

丁二烯中某些杂质对 $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-i-Bu}_3\text{Al-i-Bu}_2\text{AlCl}$ 催化体系聚合的影响*

任守经 姜连昇 高秀峰

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

探讨了丁烯氧化脱氢生产丁二烯中出现的某些杂质对稀土催化体系聚合丁二烯的催化活性和聚合物分子量的影响。杂质普遍地降低了催化活性,尽管它们的影响在程度上是有很大的差别。聚合物的分子量随着催化活性的降低而升高。

顺丁橡胶生产中,丁二烯的纯度是很关键的问题之一。丁二烯纯度不一既影响到聚合反应的平稳性,又影响到产品的质量,往往成为聚合反应波动和产品质量起伏的主要原因。同时,由于有些杂质能破坏部分催化剂或其中某一组分,因之就不得不相应地增加催化剂的使用量,从而也就提高了产品的成本。本试验用稀土催化体系,针对丁烯氧化脱氢生产丁二烯中出现的某些杂质进行了考察。这些杂质包括含氧的和含氮的化合物以及丁二烯的二聚物和炔烃。我们观察了这些杂质对催化剂的活性和聚合物分子量的影响。

实 验 部 分

原料

(1) 丁二烯: 纯度达99%以上,经氢氧化钠、硅胶和5 Å分子筛脱水精制;(2) 加氢汽油: 沸程60—90℃,经浓硫酸处理后中和、水洗,再用氧化铝干燥和重蒸;(3) 环烷酸稀土: 自制^[1]的汽油溶液,游离酸对环烷酸稀土的克分子比为0.7,水分小于900 ppm,原料稀土为镨钕富集物;(4) 三异丁基铝: 每毫升含 1.65×10^{-3} 克分子的三异丁基铝和 0.4×10^{-3} 克分子的氢化二异丁基铝;(5) 氯化二异丁基铝: 自制^[2],含氯量的分析结果与按该分子式理论计算的数值相一致。

聚合

开始聚合前,先配制催化剂。配制催化剂的加料顺序有二种:(1) 先把 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 和环烷酸稀土摇匀后,再加 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (简称: $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$);(2) 先把 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 和 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 摇匀后,再加入环烷酸稀土(简称 $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$)。在0℃陈化。

* 本刊于1980年4月25日收到。

杂质试验

采取外添加方式。试验前, 将杂质样品蒸馏后, 配成溶液待用。聚合前先将安瓶(约 110 毫升)加热重复抽空充氮, 待安瓶冷却到室温时, 在氮气下, 先加入丁二烯的汽油溶液, 再加入计量杂质汽油溶液和催化剂。封闭安瓶、摇匀后放入 50°C 水浴中。聚合 5 小时后, 加入 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇终止液, 然后用乙醇凝聚。聚合物干燥、称重计算转化率。

聚合物的屈服强度 (T_y) 与特性粘度相应关系如图 1 所示。

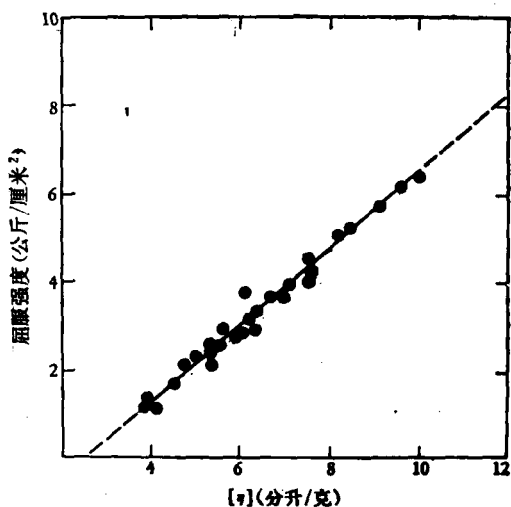


图 1 $[\eta]$ 与屈服强度的关系

结果与讨论

我们是在同一次实验中以上述的二种不同的加料顺序来进行比较的。 $\text{Ln}(\text{naph})_3$ /丁对于 $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$ 和 $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$ 两种加料顺序分别为 3×10^{-4} (克分子比), 和 4×10^{-4} 。

从图 2, 3 的空白实验可以明显地看出二点: 其一, $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$ 的稀土用量显然较少, 但是催化活性反而较高, 重复性也好, 转化率都在 90% 以上; 其二, $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$ 催

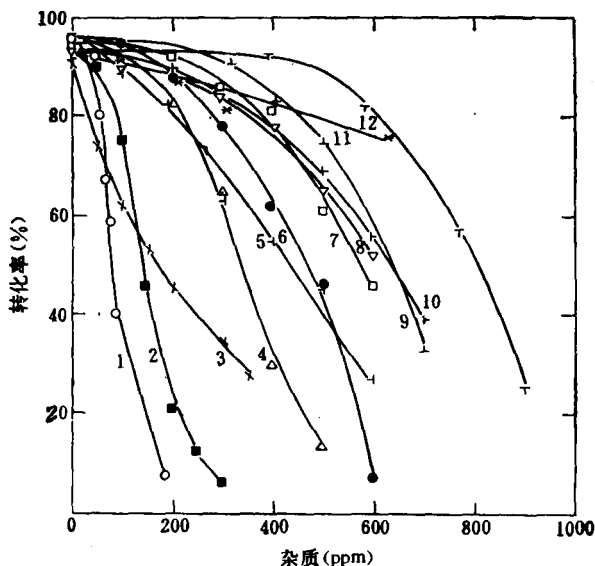


图 2 杂质添加量对转化率的影响

加料顺序为 $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$ 。

1. 乙腈; 2. 乙醛; 3. 丙炔; 4. 丙酮; 5. 甲基乙烯基酮;
6. 甲乙酮; 7. 丙烯醛; 8. α -甲基丙烯醛; 9. 丁烯醛;
10. 丙醛; 11. 环辛二烯; 12. 异丁醇。

化活性差而且也不稳定,转化率相差 18% 左右。但是,无论哪一种加料顺序,杂质普遍地

使转化率降低,尽管它们的影响在程度上有很大的差别(图 2—5)。为了易于进行比较起见,从图 2 和图 4—5 中截取使转化率降低到 70% 时的杂质添加量

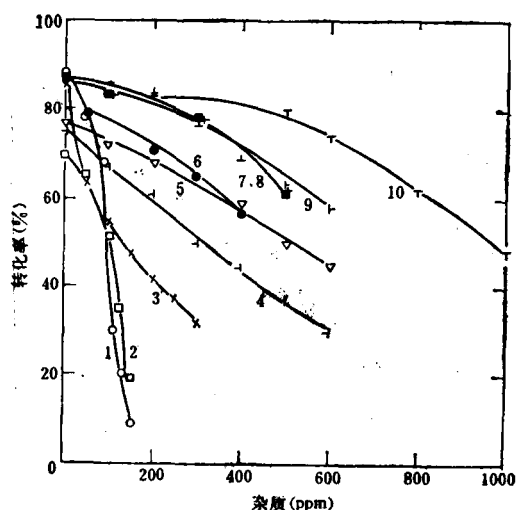


图 3 杂质添入量对转化率的影响

加料顺序为 Al + Cl + Ln

1. 乙腈; 2. 乙醛; 3. 丙炔; 4. 甲基乙烯基酮;
5. α -甲基乙烯基酮; 6. 甲乙酮; 7. 丙烯醛;
8. 丁烯醛; 9. 丙醛; 10. 异丁醇。

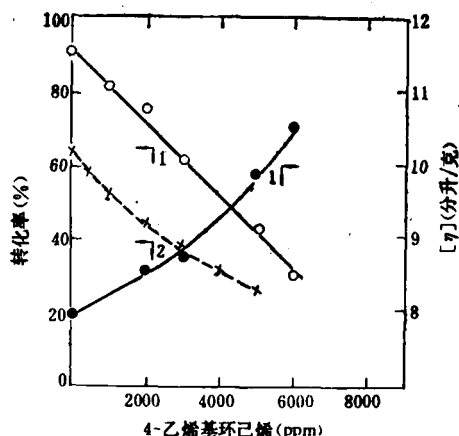


图 4 4-乙基环己烯添入量对转化率和 $[\eta]$ 的影响

1. Cl + Ln + Al; 2. Al + Cl + Ln.

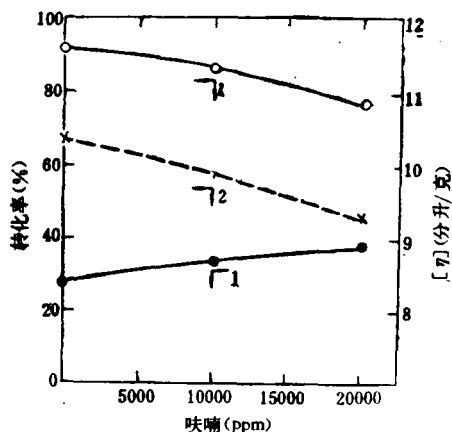


图 5 呋喃添入量对转化率和 $[\eta]$ 的影响

1. Cl + Ln + Al; 2. Al + Cl + Ln.

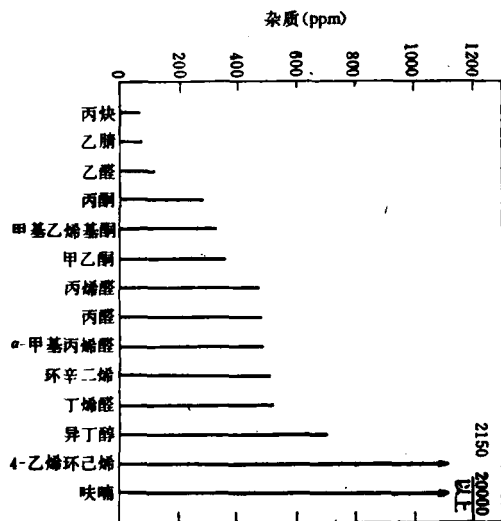


图 6 各种杂质影响程度的比较(转化率降到 70% 时)

Cl + Ln + Al.

列如图 6。由图 6 看出,杂质影响的大小粗略地可分为三类: 第一类为丙炔、乙腈和乙醛,其影响最严重,含量在 100 ppm 之内就使转化率从空白的 90% 以上降低到 70%;其次是丙酮、甲基乙烯基酮、甲乙酮、丙烯醛、丙醛、 α -甲基丙醛、丁烯醛、环辛二烯和异丁醇,影响较轻,含量达到 300—700 ppm 时,才达到上述的影响程度;而 4-乙基环己烯和呋喃的影响最小,含量分别达到 0.1—1%, 转化率仍然保持在 80% 以上(图 4、5)。此外,

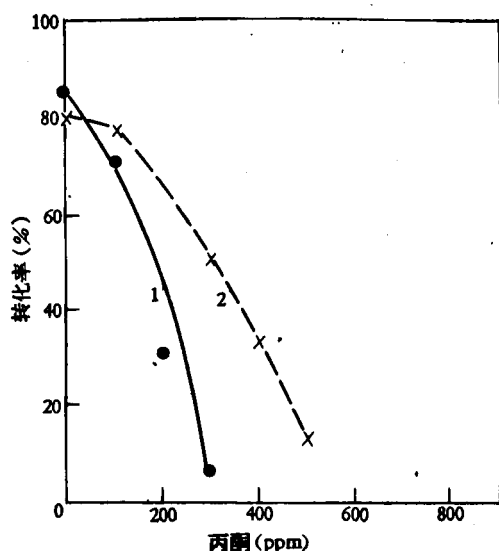
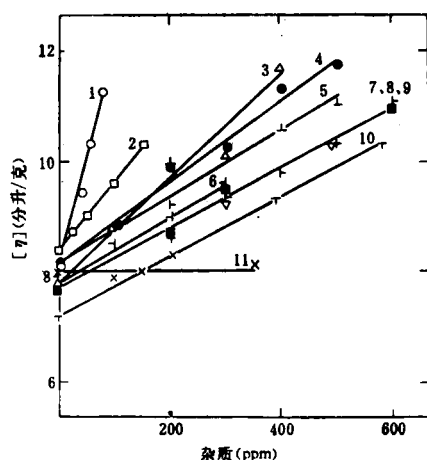


图7 不同加料顺序的比较

1. $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$, $\text{Ln}/\text{丁} = 0.2 \times 10^{-4}$ 克分子比;
2. $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$, $\text{Ln}/\text{丁} = 0.3 \times 10^{-4}$ 克分子比.

图8 杂质的添入量对 $[\eta]$ 的影响

- $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$; 1. 乙腈; 2. 乙醛; 3. 丙酮;
4. 甲乙酮; 5. 丁烯醛; 6. 甲基乙烯基酮;
7. 丙烯醛; 8. 丙醛; 9. α -甲基丙烯醛;
10. 异丁醇; 11. 丙炔.

无论是醛类和酮类, 只要含碳数目相等, 饱和的、不饱和的和异构物之间影响不显著。从含有 4 个碳的化合物看来, 酮类的影响大于醛类, 醛类的影响大于醇类。

同时, 以稀土用量不同而空白转化率接近的两组试验进行比较, 可以看出, 两种不同的加料顺序得到的活性中心的性质是不同的。所有的试验结果毫无例外地表明, 只要起始的空白试验的转化率接近, $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$ 加料顺序的抗杂质的能力比 $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$ 加料顺序均强, 也就是说, 随着杂质添入量逐渐增大, 前者的活性衰减得较慢。图 7 展示其中一组丙酮的结果, 实线为 $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$, $\text{Ln}/\text{丁} = 0.2 \times 10^{-4}$; 虚线为 $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$, $\text{Ln}/\text{丁} = 0.3 \times 10^{-4}$ 。 $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$ 组转化率起点较高, 降落得快; 两线交叉可能由于两种加料顺序产生的活性中心的结构不同。从催化剂陈化试验看出, $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$, 陈化 10 分钟后即形成沉淀, 而 $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$ 两小时之后才开始产生沉淀。从空白试验看, 图 7 中 $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$ 加料方式的稀土用量比 $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$ 加料方式的高, 而两者的转化率几乎相等, 可见前者产生的活性中心的活性较低。可是, 也由于 $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$ 加料方式的稀土的用量较高, 生成的活性中心

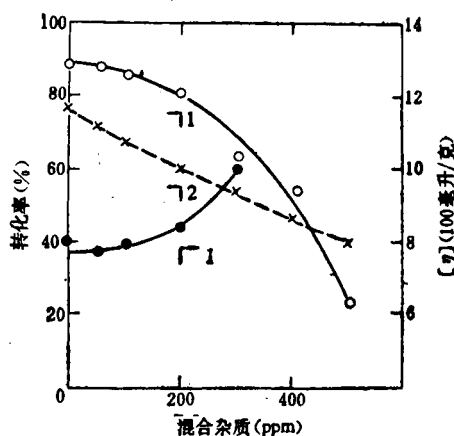


图9 混合杂质添入量对转化率和 $[\eta]$ 的影响
混合杂质: 乙腈、乙醛、丙酮、甲乙乙烯基酮、甲乙酮、丙烯醛、 α -甲基丙烯醛、丁烯醛、丙醛、环辛二烯、4-乙烯基环己烯和吡喃。

1. $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$; 2. $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$.

数目也可能多, 因此对于等量的杂质, 虽然部分的活性中心受到破坏, 但是仍然剩下比 $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$ 加料方式多的未被破坏的活性中心, 所以其催化活性衰减得也就较慢。

除了丙炔外, 所有的杂质使聚合转化率下降的同时, 都使聚合物分子量几乎直线上升 (见图 8)。这可能是由于随着活性中心被不同数量的杂质消耗掉后, 单体浓度对活性中心的数目的比例相应地增大的缘故。 $\text{Al} + \text{Cl} + \text{Ln}$ 加料顺序的结果也是如此。至于为什么丙炔严重地降低了聚合转化率, 而聚合物分子量却仍然保持不变, 其作用机构和其它杂质不尽相同, 其原因值得进一步探索。

图 9 是除了异丁醇和丙炔以外, 其他所有的杂质以等重量混合在一起的结果。从催化活性的衰减情况看来, 没有明显的迹象表明杂质间有协同效应, 严重地加深了或减轻了毒化的程度。

结 论

1. 杂质损害了催化剂的催化活性, 并且使聚合物的分子量增大。丙炔、乙腈和乙醛的影响最严重, 含量 100 ppm 之内就足以使转化率从原始的 90% 以上降低到 70%; 丙酮、甲基乙烯基酮、甲乙酮、丙烯醛、丙醛、 α -甲基丙烯醛、丁烯醛、环辛二烯和异丁醇的影响较轻, 含量达到 300—700 ppm 时, 方达到上述的影响程度; 4-乙烯基环己烯和呋喃的影响最小。为了稳定聚合反应和产品的质量, 就必须严格地控制丁二烯中杂质含量。

2. 在杂质之间似乎不存在协同效应。

3. $\text{Cl} + \text{Ln} + \text{Al}$ 是活性较高也比较稳定的加料顺序, 采用这种加料顺序是可取的。

参 考 文 献

- [1] 直接萃取法制备环烷酸稀土 [1], 中国科学院长春应用化学研究所, 未发表工作, 1976 年, 11 月。
- [2] Muller, E., "Methoden der Organischen Chemie", Band XIII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1970).

THE EFFECT OF SOME IMPURITIES CONTAINED IN BUTADIENE ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE RARE-EARTH CATALYTIC SYSTEM AND THE MOLECULAR WEIGHT OF THE POLYMERS OBTAINED

Ren Shoujin, Jiang Liansheng, Gao Xiufeng
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effect of some impurities contained in butadiene produced by the oxidation-dehydrogenation of butene was studied in its polymerization with rare-earth catalytic system. In all cases, the catalytic activity decreased as the amount of the impurity was increased and the effect was in varying degrees with individual impurities. The molecular weight of the polymers obtained increased with decrease in catalytic activity.