

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*З. С. Смолян, А. И. Граевский, О. И. Дежин,
В. К. Фукин, Г. Н. Матвеева*

Для полимеризации этилена при низком давлении применяется катализическая система, состоящая из тетрахлорида титана и какого-либо органометаллического алкилирующего агента. Гетерогенные катализаторы такого типа, весьма активные в начальный период полимеризации, быстро теряют свою активность, и уже через 30—40 мин. после начала процесса скорость полимеризации падает в 5—6 раз. Причины этого явления до сих пор окончательно не установлены.

Изучая полимеризацию этилена на катализической системе $TiCl_4 + AlR_3$, мы обнаружили, что полимеризующая способность этой системы меняется следующим образом. Будучи весьма низкой вначале, она быстро достигает максимального значения и затем снова падает до определенной (практически не изменяющейся) величины. Эксперименты по определению активности образцов катализатора, выдержаных различное время вне полимеризационного объема, показали, что и в отсутствие этилена, т. е. в отсутствие полимеризации, имеет место изменение активности катализатора (рис. 1, а), причем функциональная зависимость активности от времени имеет такой же вид, как зависимость, снятая в условиях, осложненных полимеризационным процессом (рис. 1, б). Отсюда вытекает вывод: изменение активности катализатора определяется не влиянием полимеризации, а свойствами катализической системы, обусловлено реакциями и процессами, протекающими внутри этой системы. В связи с этим нами были рассмотрены некоторые явления, происходящие в системах, состоящих из тетрахлорида титана и таких производных триэтилалюминия, как $Al(C_2H_5)_2Br$, $AlC_2H_5Cl_2$, $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ и т. п. При сливании компонентов катализической системы обычно образуется желтый раствор, не содержащий трехвалентного титана. Раствор постепенно краснеет, становится темно-вишневым и в нем удается обнаружить некоторые количества Ti^{3+} . Затем выпадает обильный осадок буро-коричневого цвета и содержание трехвалентного титана в системе резко возрастает (рис. 2).

Желтый раствор, не содержащий Ti^{3+} , не активен в полимеризации этилена. Вельцман [1] указывал, что такой же раствор, приготовленный из $Al(iso-C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$, обладает катализическими свойствами: Роя [2] утверждал, что он активен лишь в присутствии электрофильных добавок. В наших опытах желтый раствор, полученный сливанием $Al(C_2H_5)_2Br$, $AlC_2H_5Cl_2$ или $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$ с $TiCl_4$ и не содержащий трехвалентного титана, не полимеризовал этилен, хотя в состав раствора входили электрофильные агенты (например, $AlC_2H_5Cl_2$).

В вишнево-красном растворе, в котором можно было обнаружить некоторые количества Ti^{3+} (2—5%), частично проходила полимеризация этилена; гетерогенный катализатор, содержащий значительные количества трехвалентного титана, как известно, является активным катализатором полимеризации. Очевидно, что концентрация трехвалентного титана является одним из основных факторов, определяющих активность

катализатора. Если рассмотреть изменение активности в катализитической системе $TiCl_4 + AlR_3$ в соответствии с изменением в этой системе концентрации Ti^{3+} , то можно убедиться, что и здесь активность катализатора изменяется симбатно концентрации трехвалентного титана. Такое соответствие, однако, сохраняется лишь в начальный период времени. Начиная с некоторого момента, активность, достигнув максимума, начинает

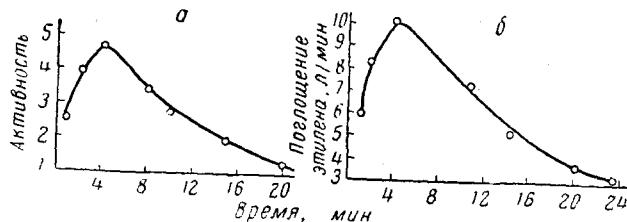


Рис. 1. Изменение активности катализитической системы $TiCl_4 - AlR_3$: а — в отсутствие этилена; б — в процессе полимеризации этилена

довольно быстро уменьшаться, в то время как восстановление титана еще продолжается. Дезактивация особенно отчетливо проявляется в катализитических системах, содержащих слабовосстановливающие алюминий-алкилы. В этом случае понижение активности наступает через 2—6 мин. после слияния компонентов, а восстановление продолжается в течение 3—4 час. (см., например, рис. 2).

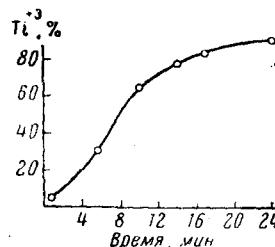


Рис. 2

Рис. 2. Изменение со временем концентрации Ti^{3+} в катализитической системе $TiCl_4 - AlC_2H_5Cl (OC_2H_5)$

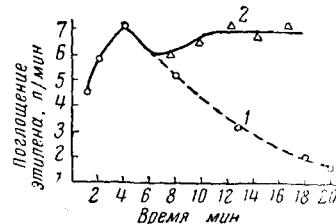


Рис. 3

Рис. 3. Изменение активности катализитической системы $TiCl_4 - AlR_3$ в процессе полимеризации этилена:

1 — в отсутствие кислорода, 2 — с добавкой кислорода

Природа дезактивации совершенно не изучена, но некоторые опубликованные в последнее время работы проливают свет на это явление. Исследования так называемых « Ti^{4+} -катализаторов» показали, что катализатор на основе органических титаналюминиевых соединений обладает полимеризующей способностью лишь в присутствии четырехвалентного титана; Роа и сотрудники [2] считают, что и в гетерогенных циглеровских катализаторах активность обусловлена присутствием незначительных количеств четырехвалентного титана.

Мы предположили, что для каждой катализитической системы существует свое определенное оптимальное соотношение $Ti^{3+} : Ti^{4+}$, отклонение от которого ведет к снижению катализитической активности. Это соотношение весьма мало в случае слабовосстановливающих систем и значительно возрастает при переходе к сильным восстановителям, таким, например, как $Al(C_2H_5)_3$. С этих позиций можно объяснить и дезактивацию, характерную для катализитической системы $TiCl_4 + AlR_3$. Полимеризационная активность этой системы растет лишь до предела, определяемого некоторым соотношением $Ti^{3+} : Ti^{4+}$. Дальнейшее увеличение соотношения $Ti^{3+} : Ti^{4+}$ снижает активность катализатора. Аналогичное явление наб-

людется при продувке катализатора этиленом или при повышении температуры приготовления каталитического комплекса. И в том и в другом случаях чрезмерное увеличение концентрации Ti^{3+} понижает полимеризующую способность каталитической системы.

Чтобы устранить явление дезактивации, вероятно, следует каким-либо образом стабилизировать оптимальное соотношение $Ti^{3+} : Ti^{4+}$. Этого можно добиться, либо постоянно добавляя в полимеризационную зону свежий $TiCl_4$, либо предотвращая излишнее восстановление титана добавками какого-нибудь окислителя. Мы применили добавки кислорода к этилену, уже рекомендованные ранее некоторыми исследователями для растворимых каталитических систем [3]. Кислород добавлялся после того, как восстановление титана в основном заканчивалось, и катализатор приобретал максимальную активность.

В этих условиях не наблюдалось уменьшения активности, скорость полимеризации поддерживалась весьма устойчиво, и правая ветвь кривой активности проходила почти параллельно оси абсцисс (рис. 3). Таким образом удалось значительно увеличить выходы полимера. Выходы полимера повышаются и при периодической продувке реактора воздухом. После каждой такой продувки скорость полимеризации резко возрастает. Следует указать, однако, что кислород надо подавать лишь в небольших количествах (не более 0,15 %) и только после того, как восстановление титана в основном закончилось. Применение значительных количеств кислорода, равно как и добавки его в самом начале приготовления каталитического комплекса, сильно снижают полимеризационную способность катализатора. Это является следствием окисления алкильных групп, связанных с алюминием, и чрезмерного окисления титана. Полученные результаты указывают на общность закономерностей для циглеровских каталитических систем и Ti^{4+} -катализаторов.

Экспериментальная часть

Полимеризацию этена проводили в автоклавах при давлении 3 ат и 60°. Катализатор готовили предварительным смешением компонентов в специальном термостатированном сосуде в атмосфере чистого аргона, выдерживали там определенное время и только после этого передавливали в автоклав. Активность таких образцов катализатора определяли либо по начальной скорости полимеризации, либо по выходу полимера. При помощи обоих методов получены совпадающие результаты.

Выводы

1. Изучены некоторые закономерности полимеризации этилена на каталитической системе $TiCl_4 - AlR_3$.

2. Показана возможность увеличения активности этой системы при помощи добавок кислорода.

Поступила в редакцию
31 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Uelzmann, J. Polymer Sci., 6, 561, 1959.
2. M. Roha, Z. Z. Kreider, M. Frederick, W. Beccars, J. Polymer Sci., 7, 51, 1959.
3. D. S. Breslow, N. B. Newburg, J. Amer. Chem. Soc., 81, 81, 1959; A. Drucker, I. Daniel, J. Polymer Sci., 6, 553, 1959.

CERTAIN CORRELATIONS IN THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE OVER HETEROGENEOUS CATALYSTS

Z. S. Smolyan, A. I. Graevskii, O. I. Demin, V. K. Fukin, G. N. Matveeva
Summary

In the polymerization of ethylene on heterogeneous, Ziegler type catalysts it has been found that the rapid loss in activity of these systems is due to the change in composition of the catalyst. The decisive parameter has been assumed to be the ratio $Ti^{3+}:Ti^{4+}$. The possibility has been shown of increasing the polymer yield by maintaining the optimal $Ti^{3+}:Ti^{4+}$ ratio with the aid of oxygen additions.