

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, и Ахмед М. Дессуки

Исследование реакции полимеризации изоамиленов
 на катализаторе КУ-2

(Представлено 30/VII 1963)

Полимеризация амиленов в присутствии различных кислотных катализаторов широко освещена в литературе (1-8).

В настоящей работе впервые изучена полимеризация изоамиленов на обезвоженной смоле КУ-2 (Н-форма).

Изоамилены получались дегидратацией изоамилового спирта (т. кип. 128—132° и d_4^{20} 0,8108—0,8115) над окисью алюминия при 400°. Полимеризации подвергалась фракция изоамиленов с температурой кипения от 21 до 38°. По данным хроматографического анализа использованная газовая смесь содержала 26% 3-метилбутена-1; 26,4% 2-метилбутена-1 и 47,6% 2-метилбутена-2. Таким образом, в амиленовой фракции содержалось 74% третичных амиленов. Реакция полимеризации амиленов проводилась во вращающемся автоклаве. После опыта продукт реакции отфильтровывался от катализатора и подвергался разгонке с отбором фракций до 45°; 45—145°; 145—156°; 156—176° и выше 176°. Для димерной фракции определены физико-химические константы и дана спектральная характеристика.

В табл. 1 приводятся результаты опытов.

Таблица 1

Результаты полимеризации изоамиленов с катализатором КУ-2

Условия полимеризации			Выход димера			
количество амилена, г	температура, °С	давление, ат	Выход полимеров, г	Выход димера, г	на прореагировавший амилен, %	на взятый амилен, %
70	90	1,5		Реакция не идет		
70	115	8	18,3	8,0	43,7	11,4
70	125	12	27,7	12,6	45,5	18,8
70	135	13	36,4	17,5	48,1	25,0
70	155	20	29,7	14,1	47,5	20,1

Примечание: Продолжительность всех опытов 0,5 час., количество катализатора во всех опытах 20 г/моль.

В результате полимеризации амиленовой фракции, содержащей 74% третичных амиленов, в присутствии КУ-2 максимальный выход димера (при температуре 135° и давлении 13 ат) составил 48.1% на прореагировавший амилен и 25.0% на взятый амилен. Из табл. 1 видно, что с повышением температуры до 155 выход димера снизился до 20.1%, по-видимому, в этих условиях катионит КУ-2 заметно подвергается термическому десульфированию (разложению).

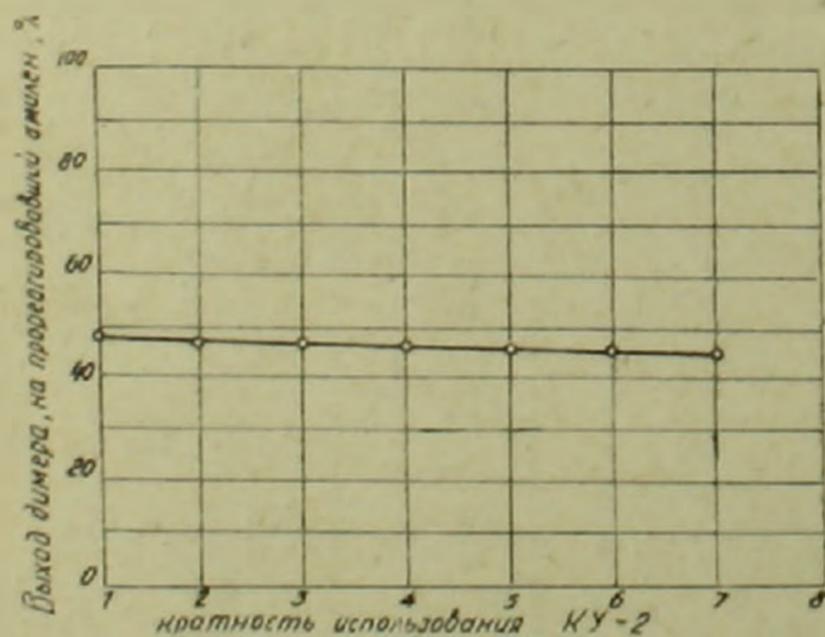
Таблица 2

Влияние количества катализатора на процесс полимеризации

Условия полимеризации				Выход полимеров, г	Выход димера, г	Выход димера	
количество амилена, г	температура, С	давление, ат	количество катализатора, г			на прореагировавший амилен, %	на взятый амилен, %
70	135	18	10	25.6	9	35.2	12.9
70	135	13	20	36.4	17.5	48.1	25.0
70	135	12.5	30	34.8	16.6	47.7	23.7

Примечание: Продолжительность всех опытов 0,5 час.

В интервале от 10 до 30 г/моль показано, что оптимальное количество катализатора (20 г/моль) составляет 28.6% от сырья. Дальнейшее увеличение количества катализатора не влияет на выход диамиленов. Невступившие в реакцию амилены снова подвергались повторной полимеризации. Установлена возможность многократного использования катионита, без регенерации и без заметного падения его эффективности (фиг. 1).



Фиг. 1.

Таблица 3

Конверсия амиленов (в %) в присутствии катионита КУ-2

Продолжительность опыта, час	Температура, 135°
0,5	52,0
1,5	62,6
4,0	76,0

Как видно из табл. 3, проведение реакции в течение 4 час. (температура 135°) способствует увеличению конверсии амиленов до 76.0% и образованию высших полимеров. Выход димера при этом не изменяется.

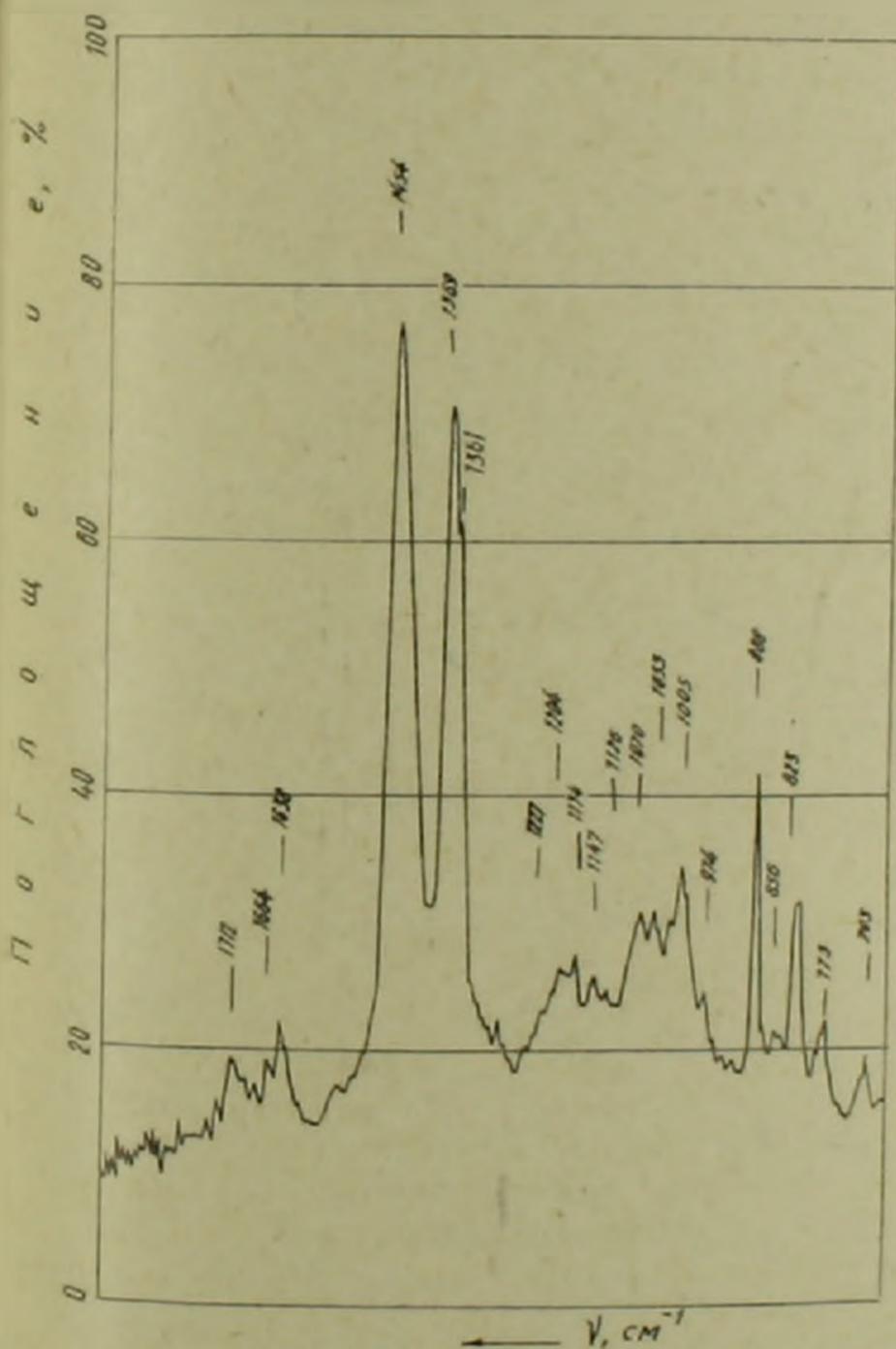
В табл. 4 приведены физико-химические константы диамиленов.

Инфракрасные спектры диамиленов снимали на спектрофотометре ИКС-14 в области от 400 до 2100 см^{-1} в кювете с толщиной слоя 0,012 мм

Таблица 4
Физико-химические константы диамиленов

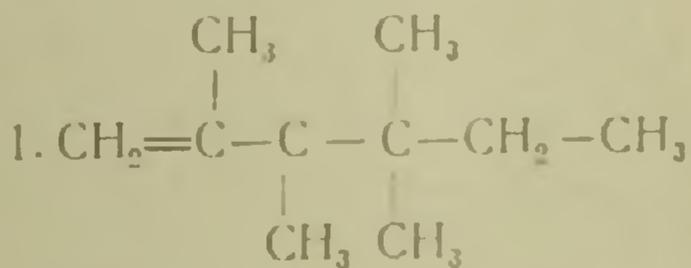
№	Фракция C_{1760} мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	$M_R D$	
				найдено	вычислено
1	145—156	1.4325	0.755	48.2	48.05
2	156—176	1.4360	0.765	—	—

(фиг. 2). ИК-спектры поглощения фракций № 1 и 2 имеют идентичный вид и, следовательно, близкий состав.

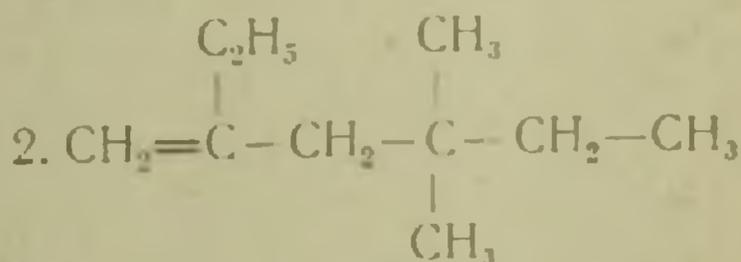


Фиг. 2.

По полосе 888 см^{-1} можно судить о присутствии углеводородов с группами $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$, т. е. соединений

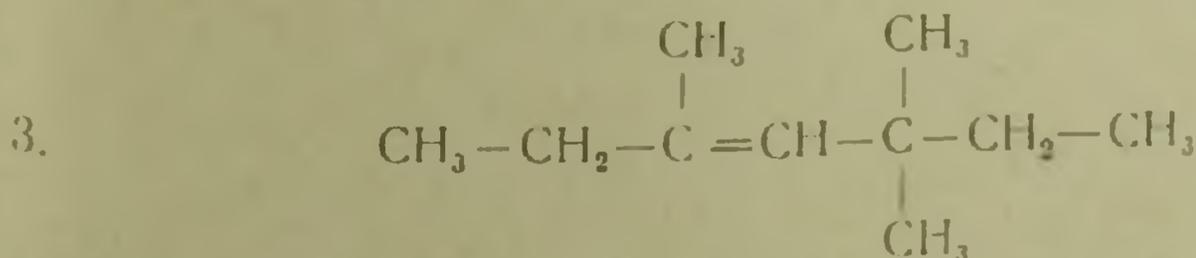


2,3,4,4-тетраметилгексен-1

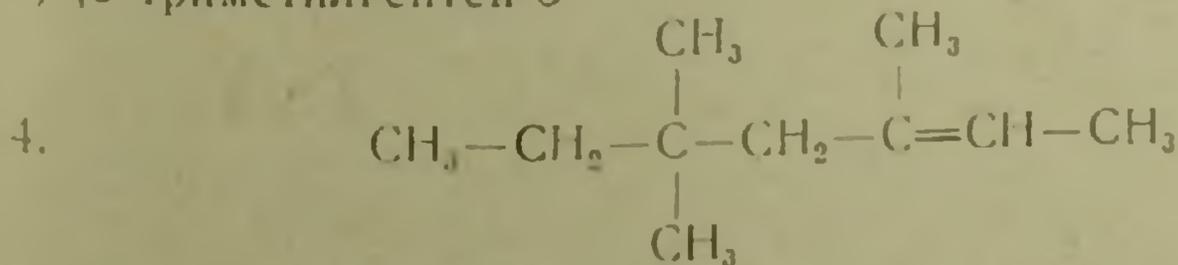


4,4-диметил-2-этилгексен-1

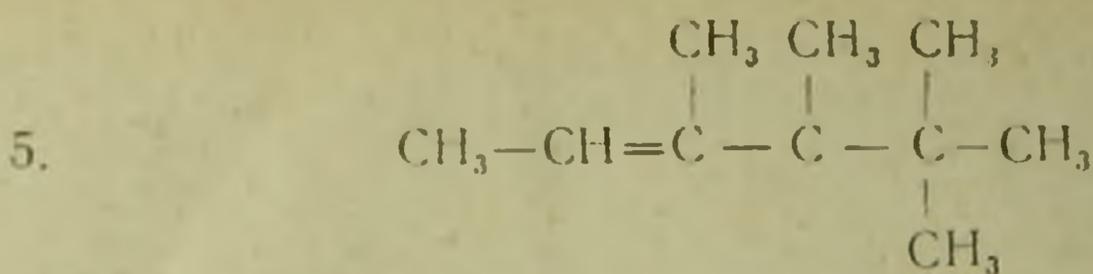
Полоса 823 см^{-1} указывает на структуры $-\text{CH}_3\text{C}=\text{CRH}$, т. е. углеводородов типа



3,5,5-триметилгептен-3



3,5,5-триметилгептен-2



3,4,5,5-тетраметилгексен-2.

Однако присутствие углеводорода 5 маловероятно, так как в спектрах отсутствуют интенсивные полосы в области $1200-1250 \text{ см}^{-1}$, характеризующие группировку $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ — наличие же двух метильных групп у одного атома углерода подтверждается двойной полосой $1369-61 \text{ см}^{-1}$.

Выводы. 1. Исследована возможность применения катионита КУ-2 в качестве катализатора полимеризации амиленов.

2. Установлено, что полимеризация амиленов в присутствии КУ-2 протекает в более мягких условиях (температура $130-140^\circ$ и давление $13-14 \text{ ат}$) по сравнению с фосфорной кислотой (температура $170-180$ и давление $50-60 \text{ ат}$), что может представить в дальнейшем практический интерес.

Московский институт
нефтехимической и газовой промышленности
им. академика Н. М. Губкина

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ ԱԽՄԵԴ Մ. ԴԵՍՍՈՒԿԻ

Իզոամբրիենների պոլիմերիզացիայի սեակցիայի հետազոտությունը КУ-2 կատալիզատորի ներկայությամբ

Ներկա աշխատանքում տրամադրված էր անդամ մանրամասնորեն ուսումնասիրված է երրորդային ամբրիենների պոլիմերիզացիան կատիոնափոխանակիչ խեժի՝ КУ-2-ի ներկայությամբ: Յույց է տրված, որ այդ եղանակով ամբրիենները պոլիմերանում են ավելի մեղմ պայմաններում, քան ուրիշ խիժու կատալիզատորների ներկայությամբ, ինչ որ կարող է ներկայացնել պրակտիկ նշանակություն:

Ստացված դիֆուզիոնների կատուցվածքը հստակապես է սպեկտրալ անալիզով:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- ¹ Н. М. Бутлеров, А. 189, 75 (1878). ² А. Вышнеградский, В. 8, 434 (1875).
³ А. Кондаков, ЖРХО 24, 312, 315 (1892). ⁴ С. Энглер, Рутала, В. 42, 4613 (1900).
⁵ С. В. Лебедев, Е. П. Филопенко, ЖРХО, 57, 127 (1925). В. 58, 163 (1925). ⁶ Н. Ф. Норрис, И. М. Юберт, J. Am. Chem. Soc. 49, 873 (1927). ⁷ Н. Л. Драке, Ж. П. Клинт, В. Г. Розе, J. Am. Chem. Soc. 56, 2076 (1934). ⁸ В. Н. Ипатьев, Р. Е. Шварц, Ind. Eng. Chem. 40, 78 (1948).