

УДК 541.64:547(256.2+313)

ОСОБЕННОСТИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДЕЦЕНА-1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОДЕЛЬНЫХ КАТИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}-(CH_3)_3CCl$

© 2003 г. П. Е. Матковский*, Г. П. Старцева*, С. М. Алдошин*, В. Н. Троицкий*,
В. Я. Чуркина*, Г. Н. Бойко*, Е. И. Кнерельман*, Г. И. Давыдова*, Г. М. Баймашова*,
Л. П. Васильева*, А. И. Кузнецов*, М. А. Демидов**, В. Г. Шамсутдинов**, Г. Л. Ильясов**,
Дж. Михайлович***, К. Иотанович***

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

**Общество с ограниченной ответственностью "Татнефть-Нижнекамскнефтехим-оил"
423574 Нижнекамск-4, а/я-60

***Petroleum Industry of Serbia, Refinery Novi Sad
21000 Novi Sad, Serbia

Поступила в редакцию 27.11.2002 г.
Принята в печать 30.07.2003 г.

Изучено влияние различных факторов на кинетические закономерности олигомеризации, фракционный состав и строение продуктов олигомеризации децина-1 под действием модельных растворимых катализитических систем $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}-(CH_3)_3CCl$ ($n = 0, 1.0, 1.5$ или 3.0). При $20\text{--}95^\circ C$ исследованные катализитические системы характеризуются высокой активностью и изомеризующей способностью. Образующиеся олигомеры представляют собой смесь непревращенных деценов, димеров, тримеров, тетрамеров и более высокомолекулярных олигомеров деценов. Изучен фракционный состав и строение продуктов. Предложен стадийный механизм катионной олигомеризации децина-1, описывающий все наблюдаемые закономерности.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие техники, создание новых типов мощных двигателей, сложных машин, механизмов и приборов сопровождается повышением требований к смазочным материалам. Традиционно применяемые нефтяные (минеральные) масла во многих случаях уже не соответствуют техническим требованиям эксплуатации новой техники в жестких условиях. Исследования и разработки по повышению качества смазочных материалов, проведенные рядом зарубежных фирм ("Mobil", "Chevron", "Fortum", "Shell", "Exxon", "Esso", "Amoco" и др.), привели к созданию и промышленной реализации процессов получения синтетических поли- α -олефиновых масел (ПАОМ), которые могут успешно эксплуатироваться при температурах $-70\text{...}+290^\circ C$ (лучшие смазочные материалы на минеральной основе используются при температурах $-20\text{...}+140^\circ C$). Срок эксплуата-

ции ПАОМ может достигать 8000 ч, а нефтяных масел – 500–2000 ч.

При получении ПАОМ в качестве исходного сырья используют как индивидуальные α -олефины от пропилена до тетрадецина, так и различные олеофинсодержащие отходы нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Установлено, однако, что наилучшим комплексом физико-химических свойств обладают ПАОМ, полученные методом катионной олигомеризации децина-1.

При олигомеризации линейных α -олефинов $C_4\text{--}C_{14}$ обычно используют двух- или трехкомпонентные катализитические системы, основными компонентами которых являются трехфтористый бор или алкилалюминийгалогениды [1–30]. Информация об особенностях катионной олигомеризации децина-1 содержится преимущественно в патентной литературе.

E-mail: pem@icp.ac.ru (Матковский Петр Евгеньевич).

Цель настоящей работы – изучение влияния различных факторов на кинетические закономерности, фракционный состав, строение и характеристики продуктов олигомеризации децина-1 под действием растворимых катионных алюминий-органических катализаторов, включающих алюминийорганическое соединение (АОС) R_nAlCl_{3-n} ($R = CH_3$, C_2H_5 , $n = 0, 1.0, 1.5$ или 3.0) и сокатализатор $R'X$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реагенты: децен-1, выделенный из продуктов олигомеризации этилена под действием триэтилалюминия на ОАО Нижнекамскнефтехим (ТУ 2411-057-05766801-96), а также децен-1, выделенный из продуктов олигомеризации этилена под действием триэтилалюминия в г. Нератовице (Чехия) компанией “Сполана”. Перед употреблением децен-1 сушили над прокаленными при $600^{\circ}C$ молекулярными ситами NaX ; η -гептан, марки “эталонный”, применяемый в качестве растворителя для приготовления растворов компонентов катализаторов, сушили перегонкой над натриевой проволокой; АОС общей формулы R_nAlCl_{3-n} , ($R = CH_3$, C_2H_5 ; $n = 0, 1.0, 1.5, 3.0$) очищали перегонкой при пониженном давлении. Безводный треххлористый алюминий очищали возгонкой в вакууме. Подготовленные олефины, растворители, АОС и $AlCl_3$ хранили в инертной атмосфере в герметичных сосудах. АОС использовали в виде разбавленных η -гептановых растворов.

В предыдущих работах [1, 27–30, 31–34] нами было показано, что в качестве сокатализатора $R'X$ в комбинации с АОС может использоваться любое галоидорганическое соединение (хлор, бром, йод) с подвижным атомом галоида, а также четыреххлористый титан, четыреххлористый цирконий или хлористый тионил. В настоящей работе в качестве сокатализатора использовали *трет*-бутилхлорид (ТБХ) $(CH_3)_3CCl$ (ТУ 6-09-07-1338-83), аллилхлорид C_3H_5Cl (ТУ 6-01-753-77) и бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$ (ТУ 6-09-399-75). Сокатализаторы очищали высушеными молекулярными ситами NaX и перегонкой над гидридом кальция.

В предварительных исследованиях было установлено, что по совокупности характеристик лучшим сокатализатором в процессе олигомериза-

ции децина-1 является ТБХ. Поэтому основные исследования выполнены с применением катализической системы $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ (этилалюминийсесквихлорид – ЭАСХ) + ТБХ.

Олигомеризацию децина-1 проводили в терmostatированном высушенному стеклянном реакторе в атмосфере сухого аргона при непрерывном интенсивном перемешивании реакционной массы с помощью электромагнитной мешалки. Реакцию инициировали путем последовательного добавления необходимого количества растворов АОС и ТБХ к децену-1 в реактор. $AlCl_3$ загружали непосредственно в реактор в виде заранее подготовленной в инертной атмосфере навески, хранившейся в стеклянной запаянной ампуле.

Содержание децина-1 в реакционной массе (олигомеризате) в ходе и после олигомеризации (т. е. общую конверсию) определяли методом газовой хроматографии на приборе ЛХМ-8-МД (внутренний стандарт – пентадекан) и методом ИК-спектроскопии на приборе “Specord M-80”. Для этого в заданный момент времени из реактора под аргоном отбирали часть реакционной массы, которую сразу же смешивали с этанолом или 5%-ным водным раствором $NaOH$ в условиях интенсивного перемешивания. Реакционную смесь после прекращения олигомеризации многократно промывали дистиллированной водой в закрытой воронке.

Непрорегировавший децен-1, а также ди-, три- и тетрадецены из олигомеризата выделяли на вакуумной колонне с электрообогреваемым до $360^{\circ}C$ кубом при остаточном давлении 1–10 мм рт.ст.

Фракционный состав олигодеценов определяли на хроматографах ЛХМ-8-МД, ЛХМ-2000 и “Hewlett-Packard 5880A” с ионизационно пламенными детекторами в режиме программирования температуры 20 – $350^{\circ}C$ со скоростью подъема температуры 8–10 град/мин. При хроматографировании олигодеценов использовали колонки из нержавеющей стали (0.4×70 – 0.4×200 см), заполненные хроматоном NAWDMCS с 3.0% силикона OV-17, хромосорбом W-AW с 3% Dexil-300 или Паропаком-*Q*. Среднеэквивалентный диаметр частиц упомянутых носителей 0.200–0.250 мм. Скорость подачи предварительно очищенного газа-носителя (гелий, азот) составляла ~40, водорода ~30, воздуха ~300 мл/мин. Пробу в испаритель

Таблица 1. Влияние добавок воды на конверсию S , содержание димеров и тримеров, а также на строение продуктов олигомеризации децина-1 производства компании "Сполана" (СП) и открытого акционерного общества "Нижнекамскнефтехим" (НКНХ) под действием системы ЭАСХ-ТБХ ($[ЭАСХ] = 0.04$ моль/л, ТБХ : ЭАСХ = 1.5, $T = 95^\circ\text{C}$; $\tau = 60$ мин)

Происхождение децина-1	H_2O , моль/л	$\text{H}_2\text{O}/\text{ЭАСХ}$, моль/моль	S , мас. %	Димеры, мас. %	Тримеры, мас. %	$R/1000 \text{CH}_2^*$		
						CH_3	<i>транс</i> - $\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}$
СП	0.0004	0.01	98.3	9.0	40.4	389	14.1	45.9
НКНХ	0.0036**	0.089	98.5	20.2	41.2	549	18.5	Нет
СП	0.0055	0.137	98.5	12.3	34.6	503	15.8	—
СП	0.0135	0.337	96.6	5.2	23.7	464	7.7	9.6
СП	0.0275	0.687	96.1	16.5	33.0	428	17.2	4.2
СП	0.0400	1.0	87.4	9.1	22.9	455	12.7	5.4
СП	0.075	1.87	79.9	4.8	18.6	460	8.96	26.5
СП	0.097	2.4	14.0	1.4	5.6	520	—	127.7
НКНХ***	0.0275	0.687	17.3	2.6	6.6	365	6.2	109.6
НКНХ***	0.0400	1.0	10.2	1.3	3.7	508	5.2	132.5

* Здесь и в табл. 3–5 изоолефины в продуктах реакции не обнаружены.

** Равновесная концентрация H_2O в децине-1 при 20°C .

*** ТБХ : ЭАСХ = 0.

хроматографа вводили с помощью микроширица (0.2–1.0 мкл) после того как температура испарителя достигала 350°C . Скорость протяжки бумажной ленты на самописце равна 50 мм/мин. Продолжительность анализа 50 мин. Идентификацию хроматографических пиков проводили методом добавки реперных углеводородов (пентадекана) и путем сравнения с хроматограммами смесей углеводородов известного состава. Количественную обработку хроматограмм осуществляли по интегральным площадям пиков, которые определяли с помощью компьютерного интегратора или методом триангуляции.

Ненасыщенность олигомеров (т.е. содержание в молекулах олигомеров двойных связей) определяли методом озонолиза на анализаторе двойных связей АДС-4М [35].

Строение непревращенных деценов и продуктов олигомеризации определяли методом ИК-спектроскопии на приборе "Specord M-80", а также методами спектроскопии ПМР и ЯМР ^{13}C . Спектры ПМР и ЯМР ^{13}C регистрировали при комнатной температуре на импульсном спектрометре ЯМР AC-200P (200 МГц) фирмы "Bruker". Для снятия спектров ПМР готовили 10–20%-ные растворы продуктов в дейтерохлоро-

форме. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан (ТМС).

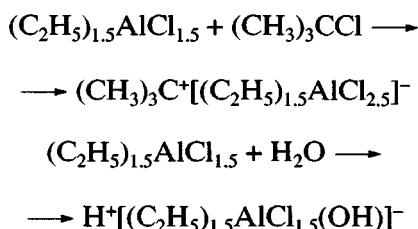
Примеси ионного хлора в олигомерах определяли аргентометрическим методом по Фольгарду титрованием водного экстракта. Связанный с молекулами олигомеров хлор вначале переводили в ионную форму путем мокрого сжигания пробы в кварцевом реакторе или с помощью бифенил натрия по методу UOP 395-66 [36] с последующим аргентометрическим титрованием его по Фольгарду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние на процесс получения поли- α -олефинов добавок воды

Для выяснения характера влияния влажности децина-1 на процесс получения поли- α -олефинов (ПАО), исследования проводили с использованием децина-1, полученного компанией "Сполана" и ОАО Нижнекамскнефтехим (табл. 1). Было установлено, что предельная конверсия дополнительно осущененного цеолитами децина-1, в котором содержание влаги не превышало 0.001 мас. %, при олигомеризации его под действием системы ЭАСХ-ТБХ изменялась в пределах 96.5–97.8 и практически не зависела от происхождения децина-1.

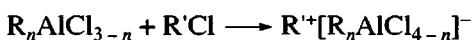
Из табл. 1 видно, что увеличение мольного соотношения вода : ЭАСХ от 0.01 до 2.40 приводит к постепенному снижению конверсии от 98.3 – 98.5 до 14.0 мас.% и уменьшению выхода димеров и тримеров. При проведении реакции олигомеризации децина-1 под действием системы ЭАСХ–Н₂O (Н₂O : ЭАСХ = 0.687–1.0; ТБХ : ЭАСХ = 0) при 20 и 95°C конверсия составляла 17.3 и 10.2 мас.%, а выход димеров и тримеров не превышал 2.6 и 6.6 мас.% соответственно. На основании полученных данных можно высказать предположение о том, что в системе ЭАСХ–ТБХ–Н₂O образуются два типа катионных активных центров:



Сравнение результатов изучения олигомеризации децина-1 под действием систем ЭАСХ–ТБХ и ЭАСХ–Н₂O свидетельствует о том, что вода в комбинации с ЭАСХ является менее эффективным сокатализатором, чем ТБХ. Это можно объяснить быстрым расходованием ЭАСХ в реакции гидролиза его водой по связям Al–C.

Влияние природы алюминийсодержащего соединения

При изучении олигомеризации децина-1 в качестве основы катионных катализаторов использовали С₂Н₅AlCl₂, (С₂Н₅)_{1.5}AlCl_{1.5}, (С₂Н₅)₃Al и AlCl₃. Индивидуальные АОС R_nAlCl_{3-n} при n = 1.0, 1.5 и 3.0 при 20–150°C катализаторами олигомеризации децина-1 не являются. Они проявляют активность в процессе олигомеризации олефинов только в комбинации с упомянутыми хлороганическими соединениями R'Cl, содержащими подвижный атомом хлора, с TiCl₄, а также, как уже отмечалось, для случая ЭАСХ, с примесями воды. Взаимодействие R'Cl с R_nAlCl_{3-n} проекает с очень высокой скоростью и приводит к образованию катионных активных центров R'⁺A⁻:



Система С₂Н₅AlCl₂–RCl. Из табл. 2 видно, что с увеличением концентрации этилалюминийдих-

лорида от 0.02 до 0.04 моль/л при температурах 20 и 95°C и временах реакции 10 и 60 мин конверсия децина-1 в олигодецины возрастает. Эта зависимость менее заметна при повышенных мольных соотношениях ТБХ : А1. Во всех случаях реакция протекала с очень высокой скоростью и при мольных соотношениях ТБХ : А1 = 3–4 уже на десятой минуте конверсия децина-1 достигала 95–100 мас.%. С увеличением продолжительности реакции от 10 до 60 мин, при прочих одинаковых условиях (в ходе одного и того же опыта) конверсия децина-1 незначительно (на 2–3 мас.%) возрастала, а строение продуктов оставалось практически неизменным. В ходе процесса проявляется тенденция к уменьшению содержания димеров и к увеличению содержания более высокомолекулярных олигодеценов.

Рост соотношения ТБХ : С₂Н₅AlCl₂ от 1.5 до 4.0 при 20°C приводит к повышению конверсии децина-1 от 77 до 100 мас.%. При этом содержание димеров, тримеров и тетрамеров в олигомеризате практически не изменяется. Дальнейшее увеличение соотношения ТБХ : С₂Н₅AlCl₂ до 5.0 не оказывает влияния на конверсию децина-1 и выход упомянутых продуктов реакции.

При 95°C конверсия децина-1 достигает максимального значения (100 мас.%) уже при соотношении ТБХ : С₂Н₅AlCl₂ = 3.0. Выход димеров, тримеров и более высокомолекулярных продуктов проходит через максимум при соотношении, равном 4.0. При дальнейшем увеличении соотношения ТБХ : С₂Н₅AlCl₂ до 5.0 конверсия не изменяется, а выход ди-, три- и тетрамеров децина-1 снижается при одновременном повышении выхода высокомолекулярных олигодеценов. Влияние изменения температуры от 20 до 95°C заметно проявляется только при проведении реакции при соотношении ТБХ : С₂Н₅AlCl₂ = 1.5. В этом случае увеличение температуры приводит к повышению конверсии децина-1. При соотношениях ТБХ : С₂Н₅AlCl₂ = 3.0–5.0 рост температуры от 20 до 95°C не оказывает существенного влияния на конверсию децина-1 и на выход димеров и тримеров.

Система (С₂Н₅)_{1.5}AlCl_{1.5}–RCl. При изучении реакции олигомеризации децина-1 под действием системы ЭАСХ–ТБХ (табл. 3) при постоянной концентрации ЭАСХ, равной 0.04 моль/л, было найдено, что при увеличении соотношения

Таблица 2. Влияние различных факторов на конверсию децина-1, содержание димеров, тримеров, тетрамеров и строение продуктов олигомеризации децина-1 под действием системы $C_2H_5AlCl_2-(CH_3)_3CCl$

$C_2H_5AlCl_2$, моль/л	TBX, моль/л	TBX : AL	$T, ^\circ C$	$\tau, \text{мин}$	$S, \text{мас. \%}$	Димер, мас. %	Тример, мас. %	Тетramer, мас. %	R/1000 CH ₂			
									CH ₃	<i>транс</i> - CH=CH	CH ₂ =CH	CH ₂ =C\
0.02	0.03	1.5	20	10	60.6	2.1	0	0	230.6	13.7	46.6	0
				60	65	2.7	0	0	188	15.0	52.1	0
0.03	0.045	1.5	20	10	64	1.73	1.43	0.63	218.3	17.8	39.6	0
				60	70	2.1	0.98	0.45	236.9	16.7	47.2	0
0.04	0.06	1.5	20	10	77.5	15.1	25.9	15.5	307	15.0	29.7	0
				60	81.4	13.1	24.7	15.1	282.2	15.1	24.6	0
0.02	0.06	3.0	20	10	95.2	16.2	30.4	16.8	337.7	18.6	3.3	0
				60	95.9	17.0	32.8	15.8	341.8	15.2	3.6	0
0.03	0.09	3.0	20	10	96.4	16.7	33.5	19.9	348	13.9	0	2.8
				60	96.8	16.6	28.3	19.1	358.3	13.6	2.2	0
0.04	0.12	3.0	20	10	98.6	11.7	20.7	11.9	370.2	8.5	2.0	0
				60	98.6	11.5	26.9	17.3	353.5	8.1	2.1	0
0.02	0.08	4.0	20	10	94.1	16.8	33.2	17.1	313	18.2	3.8	2.2
				60	94.5	19.0	33.0	14.8	279	17.6	3.0	2.3
0.03	0.12	4.0	20	10	95.2	22.5	29.4	19.1	327	14.6	0	2.8
				60	96.9	18.1	35.3	15.3	278	1.6	2.2	2.7
0.04	0.16	4.0	20	10	100	13.8	29.8	16.7	333.9	18.5	0	0
				60	99	14.2	29.8	18.9	287	12.0	1.4	2.0
0.04	0.06	1.5	20	10	77	13.1	24.9	15.5	307	15.0	29.7	0
0.04	0.12	3.0	20	10	98.6	11.7	20.7	11.9	370.2	8.5	2.0	0
0.04	0.16	4.0	20	10	100	13.8	29.8	16.7	333.9	18.5	0	0
0.04	0.20	5.0	20	10	100	11.2	24.7	16.5	375.3	10.6	0	0

ЭАСХ : ТБХ от 0.5 до 5.0 при 75 и 95°C значения конверсии, а также выходов димеров и тримеров проходят через максимум, соответствующий соотношению ТБХ : ЭАСХ = 3.0. При этом конверсия децина-1 в олигодецины в течение 10 мин достигает 95.9–100 мас.%, а содержание димеров и тримеров в олигомеризате (при прочих одинаковых условиях) возрастает при повышении температуры от 75 до 95°C.

При мольном соотношении ТБХ : ЭАСХ = 0.5 конверсия децина-1 в олигодецины с увеличением температуры от 20 до 95°C возрастает, но даже при 95°C конверсия децина-1 и содержание основных продуктов в олигомеризате находятся на низком уровне. Аналогичный эффект наблюдался и при мольном соотношении ТБХ : ЭАСХ = 1.5: рост температуры от 20 до 95°C при олигомеризации децина-1 под действием системы ЭАСХ–ТБХ приводит к увеличению конверсии на 25 мас.%, а

также к соответствующему повышению содержания димеров и тримеров в олигомеризате.

Система $(C_2H_5)_3Al$ (ТЭА)–RCl. Из табл. 4 видно, что при 20°C увеличение мольного соотношения ТБХ : ТЭА от 1.0 до 5.0 приводит к росту конверсии децина-1 от 4.5 до 98.6 мас.%. При этом содержание димеров и тримеров в олигомеризате также возрастает. Повышение температуры от 20 до 95°C при мольном соотношении ТБХ : ТЭА = 5.0 практически не влияет на конверсию (которая равна 96.9–99.7 мас.%) и на состав продуктов. Повышение концентрации ТЭА от 0.015 до 0.04 моль/л при 95°C и мольном соотношении ТБХ : ТЭА = 5.0 приводит к увеличению конверсии децина-1 от 95.3 до 99.7 мас.%. При концентрации ТЭА, равной 0.005 моль/л, в указанных выше условиях олигомеризация не протекает. Содержание димеров и тримеров в продуктах олигомеризации, в за-

Таблица 3. Влияние температуры и мольного соотношения ТБХ : ЭАСХ на конверсию децина-1, состав и строение продуктов его олигомеризации под действием системы ЭАСХ–ТБХ ([ЭАСХ] = 0.04 моль/л; $\tau = 10$ мин)

ТБХ, моль/л	ТБХ : ЭАСХ	$T, ^\circ\text{C}$	$S,$ мас. %	Димер, мас. %	Тример, мас. %	R/1000 CH ₂		
						CH ₃	<i>транс</i> - CH=CH	CH ₂ =CH
0.02	0.5	20	0	0	0	—	—	—
0.02	0.5	75	4.5	0.77	3.8	511.1	6.0	126.4
0.02	0.5	95	6.3	1.10	4.1	569.2	5.1	132.5
0.06	1.5	20	61.3	4.0	18.5	434.7	5.8	51.3
0.06	1.5	50	79.9	3.9	17.6	484.5	5.6	40.6
0.06	1.5	75	87.4	5.07	18.4	462.8	7.9	30.3
0.06	1.5	95	88.5	8.26	21.6	500.3	9.5	31.0
0.02	0.5	75	4.5	0.77	3.8	511.1	6.0	126.4
0.04	1.0	75	18.0	1.6	14.6	409.6	4.0	108.6
0.06	1.5	75	87.4	5.07	18.4	462.8	7.9	30.3
0.08	2.0	75	98.3	3.7	18.3	414.0	7.3	7.5
0.12	3.0	75	100	8.6	32.6	594.0	9.2	0
0.2	5.0	75	95.9	6.7	21.6	578.3	6.8	5.3
0.02	0.5	95	2.2	0	1.1	569.2	5.1	132.5
0.04	1.0	95	53	4.6	8.2	630.9	6.5	132.5
0.06	1.5	95	88.5	8.26	21.6	500.3	9.5	31
0.08	2.0	95	100	6.7	19.4	521.1	7.5	0
0.12	3.0	95	95.4	21.7	34.4	653.8	14.0	0
0.20	5.0	95	90.0	5.7	17.9	796.2	6.3	0

Таблица 4. Влияние различных факторов на конверсию, состав и строение продуктов олигомеризации децина-1 под действием системы Al(C₂H₅)₃–(CH₃)₃CCl ($\tau = 60$ мин)

Al(C ₂ H ₅) ₃ , моль/л	ТБХ, моль/л	ТБХ : Al	$T, ^\circ\text{C}$	$S,$ мас. %	Димер, мас. %	Тример, мас. %	R/1000 CH ₂			Хлор*, моль. % от ТБХ
							CH ₃	<i>транс</i> - CH=CH	CH ₂ =CH	
0.04	0.04	1	20	4.5	0.8	2.1	489.8	11.7	126.5	103.5
0.04	0.08	2	20	79.5	5.0	16.1	342.6	5.4	37.1	88.8
0.04	0.12	3	20	81.0	3.6	14.0	339.4	4.6	33.3	48.8
0.04	0.16	4	20	98.0	14.9	24.9	580.2	15.0	—	59.6
0.04	0.20	5	20	98.6	13.4	29.6	501.6	9.8	—	33.4
0.04	0.2	5	20	98.6	13.4	29.6	501.6	9.8	—	33.4
0.04	0.2	5	40	96.9	15.6	26.9	334.0	10.2	—	47.1
0.04	0.2	5	75	97.6	15.4	30.1	378.5	11.6	—	25.2
0.04	0.2	5	95	99.7	15.9	30.1	507.1	14.17	—	39.0
0.005	0.025	5	95	0	0	0	0	0	0	14.6
0.015	0.075	5	95	95.3	19.3	27.4	377.6	21.3	—	28.7
0.025	0.125	5	95	95.6	24.9	32.7	527.5	23.0	—	—
0.035	0.175	5	95	99.8	15.2	27.5	508.6	14.0	—	—
0.040	0.200	5	95	99.7	15.9	30.1	507.1	14.7	—	39.0

* Содержание ионного хлора в промывных водно-щелочных растворах.

Таблица 5. Кинетика олигомеризации децина-1 под действием системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (ТБХ : Al = 5, T = 20°C)

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, моль/л	ТБХ, моль/л	τ , мин	S, мас. %	Димер, мас. %	Тример, мас. %	Тетрамер, мас. %	R/1000 CH_2		
							CH_3	<i>транс</i> - $\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$
0.02	0.1	1	71.5	6.6	16.1	10.0	277.9	5.3	37
		3	78.0	5.7	17.3	10.8	317.9	5.6	68.4
		10	79.2	5.3	12.7	7.8	315	3.8	53.4
		30	74.0	7.0	15.6	9.4	298.5	5.7	65.3
0.03	0.15	1	96.2	17.1	22.5	12.04	395.6	18.1	—
		3	96.1	17.5	25.7	13.2	427.7	18.4	—
		5	96.0	18.9	26.9	13.8	458.3	19.1	—
		10	97.4	18.9	27.3	11.8	314.5	17.5	—
		30	95.3	19.1	30.8	16.9	449.2	18.7	—
		60	97.7	19.8	25.2	11.8	411.5	17.6	—
0.04	0.2	3	98.5	11.8	27.6	16.3	443.3	8.6	—
		6	98.1	9.9	22.0	12.6	230.4	7.6	—
		10	99.8	9.8	22.6	13.5	299.2	5.6	—
		15	99.9	9.7	21.8	13.4	269.4	9.1	—
		30	99.8	11.4	24.5	15.3	375.0	10.5	—
		60	99.9	11.7	27.6	17.4	293.5	7.9	—

висимости от концентрации ТЭА, проходит через максимум при концентрации ТЭА 0.025 моль/л.

При концентрациях ТЭА 0.02–0.04 моль/л при прочих одинаковых условиях уже на первой минуте от начала реакции достигаются максимально возможные конверсия децина-1 и выход продуктов (табл. 5). В дальнейшем с течением времени конверсия и состав продуктов практически не изменяются. Это свидетельствует о том, что в системе ТЭА–ТБХ катионные активные центры образуются и гибнут с очень высокой скоростью.

Система AlCl_3-RCl . Треххлористый алюминий, вероятно, при сокаталитическом действии микропримесей воды является катализатором олигомеризации децина-1 и в отсутствие ТБХ (табл. 6). Конверсия децина-1 под действием одного только треххлористого алюминия с повышением температуры от 20 до 95°C возрастает от 6.1 до 98.1 мас.%. При этом в ходе олигомеризации децина-1 как при 20, так и при 95°C, образуются в основном высокомолекулярные олигодецины.

Установлено, что ТБХ оказывает сокаталитическое действие по отношению к AlCl_3 . Добавление ТБХ к AlCl_3 уже до мольного соотношения ТБХ : AlCl_3 = 1.0 конверсия децина-1 под действием системы AlCl_3 –ТБХ при 20°C увеличивается от 6.1 до 97.8 мас.%. Дальнейшее повышение мольного соотношения ТБХ : AlCl_3 = 1–3 практически не влияет на конверсию децина-1 в олигодецины, но приводит к существенному росту содержания ди-, три- и тетрамеров децина-1 в олигомеризате. Аналогичный, но менее ярко выраженный эффект воздействия ТБХ на олигомеризацию децина-1 под действием AlCl_3 проявляется и при 95°C.

Влияние различных факторов на фракционный состав продуктов олигомеризации децина-1

Продукты, получаемые олигомеризацией децина-1 под действием катионных катализаторов, представляют собой смеси ди-, три-, тетра-, пента- и гексамеров децина-1. Типичные хромато-

Таблица 6. Влияние различных факторов на конверсию, состав и строение продуктов олигомеризации децена-1 под действием системы $\text{AlCl}_3-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ($t = 60$ мин)

AlCl_3 , моль/л	ТБХ, моль/л	ТБХ : Al	$T, ^\circ\text{C}$	S , мас. %	Димер, мас. %	Тример, мас. %	Тетрамер, мас. %	R/1000 CH_2			
								CH_3	<i>транс</i> - $\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{C}\langle$
0.04	0	0	20	6.1	1.3	7.4	6.7	307.6	12.6	124.4	0
0.05	0.05	1	20	97.8	1.4	8.6	7.3	300.5	7.6	2.8	0
0.06	0.135	2	20	96.8	4.4	15.7	10.7	373.3	12.0	10.8	0
0.05	0.168	3	20	100	8.4	45.1	27.2	387.9	7.8	0	0
0.04	0	0	95	98.1	2.2	11.2	—*	308.1	9.9	16.4	0
0.25	0	0	95	95.6	2.9	12.8	—*	377.7	4.3	10.0	0
0.24	0	0	95	93.6	2.0	10.2	—*	258.3	21.7	2.8	0
0.13	0.13	1	95	100	17.3	30.1	—*	570.4	4.7	0	2.5
0.36	0.36	1	95	98.9	11.4	21.4	—*	426.5	0	0	0
0.05	0.1	2	95	100	8.4	45.2	21.0	444	7.0	0	1.0
0.05	0.175	3	95	100	27.8	47.5	14.6	341	14.2	0	1.6

* Не определяли.

граммами анализируемых образцов олигодеценов приведены на рис. 1. Большая ширина и расщепление пиков на две или три перекрывающиеся компоненты указывают на образование в ходе олигомеризации нескольких структурных изомеров димеров, тримеров и более высокомолекулярных олигомеров деценов. На хроматограммах образцов, полученных под действием алюминий-органических катионных катализаторов, наряду с основными пиками удалось наблюдать пики-сателлиты, появление которых обусловлено образованием небольшого числа (менее 1 %) молекул олигомеров, содержащих атомы хлора. Следует отметить, что результаты определения фракционного состава олигодеценов методами газовой хроматографии находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными при разделении олигомеризата на фракции методом четкой атмосферно-вакуумной ректификации.

Комбинацией методов озонолиза и ГПХ установлено (табл. 7), что под действием системы ЭАСХ-ТБХ образуются олигодецены, почти каждая молекула которых содержит одну двойную связь. Это следует из того, что значения M_n , вычисленные из данных о мольном содержании двойных связей в 1 г олигомера, хорошо совпада-

ют с результатами определения M_n методом ГПХ. Более высокое (не более, чем на 5 %) значение M_n фракций олигомеров, найденное методом озонолиза по сравнению с значениями M_n тех же фракций олигомеров, полученными методом ГПХ, можно объяснить тем, что некоторая часть молекул олигодеценов образуется не в реакциях спонтанного ограничения или передачи цепи на мономер (с образованием молекул с двойными связями), а в реакциях истинного обрыва цепи (с образованием насыщенных и хлорсодержащих молекул олигодеценов).

Дифференциальные кривые числового ММР олигодеценов имеют унимодальный характер, но не спрямляются в логарифмических координатах уравнения Шульца-Флори (зависимость $\lg N_n$ от n имеет экстремальный вид). Это указывает на деформацию числового ММР олигодеценов в результате соолигомеризации децена-1 с продуктами его олигомеризации. Полученные хроматографическим методом данные позволяют рассчитать M_n продукта и оценить среднюю эффективность катализатора f в условиях почти количественной (97–98 мас.%) конверсии децена-1.

Зная общий выход олигодецена $Q_{\text{общ}}$ и общее число молекул Z_0 , находим M_n по формуле

$$M_n = Q_{\text{общ}}/Z_0 = \sum_{n=2}^{\infty} n M_n / \sum_{n=2}^{\infty} N_n$$

Из экспериментальных данных следует, что M_n олигодеценов, синтезированных под действием алюминийорганических катионных катализаторов $R_n\text{AlCl}_{3-n}-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, изменяется в пределах 350–900. Средняя эффективность катализаторов f численно равна числу молей олигодецена, образовавшихся под действием одного моля $R_n\text{AlCl}_{3-n}$.

Она рассчитывается следующим образом:

$$f = Z_0/([\text{Al}]_0 V_{\text{ж.ф}}) = \sum_{n=2}^{\infty} N_n/([\text{Al}]_0 V_{\text{ж.ф}}),$$

где $[\text{Al}]_0$ – начальная концентрация АОС в реакционной среде (в децене-1); $V_{\text{ж.ф}}$ – исходный объем реакционной среды.

Найдено, что в оптимальных условиях олигомеризации децина-1 величина f изменяется в пределах 20–50 моль олигодецена/моль $R_n\text{AlCl}_{3-n}$. При прочих одинаковых условиях при снижении концентрации $R_n\text{AlCl}_{3-n}$ значение f возрастает. Очевидно, что эффективность рассматриваемых катализитических систем может превышать указанную величину, однако из-за высокой скорости гибели активных центров олигомеризации все же является относительно низкой. Каталитический выход олигомеров в расчете на ЭАСХ и наличие в молекулах олигомеров двойных связей свидетельствуют о том, что в процессе олигомеризации децина-1 основными актами ограничения яв-

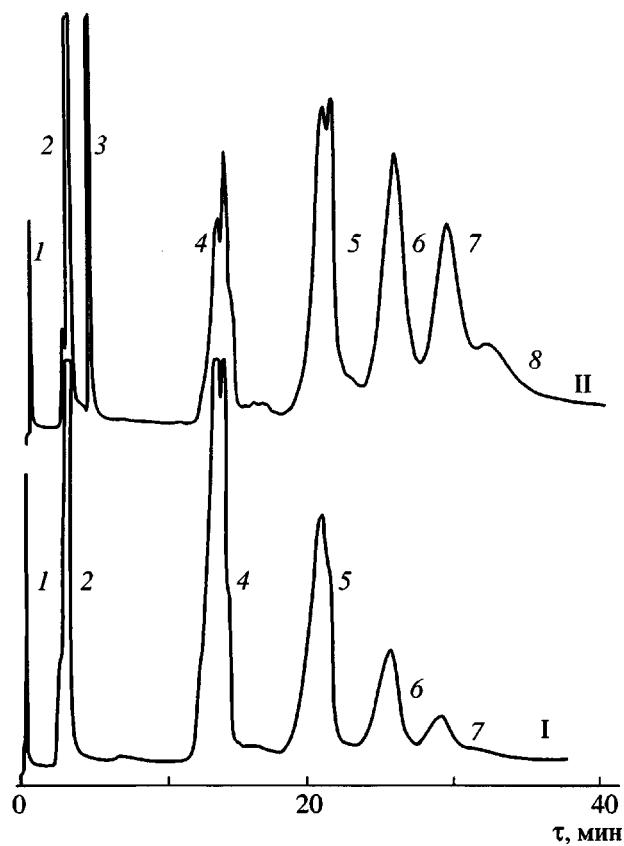


Рис. 1. Хроматограммы продуктов кационной олигомеризации децина-1, полученных под действием системы $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ в массе с конверсией децина-1 в продукты 69.7 (I) и 92.2 мас.% (II). Пики на хроматограммах: 1 – гексан, 2 – декан (плечо) и децен, 3 – стандарт (пентадекан), 4 – димеры деценов, 5 – тримеры деценов, 6 – тетрамеры деценов, 7 – пентамеры деценов, 8 – гексамеры деценов.

ляются реакции спонтанного обрыва и передачи на мономер.

Анализ полученных результатов (табл. 1–7) позволил выявить некоторые общие тенденции зависимостей содержания димеров и тримеров де-

Таблица 7. Результаты анализа продуктов фракционирования олигомера децина-1 (при $p = 1$ – 2 мм рт. ст.), полученного под действием системы ЭАСХ–ТБХ, методами озонолиза и хроматографии

Фракция, №	Температура кипения фракции, °C	Выход фракции		[C=C] × 10 ³ , моль/г	M_n по [C=C]	M_n по ГПХ
		г	мас.%			
1	20–150	550.2	13.9	7.10	140.8	140
2	150–240	684.7	17.3	3.47	288.2	280
3	240–300	1143.9	28.9	2.31	432.9	420
4	300–330	720.2	18.2	1.70	588.2	560
5	>330	859	21.7	1.10	924	–

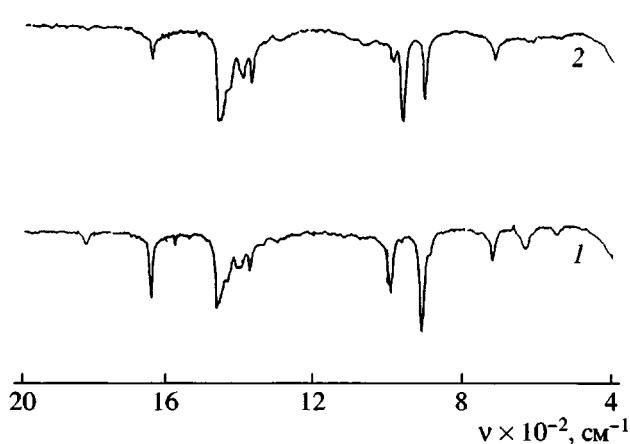


Рис. 2. ИК-спектры исходного децина-1 (1) и продуктов его изомеризации (2), образующихся в ходе олигомеризации децина-1 под действием системы ЭАСХ-ТБХ.

цена-1 в олигомеризате от различных параметров: температура практически не влияет на характеристики ММР олигодеценов; при увеличении продолжительности реакции и конверсии децина доля димеров снижается, а доля тримеров и более высокомолекулярных олигодеценов в продуктах возрастает; содержание тримеров децинов в некоторых случаях достигает 40 и даже 50 мас.% в расчете на превращенный децен-1; при снижении концентрации катализатора и при повышении мольного соотношения ТБХ : Al в катализитических системах доля димеров в продуктах олигомеризации в расчете на превращенный децен-1 возрастает, а доля более высокомолекулярных олигодеценов понижается; при уменьшении n в R_nAlCl_{3-n} от 3 до 0 содержание димеров в продуктах снижается, а более высокомолекулярных олигодеценов возрастает; это коррелирует с уменьшением активности и повышением "живучести" соответствующих катализитических систем.

Совокупность полученных результатов дает основание предполагать, что фракционный состав олигомеров зависит от реакционной способности двойных связей децинов и продуктов их превращений ($R-CH=CH_2 > R-CH=CH-R > R-CH=CR_2 > R_2C=CR_2$), а также от реакционной способности различных типов активных центров ($H^+ > RCH_2^+ > R_2CH^+ > R_3C^+$). Обсуждение этого вопроса составляет предмет специальной публикации.

Строение непревращенных деценов, димеров, тримеров и более высокомолекулярных олигомеров децина-1

Строение непревращенных деценов. Как уже отмечалось, методом газовой хроматографии и методом вакуумного высокотемпературного фракционирования установлено, что реакционная масса (олигомеризат) после завершения или искусственного приостановления олигомеризации содержит не превращенные децены, димеры, тримеры и более высокомолекулярные олигомеры децина-1. Для получения дополнительной информации о стадийном механизме процесса катионной олигомеризации децина-1 под действием катализитических систем $R_nAlCl_{3-n}-(CH_3)_3CCl$ в настоящей работе изучено строение всех выделенных из олигомеризата продуктов. С целью получения информации о наличии и особенностях побочного процесса изомеризации децина-1 в ходе его катионной олигомеризации значительное внимание при этом уделялось изучению методами ИК-спектроскопии, ПМР и ЯМР ^{13}C строения не превращенных деценов.

В ИК-спектре исходного децина-1 содержатся полосы, относящиеся к алкильным группам (720 cm^{-1} – деформационные маятниковые колебания групп CH_2 в последовательности $(-CH_2-)_n$, 1380 cm^{-1} – симметричные деформационные колебания групп CH_3 , 1460 cm^{-1} – наложение полос ножничных колебаний групп CH_3 и асимметричных деформационных колебаний групп CH_2), а также полосы поглощения винилиденовых (890 cm^{-1}), винильных (908 , 995 и 1640 cm^{-1}) и транс-виниленовых (970 cm^{-1}) двойных связей (рис. 2). В спектре выделенного из олигомеризата непревращенного децина (рис. 2) содержатся все перечисленные полосы поглощения, однако относительная интенсивность полосы 970 cm^{-1} ("внутренние" транс- $CH=CH$ -связи) значительно выше, а интенсивность полос 908 , 995 и 1640 cm^{-1} существенно ниже, чем в спектре исходного децина-1. Из этих данных следует, что децен-1 в ходе олигомеризации под действием упомянутых катионных алюминий-органических катализаторов частично (на 61%, как видно из рисунка) или полностью изомеризуется в смесь всех теоретически возможных изомеров децина. При этом протеканию изомеризации благоприятствуют повышенная температура и высокая концентрация катализатора.

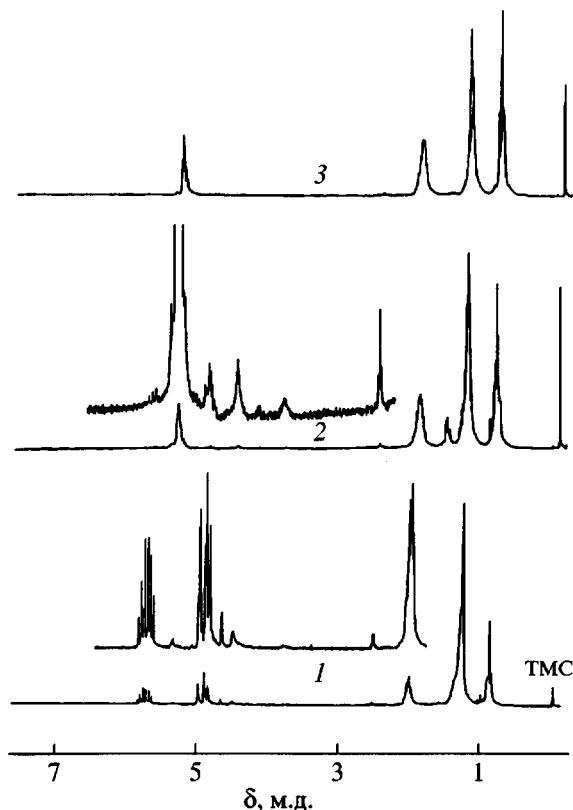


Рис. 3. Спектры ПМР децина-1 (1), выделенных из олигомеризата непревращенных (изомеризованных почти на 100%) деценов (2), и синтезированного децина-5 (3). Система ЭАСХ-ТБХ.

Данные, полученные методом ИК-спектроскопии, подтверждаются результатами изучения строения непревращенных деценов методами ПМР и ЯМР ^{13}C (рис. 3, 4). Из рис. 3 (спектр 1) видно, что в спектре ПМР децина-1 содержатся полосы резонансного поглощения протонов метильных (CH_3-) 0.89 м.д., метиленовых ($-\text{CH}_2-$) 1.28 м.д., (CH_2 рядом с $\text{CH}=$) 2.00 м.д., а также винильной группы (CH_2 -фрагмент) 4.90 м.д.; ($=\text{CH}-$ фрагмент) 5.70 м.д. Экспериментально найденное методом ПМР соотношение $\text{CH}_2 : \text{CH}_3$ в децине-1 равно 6.33. Теоретическое значение этого соотношения составляет 7. Спектр ПМР почти на 100% изомеризованного децина-1 (рис. 3, спектр 2) содержит полосы резонансного поглощения протонов метильных (0.88 м.д. – группы CH_3 при CH_2 ; 1.58 м.д. – группы CH_3 при $\text{CH}=\text{CH}$); метиленовых (1.29 м.д. в последовательности $(\text{CH}_2)_x$ и 1.96 м.д. группы CH_2 при $\text{CH}=\text{CH}$), а также винильных (5.35 м.д.) групп $\text{CH}=\text{CH}$. При значительном увеличении резонансного поглощения пу-

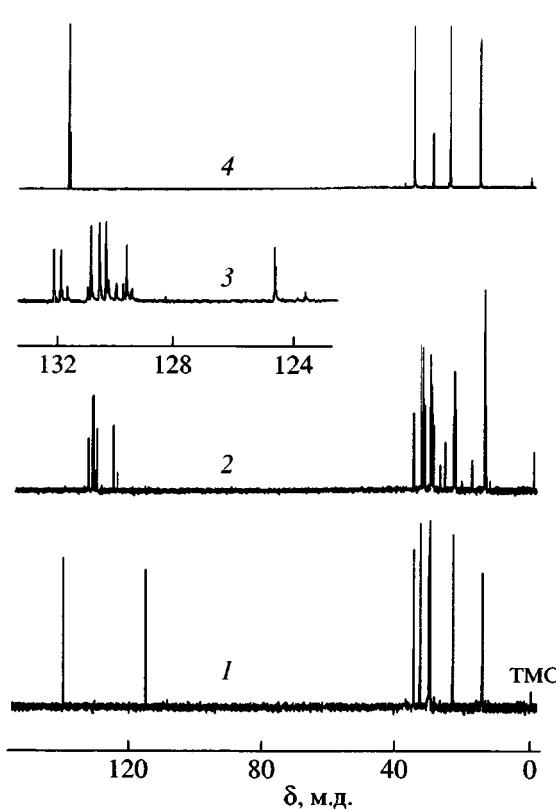


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C децина-1 (1), выделенных из олигомеризата непревращенных деценов (2), фрагмент спектра ЯМР ^{13}C выделенных из олигомеризата непревращенных деценов (3) и синтезированного децина-5 (4). Система ЭАСХ-ТБХ.

тем накопления в спектре ПМР почти полностью изомеризованного децина-1 проявляются также уже перечисленные слабые полосы протонов винильных групп неизомеризованного децина-1. Соотношение $\text{CH}_2 : \text{CH}_3$ в изомеризованном децине равно 2.95. В спектре ПМР изомеризованного децина содержится мультиплет полос резонансного поглощения протонов метильной группы при $\text{CH}=\text{CH}$ (т.е. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$) 1.58 м.д., указывающий на присутствие в продуктах изомеризации децина-2 (~17.2%). Указанный мультиплет отсутствует в спектре ПМР децина-5. При этом, как в спектре изомеризованного децина, так и в спектре децина-5, соотношение $\text{CH}_2 : \text{CH}_3 = 2.95$, что подтверждает почти полную изомеризацию децина-1 в смесь деценов с двойными связями $\text{CH}=\text{CH}$.

На рис. 4 представлены обзорные спектры ЯМР ^{13}C децина-1 выделенных из олигомеризата продуктов изомеризации децина-1 под действием системы ЭАСХ-ТБХ и децина-5. В спектре ЯМР

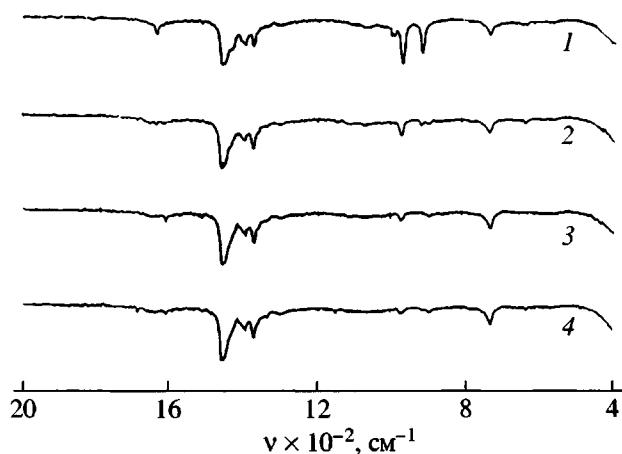


Рис. 5. ИК-спектры непревращенных деценов (1), димеров (2), тримеров (3) и тетрамеров (4) деценов, выделенных из олигомеризата, полученного олигомеризацией децена-1 под действием системы ЭАСХ-ТБХ.

^{13}C децена-1 (рис. 4, спектр 1) присутствуют полосы резонансного поглощения ^{13}C в фрагментах CH_3 (11.91 м.д.), $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (23.11 м.д.), мультиплет $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (29.53–34.28 м.д.), $\text{CH}_2=$ (114.30 м.д.) и $-\text{CH}=$ (138.83 м.д.).

В спектре ЯМР ^{13}C выделенных из олигомеризата продуктов изомеризации децена-1 (рис. 4, спектр 2) содержатся полосы резонансного поглощения ^{13}C во фрагментах CH_3 (14.19 м.д.), CH_2-CH_3 (23.23 м.д.), $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ (мультиплет 29.39–35.23 м.д.); полосы 123.57 м.д. от *цик*- $\text{CH}=\text{CH}$ и 124.60 м.д. от *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -децена-2; 129.63 и 131.61 м.д. от *цик*- $\text{CH}=\text{CH}$ -децена-3; 129.75 и 132.13 м.д. от *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -децена-3; слабые полосы в области 128.98–129.75 м.д. от *цик*- $\text{CH}=\text{CH}$ -децена-4; 130.26 и 130.57 м.д. от *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -децена-4 и 130.34 м.д. от *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -децена-5, а также 130.26 м.д. от *цик*- $\text{CH}=\text{CH}$ -децена-5 (рис. 4).

Из описанных спектров ЯМР ^{13}C следует, что продукты изомеризации децена-1 представляют собой смесь всех возможных позиционных (децен-2 : децен-3 : децен-4 : децен-5 = 1 : 1 : 1.4 : 0.7) и геометрических изомеров с внутренними связями $\text{CH}=\text{CH}$. Из спектров ЯМР ^{13}C (рис. 4, спектр 3) также следует, что отношения *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ /*цик*- $\text{CH}=\text{CH}$ в деценах-2, 3, 4 и 5 равны 2.93, 5.71, 4.61 и 3.75 соответственно.

В спектре ЯМР ^{13}C децена-5 (рис. 4, спектр 4), полученного из гексена-1 методом метатезиса,

присутствуют полосы резонансного поглощения ^{13}C во фрагментах CH_3 (14.14 м.д.), $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ (32.48–32.86 м.д.), а также полосы 130.00 и 130.59 от *цик*- и *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -деценов-5 соответственно. Соотношение *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ /*цик*- $\text{CH}=\text{CH}$ в децене-5 равно 3.30 (рис. 4, спектр 4).

Строение димеров децена-1. ИК-спектры димеров децена-1 содержат полосы 724 cm^{-1} (деформационные маятниковые колебания групп CH_2 в последовательности $(-\text{CH}_2-)_n$), 908 cm^{-1} (винильные двойные связи), 968 cm^{-1} (*транс*-винилевые двойные связи), 1376 cm^{-1} (симметричные деформационные колебания групп CH_3) и 1468 cm^{-1} (наложение полос ножничных колебаний групп CH_3 и асимметричных деформационных колебаний групп CH_2) (рис. 5). Присутствие полосы 908 cm^{-1} обусловлено примесями непревращенного децена-1. Качественный анализ ИК-спектров димеров децена-1 показывает, что мольное отношение фрагментов $\text{CH}_2 : \text{CH}_3 = 2.7-3.0$, а *транс*- $\text{CH}=\text{CH}/1000\text{ CH}_2 = 11.4-12.1$. Эти результаты с учетом данных о строении децена-1 (где теоретическое значение соотношения $\text{CH}_2 : \text{CH}_3 = 7.0$) свидетельствуют о том, что в ходе олигомеризации актам роста цепи предшествовала изомеризация децена-1 в смесь позиционных изомеров децена с внутренними двойными связями или изомеризация цепи в актах роста. Кроме того, из этих же данных и того, что почти каждая молекула димера содержит связь $\text{C}=\text{C}$, следует, что в виде *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -двойных связей в ИК-спектрах проявляется около 45 мол. % всех двойных связей. Полизамещенные двойные связи (~55 мол. %) в ИК-спектрах не наблюдаются.

Результаты определения строения димеров децена-1 методом ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными исследования их методами ПМР и ЯМР ^{13}C (рис. 6). В ПМР-спектрах димеров децена-1 (рис. 6а, спектр 1) присутствуют сигналы, соответствующие следующим хим. сдвигам протонов: 0.98 м.д. (CH_3 -группы), 1.28 м.д. ($((\text{CH}_2)_n$ -метиленовые группы), 1.61 м.д. (метиленовые группы во фрагменте $\text{CH}_2-\text{CH}=$), 1.98 м.д. ($(\text{R}_3\text{CH}$ -метиновые группы), мультиплет при 3.85 м.д. (протоны в хлорсодержащих фрагментах CH_x-Cl) и мультиплет при 4.8–5.2 м.д. (протоны, связанные с атомами углерода в двойных связях). Найдено, что мольное соотношение фрагментов $\text{CH}_3 : \text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH}$ олефинов в молекулах димеров децена-1 равно 1.0 : 2.94 : 0.62 : 0.23.

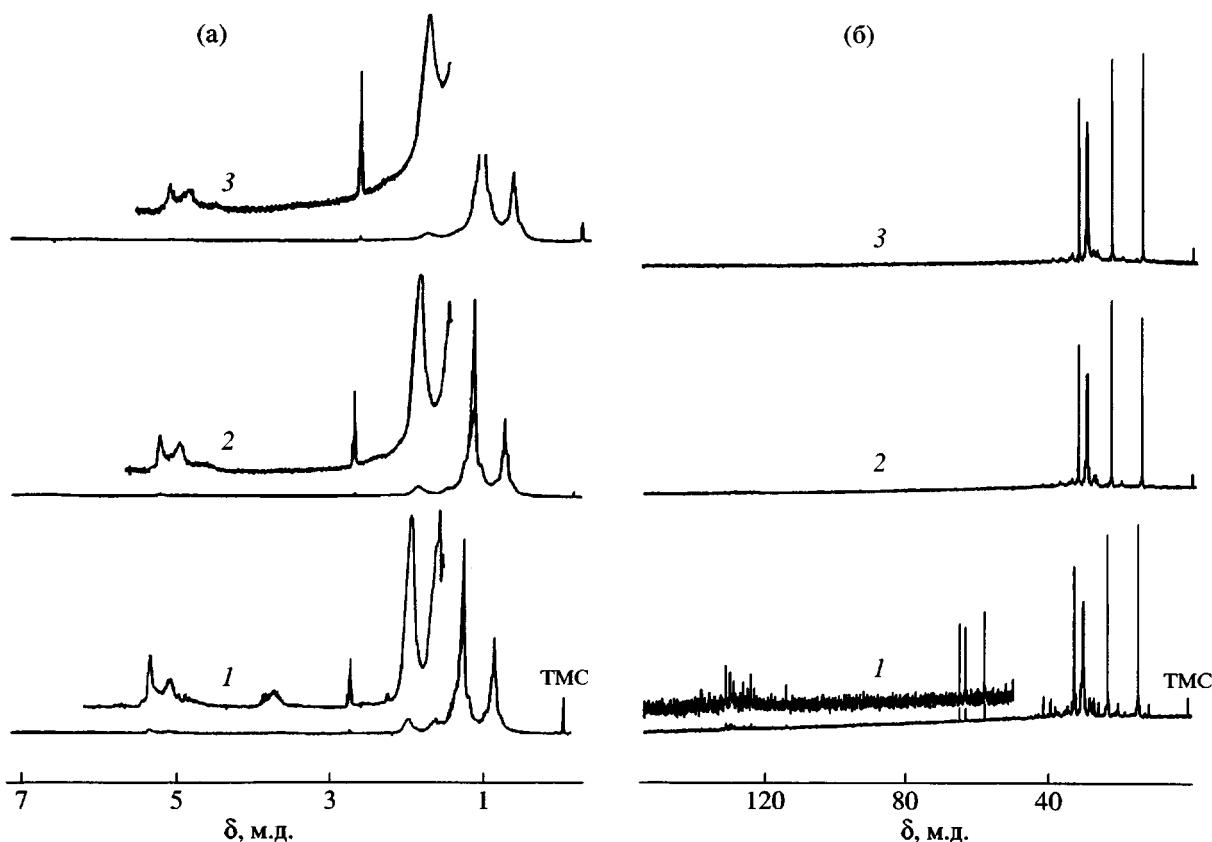


Рис. 6. Спектры ПМР (а) и ЯМР ^{13}C (б) димеров (1), тримеров (2) и высокомолекулярных олигомеров (3), выделенных из олигомеризата, полученного олигомеризацией децина-1 под действием системы ЭАСХ–ТВХ.

Спектры ЯМР ^{13}C димеров децина-1 (рис. 6б, спектр 1) содержат группу полос от 10 до 42 м.д., определяемых резонансным поглощением ядер ^{13}C в хлорсодержащих фрагментах молекул, мультиплет от 58 до 65 м.д., обусловленный резонансным поглощением ядер ^{13}C в алифатических фрагментах, и группу полос в области 114–135 м.д., присутствующих в спектрах ЯМР ^{13}C , в результате резонансного поглощения ядер ^{13}C в двойных связях молекул.

Строение тримеров и более высокомолекулярных олигомеров децина-1. Спектры ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C тримеров и более высокомолекулярных олигомеров децина-1 (рис. 5, 6) по виду практически не отличаются от соответствующих спектров димеров децина-1.

Строение всех исследованных фракций, а также исходного децина-1, определенное методом ПМР, приведено в табл. 8. Видно, что с повышением числа звеньев децина в продукте наблюдает-

ся снижение степени разветвления молекул олигодеценов. Это можно объяснить тем, что высокомолекулярные олигодецены образуются в результате олигомеризации преимущественно децина-1, а димеры и тримеры – в результате со-олигомеризации децина-1 с продуктами его изомеризации.

Таблица 8. Строение децина-1, непревращенные деценов и фракций олигодеценов, определенное методом ПМР

Продукт	Мольное соотношение фрагментов в молекулах		
	CH ₃	CH ₂	CH
Децин-1	1	7	1
Непревращенные децены	1	3.46	1
Димеры деценов	1	2.94	0.62
Тримеры деценов	1	3.80	0.74
Высокомолекулярные олигодецены	1	5.18	0.86

Таблица 9. Результаты фракционирования продуктов олигомеризации децена-1, полученных под действием катализитической системы $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}-(CH_3)_3CCl$ на опытной установке предприятия “Рафинерия Нефти Нови Сад” (Сербия) на атмосферно-вакуумной колонне (конверсия децена-1 составляла 95.2 мас. %)

Условия выделения фракций		Наименование фракций	Выход		Содержание хлора, м.д.
T, °C	p, МПа		г	мас. %	
120–165	0.10	Гексан + ТБХ	86.7	1.9	375
165–187	0.10	Декан + децены + $C_{10}H_{21}Cl$	221.9	5.21	443
187–295	0.10	$C_{14}H_{29}Cl$	66.4	1.50	1383*
150–260	0.001	Димеры деценов	452.8	10.61	14**
250–300	0.001	Тримеры деценов	1216.0	28.50	16
>300***	0.001	Олигомеры $C_{40}-C_{60}$	2223.1	52.10	10
		Σ****	4266.9	100	

* 0.89 мол. %.

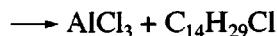
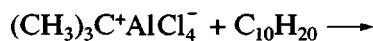
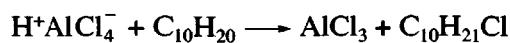
** 0.011 мол. % молекул содержат хлор.

*** Кубовый остаток.

**** Материальный баланс колонны.

Содержание хлора во фракциях олигодеценов.

Методом химического анализа [36] установлено, что все фракции олигодецина содержат хлор (табл. 9). Хлор концентрируется во фракциях, выделяемых из олигомеризата при атмосферном давлении. Анализ этих фракций свидетельствует о том, что хлор в них присутствует в виде неизрасходованного ТБХ (375 м.д.), децилхлоридов (443 м.д.) и тетрадецилхлоридов (1383 м.д.). Образование последних двух продуктов в случае системы ТБХ + $+ AlCl_3$ можно представить следующей формальной схемой обрыва цепи с участием деценов:

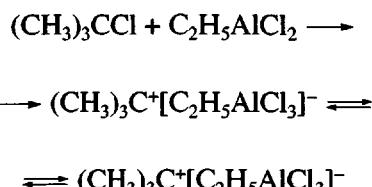


Димеры, тримеры и более высокомолекулярные олигомеры деценов содержат 10–16 м.д. атомов хлора. Расчеты показывают, что только 0.011 мол. % молекул димеров деценов содержат атомы хлора (т.е. каждая десятитысячная молекула димера деценов содержит атом хлора). В молекулы ди-, три-, тетра- и более высокомолекулярных олигомеров деценов атомы хлора входят в актах обрыва цепи при присоединении анионов хлора из анионной части к карбкатиону в активном центре.

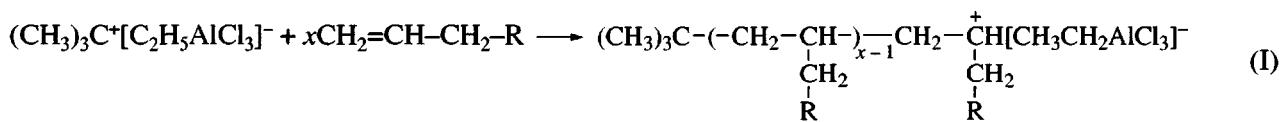
Стадийный механизм олигомеризации децена-1 под действием катионных алюминийорганических катализаторов

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что олигомеризация децена-1 под действием катализитических систем $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}-(CH_3)_3CCl$ (при $n = 0-3$) представляет собой типичный катионный процесс [1–4, 26, 27]. Благодаря большой длине цепи децена-1 некоторые стадии этого процесса проявляются более ярко по сравнению с процессами олигомеризации олефинов (таких, как изобутилен, бутен-1 и гексен-1) с небольшой длиной цепи. Стадийный механизм олигомеризации децена-1 под действием упоминавшихся алюминийорганических катионных катализаторов (на примере системы $C_2H_5AlCl_2-(CH_3)_3CCl$) можно представить следующей упрощенной схемой:

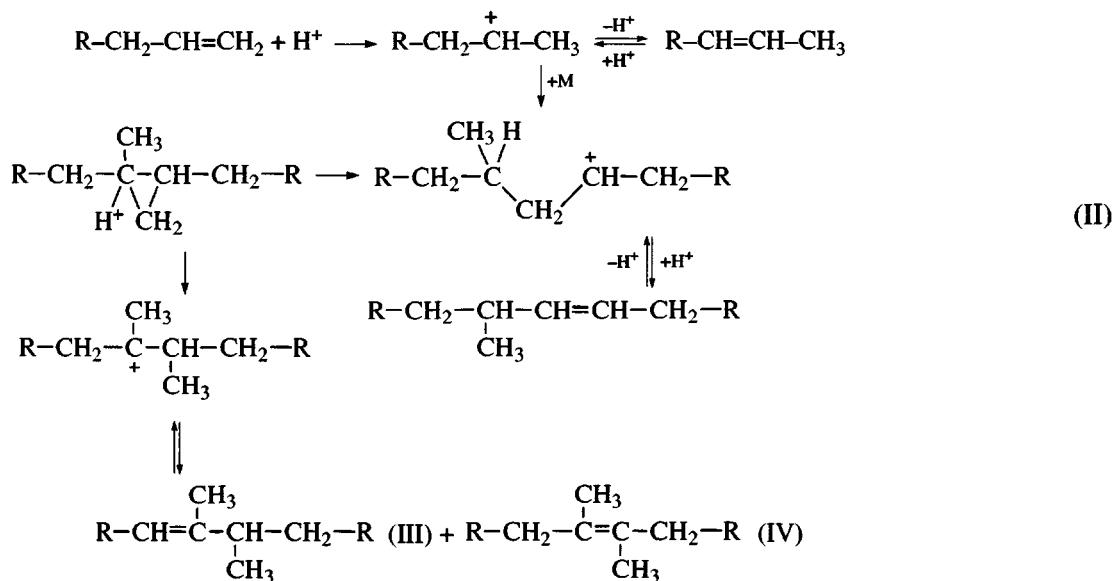
1. Инициирование



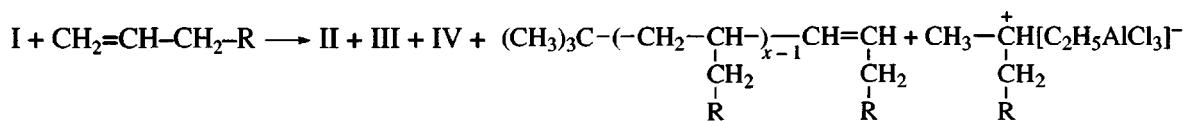
2. Рост цепи



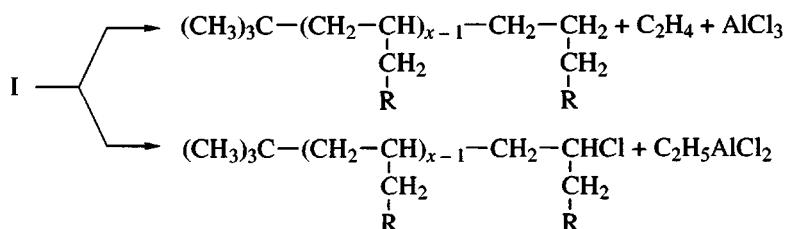
3. Миграция двойной связи и спонтанное ограничение цепи



4. Передача цепи на мономер



5. Обрывы цепи в результате взаимодействия карбкатиона с алкильной группой или с хлором в анионной части активного центра



6. Соолигомеризация исходных олефинов с продуктами их изомеризации и олигомеризации.

Приведенная схема позволила непротиворечиво объяснить всю совокупность описанных выше результатов и явилась научной основой для разработки оригинальных методов регулирования структуры цепи и фракционного состава продуктов олигомеризации децина-1 [31–34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Савченко В.И., Троицкий В.Н., Аaldoшин С.М., Станкович В., Михайлович Дж. // Наука производству. 2001. № 8. С. 6.
2. The Chemistry of Cationic Polymerization / Ed. by Plesch P.H. Oxford; London; New York; Paris: Pergamon Press, 1963.

3. Kennedy J.P. Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory. New York: Wiley. 1975.
4. Kennedy J.P., Marechal E. Carbocationic Polymerization. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1982.
5. Кеннеди Дж.П., Лангер А.В., мл. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 1. С. 77.
6. Nipe R.N., Schick J.W. Pat. 4225739 USA. 1980.
7. Brennan J.A., Cherry Hill N.J. Pat. 3997621 USA. 1976.
8. Cupples B.L., Township F., County A., Heilman W.J., Park A. Pat. 4032591 USA. 1977.
9. Shubkin R.L., Bloomfield W., Baylerian M.S., Woods H. Pat. 4376222 USA. 1983.
10. Shubkin R.L., Park O. Pat. 3780128 USA. 1973.
11. Morganson N.E., Vayda A.V. Pat. 4409415 USA. 1983.
12. Nissfolk F., Koskimies S., Idelman P., Nurminen M., Roni S. Pat. 4956512 USA. 1990.
13. Hope K.D., Ho T.C., Cupples B.L. Pat. 5420373 USA. 1995.
14. Hope K.D., Ho T.C., Cupples B.L. Pat. 5550307 USA. 1996.
15. Akatsu M., Mijaji S., Kawamura T. Pat. 5191140 USA. 1993.
16. Pratt R.E. Pat. 4587368 USA. 1986.
17. Petrillo V., Peditto A. Pat. 4167534 USA. 1979.
18. Shubkin R.L., Kuehnhanss G.O. Pat. 4910355 USA. 1990.
19. Sheng M.N., Cherry Hill N.J., Arnold M.T. Pat. 4263465 USA. 1981.
20. Pasky J.Z. Pat. 4451689 USA. 1984.
21. Mandai H., Tominaga A., Yoshinura Y., Isa H. Pat. 4214112 USA. 1980.
22. Hen J., Skillman N.J. Pat. 4855526 USA. 1989.
23. Loveless F.C. Pat. 4642410 USA. 1987.
24. White M.A. Pat. 4579991 USA. 1986.
25. Currie J.K., Township R., County G., Mooney J.R., Falls Ch. Pat. 4510342 USA. 1985.
26. Girotti P., Tesei R., Floris T. Pat. 3883988 USA. 1975.
27. Старцева Г.П., Матковский П.Е. // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 1. С. 53.
28. Старцева Г.П., Матковский П.Е., Белова В.Н. // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 5. С. 640.
29. Бейхольд Г.А., Матковский П.Е., Киссин Ю.В., Брикенштайн Х.-М.А., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 131.
30. Старцева Г.П., Матковский П.Е., Мельников В.Н. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 2. С. 141.
31. Матковский П.Е., Савченко В.И., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В. Пат. 2201799 Россия. 2000 // Официальный бюллетень "Изобретения; полезные модели" Российского агентства по патентам и товарным знакам. 2002. № 26; 2003. № 10.
32. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В. Пат. 2199516 Россия. 2001 // Официальный бюллетень "Изобретения; полезные модели" Российского агентства по патентам и товарным знакам. 2003. № 6.
33. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Савченко В.И., Троицкий В.Н., Алдошин С.М. Патент РФ по заявке 2001119249 / 04 от 12. 07. 2001 г. Положительное решение от 10.12.2002 г.
34. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В. Патент РФ по заявке 2001109009 / 04 от 10. 12. 2001 г. Положительное решение от 04.11.2002 г.
35. Лисицын Д.М., Позняк Т.И., Разумовский С.Д. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1049.
36. UOP Method 395-66.

**Oligomerization of 1-Decene in the Presence
of Model Cationic Catalytic Systems $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}-(CH_3)_3CCl$**

P. E. Matkovskii*, G. P. Startseva*, S. M. Aldoshin*, V. N. Troitskii*,
V. Ya. Churkina*, G. N. Boiko*, E. I. Knerel'man*, G. I. Davydova*,
G. M. Baimashova*, L. P. Vasil'eva*, A. I. Kuzaev*, M. A. Demidov**,
V. G. Shamsutdinov**, G. L. Il'yasov**, G. Mikhailovich***, and K. Iotanovich***

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**OOO Tatneft'-Nizhnekamskneftekhim-oil, P.O. Box 60,
Nizhnekamsk-4, 423574 Tatarstan, Russia

***Refinery Novi Sad, Petroleum Industry of Serbia,
21000 Novi Sad, Serbia

Abstract—The influence of various factors on kinetics of 1-decene oligomerization and fractional composition and structure of products afforded in the presence of model soluble catalytic systems $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}-(CH_3)_3CCl$ ($n = 0, 1.0, 1.5$, or 3.0) was studied. At $20\text{--}95^\circ\text{C}$, the catalytic systems of interest were found to show high activity and isomerization ability. The produced oligomers represented a mixture of residual decenes and dimers, trimers, tetramers, and higher molecular mass oligomers of decenes. The fractional composition and structure of products were examined. The stage mechanism describing all the features of cationic oligomerization of 1-decene was advanced.