

УДК 66.095.264:678.742

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА КОМПЛЕКСНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

***С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков***

В зависимости от методов получения (или происхождения) мономеров и растворителей (*n*-гептан, пропан, бензин и др.), применяемых в производстве полиолефинов, в них могут содержаться примеси: сернистые, ацетиленовые, диеновые, карбонильные соединения, кислород, этилен, спирты, вода, бутены и др. Применение при полимеризации на комплексных катализаторах олефинов и растворителей высокой степени чистоты (обычно 99,8—99,9%) не гарантирует процессу нормальной скорости (как и в отсутствие примесей) и желаемого направления. Например, имеются сообщения [1], что 0,0008% микропримесей типа  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , соединений  $S$ ,  $H_2O$  или 0,0005%  $O_2$  тормозят полимеризацию. По данным [2], при концентрации ( $COS$  и  $CS_2$ )  $1-1,5 \cdot 10^{-3}$  мол. % процесс практически не идет. В работах [1—5] микропримеси рассматриваются как пассиваторы процесса и основной акцент этих работ состоит в определении предельно допустимых концентраций примесей в мономере и растворителе.

Однако в последнее время опубликованы работы (в основном патенты), в которых для повышения скорости полимеризации и модификации свойств продукта рекомендуется в сферу реакции полимеризации вводить  $H_2O$ , спирты,  $CO$ ,  $O_2$  и т. д. [6—9]. Из анализа этих данных следует, что, во-первых, большинство из перечисленных соединений оказывает значительное влияние на процесс полимеризации и на свойства полиолефинов (в зависимости от концентрации микропримесей, характера взаимодействия примесей с компонентами катализатора и катализитической системой). Во-вторых, как в результатах экспериментов, так и в трактовке этих данных нет единого мнения о том, какова роль микропримесей в процессе полимеризации и образования стереорегулярного продукта, каково их влияние на молекулярный вес и физико-механические свойства. В связи с этим очень характерна работа [10], в которой исследовалось влияние воды и спиртов на полимеризацию различных мономеров в присутствии комплексных катализаторов. Авторы [10], показав, что при полимеризации стирола, изопрена, бутадиена и винилового эфира вода активно участвует в процессе, вынуждены признать, что для однозначного решения вопроса о влиянии воды на полимеризацию пропилена еще нет достаточных оснований.

Эта работа — первая попытка систематического исследования влияния микропримесей на полимеризацию пропилена на комплексных катализаторах.

**Определение скорости взаимодействия воды с компонентами катализитической системы  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$ .** Для выяснения влияния воды на стереоспецифическую полимеризацию пропилена прежде всего необходимо установить взаимодействуют ли микропримеси  $H_2O$  с компонентами ката-

литической системы и каков характер этого взаимодействия. Цель этой статьи — изучение кинетики взаимодействия воды с катализитической системой  $\alpha\text{-TiCl}_3$  —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в процессе полимеризации пропилена.

### Методика эксперимента

Полимеризацию пропилена проводили в жидкой пропан-пропиленовой смеси (50—80% пропилена). Очистку и осушку газа вели по ранее опубликованной методике [11]. Кроме того, газ дважды ректифицировали и дважды пропускали через колонку с молекулярными ситами 13-х и 4-А.

Влага и кислород в газе отсутствовали с точностью до 1—2 частей на миллион (ч.м.). Этилен также не был найден. Количество этана не превышало 10 ч.м. Количество серусодержащих соединений (в пересчете на элементарную серу) было не более 0,003 г  $\text{S}/\text{m}^3$  газа.

Пропан, в котором хроматографически с точностью до 0,5 мол.% пропилен не обнаружили, был получен ректификацией 95% (по пропану) пропан-пропиленовой фракции, предварительно очищенной и осушенней по вышеупомянутой методике с дополнительной осушкой.

В качестве гетерогенного компонента катализатора был выбран образец  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , полученный восстановлением  $\text{TiCl}_4$  кремнием. Результаты анализа этого образца следующие:  $\text{TiCl}_4$  0,16%; нерастворимых 0,1%; Fe — отсутствовало; поверхность — 7  $\text{m}^2/\text{г}$ .

Гомогенным компонентом катализатора служил  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , в котором отсутствовали окиссоединения, гидриды соединения хлора. Дозированные количества  $\alpha\text{-TiCl}_3$  в стеклянных ампулах, запаянных в атмосфере осущенного и обескислорожденного аргона, вводили в реактор. При пуске мешалки ампулы разбивали.  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  вводили в сферу реакции специальным металлическим шприцем.

В систему порциями подавали влажный *n*-гептан\* (содержание воды по Фишеру [12] равно 0,015%, что соответствует растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  в *n*-гептане [13]).

Опыты проводили в установке высокого давления, снабженной бессальниковой мешалкой с диффузором [11]; объем реактора 0,7 л.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Вода приводилась в контакт с компонентами катализатора в разной последовательности. Меняли концентрацию  $\text{H}_2\text{O}$  и компонентов катализатора. Варьировали также время контакта компонентов катализатора с водой.

На рис. 1 в полулогарифмических координатах приведены некоторые кинетические кривые полимеризации пропилена на катализитической системе  $\alpha\text{-TiCl}_3$  —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в присутствии и в отсутствие воды (эталонный опыт).

Как можно видеть, полимеризация на изучаемой катализитической системе начинается сразу и протекает со стационарной скоростью в течение 2 час. (эталонный опыт — прямая 1). Присутствие в системе воды \*\* вызывает сначала полное ингибирование процесса, затем некоторое время процесс протекает нестационарно, после чего полимеризация идет с постоянной скоростью. Время индукционного периода определяли экстраполяцией прямой стационарного течения процесса до пересечения с осью абсцисс.

В табл. 1 и на рис. 2 представлены зависимости периодов индукции от времени контакта воды с компонентами катализатора до образования катализитической системы, концентрации воды и среды, в которой происходит взаимодействие.

Из приведенных данных видно, что: 1) индукционные периоды не зависят от времени контакта  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\alpha\text{-TiCl}_3$  (см. табл. 1); 2) индукционные периоды зависят от времени предварительной выдержки  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (см. табл. 1); 3) при небольшом содержании воды времена индукции пропорциональны ее концентрации (см. рис. 2, кривые 1, 3, 4); 4) индукционные периоды в опытах, где  $\text{H}_2\text{O}$  смешивали первоначально с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

\* Для приготовления раствора применяли спектрально-чистый *n*-гептан.

\*\* Опыт, в котором в систему был введен спектрально чистый *n*-гептан, использованный для приготовления водного раствора, идентичен эталонному.

(рис. 2, кривые 3, 5), всегда меньше, чем при первоначальном контакте воды с Ti-компонентом (кривые 1 и 4, рис. 2).

Отсюда вытекают следствия: в исследованных условиях  $H_2O$  не реагирует с  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , но взаимодействует с  $Al(C_2H_5)_3$ , причем это взаимодействие происходит как в отсутствие  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , так и в его присутствии, т. е. как в гомогенной фазе, так и на поверхности.

Это позволяет предположить, что наличие индукционных периодов в исследуемом процессе связано с адсорбцией молекул воды на поверхности

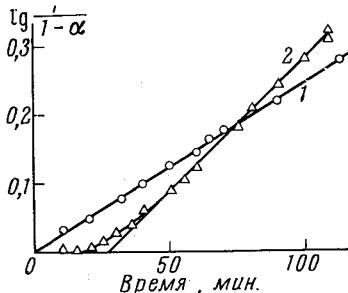


Рис. 1

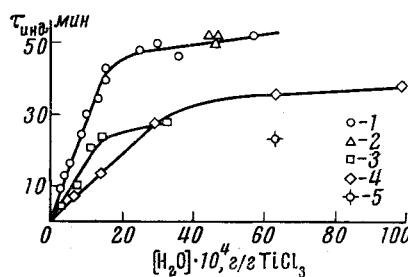


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые в полулогарифмических координатах полимеризации пропилена на системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - Al(C_2H_5)_3$  в отсутствие и в присутствии  $H_2O$ :

1 — эталонный опыт  $[H_2O] = 0$ ,  $[TiCl_3] = 0,27 \text{ g/l}$ ,  $Ti : Al = 1 : 3$ ; 2 —  $[H_2O] = 29,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$   $TiCl_3$ ,  $[TiCl_3] = 0,31 \text{ g/l}$ ,  $Ti : Al = 1 : 3$

Рис. 2. Зависимость периодов индукции  $\tau_{\text{инд}}$  от концентрации воды:

1 —  $H_2O + \alpha\text{-TiCl}_3$  в среде мономера ( $t_{\text{вз}} = 10$  мин.); 2 —  $H_2O + \alpha\text{-TiCl}_3$  в среде мономера ( $t_{\text{вз}} = 0, 30, 60$  мин.); 3 —  $H_2O + Al(C_2H_5)_3$  в среде мономера ( $t_{\text{вз}} = 10$  мин.); 4 —  $H_2O + \alpha\text{-TiCl}_3$  в среде пропана ( $t_{\text{вз}} = 10$  мин.); 5 —  $H_2O + Al(C_2H_5)_3$  в среде пропана ( $t_{\text{вз}} = 10$  мин.)

$\alpha\text{-TiCl}_3$  (и блокированием активных центров полимеризации пропилена), откуда они исчезают в результате взаимодействия с  $Al(C_2H_5)_3$ . Можно принять, что скорость адсорбции  $H_2O$  на поверхности  $TiCl_3$  настолько велика, что время установления равновесия между молекулами воды в объеме и на поверхности пренебрежимо мало. Таким образом, время периода индукции является объективным критерием оценки окончания реакции между  $Al(C_2H_5)_3$  и  $H_2O$ .

Для реакции, протекающей на поверхности, скорость расходования воды  $dN/dt$  имеет нулевой порядок по воде, т. е. зависит только от концентрации триэтилалюминия ( $c_{Al}$ ), концентрации  $\alpha\text{-TiCl}_3$  ( $c_{Ti}$ ), его поверхности ( $S_0$ ) и степени заполнения поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$  водой ( $\sigma$ ). (Мы предполагаем, что на участке полного ингибирования процесса полимеризации  $\sigma = 1$ , а на нестационарном участке  $\sigma < 1$ .)

Для реакции, протекающей в объеме, скорость взаимодействия  $H_2O$  с  $Al(C_2H_5)_3$  имеет первый порядок по воде и триэтилалюминию. Убыль воды во времени описывается уравнением

$$-\frac{dN}{dt} = k_1' c_{Ti} c_{Al} S_0 \sigma + k_2' c_{Al} N \quad (I)$$

или

$$-\frac{dN}{dt} = k_1 + k_2 N, \quad (II)$$

где

$$k_1 = k_1' S_0 \sigma c_{Ti} c_{Al}, \quad (III)$$

$$k_2 = k_2' c_{Al}. \quad (IV)$$

\* Стого говоря, использованный метод определения периода индукции показывает время, когда в объеме воды уже нет, а на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$  осталось еще  $\sigma/e$  воды, что в наших условиях составляет всегда менее 2% от общего количества введенной воды. Точное математическое обоснование этого положения громоздко и требует специального рассмотрения.

Интегрируя уравнение (II), получаем

$$-\ln \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} N \right) = k_2 t + c$$

и, принимая во внимание, что при  $t = 0, N = N_0$  ( $N_0$  — начальная концентрация воды)

$$\ln \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} N_0 \right) - \ln \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} N \right) = k_2 t. \quad (\text{V})$$

Таблица 1

**Влияние времени предварительного контакта воды с компонентами катализатора на индукционный период**  
(70°, среда — жидккая пропан-пропиленовая смесь, поверхность  
 $\alpha\text{-TiCl}_3, S_0 = 7 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Концентрация $\alpha\text{-TiCl}_3, \text{г/л}$	Концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{моль/л} \cdot 10^2$	Количество $\text{H}_2\text{O}, \text{г/г TiCl}_3 \cdot 10^4$	Время кон- такта $\text{H}_2\text{O}$ с $\alpha\text{-TiCl}_3$ в от- сутствие $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{мин.}$	Время кон- такта $\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в отсутствие $\alpha\text{-TiCl}_3, \text{мин.}$	Период ин- дукции $\tau_{\text{инд}}, \text{мин.}$
0,175	0,82	44,4	0	—	50
0,180	0,81	44,3	30	—	52
0,178	0,81	44,7	60	—	52
0,28	0,61	14,5	—	0	43
0,50	0,87	14,4	—	10	23
0,27	0,91	15,7	—	15	17
0,20	0,80	30,1	—	0	50
0,30	1,03	32,2	—	10	27
0,23	0,74	39,0	—	35	24
0,36	1,06	33,0	—	60	0
0,28	0,88	34,0	—	90	0

Когда  $t = \tau_{\text{инд}}$ ,  $N = 0$  и уравнение (V) принимает вид:

$$\ln \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} N_0 \right) = k_2 \tau_{\text{инд}} \quad (\text{VI})$$

( $\tau_{\text{инд}}$  — период индукции).

Разрешая уравнение (VI) относительно  $\tau_{\text{инд}}$  (с учетом III и IV), получаем

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{1}{k_2' c_{\text{Al}}} \ln \left( 1 + \frac{k_2'}{k_1' S_0 \sigma c_{\text{Ti}}} N_0 \right). \quad (\text{VII})$$

Перейдем теперь в уравнении (VII) к новым переменным  $N_0 / c_{\text{Ti}}$  и  $\tau_{\text{инд}} c_{\text{Al}}$ , которые мы можем варьировать в опытах:

$$\tau_{\text{инд}} c_{\text{Al}} = \frac{1}{k_2'} \ln \left( 1 + \frac{k_2'}{k_1' S_0 \sigma} \cdot \frac{N_0}{c_{\text{Ti}}} \right). \quad (\text{VIII})$$

После несложных преобразований получим

$$\frac{d \left( \frac{N_0}{c_{\text{Ti}}} \right)}{d (\tau_{\text{инд}} c_{\text{Al}})} = k_1' \sigma S_0 + k_2' \frac{N_0}{c_{\text{Ti}}}. \quad (\text{IX})$$

Для серии опытов, в которых выдерживается постоянство  $c_{\text{Ti}}$  и  $c_{\text{Al}}$  легко видеть, что

$$\frac{d N_0}{d \tau_{\text{инд}}} = k_1 + k_2 N_0. \quad (\text{X})$$

В ряде опытов варыровали время взаимодействия ( $t_{\text{вз}}$ ) воды с алюминийалкилом в отсутствие гетерогенного компонента, т. е.  $\alpha\text{-TiCl}_3$  вводили в сферу реакции через разные промежутки времени после начала реакции

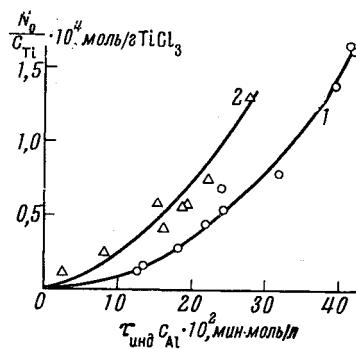


Рис. 3. Зависимость экспериментальных значений периодов индукции от концентрации воды в координатах уравнения (VIII):

1 — время предварительного контакта воды с алюминийалкилом ( $t_{\text{вз}} = 0$ ); 2 —  $t_{\text{вз}}$  варьировалось от 10 до 35 мин.

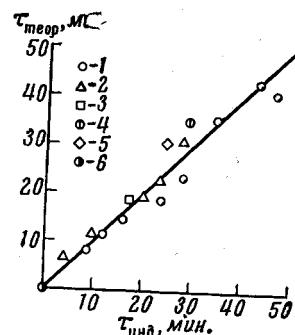


Рис. 4. Корреляция между экспериментальными ( $t_{\text{инд}}$ ) и теоретическими ( $t_{\text{теор}}$ ) значениями периодов индукции

$t_{\text{вз}}$  (мин.): 1 — 0; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 25; 5 — 35; 6 — 120

между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . В этом случае убыль воды в объеме за время  $t$ :

$$-\frac{dN}{dt} = k_2' c_{\text{Al}} N.$$

Таким образом, количество воды, оставшейся к моменту  $t_{\text{вз}}$ ,

$$N_0' = N_0 / e^{k_2' c_{\text{Al}} t_{\text{вз}}} \quad (\text{XI})$$

На рис. 3 в координатах  $N_0 / c_{\text{Ti}}$  от  $t_{\text{инд}} c_{\text{Al}}$  приведены зависимости экспериментальных значений периодов индукции от концентрации воды. График

Таблица 2

Периоды индукции (экспериментальные и теоретические) при различных  $c_{\text{Ti}}$ ,  $c_{\text{Al}}$ ,  $N_0$  и  $t_{\text{вз}}$   
(70° среда — сжиженная пропан-пропиленовая смесь,  $S_0 = 7 \text{ м}^2/\text{г}$ )

$c_{\text{Ti}}$	$c_{\text{Al}}$	$N_0$	$t_{\text{вз}}$	$\tau_{\text{инд}}$	$\tau_{\text{теор}}$
				Период индукции	
				полученный в опыте, мин.	расчитанный по формуле (VII), мин.
0,60	1,03	0,049	0	9	7,8
0,65	1,12	0,076	0	12	10,8
0,70	1,15	0,131	0	16	14,0
0,22	0,92	0,073	0	24	17,7
0,18	0,81	0,055	0	28	22,8
0,20	0,70	0,103	0	34	35,4
0,28	0,61	0,160	0	43	42,8
0,20	0,83	0,189	0	50	35,4
0,18	0,82	0,141	0	47	40,1
0,29	0,82	0,043	10	3	7,0
0,44	0,90	0,134	10	9	12,1
0,39	0,82	0,146	10	20	19,0
0,50	0,87	0,217	10	23	22,6
0,30	1,03	0,375	10	27	31,7
0,27	0,91	0,105	15	17	19,3
0,26	0,80	0,300	25	29	35,0
0,23	0,74	0,276	35	24	31,1
0,30	0,95	0,271	120	0	0,7
0,60	1,54	0	--	0	--

физическими дифференцированием кривой 1 рис. 3 была получена прямая линия в координатах  $d(N_0 / \text{ст}t) / d\tau_{\text{инд}CAI} - N_0 / \text{ст}t$ , которая на оси ординат отсекает значение  $k_1' \sigma S_0 = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ л/г·мин}$ , а угол наклона ее дает  $k_2' = 4,0 \text{ л/моль·мин}$ . При  $k_2' = 4,0 \text{ л/моль·мин}$  были рассчитаны по уравнению (XI) значения  $N_0'$ , для опытов с разными временами взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в отсутствие  $\alpha\text{-TiCl}_3$ . На основании этих значений  $N_0'$  были получены точки кривой 2 (рис. 3). Графическое дифференцирование этой кривой привело к значениям  $k_2' = 4,3 \text{ л/моль·мин}$  и  $k_1' \sigma S_0 = 0,23 \cdot 10^{-3} \text{ л/г·мин}$ , хорошо совпадающими с аналогичными значениями, полученными в опытах, где  $t_{\text{вз}} = 0$ .

Для проверки справедливости полученных значений констант были рассчитаны индукционные периоды по формуле (VII) ( $\tau_{\text{теор}}$ ) (см. рис. 4 и табл. 2) при  $k_2' = 4,0 \text{ л/моль·мин}$ ,  $k_1' \sigma S_0 = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ л/мин·г}$  и соответствующих  $\text{ст}t$ ,  $\text{с}_{\text{AI}}$ ,  $N_0$  с учетом  $t_{\text{вз}}$  для каждого опыта, которые с достаточной точностью совпадают с экспериментальными временами индукции.

### Выходы

1. Исследована кинетика взаимодействия между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3$ .

2. Предложен метод расчета констант скоростей реакции между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в объеме и на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$ .

3. Найдены значения констант скорости реакции между водой и триэтилалюминием при  $70^\circ\text{C}$  в объеме (в сжиженной пропан-пропиленовой смеси) и на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$ .

4. Предложена формула расчета времени индукции в реакциях полимеризации пропилена на каталитической системе  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в присутствии воды.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- Пат. ФРГ 1122704, 1956; РЖХим. 10C172П, 1965.
- К. Веселы, И. Амброж, Р. Вилим, О. Гомржик, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, секция II, стр. 337.
- H. W. Coover, J. Polymer Sci., 4, 511, 1963.
- E. H. Adema, Rec. Trav. Chim., 81, 225, 1962.
- Австрийский пат. 235017, 1961; РЖХим. 12C15СП, 1965.
- Пат. ФРГ 1022382, 1956; пат. США 3082198, 1958; пат. США 6405858, 1963; Chem. Abstrs., 62, 14854, 1965.
- Голл. пат. 107937, 1957; РЖХим. 12C149П, 1965; пат. ФРГ 1195496, 1956.
- Пат. США 3083246, 1961; пат. ФРГ 110666, 1965.
- Бельг. пат. 552462, 1955; А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова. Пласт. массы, 1961, № 2, 3.
- H. Sinn, W. V. Tiptz. Makromolek. Chem., 48, 50, 1961.
- А. П. Фирсов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1161, 1961; В. И. Цветкова, О. Н. Пирогов, Д. М. Лисицын, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 496, 1961; О. Н. Пирогов, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 5, 133, 1963.
- Дж. Метчелл, Акваметрия, Изд. иностр. лит., 1952.
- C. Black, G. C. Joris, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 16, 537, 1948.

### THE EFFECT OF ACTIVE MICROADMIXTURES ON PROPYLENE POLYMERIZATION WITH COMPLEX CATALYSTS

*S. M. Mezhikovskii, Yu. V. Kissin, N. M. Chirkov*

Summary

It has been studied kinetics of the reaction of the components of the catalytic system.  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  with microadmixtures of water. The method of determination of rate constants in the system  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in volume and on  $\alpha\text{-TiCl}_3$  surface has been proposed. At  $70^\circ\text{C}$  the volume rate constant (the first rate order on  $[\text{H}_2\text{O}]$ ) is equal to  $4,0 \text{ l/mol} \cdot \text{min}$  and on  $\alpha\text{-TiCl}_3$  surface (zero order on  $[\text{H}_2\text{O}]$ ) is equal to  $0,2 \times 10^{-3} \text{ l/g} \cdot \text{min}$ . The formulae for induction time on catalytic system  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in presence of micro admixtures of water have been proposed.