. Polymer Sci., 37, 341, 356, 1959; 55, 321, 1961.
7. П. Е. Матковский, Г. П. Белов, Л. Н. Руссиян, Высокомолек. соед., A12, 2286, 1970.
8. Г. А. Бейхольд, П. Е. Матковский, Ю. В. Киссин, Х.-М. А. Брикенштейн, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., A13, 131, 1971.
9. В. Н. Белова, М. П. Герасина, Г. А. Бейхольд, Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский, Х.-М. А. Брикенштейн, Ф. С. Дьячковский, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1972, № 3, 7.
10. Г. А. Бейхольд, Л. Н. Руссиян, П. Е. Матковский, Ф. С. Дьячковский, Х.-М. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., A18, 384, 1976.

EFFECT OF THE TEMPERATURE ON THE MECHANISM
OF TRANSFORMATIONS OF PROPYLENE IN THE PROCESS OF
TS COOLIGOMERIZATION WITH ETHYLENE ON THE $\text{TiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ CATALYST

Semenov A. A., Matkovskii P. E., D'yatchkovskii F. S.

Summary

During the cooligomerization of ethylene with propylene on the $\text{TiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ catalyst in toluene solution in static conditions at 20–40° C propylene accumulates in the gaseous phase of the reactor during the supply of the comonomer mixture of the definite proportions into the reactor. This corresponds to the different reactivities of ethylene and propylene in the reaction of copolymerization on the complex metal-organic catalysts. The increase of the temperature up to 60–80° C results in the inversion of reactivities of ethylene and propylene. This effect is due to the fact, that besides the spending of propylene in the cooligomerization with ethylene on the reactive centers of coordinate-anionic type at higher temperatures propylene is oligomerized and aromatic solvent is alkylated on the cation-active centers formed as a result of alkylation of TiCl_4 by ethyl aluminium chloride and reduction degradation of $\text{C}_2\text{H}_5\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ complexes. It was concluded, that the active centers of complex metal-organic catalysts can coexist and work together with cation-active centers.