

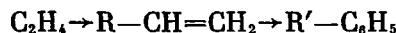
УДК 541.64:547 (313.1+256.2)

**ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА СИСТЕМЕ
 $TiCl_4 - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5} - втор-C_8H_{17}Cl$**

**Бушева З. Г., Матковский П. Е., Голубев В. Е.,
 Чекрий П. С., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С.**

Изучены закономерности теломеризации этилена в присутствии системы $TiCl_4 - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5} - втор-C_8H_{17}Cl$ в бензоле при 293–323 К. Используемая катализитическая система представляет собой бицентровый катализатор, включающий координационно-анионные активные центры, ответственные за олигомеризацию этилена в высшие α -олефины, и катионные активные центры, ответственные за алкилирование бензола промежуточно образующимися α -олефинами.

Известно [1, 2], что в процессе олигомеризации этилена на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ (I) в среде бензола или толуола наряду с α -олефинами образуются высшие алкилароматические углеводороды. Результаты модельных исследований [2, 3] привели к выводу о том, что алкилароматические углеводороды на системе I образуются по двухстадийному механизму



Образование этих продуктов, включающее стадии наращивания алкильной цепи из молекул этилена с последующим вхождением в продукт молекул ароматического углеводорода, следует рассматривать как реакцию теломеризации.

Известно также [4], что на комплексных металлоорганических катализаторах, модифицированных галоидциклопентаном и некоторыми алкилгалогенидами, в среде ароматических растворителей высшие алкилароматические углеводороды образуются с количественным выходом даже при 293–313 К. Эти продукты представляют большой интерес в качестве исходного сырья при получении ПАВ различного назначения, присадок к маслам, пластификаторов, синтетических масел и теплоносителей.

С целью получения информации о механизме модифицирующего действия галоидалкилов и выяснения оптимальных условий получения алкилароматических углеводородов с желаемыми свойствами изучено влияние различных факторов на кинетические закономерности расходования этилена на системе $TiCl_4 - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5} - втор-C_8H_{17}Cl$ (II), выход и свойства теломеров.

Кинетические закономерности теломеризации. На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования бензола и накопления алкилароматических углеводородов в процессе теломеризации. Видно, что при давлениях этилена 0,5–2,0 МПа теломеризация этилена на системе II завершается в течение 30–40 мин. Контрольными опытами установлено, что алкилирование ароматических растворителей при 293–313 К на системе II наблюдается при модификации ее галоидалкилами. В отсутствие галоидалкилов этилен на указанной системе превращается в высшие α -олефины [5].

В результате проведенных исследований установлено, что при прочих неизменных условиях предельный расход этилена в процессе теломеризации возрастает с повышением концентрации $TiCl_4$ (рис. 2, кривая 1), концентрации сокатализатора — алюминийорганического соединения $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$ (АОС) (рис. 2, кривая 2) и давления этилена (рис. 2, кривая 4) по кривым с насыщением, но практически линейно уменьшается с возрастанием концентрации галоидалкила (рис. 2, кривая 3). Кон-

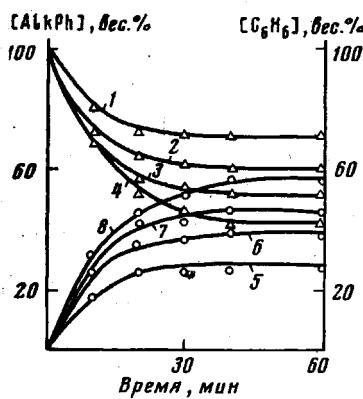


Рис. 1

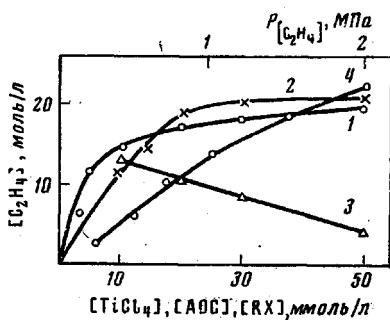


Рис. 2

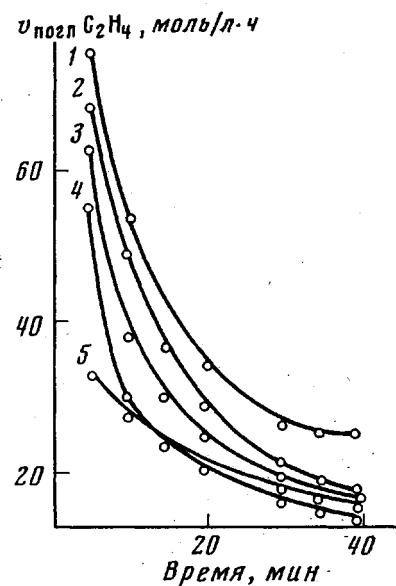


Рис. 3

Рис. 1. Влияние давления на кинетику расходования бензола (1–4) и накопление алкилбензолов (5–8). $[(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}] = 10 \text{ моль/л}; Al : Ti : RX = 2 : 1 : 3; 308 \text{ K}; P_{C_2H_4} = 0,5 (1, 5), 0,7 (2, 6), 1,0 (3, 7), 2,0 \text{ МПа} (4, 8)$

Рис. 2. Зависимость количества израсходованного этилена от концентраций $TiCl_4$ (1), АОС (2), RX (3) и давления C_2H_4 (4). Температура теломеризации $308\text{--}313 \text{ K}$, длительность реакции 40 мин. 1 – $P_{C_2H_4} = 1,0 \text{ МПа}, [(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}] = 10 \text{ моль/л}, Al : RX = 1; 2 - P_{C_2H_4} = 1,0 \text{ МПа}, [TiCl_4] = 5 \text{ моль/л}, Al : RX = 1; 3 - P_{C_2H_4} = 1,0 \text{ МПа}, [(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}] = 10 \text{ моль/л}, Al : Ti = 2, 4 - [(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}] = 10 \text{ моль/л}, Al : RX = 1$

Рис. 3. Влияние концентрации $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$ на кинетику расходования этилена во времени. $[TiCl_4] = 5 \text{ моль/л}; Al : RX = 1; 308 \text{ K}; P_{C_2H_4} = 1,0 \text{ МПа}; [(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}] = 50 (1), 30 (2), 20 (3), 15 (4), 10 \text{ моль/л} (5)$

версия бензола в алкилбензолы в процессе теломеризации с повышением давления этилена также возрастает (рис. 1).

Изменение скорости расходования этилена в процессе теломеризации при различных концентрациях АОС приведено на рис. 3. Видно, что во всех случаях система II сразу же после введения в реактор всех ее компонентов проявляет максимальную активность, монотонно снижающуюся в ходе реакции. Начальная скорость расходования этилена в изученном интервале концентраций возрастает с повышением концентраций $TiCl_4$, АОС и температуры. При повышении температуры от 288 до 328 K интегральный расход этилена также увеличивается (рис. 4), однако чем выше температура реакции, тем быстрее происходит разрушение активных центров.

Для определения причин снижения активности каталитической системы II в ходе реакции изучали влияние старения катализатора на изменение скорости расходования этилена в процессе опыта (рис. 5). Наблюдаемые различия в характере изменения активности катализатора во многом обусловлены последовательностью введения компонентов катализатора в зону реакции. Так, выдерживание бензольного раствора АОС с RX в течение 40 мин в токе аргона привело к полной потере активности катализатора.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что па-

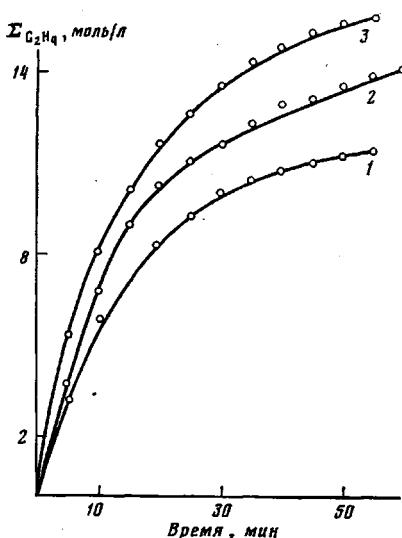


Рис. 4

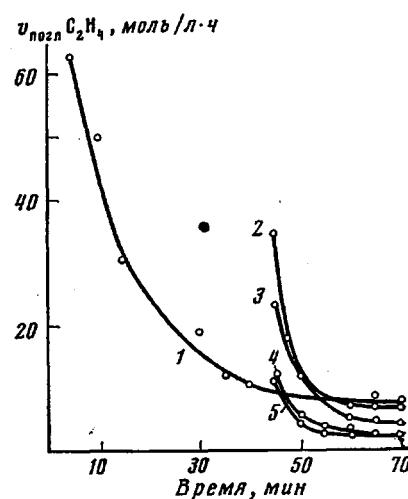


Рис. 5

Рис. 4. Влияние температуры на поглощение этилена в процессе теломеризации его на системе II в бензоле. $[(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}] = 10$ моль/л; $Al : Ti = 2$; $RX : Al = 1,5$; $P_{C_2H_4} = 1,0$ МПа; 288 (1), 308 (2), 328 К (3)

Рис. 5. Изменение скорости расходования этилена в ходе реакции. $[(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}] = 20$ моль/л; $Al : Ti = 2$; $RX : Al = 1,5$; $P_{C_2H_4} = 1,0$ МПа. 1 – все компоненты катализатора $((C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}, TiCl_4, RX)$ и C_2H_4 , обозначаемые в дальнейшем соответственно А, В, С и Д) введены практически одновременно; 2 – С и Д введены через 40 мин после А и В; 3 – Д введен через 40 мин после А, В, С; 4 – А и Д введены через 40 мин после А и В; 5 – А введен через 40 мин после В, С, Д ($P_{C_2H_4} = 1,0$ МПа)

дение активности катализатора в ходе реакции обусловлено взаимодействием АОС с $TiCl_4$ и галоидалкила с алюминиевой и титановой компонентами катализатора, причем реакции между $TiCl_4$ и RX , и особенно АОС с RX , в отдельности вызывают значительно большую потерю активности, чем взаимодействие RX с комплексом $TiCl_4 + AOC$.

Предварительное выдерживание АОС с $TiCl_4$ также приводит к понижению скорости расходования этилена, хотя и в меньшей степени. Это объясняется реакцией между этими компонентами катализатора, приводящей к восстановлению некоторой части Ti^{+4} до Ti^{+3} , что делает его неактивным в реакции теломеризации, но приводит к образованию полимерных продуктов.

Состав и строение теломеров. Идентификация и определение выхода образующихся продуктов – важный источник информации о природе активных центров и механизме основной, побочных и вторичных реакций. Исходя из этого изучено влияние различных факторов на состав и строение продуктов теломеризации. Из табл. 1 и 2 видно, что при равном количестве поглощенного этилена фракционный состав продуктов алкилирования и соотношение между выходамиmono- и поликарбонатов не зависят от концентрации мономера. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что основным актом ограничения в процессе теломеризации является передача цепи на мономер.

Фракционный состав алкилбензолов, полученных теломеризацией этилена на системе II, существенно изменяется при варьировании концентрации компонентов катализатора и температуры. Так, с повышением концентрации АОС при постоянной концентрации $TiCl_4$ доля высококипящих алкиларomaticских углеводородов монотонно возрастает. Аналогичная зависимость наблюдается также при повышении концентрации $TiCl_4$ в серии опытов с постоянной концентрацией АОС. В противоположность этому увеличение концентрации галоидалкила при прочих неизмененных условиях сопровождается заметным снижением доли высококипящих алкиларomaticских углеводородов (табл. 3).

Помимо упоминавшихся факторов на соотношение между выходом

моно- и полиалкилбензолов существенное влияние оказывает конверсия бензола (расход этилена), с возрастанием которой доля полиалкилбензолов в продуктах реакции, как и следовало ожидать, увеличивается.

При повышении температуры реакции доля высококипящих алкилбензолов ($C_{16}C_6H_5$ — $C_{30}C_6H_5$) в продуктах теломеризации возрастает, а доля фракций $C_2C_6H_5$ — $C_8C_6H_5$ и $C_{10}C_6H_5$ — $C_{14}C_6H_5$ уменьшается.

Следует отметить, что характер зависимости ММР продуктов теломеризации от концентраций этилена, $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{4,5}$, $TiCl_4$ и от температуры

Таблица 1

Влияние давления этилена на состав алкилбензолов
($(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{4,5}$) = 10 ммоль/л; Al : Ti = 2; RX : Al = 1,5; 308–313 К

$P_{C_2H_4}$, МПа	Время реакции, мин	Поглощение этилена, г/л	Фракционный состав алкилбензолов, вес. %				
			C_2Ph-C_6Ph	C_4Ph-C_8Ph	$C_8Ph-C_{10}Ph$	$C_{10}Ph-C_{12}Ph$	$C_{14}Ph$ и т. д.
0,5	40	120	11,4	18,8	19,8	14,6	35,4
1,0	25	124	11,2	17,3	20,7	14,7	36,1
1,5	15	130	11,1	18,7	20,5	14,7	35,0

Таблица 2

Состав фракций теломеров этилена с бензолом, полученных на системе II при 308 К и давлении этилена 0,5 МПа

Фракция	\bar{M}_n	Содержание бензольных колец, вес. %	
		с одним заместителем	с двумя заместителями
C_2Ph-C_6Ph	126,4	49,2	5,6
C_4Ph-C_8Ph	183,0	36,6	10,3
$C_8Ph-C_{10}Ph$	195,7	26,8	11,4
$C_{10}Ph-C_{12}Ph$	242,2	17,7	4,6
$C_{14}Ph$ и т. д.	374,4	Не определялось	Не определялось

полностью соответствует характеру изменения указанных характеристик высших α -олефинов, образующихся в указанных условиях на немодифицированных системах $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ [1] и $TiCl_4 - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{4,5}$ [5].

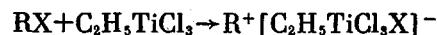
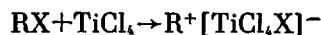
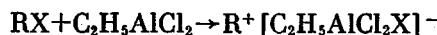
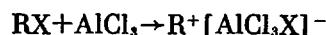
Механизм теломеризации. На основании полученных результатов и лит. данных [2–5] характер влияния различных факторов на кинетические закономерности расходования этилена, \bar{M}_n и строение образующихся продуктов можно объяснить, исходя из предположения о том, что модифицированная система II представляет собой бицентровый катализатор, включающий как координационно-анионные активные центры, ответственные за олигомеризацию этилена в высшие α -олефины, так и катионные активные центры, ответственные за алкилирование бензола промежуточно образующимися α -олефинами.

В рассматриваемом случае α -олефины в реакционной массе методами химического анализа (бромные числа равны нулю), ГЖХ и ИК-спектроскопии не обнаруживаются. Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса теломеризации является олигомеризация C_2H_4 в высшие α -олефины на координационно-анионных активных центрах. Вторая стадия (катионное алкилирование бензола α -олефинами) протекает с очень высокой скоростью, вследствие чего α -олефины в реакционной массе не накапливаются.

Принимая во внимание то обстоятельство, что на немодифицированной системе $TiCl_4 - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{4,5}$ (III) в среде ароматических растворителей при 293–313 К этилен олигомеризуется в смесь гомологов высших α -олефинов, а на системе II в тех же условиях происходит теломеризация этилена в смесь высших алкилароматических углеводородов, можно утверждать, что модификация системы III галоидалкилами способствует образованию катионных активных центров. Последние в процессе

теломеризации существуют и функционируют одновременно с анионно-координационными активными центрами.

Образование катионных активных центров в системе II можно представить следующей упрощенной схемой:



Треххлористый алюминий и $C_2H_5AlCl_2$ в системе II образуются в результате алкилирования $TiCl_4$ и при взаимодействии RX с $(C_2H_5)_{1,5}X$ $\times AlCl_{1,5}$ [6].

Таблица 3

Влияние концентрации компонентов катализатора на выход и фракционный состав алкилбензолов
($p=1,0$ МПа; время реакции 40 мин; 308–313 К)

Концентрация компонентов катализатора, ммоль/л			Мольное соотношение $Al : Ti$	Поглощение этилена, г/л	Состав алкилбензолов, вес. %		
$(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$	$TiCl_4$	второй C_2H_5Cl			C_2Ph-C_8Ph	$C_{10}Ph-C_{14}Ph$	$C_{16}Ph$ и т. д.
5	5	5	1 : 1	160	36,2	27,9	35,9
10	5	10	2 : 1	310	31,8	26,6	41,5
15	5	15	3 : 1	390	26,6	25,2	48,2
20	5	20	4 : 1	500	19,9	19,8	60,3
30	5	30	6 : 1	530	16,2	13,9	69,8
50	5	50	10 : 1	550	14,1	13,7	72,2
10	3,3	15	3 : 1	170	39,0	27,5	33,5
10	5	15	2 : 1	300	32,2	25,4	42,3
10	10	15	1 : 1	400	26,1	24,9	49,0
10	20	15	1 : 2	540	16,3	13,1	70,6
10	30	15	1 : 3	575	13,5	12,9	73,6
10	5	10	2 : 1	340	31,5	25,8	42,7
10	5	20	2 : 1	284	32,2	27,5	40,3
10	5	30	2 : 1	222	41,8	22,7	34,6
10	5	50	2 : 1	115	50,0	26,0	24,1

Монотонное снижение начальной скорости расходования этилена в процессе теломеризации на системе II при увеличении концентрации RX свидетельствует, видимо, о том, что под действием RX происходит инверсия некоторой части анионно-координационных активных центров в катионные. Этот процесс включает стадии дезалкилирования титан- и алюминиоганических соединений модификатором RX . В ходе процесса теломеризации инверсия может протекать настолько глубоко, что это приведет к расходованию анионно-координационных активных центров и полному ингибированию процесса теломеризации (рис. 1) [7]. Скорость инверсии существенно зависит от природы АОС и мольного соотношения $RX : AOC$. В случае системы $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2 - RX$ ($1 : 2 : 3$) инверсия происходит настолько быстро, что реакция теломеризации в указанных условиях не наблюдается. Хроматографический анализ реакционной массы позволил установить присутствие только этилбензола, образовавшегося вследствие реакции этилена с бензолом на катионных активных центрах.

Эксперименты, в которых галоидалкил прибавляется к системе III после экспозиции ее в течение некоторого времени в отсутствие RX , свидетельствуют о том, что RX взаимодействует с анионно-координационными активными центрами с относительно низкой скоростью. Из этого следует, что прекращение расходования этилена в ходе теломеризации может быть обусловлено дезактивацией анионно-координационных центров в ходе взаимодействия их с образующимися катионными активными центрами.

Из-за высокой реакционной способности катионных активных центров промежуточно образующиеся α -олефины не накапливаются в реакционной

массе и не соолигомеризуются с этиленом. Вследствие этого алкильные группы в продуктах теломеризации, как и α -олефины, полученные на системе III при 2,5—3,0 МПа, характеризуются экспоненциальным распределением по числу этиленовых звеньев и являются линейными.

Таким образом, видно, что модификация системы $TiCl_4 - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$ галоидалкилами приводит к образованию бицентрового катализатора, содержащего как координационно-анионные, так и катионные активные центры. Применение модифицированного катализатора II в процессе регулируемой полимеризации этилена в бензоле позволяет в одну стадию получать высшие алкилароматические углеводороды из бензола и этилена.

Синтез линейных алкилбензолов проводили в металлическом реакторе, снабженном рубашкой, якорной мешалкой, приспособлением для загрузки шихты и нижним сливом для выгрузки реакционной массы. Температуру в процессе реакции замеряли термопарами и регистрировали потенциометром КСП-4. Давление в течение опыта поддерживали постоянным с помощью газового редуктора. Отвод теплоты реакции осуществляли за счет циркуляции холодной воды в рубашке реактора.

По окончании реакции дезактивацию катализатора осуществляли водным раствором H_2SO_4 , после чего реакционную смесь промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили над $CaCl_2$. Непрореагировавший бензол отгоняли, продукты алкилирования подвергали фракционной вакуумной разгонке.

В работе использовали осушенный бензол марки х.ч., предварительно перегнанный над Al (*изо*- C_4H_9)₃, этилен марки А (ТУ 38-10292-75).

ЛИТЕРАТУРА

1. Руссиян Л. Н., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С., Брикенштейн Х.-М. А., Старцева Г. П., Герасина М. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1831.
2. Семенов А. А., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1754.
3. Семенов А. А., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2349.
4. Фавис Д. В. Пат. 3097246 (США). — Опубл. в РЖХим, 1965, 7П 224П.
5. Голубев В. К., Мельников В. Н., Бушева З. Г., Устинова Т. А., Меняйло А. Т. Хим. пром-сть, 1979, № 3, с. 141.
6. Матковский П. Е., Руссиян Л. Н., Салакатова Л. С., Вольперт А. И., Брикенштейн Х.-М. А., Чирков Н. М. Ж. общей химии, 1971, т. 41, № 11, с. 2507.
7. Матковский П. Е., Белов Г. П., Руссиян Л. Н., Лисицкая А. П., Киссин Ю. В., Соловьева Т. И., Брикенштейн Х.-М. А., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2286.

Новокуйбышевский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института органического синтеза

Поступила в редакцию
22.III.1982

Отделение Института химической физики АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт
органического синтеза

TELOMERIZATION OF ETHYLENE ON THE $TiCl_4/(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}/sec-C_8H_{17}Cl$ SYSTEM

*Busheva Z. G., Matkovskii P. Ye., Golubev V. K.,
Chekrik P. S., D'yachkovskii F. S., Yenikolopyan N. S.*

Summary

The regularities of telomerization of ethylene in the presence of $TiCl_4/(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}/sec-C_8H_{17}Cl$ system in benzene at 293–323 K have been studied. This catalytic system is a bicentre catalyst including coordination-anionic active centres being responsible for oligomerization of ethylene into highest α -olefines and cationic active centres being responsible for alkylation of benzene with intermediately formed α -olefines.