

Я. М. ПАУШКИН и Л. И. ЩЕРБАКОВ

РОЛЬ УГЛЯ И АЛЮМОСИЛИКАТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ С ГАЗООБРАЗНЫМ ФТОРИСТЫМ БОРОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 28 III 1953)

С точки зрения быстрой и удобной регенерации катализатора обращает на себя внимание фтористый бор. Тонкой пленкой газообразного фтористого бора быстро и легко может быть покрыт пористый абсорбент, эта пленка может быть легко возобновлена, фтористый бор при высокой температуре 400—500° легко может быть выделен с поверхности абсорбента без разложения и таким образом регенерирован, так как представляет весьма устойчивое соединение. Для полимеризации достаточно уже очень небольшого количества BF_3 .

С точки зрения изложенного интересно было исследовать полимеризацию с газообразным фтористым бором и выяснить роль твердых абсорбентов BF_3 на характер полимеризации.

Полимеризация проводилась* при атмосферном давлении; температура в реакторе регулировалась с помощью реостата и гальванометра с термопарой, помещенной в центральном канале реакционной трубки. В реакционную трубку объемом 100 мл засыпался твердый носитель объемом 80—85 мл — зерна активированного угля или шариковый алюмосиликат. Носитель насыщался газообразным фтористым бором до прекращения абсорбции BF_3 . Алюмосиликат при 20° поглощал такое количество BF_3 , что в насыщенном катализаторе его содержалось 15—16%, при 150° 10—11%, в угле при 20° 19—20%. Фтористый бор получался по обычной методике (1).

Газообразные олефины пропускались из газометра через осушительную колонку в реактор со скоростью 2—3 л/час, а жидкий изоамилен по каплям из капельной воронки со скоростью 20 мл/час. Образовавшиеся после прохождения слоя катализатора полимеры охлаждались в вертикальном холодильнике и попадали в приемник. Полученные продукты промывались, сушились, определялся удельный вес, показатель преломления, бромное число и содержание непредельных, сульфлируемость смесью серной кислоты с P_2O_5 ; молекулярный вес определялся криоскопическим методом; фракционный состав полимеров определялся на ректификационной колонке; остатки, кипящие выше 200°, фракционировались из колбы с дефлегматором. Результаты работы приведены в табл. 1.

Полимеры состояли из смеси олефинов с преобладанием тримеров и тетрамеров, на что указывают молекулярные веса, кривые разгонки, бромные числа и 100% сульфлируемость.

Однако в ряде случаев бромные числа были меньше теоретического значения на 5—25%, что связано, вероятно, с неполнотой присоединения

* Устройство прибора для полимеризации с BF_3 приведено в работе (1).

брома к высокоразветвленным олефинам, которые образуются при полимеризации.

Таблица 1

Полимеризация олефинов с газообразным фтористым бором на угле и алюмосиликате при 25—35°

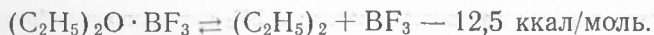
Олефины	Катализатор	Физические свойства полимеров			Состав полимеров в %			Бромное число	Содерж. непредельн. в %
		d_4^{20}	n_D^{20}	мол. вес	димер	тример	тетрамер		
Изобутилен, <i>n</i> -бутилен	Алюмосиликат и активированный уголь	Полимеризация не происходит							
Изобутилен	Алюмосиликат + BF_3	0,7810	1,4452	184	17	28	55	64	74
Изобутилен	Уголь + BF_3	0,7890	1,4542	194	9	26	65	58	80
<i>n</i> -бутилен	Алюмосиликат + BF_3	0,7860	1,4522	248	2	4	94	61	94,5
<i>n</i> -бутилен	Уголь + BF_3	Полимеризация не происходит							
Изоамилен	Алюмосиликат + BF_3	0,7791	1,4505	224	14	48	38	57	80
Изобутилен	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	0,7660	1,4438	165	17	57	26	62	65
Изоамилен	Уголь + BF_3	0,7792	1,4510	247	2	50	48	63	97
Изоамилен	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	0,7680	1,4516	184	62	5	33	68	78
Изобутилен	H_3PO_4	0,7201	1,4230	135	76	20	4	112	98

Так, рядом исследователей (2, 3) было установлено, что при полимеризации олефинов с серной кислотой, флорином и BF_3 в димерной фракции образуется 2,4,4-триметилпентен-1 и 2; в тримерной 4-метен-2,2,6,6-тетраметилгептан, 2,2,4,6,6-пентаметилгептен-3 и 2,4,4,6,6-пентаметилгептен-1 и 2; в тетрамерной фракции 2,4,4,6,6,8,8-гексаметилнонен-1 и 2.

Носителями для BF_3 при полимеризации служили активированный уголь и алюмосиликат, которые не вызывали полимеризации олефинов при комнатной температуре и 100°. Было обнаружено, что характер полимеризации и эффективность катализатора меняются в зависимости от того, на каком носителе находится фтористый бор. Так, *n*-бутилен при 20—30° полимеризовался только на алюмосиликате, насыщенном фтористым бором: с углем и BF_3 полимеризация не протекала, хотя уголь с BF_3 вызывал более глубокую полимеризацию изобутилена и изоамилена, чем та, которая происходила с BF_3 на алюмосиликате или этилэфирате $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$.

Так, молекулярный вес полимеров изобутилена и изоамилена, полученных с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ равен, соответственно, 165 и 184, а с BF_3 на угле 194 и 247. Аналогичная зависимость наблюдается и на других физических константах полимеров.

Различие в действии свободного фтористого бора и его эфира вытекает из механизма катализа $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, каталитическое действие которого объясняется образованием комплекса с олефином с образованием трехвалентного атома углерода, что инициирует реакцию, или образованием со следами влаги гидрата $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, являющегося сильной кислотой, и в этом случае дело сводится к обычному кислотному, протонному катализу. Фтористый бор из эфирата может образоваться за счет реакции диссоциации (5):

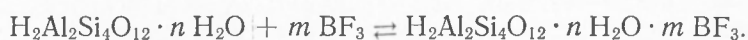


Атом бора связан с кислородом в этилэфирате; энергия связи равна 12,5 ккал, поэтому диссоциация сопровождается затратой энергии и концентрация BF_3 будет меньше, чем в том случае, когда применяется свободный фтористый бор. Поэтому эфират $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ действует более мягко, чем свободный BF_3 .

Отмечена активизация BF_3 алюмосиликатом. В этом случае протекала полимеризация *n*-бутилена, который не полимеризовался с BF_3 на угле и с этилэфиратом $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. С BF_3 на алюмосиликате получались полимеры изобутилена и изоамилена с меньшим удельным весом, чем с BF_3 на угле.

Механизм промотирования фтористого бора алюмосиликатом, вероятно, аналогичен активированию BF_3 фосфорной и серной кислотами и водой, с образованием новых сильных комплексных кислот, вызывающих катализ.

При абсорбировании BF_3 алюмокремневой кислотой алюмосиликата (состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) появляется новая более сильная комплексная кислота:



Свободно абсорбированная вода, содержащаяся в угле и алюмосиликате, повидимому, не оказывает решающего влияния на катализ при полимеризации с BF_3 , так как влага содержится в активированном угле и алюмосиликате, но каталитическое действие различно.

Интересно, что аналогичное активирующее действие BF_3 на алюмосиликате было установлено автором также и при крекинге ⁽⁴⁾ и механизмы этих явлений, очевидно, имеют общий характер.

Поступило
27 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы, 1949. ² Я. М. Слободин, Е. М. Марков, ЖОХ, 22, в. 1, 102 (1952). ³ С. Р. Гросс, Б. А. Нельсон, Я. М. Слободин, ДАН, 75, № 5, 697 (1950). ⁴ Я. М. Паушкин, Ю. С. Липатов, ДАН, 76, № 4, 547 (1951). ⁵ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, С. В. Завгородний, Усп. хим., в 4, 422 (1952).