

УДК 66.095.26 + 678.742

**О КИНЕТИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
И ПРОПИЛЕНА НА НЕСТАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

*A. П. Фирсов, И. Н. Мешкова, Н. Д. Кострова,
Н. М. Чирков*

В процессе сополимеризации этилена с пропиленом, осуществляемом в присутствии ванадиевых катализаторов, в результате сложных реакций, происходящих между компонентами катализатора, может меняться как общее число центров роста полимерных цепочек, так и состав и катализитические свойства этих центров [1—6]. Можно ожидать, что изменение природы активных центров будет сказываться на реакционной способности мономеров.

В условиях нестационарного протекания процесса сополимеризации этилена и пропилена нахождение констант реакционной способности мономеров возможно лишь в случае равенства скоростей присоединения соответственно этилена к пропиленовому концу растущей полимерной цепочки, а пропилена — к этиленовому концу [7].

Это равенство (очевидное для стационарной сополимеризации) требует экспериментального обоснования при использовании его в нестационарном процессе. Из изложенного видно, что при исследовании нестационарной сополимеризации очень важно иметь возможность кинетически характеризовать этот процесс в каждый момент времени.

В литературе описана методика изучения кинетики сополимеризации этилена и пропилена. В ней предусматривается барботирование этилен-пропиленовой смеси постоянного состава через реакционную массу, измерение общей скорости сополимеризации по расходу газа [1, 2] или по выходу сополимера за известное время [6] и определение состава сополимера. Эта методика не лишена существенных недостатков: она дает возможность определять лишь интегральные значения кинетических параметров. Указанным выше способом нельзя установить временных зависимостей скоростей вхождения в сополимер каждого из мономеров в отдельности, нельзя получить сведений о составе полимерных продуктов, образующихся в данный момент времени.

Чтобы расширить возможности кинетического изучения сополимеризации этилена и пропилена в присутствии нестабильных катализитических систем, в настоящей работе предлагается другой способ проведения этого процесса. Основное отличие этого способа заключается в том, что он позволяет для каждого данного момента времени процесса сополимеризации экспериментально определять реагирующие концентрации и скорости вхождения мономеров в сополимер, из которых можно рассчитать константы реакционной способности этилена и пропилена, не прибегая к анализу продуктов сополимеризации.

Методика изучения кинетики сополимеризации этилена и пропилена.

Процесс сополимеризации проводится в квазистатических условиях. В ходе каждого опыта давление и температура в реакционной зоне поддерживаются постоянными. Осуществляется интенсивное перемешивание жидкой и газовой фазы системы. По мере расхода этилена и пропилена в сополимеризации в реактор из емкости известного объема подается смесь этих мономеров заданного состава. Скорость поглощения этилена и пропилена регистрируется по падению давления в емкости.

Для определения концентраций мономеров в реакционной зоне в различные периоды процесса сополимеризации из газовой фазы реактора отбираются пробы. Содержание этилена и пропилена в пробах устанавливаются хроматографическим анализом.

При проведении процесса сополимеризации в квазистатических условиях и общем постоянном давлении смеси мономеров в реакторе выражение для скоростей вхождения в сополимер этилена и пропилена имеют вид:

$$w_{C_2H_4} = k_{11} \cdot n_1 \cdot M_1 + k_{21} \cdot n_2 \cdot M_1 = \frac{dn}{dt} \cdot N_1 - \left(\frac{v_r}{RT} + k_r' \cdot v_{ж} \right) \frac{dP'}{dt}, \quad (1)$$

$$w_{C_3H_6} = k_{22} \cdot n_2 \cdot M_2 + k_{12} \cdot n_1 \cdot M_2 = \frac{dn}{dt} \cdot N_2 - \left(\frac{v_r}{RT} + k_r'' \cdot v_{ж} \right) \frac{dP''}{dt}, \quad (2)$$

где k_{11} , k_{21} , k_{22} , k_{12} — константы скоростей присоединения этилена к этилену, этилена к пропилену, пропилена к пропилену и пропилена к этилену; n_1 и n_2 — число активных центров, имеющих концевую группу этилена и пропилена; M_1 и M_2 — концентрации этилена и пропилена в реакционной зоне; dn / dt — скорость расходования исходной этилен-пропиленовой смеси заданного состава, питающей систему в ходе сополимеризации; N_1 и N_2 — молярные доли этилена и пропилена в исходной смеси; v_r и $v_{ж}$ — объемы газовой и жидкой фазы в реакторе соответственно, k_r' и k_r'' — константы Генри для этилена и для пропилена; dP' / dt и dP'' / dt — скорости изменения давления этилена и пропилена в реакционной зоне.

Поскольку общее давление мономерной смеси в ходе сополимеризации поддерживается постоянным ($P' + P'' = \text{const}$), то $dP' / dt = -dP'' / dt$, и уравнение (2) можно переписать следующим образом:

$$w_{C_3H_6} = \frac{dn}{dt} \cdot N_2 + \left(\frac{v_r}{RT} + k_r'' \cdot v_{ж} \right) \frac{dP'}{dt}. \quad (3)$$

Общая скорость сополимеризации равна сумме скоростей вхождения в сополимер этилена и пропилена

$$w = w_{C_2H_4} + w_{C_3H_6} = \frac{dn}{dt} + (k_r'' - k_r') v_{ж} \cdot \frac{dP'}{dt}. \quad (4)$$

Производя экспериментальное изучение величин dn / dt и dP' / dt , зная N_1 , N_2 , v_r , $v_{ж}$ и значения констант Генри для этилена и пропилена, с помощью уравнений (3) и (4) можно рассчитать $w_{C_2H_4}$ и $w_{C_3H_6}$. Когда в процессе сополимеризации устанавливаются постоянные парциальные давления каждого из мономеров

$$\frac{dP'}{dt} = 0 \text{ и } \frac{dP''}{dt} = 0, \quad (5) \text{ и } (5')$$

в системе имеет место равенство между скоростью сополимеризации и скоростью расходования реагирующей газовой смеси

$$w = \frac{dn}{dt}. \quad (6)$$

Скорости вхождения в сополимер этилена и пропилена в этом случае будут такие же, как скорости подачи этих мономеров в реактор:

$$w_{C_2H_4} = \frac{dn}{dt} \cdot N_1, \quad (7)$$

$$w_{C_3H_6} = \frac{dn}{dt} \cdot N_2; \quad (8)$$

отношение $w_{C_3H_6}$ к $w_{C_2H_4}$ равно отношению молярных долей этих мономеров в исходной смеси. Величина отношения $w_{C_3H_6}$ к $w_{C_2H_4}$ будет определять состав сополимера, образующегося в данный момент процесса сополимеризации:

$$\frac{w_{C_3H_6}}{w_{C_2H_4}} = \frac{N_2}{N_1} = f. \quad (9)$$

Экспериментальная часть

Изучение кинетики сополимеризации проводили на вакуумной стеклянной установке [8]. Реакционный сосуд был снабжен рубашкой для терmostатирования, мешалкой для перемешивания жидкой и газовой фазы системы, краном для отбора газовых проб.

Сополимеризацию этилена и пропилена осуществляли в присутствии катализитических систем $VCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ и $VOCl_3-Al(C_4H_9-isо)_2Cl$ в среде спектрально чистого *n*-гептана [9]. Соотношение $Al:Cl$ в диэтилалюминийхлориде (ДЭАХ) было 0,77 : 1, в дизобутилалюминийхлориде (ДБАХ) — 0,752 : 1.

Использованный в опытах пропилен содержал ~1% пропана, который, как известно [10], не оказывает влияния на процесс сополимеризации, поскольку является инертной примесью, играющей такую же роль, что и применяемый в качестве растворителя *n*-гептан. В этилене хроматографическим анализом примесей не было обнаружено.

Сополимеризацию проводили при 21 и 30° и общем давлении мономерной смеси 440 и 250 мм рт. ст. Объем газовой фазы реактора составлял 300 мл, объем растворителя был равен 100 мл.

Было найдено, что полученные продукты сополимеризации этилена и пропилена полностью растворимы в кипящем *n*-гептане, т. е. они представляют собой сополимеры этилена с пропиленом, а не смесь гомополимеров этилена и пропилена, поскольку полиэтилен нерастворим, а полипропилен лишь частично растворим в указанном растворителе.

В ИК-спектре продукта сополимеризации этилена и пропилена имелись специфические особенности по сравнению с ИК-спектрами полиэтилена и полипропилен: полосы в интервале 725—750 и 970 см^{-1} существенно уширялись. Это свидетельствовало о присутствии в полученных продуктах метиленовых последовательностей (725—750 см^{-1}) и пропиленовых блоков (970 см^{-1}) различной длины, возможных только в случае образования истинного сополимера.

Результаты опытов и обсуждение

Зависимость скорости сополимеризации и состава мономерной смеси в реакционной зоне от времени. На рис. 1 приведены временные зависимости скорости сополимеризации (кривая 1) и состава мономерной смеси в реакторе (кривая 2), полученные при проведении сополимеризации в присутствии VCl_4 и ДЭАХ.

Из этого рисунка видно, что в начальный период сополимеризации наблюдается резкое понижение скорости образования сополимера (за 40 мин. скорость понижается в 10 раз), затем падение скорости полимеризации замедляется, и она принимает значение, близкое к постоянному. Результаты хроматографического анализа газовых проб, отобранных из реактора в ходе сополимеризации (рис. 1, кривая 2), показывают, что в реакционной зоне очень быстро (через 1—2 мин.) устанавливаются постоянные концентрации этилена и пропилена*. Согласно уравнению (9) это озна-

* Специальными опытами было показано, что по мере накопления в *n*-гептане продуктов сополимеризации растворимость этилена и пропилена немногого уменьшается (в изученных условиях величины k_f' и k_f'' изменились максимально на 10%), отношение k_f''/k_f' сохраняется постоянным.

чает, что с указанного времени соотношение скоростей вхождения в сополимер этилена и пропилена, равное отношению молярных долей мономеров в исходной смеси, во времени не меняется, т. е. образуется сополимер постоянного состава.

Зная содержание этилена и пропилена в исходной смеси и значения скорости поглощения этой смеси в различные моменты времени, можно рассчитать скорости вхождения в сополимер каждого мономера в отдельности. Скоростные кривые присоединения этилена и пропилена, рассчитанные по данным рис. 1, представлены на рис. 2.

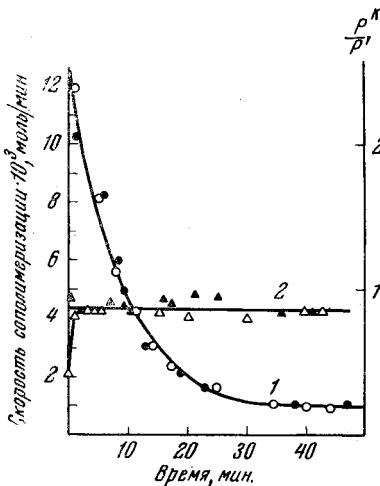


Рис. 1

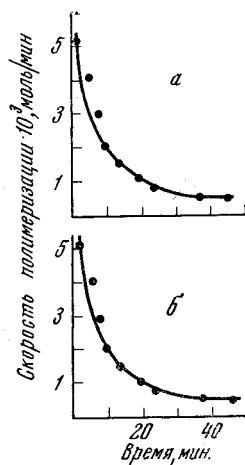


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации и состава смеси мономеров в реакционной зоне от времени:

21°, $[VCl_4] = 4,36 \cdot 10^{-4}$ моль/л, (ДЭАХ) = $9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, объем *n*-гептана 50 мл,
 $P' + P'' = 440$ мм рт. ст., концентрация C_3H_6 в исходной смеси мономеров — 50%.

1 — Скорость сополимеризации — время, 2 — P''/P' — время:

21°, $[VCl_4] = 4,36 \cdot 10^{-4}$ моль/л, (ДЭАХ) = $9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, объем *n*-гептана 50 мл.
 $P' + P'' = 440$ мм рт. ст., концентрация C_3H_6 в исходной смеси мономеров — 50%.

Скоростные кривые: а — для этилена, б — для пропилена

В зависимости от состава смеси мономеров, от величины констант реакционной способности этилена и пропилена, от общей скорости сополимеризации и соотношения объемов жидкой и газовой фазы системы время, необходимое для установления постоянных концентраций мономеров в реакторе, может быть различным.

Так, на рис. 3 приведен пример сополимеризации этилена и пропилена в присутствии $VOCl_3$ и ДБАХ, когда постоянство концентраций мономеров в реакционной зоне достигается только через 30 мин. после начала процесса.

Состав газовой фазы в реакторе, по которому можно определить концентрации мономеров в реакционной зоне, дан на кривой 2, рис. 3; кривая 1 этого же рисунка есть скоростная кривая сополимеризации при переменных концентрациях этилена и пропилена, рассчитанная по уравнению (4).

Для выяснения вопроса, меняется ли реакционная способность мономеров в начальный, наиболее интенсивный период сополимеризации, были проведены специальные опыты. Они заключались в том, что перед началом реакции сополимеризации в реакторе искусственно создавали такие концентрации этилена и пропилена, которые при тех же условиях опыта обычно устанавливались в системе (как было отмечено выше) только по истечении некоторого времени после начала процесса. Результаты одного

из таких опытов представлены на рис. 3 (кривые 1' и 2'), откуда видно, что, несмотря на резкое уменьшение скорости сополимеризации во времени (в приведенном примере активность системы за 30 минут уменьшалась в 5 раз), концентрации этилена и пропилена в реакционной зоне оставались постоянными в течение всего процесса сополимеризации. Из этого экспериментального факта следует, что в указанных процессах сополимеризации реакционная способность мономеров не меняется во времени. Последнее возможно лишь в случае, когда образование сополимеров с самого начала и до конца процесса сополимеризации происходит на однотипных каталитических центрах. Данные рис. 3 указывают также на то, что в условиях проведенных опытов выполняется равенство:

$$k_{12} \cdot n_1 \cdot M_2 = k_{21} \cdot n_2 \cdot M_1 \quad (10)$$

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации и состава смеси мономеров в реакционной зоне от времени:

30°, $[VOCl_3] = 5,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, (ДБАХ) = 6,25 · 10^{-3} моль/л, объем *n*-гептана 50 мл, $P' + P'' = 250$ мм рт. ст., концентрация C_3H_6 в исходной смеси мономеров 64%. 1, 1' — Скорость сополимеризации — время, 2, 2' — P''/P' — время.

По левой оси ординат P''/P' .

Определение констант реакционной способности этилена и пропилена. Ниже приведены постоянные значения отношения молярных концентраций пропилена и этилена $F = P''k_T'' / P'k_T'$,

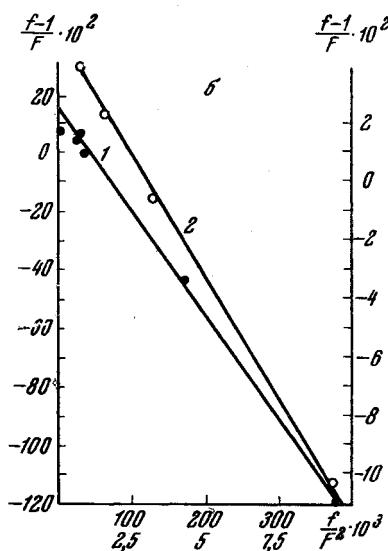
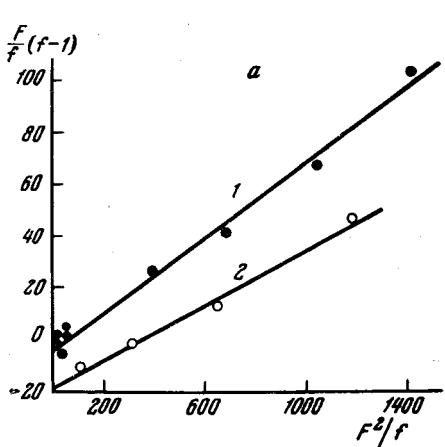


Рис. 4. Графическая зависимость величины соотношения скоростей вхождения пропилена и этилена в сополимер от концентрации мономеров в реакционной зоне в координатах: а: $(F - f - 1) / f$ — (F^2 / f) ; б: $(f - 1) / F$ — $(f / F)^2$

1 — VCl_4 — ДЭАХ, 2 — $VOCl_3$ — ДВАХ

которые устанавливались в реакционной зоне при сополимеризации в присутствии катализаторов VCl_4 — ДЭАХ и VOCl_3 — ДБАХ для смесей мономеров различного состава:

F	0,676	5,4	6,77	6,77	37	54,3	80,08	115
f	0,175	1,0	1,40	1,30	3,57	4,33	6,15	9,27

Примечание: (21°, давление 450 мм рт. ст.
 $[\text{VCl}_4] = 1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л, молярное отношение
ДЭАХ : $\text{VCl}_4 = 2 : 1$).

F	6,22	16,8	33,6	64,6
f	0,36	0,91	1,775	3,55

Примечание: (30°, давление 250 мм рт. ст. $[\text{VOCl}_3] = 5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л,
молярное отношение (ДБАХ : $\text{VOCl}_3 = 116 : 1$).

Используя приведенные цифровые данные, по известному уравнению для состава двойных сополимеров (7) можно графическим способом определить константы реакционной способности этилена (r_1) и пропилена (r_2).

На рис. 4, а и б представлены зависимости величин $F((f - 1) / F)$ от F^2 / f (рис. 4, а) и $(f - 1) / F$ от f / F^2 (рис. 4, б). Константы реакционной способности этилена и пропилена в присутствии катализатора VCl_4 — ДЭАХ, найденные из наклона прямых 1 рис. 4, а и б, имели значения: $r_1 = 3$, $r_2 = 0,073$. Константы r_1 и r_2 для системы VOCl_3 — ДБАХ (рис. 4, а и б, кривые 2) равны 16,8 и 0,0522, соответственно.

Выводы

1. Предложена методика изучения кинетики сополимеризации и определения констант реакционной способности этилена и пропилена при проведении процесса в квазистатических условиях.

2. Показано, что при сополимеризации этилена и пропилена в присутствии нестабильных катализаторов VCl_4 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$ реакционная способность мономеров сохраняется постоянной во времени.

3. В изученных условиях определены константы реакционной способности этилена и пропилена: для системы VCl_4 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ $r_1 = 3$, $r_2 = 0,073$; для системы VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_2\text{Cl}$ $r_1 = 16,8$; $r_2 = 0,0522$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, Chem. Ind., 39, 743, 1957.
2. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, Chem. Ind., 39, 825, 1957.
3. G. Natta, G. Valvassori, G. Mazzanti, G. Sartori, Chem. Ind., 40, 896, 1958.
4. G. Bier, A. Gumbolt, G. Schleitzer, Makromolek. Chem., 58, 43, 1962.
5. E. Jungsams, A. Gumbolt, G. Bier, Makromolek. Chem., 58, 18, 1962.
6. Ю. Облуй, М. Ухнят, М. Новаковска, Высокомол. соед., 7, 939, 1965.
7. Т. Алфрей, Дж. Бобер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953, стр. 14.
8. А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961.
9. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1516, 1961.
10. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд. иностр. лит., 1962, стр. 44, 364; В. И. Цветкова, О. Н. Пирогов, Д. М. Лисицын, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 585, 1961.

TO KINETIC STUDY OF COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND PROPYLENE ON UNSTABLE COMPLEX CATALYSTS

A. P. Firsov, I. N. Meshkova, N. D. Kostrova,
N. M. Chirkov

Summary

It has been proposed the technique to study kinetics of ethylene and propylene copolymerization in quasistationary conditions. In course of copolymerization with unstable complex catalytic systems VCl_4 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ and VOCl_3 — (*iso* = C_4H_9)₂ the reactivity of both monomers remains constant. At these conditions copolymerization constants for ethylene and propylene have been determined.