

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, действ. чл. АН Армянской ССР, и Бонкой Ион

Превращения изобутилена
в присутствии четыреххлористого циркония

(Представлено 21.IX.1955)

Четыреххлористый цирконий ⁽¹⁾ по своим свойствам близок к другим галоидным соединениям металлов, как например $AlCl_3$, но по сравнению с $AlCl_3$ очень мало изучен, как катализатор.

Известно применение $ZrCl_4$ в качестве катализатора в реакции алкилирования углеводородов ⁽²⁾, однако действие его в реакции полимеризации олефинов остается совершенно неизученным. В отличие от $AlCl_3$, $ZrCl_4$ является несколько более интересным катализатором, действующим менее энергично и поэтому позволяющим проводить реакции в его присутствии более избирательно.

Целью настоящей работы явилось изучение превращений изобутилена, как олефина, обладающего наибольшей реакционной способностью, в присутствии $ZrCl_4$, при атмосферном и повышенном давлении, при различных температурах. Исходный изобутилен был получен дегидратацией первичного изобутилового спирта. Четыреххлористый цирконий применялся безводный (химически чистый).

Превращения изобутилена над $ZrCl_4$ при комнатной температуре в жидкой фазе. Опыты проводились в запаянных ампулах. В ампулу, охлажденную в дюаровском сосуде сухим льдом, был помещен 1 г $ZrCl_4$. Затем из другой ампулы был внесен охлажденный до минус 30—35° изобутилен, через воронку с длинным хвостиком, опущенную в ампулу с $ZrCl_4$. После этого ампула запаивалась и в холодном состоянии взбалтывалась. При этом было заметно бурное вскипание изобутилена в ампуле, с образованием полимеров. После 24-часового стояния ампула была вновь охлаждена до минус 20° и вскрыта. Ампула была присоединена при помощи резиновой трубки со змеевиковым холодильником, конец которого был опущен в приемник с двумя тубусами. При легком подогреве ампулы отгоняется не прореагировавший изобутилен, который, оставляя в приемнике легкие полимеры, конденсируется во втором приемнике, помещенном в дюаровский сосуд, охлаждаемый сухим льдом.

В ампуле остается масло, которое является продуктом глубокой полимеризации изобутилена, вместе с катализатором. Для освобождения от последнего продукт из ампулы обрабатывается водой, масло отделяется от водного раствора $ZrCl_4$, промывается до нейтральной реакции, обезвоживается и подвергается исследованию. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

№№ опы-тов	Молекулярный вес	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Бромное число	Содержан. непредельных в %
				найдено	вычислено		
1	638	1,4852	0,8675	228	227,6	11	44
2	756	1,4938	0,8927	238	240	14	66
3	813	1,4964	0,8942	253	253,7	15	76
4	968	1,4970	0,8973	317	315	15	90
5	1336	1,5020	0,9004	434	434,7	4	33

Анализируя результаты исследования продуктов полимеризации, можно сделать следующие выводы: полимеризация изобутилена над $ZrCl_4$ при комнатной температуре и атмосферном давлении в жидкой фазе, независимо от количества катализатора, во всех случаях ведет в основном к образованию тяжелых полимеров вязкого маслянистого продукта; молекулярный вес образовавшегося масла зависит от количества применяемого катализатора и колеблется в пределах от 638 до 1336, при количестве катализатора от 0,2 до 2%.

С увеличением количества катализатора увеличивается конверсия изобутилена. В оптимальных условиях конверсии изобутилена (количество катализатора 1%) маслянистый продукт получается с молекулярным весом ~ 900 , что соответствует смеси углеводородов $C_{64}H_{124}$ и $C_{64}H_{130}$. Процент непредельных в оптимальных условиях составляет примерно 76—90% и заметно падает, до 33%, при увеличении количества катализатора до 2%, повидимому за счет развития реакции дегидрогидрополимеризации.

Полимеризация изобутилена над $ZrCl_4$ при повышенном давлении и повышенной температуре. Эта серия опытов проводилась во вращающемся автоклаве из стали ЭЯ 1-Т емкостью 180 мл, снабженном редукционным вентилем, манометром и карманом для термометра. Автоклав рассчитан на рабочее давление 300 атм. Перед опытом автоклав охлаждался до минус 10° и в него вносился катализатор — $ZrCl_4$. Затем катализатор заливался жидким изобутиленом, охлажденным до минус 25°, в количестве до $\frac{2}{3}$ объема автоклава. После этого автоклав закрывался крышкой и уплотнялся болтами. Автоклав устанавливался в электропечи, далее включались обогрев и вращение. Давление в автоклаве постепенно повышалось, и когда температура достигла 160°, давление поднялось до 85 атм., после чего давление начало падать, что указывает на начало реакции полимеризации. В этот момент обогрев выключался, но, несмотря на это, тем-

температура самопроизвольно повышалась до 180°, за счет тепла реакции. Одновременно падало давление и при 170° с 85 атм. в течение 5 минут упало до 42 атм. При охлаждении автоклава до комнатной температуры давление в автоклаве упало до нуля, что указывает на полную конверсию изобутилена. Продукт реакции выгружался из автоклава, промывался до нейтральной реакции, обезвоживался и подвергался исследованию. При исследовании реакции полимеризации изучалось: влияние температуры, давления, количества катализатора и продолжительности реакции. Результаты опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

№№ опытов	Взято		Условия реакции		Выход полимеров		Потери		Выход фракции, выкипающей до 180° в %	Расход катализатора в % к полученному полимеру	Время реакции в минутах
	C ₄ H ₈ в г	ZrCl ₄ в г	t°	P в атм.	в г	в % от теории	в г	%			
1	54	2,5	130	16	50	93	4	7	60	6,2	150
2	40	2,5	130	16	35	92,5	5	7,5	62	5	120
3	54	1,5	100	10	50	93	4	7	57	3	150
4	55	1,5	150	22	52	95	3	5	57	3	150
5	54	1,0	150	22	50	93	4	7	57	2	150
6	52	0,5	150	20	49	95	3	5	72	1	150
7	70	0,5	170	30	64	91,5	6	8,5	75	0,79	150
8	82	0,5	180	42	76	93	6	7,0	82	0,66	150
9	60	0,5	200	40	56	93,5	4	6,5	68	0,89	150
10	63	0,5	180	40	64	94,5	4		85	0,78	60
11	44	0,5	180	35	40	91	4		84	1,25	60
12	70	0,5	180	40	65	93	5		82	0,77	180
13	68	5,0	180	42	60	83,5	8		80	8,30	180
14	70	10	180	70	62	88	8		78	16,10	180
15	36	от опыта 14	180	45	26	72	10		75	—	180
16	50	.	180	65	40	81	10		70	—	180

Из рассмотрения результатов исследования видно, что полной конверсии изобутилена можно достигнуть при минимальном расходе катализатора и относительно невысокой температуре (180°), при этом катализат содержит почти исключительно непредельные углеводороды. Установлена также возможность трехкратного использования катализатора без заметного падения выхода полимеров. В оптимальных условиях реакции полимеризат представляет собою смесь непредельных углеводородов с началом кипения около 40° и с концом кипения выше 340°. Основная масса катализата (около 80—85%) выкипает в пределах 40—180°.

Из данных табл. 3 видно также, что состав катализата резко изменяется при увеличении количества катализатора, в сторону образования изопарафинов, за счет реакции дегидрогидрополимеризации.

Результаты исследования катализата, полученного в оптимальных условиях опыта, показаны в табл. 3.

Данные для фракции, выкипающей до 180°, показывают, что в основном в этой фракции содержатся димеры изобутилена. Только в опытах №№ 13 и 14 количество непредельных резко падает, так как

именно в этих опытах количество катализатора составляло 5—10%, т. е. в 10 и 20 раз более по сравнению с опытами, проведенными в оптимальных условиях.

Димерная фракция изобутилена была подвергнута более глубокому исследованию. Полимеризат (фракция, выкипающая до 180°) был подвергнут ректификации на колонке с погоноразделительной способностью, соответствующей 40 теоретическим тарелкам, и была выделена узкая фракция димеров изобутилена в пределах 100—110°. В этой фракции было определено количество третичных непредельных углеводородов методом гидрохлорирования, и оно оказалось равным 80%.

Спектральный анализ той же фракции димеров изобутилена, определенный методом комбинационного рассеяния света, показал, что в основном димеры представляют собою 2, 4, 4-триметилпентен-1 с небольшой примесью 2, 4, 4-триметилпентена-2 и в незначительных количествах присутствовали: 2, 3, 4-триметилпентен-1, 2, 5-диметилгексен-2 и 2, 5-диметилгексен-3. Полностью отсутствовали 2, 2, 4-триметилпентан, 2, 5-диметилгексан и 2, 3, 4-триметилпентан. Таким образом, в присутствии $ZrCl_4$, в отличие от $AlCl_3$, мы наблюдаем истинную полимеризацию (см. опыты № 8—11). Здесь полностью исключе-

Таблица 3

№№ опытов	Характеристика полученного полимера			Характеристика фракции, выкипающей до 180°				
	начало кипения	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	бромное число	мол. вес	% непредельн.
1	45	0,7325	1,4522	0,7156	1,4132	21	—	—
2	44	0,7310	1,4568	0,7124	1,4108	37	—	—
3	42	0,7412	1,4503	0,7128	1,4160	38	—	—
4	42	0,765	1,4560	0,7120	1,4160	49	—	—
5	30	0,7331	1,4602	0,7108	1,4100	120	—	—
6	40	0,7517	1,4558	0,7432	1,4261	132	—	—
7	39	0,7523	1,4400	0,7453	1,4270	139	106	87
8	38	0,7568	1,4374	0,7440	1,4266	136	120	99
9	40	0,7423	1,4380	0,7230	1,4268	135	116	98
10	32	0,7388	1,4382	0,7268	1,4260	122	128	98
11	45	0,7588	1,4398	0,7154	1,4256	126	124	98
12	34	0,7710	1,4665	0,7189	1,4230	109	120	15
13	36	0,7413	1,4352	0,7365	1,4262	117	121	98
14	33	0,7625	1,4620	0,7528	1,4112	116	118	32
15	34	0,7652	1,4612	0,7546	1,4412	107	126	85
16	36	0,7592	1,4662	0,7592	1,4340	123	124	97

на реакция дегидрогидрополимеризации, которая имеет место при полимеризации изобутилена в присутствии $AlCl_3$, и только при применении очень больших количеств $ZrCl_4$ наблюдается образование насыщенных углеводородов. Что же касается состава полимеров, то в присутствии $ZrCl_4$ мы наблюдаем образование тех же олефинов (диизобутиленов Бутлерова), что и при полимеризации изобутилена в присутствии других кислотных катализаторов.

Кроме бензина, при полимеризации изобутилена образуется небольшое количество тяжелых углеводородов. Для характеристики углеводородов, выкипающих выше 180°, остаток после отгонки бензина был собран вместе от всех опытов и подвергнут исследованию. Остаток сначала разгонялся, и отбиралась фракция, выкипающая до 350°, соответствующая дизельному топливу. Остаток после отбора этой фракции составлял масло.

Характеристика фракции дизельного топлива

d_4^{20}	n_D^{20}	Анилиновая точка	Молекулярный вес	Бромное число	% непредельных
0,8351	1,4776	+65	211	62,8	87

Характеристика масла

d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярный вес	Бромное число	% непредельных
0,8763	1,5110	721	2,0	9

Из данных анализа фракции, соответствующей дизельному топливу, видно, что эта фракция могла бы быть использована только как добавка к дизельному топливу, ввиду высокого содержания непредельных углеводородов. Характерно также и то, что, судя по высокому значению анилиновой точки, фракция эта не содержит ароматики.

Основные константы масла, наоборот, характеризуют эту фракцию как содержащую незначительное количество ненасыщенных углеводородов, что объясняется, повидимому, диспропорционированием водородных атомов при образовании высокомолекулярных углеводородов.

Поставленное впервые исследование реакции полимеризации изобутилена в присутствии $ZrCl_4$ показало, что поведение этого катализатора существенно отличается от поведения $AlCl_3$. В настоящее время нами изучается поведение его в других реакциях.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Վ. Ի. ԻՍԱԳՅԱԻԼՅԱՆՅ ԵՎ ԲՈՆԿՈՅ ԻՈՆ

Իզոբուտիլենի փոխարկումները $ZrCl_4$ -ի ներկայությամբ

Այս աշխատության մեջ հետազոտված է իզոբուտիլենի փոխարկումը $ZrCl_4$ -ի ներկայությամբ մթնոլորտային և բարձր ճնշման տակ, սովորական և բարձր ջերմաստիճանում, ցույց է տրված, որ սառը պայմաններում $ZrCl_4$ -ի ներկայությամբ իզոբուտիլենը վերածվում է բարձր մոլեկուլյար պոլիմերների (մոլ. կշիռը 638—1336), որոնք հանդիսանում են մածուցիկ, բայց և շարժուն հեղուկներ:

Բարձր ճնշման տակ, նույն $ZrCl_4$ -ի ներկայությամբ իզոբութիլենից ստացվում են պոլիմերներ և հիդրոպոլիմերներ, նայած փորձի պայմաններին: Ստացված նյութերը թորվում են բենզինային ածխաջրածինների եռման աստիճանի սահմաններում:

Իզոբութիլենի փոխարկումը տեղի է ունենում համարյա քանակական էլքով, երբ կատալիզատորը ձախսվում է $0,66-1\%$ սահմաններում (հաշված ստացված պոլիմերի վրա): Ըստ որում նկատվում է իզոբութիլենի իսկական պոլիմերիզացիա՝ դոյանում են միայն չհազեցած ածխաջրածինները:

Միայն կատալիզատորի քանակը մեծ չափով ավելացնելու դեպքում, կատալիզատորի մեջ նկատվում են հիդրոպոլիմերներ:

Այսպիսով, իզոբութիլենի փոխարկումը $ZrCl_4$ -ի ներկայությամբ զգալիորեն տարբերվում է իզոբութիլենի փոխարկումից $AlCl_3$ -ի ներկայությամբ, որի դեպքում նույն պայմաններում սովորաբար նկատվում է միայն հազեցած ածխաջրածինների դոյացումը:

Ավելի մանրամասն ուսումնասիրված է ածխաջրածինների այն ֆրակցիան, որ թորվում է մինչև 180° : Սպեկտրալ անալիզի միջոցով հաստատված է, որ իզոբութիլենի դիմերների ֆրակցիայում առկա են Բուտլերովի դիիզոբութիլենները:

Այսպիսով, $ZrCl_4$ -ի ներկայությամբ իզոբութիլենի փոխարկումը տեղի է ունենում այն մեխանիզմով, որն առաջարկել է Բուտլերովը: Իզոբութիլենի փոխարկումների հետազոտությունը $ZrCl_4$ -ի ներկայությամբ առաջին անգամն է հրատարակվում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Э. Ларсен, Успехи химии, 1952, вып. 7, стр. 824. ² А. В. Гросс, J. org. chem. 1, 559—565 (1937); П. Кришнамурти, J. Madras Univ. (1928); Brit. Chem. Abstr. A, 316 (1929); В. И. Робертс, J. Am. Chem. Soc. 72, 1926 (1950).