

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muhre P.C., Owen G.S., James L.L. Reactions of Cyclohexadienyl Cations. Aromatic Acetoxylation Accompanying Halogenation // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — V. 10. — № 4. — P. 2115–2123.
2. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Королькова С.М. Химические свойства и применение имидазолин-2-онов и их производных // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2000. — Т. 43. — № 3. — С. 43–53.

Поступила 07.06.2011 г.

УДК 541.64:547.759.32

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТОЛУОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, О.И. Карманова

Томский политехнический университет
E-mail: alexdes@tpu.ru

С использованием адиабатической установки изучены закономерности олигомеризации винилтолуола под действием катализаторов на основе тетрахлорида титана в растворе толуола. Рассчитаны эффективные значения константы скорости роста цепи как на чистом тетрахлориде титана так и на его комплексе с диэтилалюминийхлоридом состава 1:1. Показано, что наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния, обуславливает S-образный вид кинетических кривых.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, винилтолуол, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, математическое моделирование.

Key words:

Catalytic oligomerization, methylstyrene, titanium tetrachloride, diethylaluminium chloride, adiabatic reactor, a thermometric method, rates constants, modeling.

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), получаемых путем пиролиза различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. В настоящее время одним из таких решений является получение олигомерных продуктов (так называемых нефтеполимерных смол) совместно с индивидуальными ароматическими углеводородами и/или нефтяным сольвентом. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в жидких продуктах пиролиза, получают алифатические, ароматические, циклоалифатические и сополимерные смолы. Нефтеполимерные смолы нашли широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности, проклеивающих агентов в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин в резинотехнической и шинной промышленности [1, 2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса синтеза нефтеполимерных смол является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим процесса олигомеризации. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей олигомеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов

пиролиза. Мы исследовали полимеризацию винилтолуола (ВТ) — одного из важных компонентов жидких продуктов пиролиза, позволяющих получать из них нефтеполимерные смолы.

При комнатной температуре винилтолуолы в присутствии кислот Льюиса (таких как SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и т. д.) в ароматических или хлорированных углеводородах являются более реакционноспособными, чем стирол [3–5]. Винилтолуолы образуют больше олигомеров за исключением случая олигомеризации 2-ВТ в бензоле. Другим эффектом наличия в бензольном кольце метильной группы является циклизация концевых групп и образование инданильных карбкатионов — основных активных частиц в катионной олигомеризации ВТ. Электронодонорные метильные группы не только ослабляют взаимодействие между растущим карбокатионом и противоионом, но и увеличивают электронную плотность предпоследней фенильной группы растущей активной частицы [6]. Как правило, внутримолекулярной циклизации предшествует элиминация α -протона, происходящая при участии противоиона. Передача цепи для 2-ВТ превышает соответствующие значения для 3- и 4-ВТ, по крайней мере, в бензоле [6, 7]. Это различие может быть вызвано стерическими препятствиями орто-метильной группы, которая нарушает подход мономеров к растущему карбкатиону.

Экспериментальная часть

В качестве инициатора олигомеризации ВТ использовали тетрахлорид титана (ТХТ) и его комплекс с диэтилалюминийхлоридом (ДЭАХ) в соотношении 1:1 в растворе толуола. Для изучения кинетики процесса нами был использован термометрический метод [8].

Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [9]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку (ЛТ-300 ООО «ТЕРМЭКС-П» г. Томск).

Программное обеспечение ThermoChart, входящее в комплект поставки термометра, позволяет записывать и сохранять результаты температурных измерений как в виде графиков, так и в виде таблиц. Также, при помощи этой программы, легко провести калибровку термометра. Имея небольшую постоянную времени (~ 2 с¹), высокое разрешение и точность измерения температуры, ЛТ-300 совместно с программой ThermoChart является хорошим средством для создания систем измерения температуры, например, калориметрических установок [10].

Мономер очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли под уменьшенным давлением $\sim 6,6$ кПа.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [11].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью $1,727$ г/см³ использовали без дополнительной очистки.

Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией $0,19$ г/см³. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ТХТ и ДЭАХ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Олигомеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях ТХТ и комплекса ТХТ:ДЭАХ в соотношении 1:1 равных $(2,5...11,4) \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Концентрацию ВТ поддерживали постоянной $0,68$ моль·л⁻¹.

Переход от шкалы «Температура – Время» к шкале «Конверсия – Время» осуществляли по формуле вида [13]:

$$x = \frac{t - t_0}{t_{\max} - t_0} \cong \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где x – степень превращения мономера в полимер; C_0 , C – начальная и текущая концентрации мономера, моль/л; t_0 , $t_{\max}$, t – начальная, максимальная и текущая температуры в реакционном сосуде, °С.

Решение уравнения теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работах [14–16].

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометров Thermo SCIENTIFIC Nicolet 5700 и СИМЕКС ФТ-801 в области $400...4000$ см⁻¹. Термогравиметрический анализ проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные полулогарифмические кривые олигомеризации ВТ под действием ТХТ (а) или комплекса ТХТ:ДЭАХ в соотношении 1:1 (б).

Олигомеризация ВТ под действием ТХТ начинается с образования комплексного соединения последнего с 1–6 молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку. Поскольку в системе присутствует мономер – винилтолуол, обладающий развитой π -электронной системой, то последний конкурирует с толуолом и частично вытесняет его из сольватной оболочки ТХТ. В результате пересольватации образуется новое комплексное соединение достаточно сложного состава, в котором двойная связь в мономере частично поляризована. Это облегчает последующий процесс раскрытия двойной связи и ведет к увеличению реакционной способности мономера. Пересольватация сопровождается дополнительным выделением тепла, что отражается на термометрической кривой более крутым наклоном в начальный момент времени полулогарифмической кривой олигомеризации ВТ (рис. 1, а). В присутствии комплекса ТХТ с ДЭАХ в соотношении 1:1 процесс образования активных центров протекает медленнее по сравнению с олигомеризацией ВТ под действием чистого ТХТ (кривые б в сравнении с а, рис. 1).

Проведенные кинетические исследования показали, что в системе происходит «медленное» иницирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [17]. По мере накопления активных частиц протекает олигомеризация ВТ, причем и в том и в другом случае кинетическая кривая имеет первый порядок относительно концентрации мономера.

Как видно из рис. 2, кинетические кривые имеют S-образный характер, что указывает на наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния.

¹ Инерционность термопар и термометров сопротивления характеризуется их постоянной времени, определяемой как время, необходимое для того, чтобы изменение выходной величины преобразователя, перенесенного из среды с температурой $30...35$ °С в сосуд с интенсивно перемешиваемой водой с температурой $15...20$ °С, достигло 63 % от установившегося значения перепада. Различают термопары и термометры сопротивления малоинерционные (<40 с для термопары и <9 с для термометра сопротивления), средней инерционности (<60 с для термопары и <80 с для термометра сопротивления), большой инерционности ($<3,5$ мин для термопары и <4 мин для термометра сопротивления) и ненормированной инерционности [12].

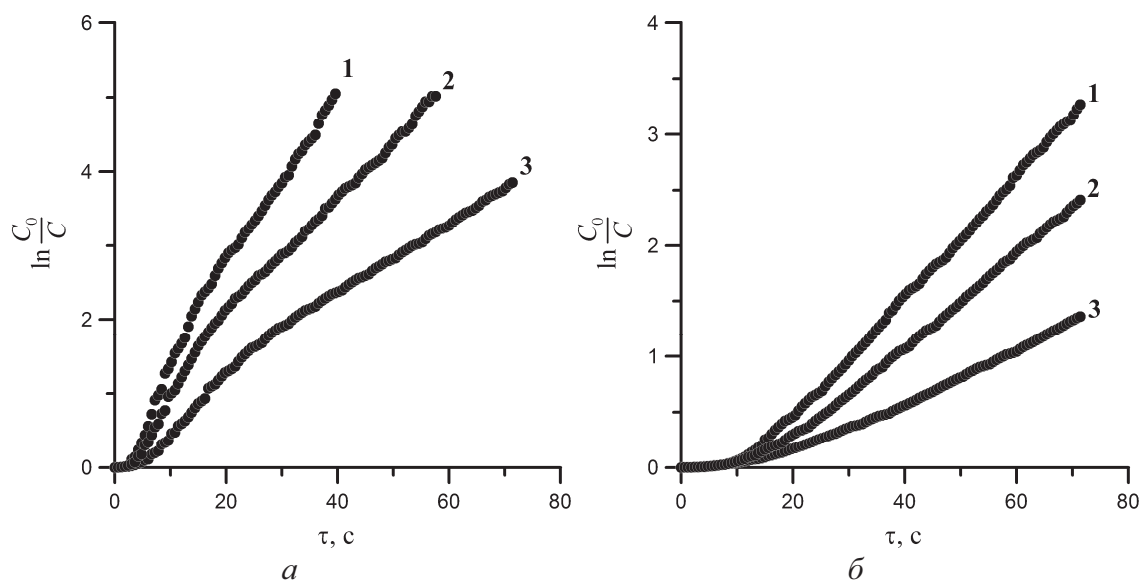
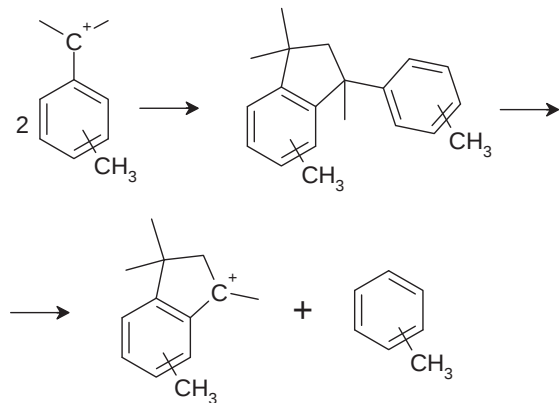


Рис. 1. Типичные термометрические кривые олигомеризации ВТ ($0,60 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в растворе толуола под действием ТХТ (а) и комплекса ТХТ:ДЭАХ (б) с концентрацией $9,0 \cdot 10^{-3}$ (1), $6,8 \cdot 10^{-3}$ (2) и $4,6 \cdot 10^{-3}$ (3) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$

В случае инициирования олигомеризации ВТ тетрахлоридом титана активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке ТХТ, вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое инициирование). Образующийся карбокатион превращается в димер индана и олигомерные продукты. При комнатной температуре в реакционной смеси в конечном итоге димер индана распадается на толуол и инданильный катион [18, 19]:



В дальнейшем протекает катионная олигомеризация ВТ.

Олигомеризация ВТ на каталитической системе ТХТ:ДЭАХ в соотношении 1:1 протекает в сходных условиях и отличается наличием противоиона более сложного строения.

Для ограничения роста цепи применяли широко используемый дезактиватор ТХТ – окись пропилена, при раскрытии окисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации катализаторов на основе ТХТ с образованием неактивных алкоксидов титана.

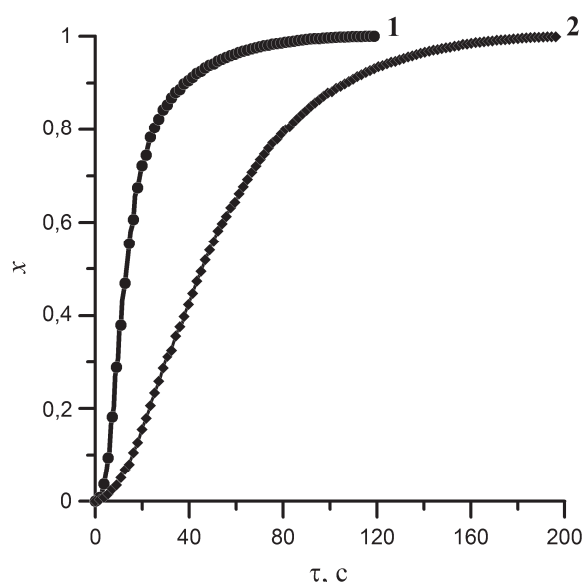


Рис. 2. Типичные кинетические кривые олигомеризации ВТ ($0,60 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в растворе толуола под действием ТХТ (1) и комплекса ТХТ:ДЭАХ (2) с концентрацией $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Принимая, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации катализатора $[P^*] \cong [I]_0$, константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения

$$k_p = k_n / [I]_0,$$

где k_n – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, с^{-1} ; $[I]_0$ – начальная концентрация катализатора, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

В табл. приведены полученные экспериментальные результаты исследования олигомеризации ВТ под действием ТХТ и его комплекса с ДЭАХ в соотношении 1:1 в растворе толуола.

Таблица. Олигомеризация ВТ ($0,6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) под действием тетраоксида титана и его комплекса с диэтилалюминийхлоридом

Начальная концентрация, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$		$k_{\text{нр}}, \text{с}^{-1}$	
ТХТ	Комплекс ТХТ:ДЭАХ	ТХТ	Комплекс ТХТ:ДЭАХ
–	0,0114	–	0,0697
0,0101	–	0,1091	–
0,0090	0,0090	0,0965	0,0591
0,0068	0,0068	0,0749	0,0463
0,0046	0,0046	0,0482	0,0276
0,0046	–	0,0520	–
0,0025	0,0025	0,0300	0,0092

На рис. 3 приведены зависимости наблюдаемой константы псевдопервого порядка олигомеризации ВТ от начальной концентрации ТХТ (1) и системы ТХТ и ДЭАХ в соотношении 1:1 (2), из которых найдены значения констант роста цепи равных $10,9$ и $6,7 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно.

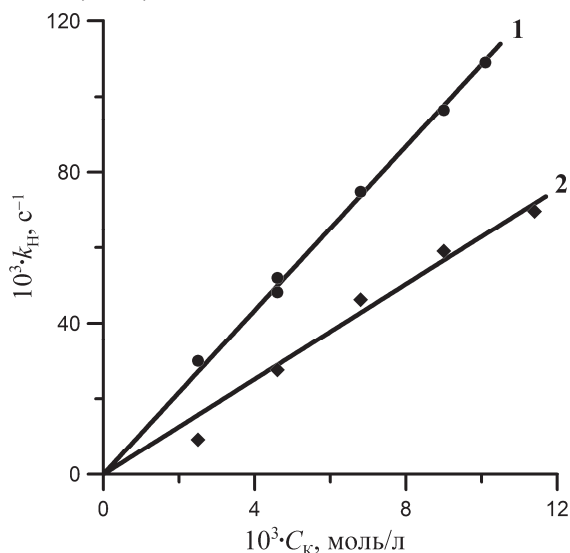


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости олигомеризации ВТ от концентрации ТХТ (1) и системы ТХТ:ДЭАХ в соотношении 1:1 (2)

Исходя из кинетических данных, полученных нами для изучаемой системы (ВТ – ТХТ:ДЭАХ – толуол), мы предложили математическую модель реакции олигомеризации ВТ, которая была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем, а также для определения и уточнения констант скоростей элементарных стадий этого процесса:



где ВТ – мономер, винилтолуол; ТХТ и ДЭАХ – компоненты катализатора, тетраоксид титана и диэтилалюминийхлорид; КОМП – каталитический комплекс; АКТ – активные центры; ПОЛ – полимер, поливинилтолуол.

Для упрощения расчетов были сделаны следующие допущения:

- скорость полимеризации в целом лимитируется процессом образования активных частиц, так как это хорошо объясняет слабую зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономера;
- активность всех растущих частиц принята одинаковой;
- влияние растворителя и образующегося полимера минимально.

Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), полученных для приведенной выше модели, проводили на ПЭВМ с использованием пакета программ, основу которого составляет метод Гира [20], применяемый для ускоренного решения в случае жестких систем ОДУ высокого порядка. Поиск оптимальных значений констант скоростей элементарных стадий олигомеризации ВТ проводили путем минимизации функционала $\Phi(k)$, как указано в [20].

Учитывая ограничения, налагаемые на значения констант скоростей элементарных актов полимеризации, удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные. Расчетное значение константы скорости реакции роста цепи по величине соответствует значению, полученному в ходе эксперимента ($6,8 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$). Расчетное значение константы скорости инициирования $k_{\text{и}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, а отношение констант скорости передачи цепи на мономер и инициатор к константе скорости роста цепи соответственно равны $0,074$ и $0,74$. Из литературы известно что значение отношения константы скорости передачи цепи к константе скорости роста цепи для различных инициаторов катионной полимеризации ВТ лежат в диапазоне от $0,02$ до $0,59$ [21].

На рис. 4 приведено сравнение рассчитанных модельных кривых с соответствующими экспериментальными.

Как видно из рис. 4, модельная кривая хорошо совпадает с экспериментальной.

Анализ термометрических кривых позволил рассчитать тепловые эффекты олигомеризации винилтолуола под действием ТХТ и комплекса ТХТ:ДЭАХ $100,6$ и $101,0 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

Полученные олигомеры представляют собой твердые порошкообразные вещества белого цвета с молекулярной массой $(1,5 \dots 4,5) \cdot 10^3$. Типичный ИК-спектр поливинилтолуола (таблетка с KBr) представлен на рис. 5. В спектре можно выделить полосы поглощения при 541 и 889 см^{-1} . Первая полоса свидетельствует, что в основной цепи ВТ содержатся лишь блоки из 3-х последовательных присоединений голова к хвосту. Вторая полоса может указывать на образование концевых двойных связей в основной цепи ВТ.

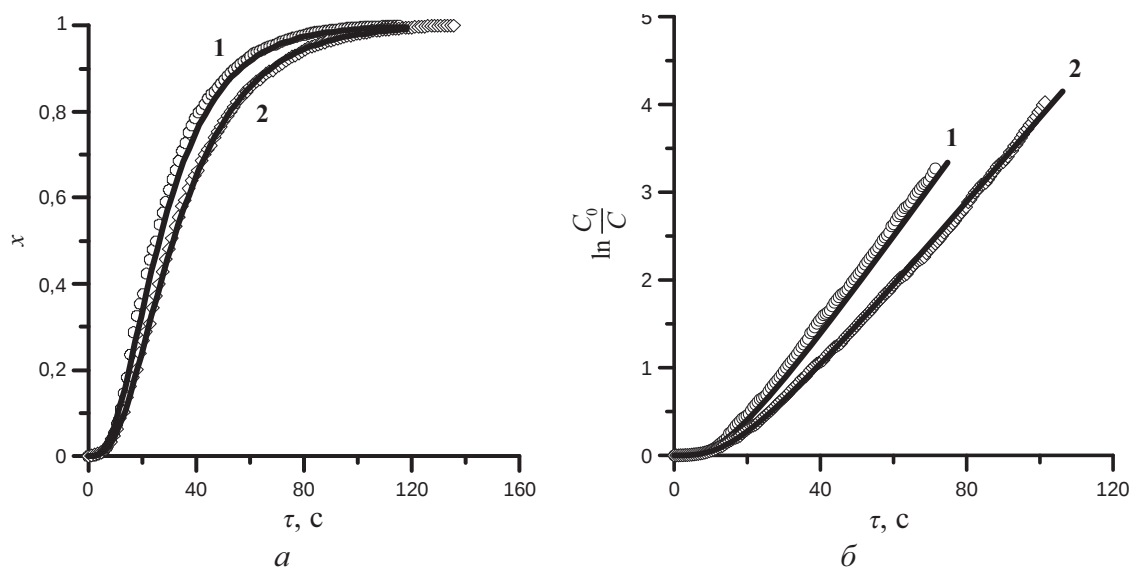


Рис. 4. Зависимость степени превращения мономера от времени (а) и полулогарифмическая кинетическая кривая (б) при исходных концентрациях ВТ – 0,6 моль·с⁻¹ и ТХТ: ДЭАХ – 11,4·10⁻³ (1) и 9,0·10⁻³ (2) моль·с⁻¹ соответственно: О, ◇ – эксперимент; сплошная линия – расчет

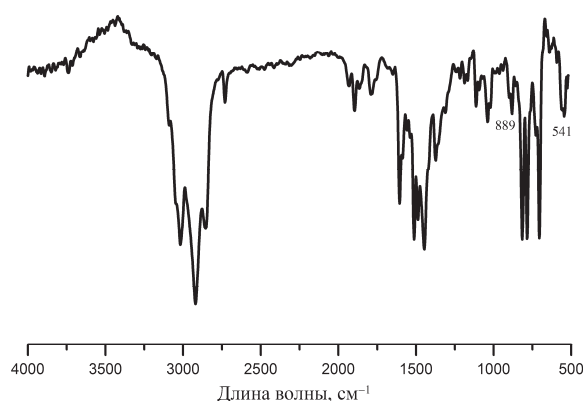


Рис. 5. ИК-спектр поливинилтолуола, полученного в растворе толуола под действием комплекса ТХТ:ДЭАХ

По данным термогравиметрического анализа полученные олигомеры стабильны на воздухе до температуры 200...230 °С, рис. 6.

Основное разложение происходит в интервале температур от 280 до 420 °С, где теряется до 85 % массы. Сгорание на воздухе происходит при температуре порядка 540 °С.

Выводы

Показано, что наибольшее влияние на скорость процесса олигомеризации винилтолуола в растворе толуола под действием каталитических систем на основе тетраоксида титана оказывает равновесная стадия образования активных центров. Образование активных центров, представляющих собой сольватированный инданийный катион, происходит за счет прямого присоединения тетраоксида

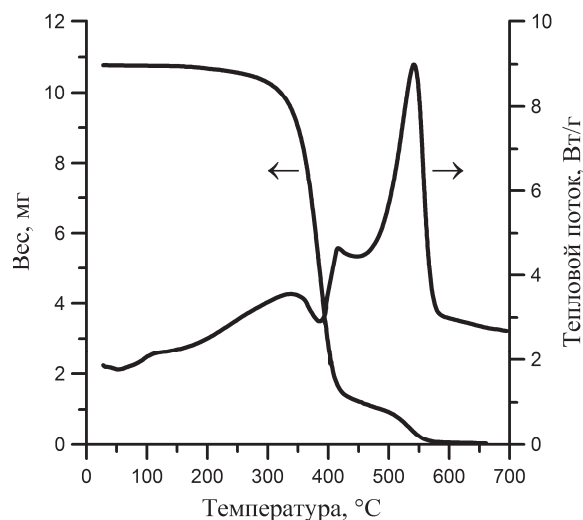


Рис. 6. Типичные термогравиметрическая кривая (1) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (2) образца поливинилтолуола, полученного в растворе толуола под действием комплекса ТХТ:ДЭАХ

рида титана по винильной связи мономера. Наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния, обуславливает S-образный вид кинетических кривых. Олигомеризация на изучаемых каталитических системах сопровождается интенсивной передачей цепи на мономер и растворитель, что обуславливает получение продуктов с невысокой степенью полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтесмолистых смол. — М.: Химия, 1999. — 312 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. — М.: Химия, 1985. — 216 с.
3. Grassi A., Longo P., Proto A., Zambelli A. Reactivity of Some Substituted Styrenes in the Presence of a Syndiotactic Specific Polymerization Catalyst // *Macromolecules*. — 1989. — V. 22. — № 1. — P. 104–108.
4. De P., Faust R. Determination of the Absolute Rate Constant of Propagation for Ion Pairs in the Cationic Polymerization of *p*-Methylstyrene // *Macromolecules*. — 2005. — V. 38. — № 13. — P. 5498–5505.
5. Overberger C.G., Arond L.H., Tanner D., Taylor J.J., Alfrey T., Jr. Ionic Polymerization. II. Copolymerization of Styrene, *p*-Chlorostyrene and α -Methylstyrene with Meta and Para Substituted Styrenes Catalyzed by Stannic Chloride // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1952. — V. 74. — № 10. — P. 4848–4853.
6. Higashimura T., Hiza M., Hasegawa H. Cationic Oligomerization of Methylstyrenes: Effects of the Methyl Group and Catalysts on Product Distributions // *Macromolecules*. — 1979. — V. 12. — № 6. — P. 1058–1061.
7. Kolishetti N., Faust R. Structure-Reactivity Scales in Carbocationic Polymerizations // *Macromolecules*. — 2008. — V. 41. — № 23. — P. 9025–9029.
8. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. — Алма-Ата: Наука, 1968. — 144 с.
9. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // *Известия Томского политехнического университета*. — 2008. — Т. 313. — № 3. — С. 59–65.
10. ООО «ТЕРМЭКС-П». Термометр лабораторный электронный «ЛТ-300». Руководство по эксплуатации СШЖИ 2.822.000 РЭ. — Томск, 2006. — 15 с.
11. Термометры сопротивления (ТС) // [Все о датчиках температуры — первый универсальный русскоязычный портал] / *Temperatures.ru* — Информационный портал по измерению температуры. 2007–2011. URL: <http://www.temperatures.ru/dattemp/dattemp.php?page=2> (дата обращения: 13.03.2011).
12. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. — 584 с.
13. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // *Химическая промышленность*. — 2009. — № 7. — С. 367–369.
14. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И., Фитерер Е.П., Евдокимов А.В. Калориметрическое исследование сополимеризации дициклопентадиеновой фракции под действием кислот Льюиса // *Нефтепереработка и нефтехимия*. — 2007. — № 12. — С. 36–39.
15. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // *Известия Томского политехнического университета*. — 2009. — Т. 314. — № 3. — С. 100–105.
16. Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Фитерер Е.П., Белов Н.В., Огородников В.Д. Тепловые эффекты полимеризации индена // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. — 2009. — Т. 52. — № 7. — С. 75–78.
17. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. — М.: Химия, 1989. — 384 с.
18. Moreau M., Matyjaszewski K., Sigwalt P. Active Centers in the Cationic Polymerization of *p*-Methoxy- α -methylstyrene // *Macromolecules*. — 1987. — V. 20. — № 7. — P. 1456–1464.
19. Matyjaszewski K., Sigwalt P. Active Centers in the Cationic Polymerization of α -Methylstyrenes. 2. *p*-*tert*-Butyl, *p*-Methyl, and Unsubstituted α -Methylstyrene. Comparison with *p*-Methoxy- α -methylstyrene // *Macromolecules*. — 1987. — V. 20. — № 11. — P. 2679–2689.
20. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. — М.: Наука, 1984. — 280 с.

Поступила 12.07.2011 г.