

УДК 541.64:547(313.2+25)

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ
НА АКТИВНОСТЬ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
«НАНЕСЕННОГО» КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ $TiCl_4$
И $Al(C_2H_5)_3$**

**A. A. Баулин, A. C. Семенова, L. Г. Стефанович,
H. M. Чирков, A. B. Стадеев**

Изучение полимеризации этилена в присутствии ряда катализитических систем Циглера – Натта показало, что применение системы $TiCl_4/MgO$ (носитель) – $Al(C_2H_5)_3$ обеспечивает получение в 10–40 раз более высоких выходов полиэтилена с 1 г Ti, чем использование «стандартных» систем $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$, и в несколько раз более высоких выходов, чем на системе $TiCl_4/Al_2O_3, SiO_2$ (носитель) – $Al(C_2H_5)_3$, хотя удельная поверхность $s_{уд}$ последнего катализатора в 6–8 раз превышала $s_{уд}$ катализатора на MgO . Фиксирование $TiCl_4$ на поверхности MgO при приготовлении катализатора сопровождается значительным изменением структурных характеристик носителя, в частности суммарного объема и эквивалентного радиуса пор; для алюмосиликатного носителя изменение указанных параметров менее значительно. Мольное соотношение фиксированных на MgO Cl/Ti достигает 20–30 и выше и не превышает стехиометрического для наносимой титановой компоненты в случае катализатора на алюмосиликате. Скорость восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} на поверхности MgO значительно ниже, чем на поверхности алюмосиликата; существенно различается и вид кинетических кривых опытов полимеризации этилена для катализаторов на MgO и Al_2O_3, SiO_2 . Скорость дезактивации катализитической системы за 1,5 часа при 70° замедляется в 6 раз для системы $TiCl_4/MgO-Al(C_2H_5)_3$ по сравнению со «стандартной» $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$.

В предыдущих работах [1, 2] были описаны общие закономерности полимеризации этилена и возможные пути регулирования свойств получаемого полимера в присутствии гетерогенных, катализитических систем, компонентами которых являлись продукт взаимодействия четыреххлористого титана с окисью магния, выбранной в качестве носителя, и различные алюминийорганические соединения.

В результате этих исследований было замечено, что полимеризация этилена в присутствии катализаторов на носителях протекает со значительными отличиями от процесса полимеризации на аналогичных катализитических системах без носителей.

Для выяснения некоторых закономерностей полимеризации этилена на «нанесенных» катализаторах представлялось интересным провести изучение структурных характеристик ряда катализаторов, полученных нанесением $TiCl_4$ на различные образцы MgO и алюмосиликат А-14, а также условий взаимодействия титановой компоненты на их поверхности с алюминийорганическими соединениями (АОС) и сопоставить полученные данные с результатами кинетических измерений.

Методика эксперимента

Методика приготовления катализатора описана в работе [1]. Катализатор анализировали на содержание титана колориметрическим методом (измерением оптической плотности комплекса титана с диантенилметаном) и на содержание хлора по методу Фольгарда [3]. Полимеризацию этилена проводили на кинетической установке с экранированным электромагнитным приводом перемешивающего устройства и автоматическим поддержанием заданного давления в реакторе, объем которого составлял 150 см³. Опыт по полимеризации начинался одновременным разбиванием в объеме реактора стеклянных ампул с катализатором и алкилом алюминия. Этилен очищали от кислорода и влаги последовательным пропусканием через колонки, заполненные никель-хромовым катализатором (восстановленным водородом при 200–250°), прокаленными при 400–450° цеолитами (марки NaA) и окисью алюминия. Содержание кислорода и влаги в очищенном таким образом этилене не превышало 0,0003%.

Растворитель – *n*-гептан – обрабатывали последовательно олеумом, концентрированной серной кислотой, раствором едкого калия и промывали водой [4]. По данным хроматографического анализа, очищенный *n*-гептан был свободен от примесей. Далее *n*-гептан сушили прокаленными окисью алюминия и цеолитами, перегоняли над натриевой проволокой до тех пор, пока содержание влаги в нем не превышало 0,0005%; перед использованием его продували аргоном, предварительно осушенным от влаги и очищенным от кислорода по методике, описанной для этилена.

S_{уд} носителей и катализаторов измеряли с помощью метода низкотемпературной адсорбции паров азота (БЭТ) [5], а пористую структуру – методом ртутной порометрии на установке П-ЗМ ЛГИ им. Ленсовета [6, 7]. Взаимодействие между титановой компонентой на носителе и алкилами алюминия, смешиваемыми в ампулах, изготовленных из кварцевого стекла, изучали методом ЭПР на радиоспектрометре типа РЭ-1301. В качестве эталона была использована одна из линий спектра ЭПР трехвалентного хрома в рубине, откалиброванная по α, α' -дифенил- β -пикрилгидразилу (ДФПГ).

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 1, эффективные константы скорости брутто-реакции полимеризации, вычисленные с учетом парциального давления этилена и его растворимости при данной температуре в *n*-гептане по формуле, приведенной в работе [8], и суммарные выходы полиэтилена (ПЭ), пе-

Таблица 1

Активность катализитических систем Циглера – Натта *
при полимеризации этилена

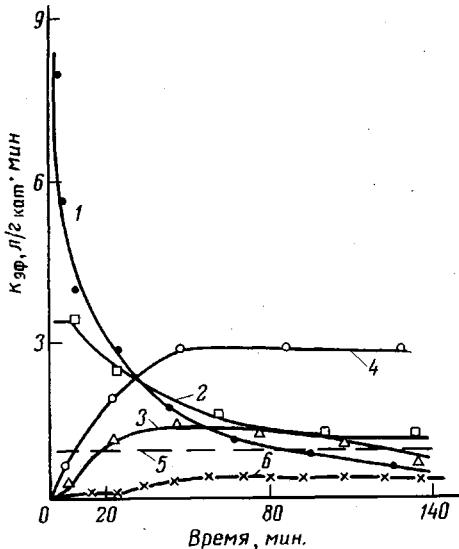
Катализатор	<i>s_{уд}</i> , м ² /г	<i>c_{кат}</i> , г/л	<i>cAl(C₂H₅)₂</i> , г/л	<i>Al/Ti</i> , моль/моль	<i>k_{эфф} макс</i> , л/с каталайзатора·мин	<i>k_{эфф} уд</i> , л/с ² ·мин	<i>k_{эфф} макс</i> , л/с ² Ti·мин	Выход ПЭ за 100 мин.	
								<i>кг ПЭ</i> <i>г катализатора</i>	<i>кг ПЭ</i> <i>г Ti</i>
TiCl ₄ /MgO, содержит 0,6% Ti	33,0	0,101	0,100	70,0	3,43	0,104	572	1,30	217
TiCl ₃ · 1/3AlCl ₃ фирмы «Stauffer», содержит 73,1% TiCl ₃	44,0	0,128	0,516	7,62	2,92	0,066	17,9	1,50	6,62
TiCl ₄	—	0,049	0,432	14,7	13,5	—	53,4	1,35	5,34

* Здесь и в табл. 2 *p*=4 ат; 70°; сокатализатор — Al(C₂H₅)₂.

Примечание. *k_{эфф} макс* — максимальное значение эффективной константы скорости полимеризации *k_{эфф} уд*; *k_{эфф} уд* — то же, отнесенное к единице удельной поверхности катализатора, *k_{эфф} макс* — то же, пересчитанное на 1 г Ti в катализаторе.

рассчитанные на 1 г титана, в случае катализатора на носителе MgO в 10–40 раз превышают таковые для типичных катализитических систем Циглера – Натта.

Существенные отличия наблюдаются и в кинетических закономерностях протекания процессов на катализаторах, на носителях и чисто цицлеровских. Характер этих закономерностей, в свою очередь, зависит от природы выбранного носителя. Это хорошо иллюстрируется видом дифференциальных кинетических кривых изменения во времени эффективной константы скорости, рассчитанной для удобства изображения на весь катализатор (рисунок).



Кинетика полимеризации этилена на разных катализаторах. Активатор — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; растворитель — n -гептан ($0,1 \text{ л}$); $p = 4 \text{ ат}$

Катализатор: TiCl_4 (1), TiCl_4/MgO (2, 5), $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 (3, 6), TiCl_3 фирмы «Stauffer» (4) при 70° (1–4), 40° (5, 6). Катализатор TiCl_4/MgO содержит 0,6% Ti. $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 — 3,71% Ti; активированный TiCl_3 марки «AA» ($\text{TiCl}_3 \cdot 1,3 \text{ AlCl}_3$) фирмы «Stauffer» — 73,1% TiCl_3 .

На основании данных, полученных при изучении окиснохромовых катализаторов [9, 10], можно было ожидать, что пористая структура носителей существенно влияет на характер протекания процессов полимеризации. Однако в исследуемых процессах это подтвердилось не для всех носителей. В частности для наиболее активных катализаторов, получаемых на окиси магния, с увеличением удельной поверхности количество фиксированного титана возрастает, но скорости реакции и выходы полимера увеличиваются непропорционально его количеству (табл. 2).

Таблица 2

Взаимосвязь структурных характеристик катализаторов на носителях и их активности при полимеризации этилена

Носитель/катализатор	$s_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	r , Å	Ti, вес. %	Cl, вес. %	Cl/Ti , моль/моль	Выход ПЭ за 100 мин.	
							кг ПЭ/г катализатора	кг ПЭ/г Ti
MgO *	37,3	1,72	400–4000	—	—	—	—	—
TiCl_4/MgO *	33,0	1,12	250–1500	0,6	16,6	37,6	1,30	217,0
MgO **	214,0	1,11	125–1000	—	—	—	—	—
TiCl_4/MgO **	25,8	0,65	60–600	2,75	30,7	15,4	1,92	70,0
Алюмосиликат A-14 Al_2O_3 , SiO_2	376,0	1,24	74–85	—	—	—	—	—
$\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2	218,0	1,15	80–90	3,71	6,16	2,24	0,61	16,4

* MgO — вещества с $s_{уд} = 37,3 \text{ м}^2/\text{г}$. ** То же, 214,0 $\text{м}^2/\text{г}$.

Методами ртутной порометрии и БЭТ было установлено, что нанесение четыреххлористого титана по применяемой методике [1] приводит к уменьшению величины удельной поверхности окиси магния почти на порядок для образцов с высокой ($200 \text{ м}^2/\text{г}$) поверхностью и незначительному уменьшению ее для образцов со сравнительно небольшой (несколько десятков $\text{м}^2/\text{г}$) удельной поверхностью, причем суммарный объем пор и их преобладающий эквивалентный радиус r уменьшаются практически вдвое для обоих типов образцов MgO . В случае алюмосиликата изменение последних двух параметров гораздо менее значительно. Как показывает вид кинетической кривой на рисунке, имеющей участок возрастания скорости, полимеризация в присутствии катализатора на алюмосиликате, по-видимому, сопровождается увеличением его поверхности.

MgO , являясь прочным кристаллическим телом, при полимеризации не подвергается заметно диспергированию. Тем не менее, скорости процесса и выходы полимера для катализатора на MgO выше, чем для катализатора на алюмосиликате. Это обстоятельство показывает, что носитель может являться не только инертной подложкой, увеличивающей поверхность распределения титановой компоненты, но и участвовать в действии катализитического комплекса. При изучении методом ЭПР взаимодействия алкилов алюминия с титановой компонентой на разных носителях оказалось, что в присутствии алюмосиликатного носителя уже через 4–5 мин. после смешения катализатора с диэтилалюминийхлоридом при комнатной температуре наблюдается четкий пик сигналов от парамагнитных комплексов, содержащих ион трехвалентного титана, соответствующий степени восстановления исходного четырехвалентного титана не менее 6 вес.%; в случае MgO восстановление Ti^{4+} в указанных условиях было ничтожным. Предварительно специальными опытами было показано, что исходные катализаторы, не обработанные алкилами алюминия, практически не содержат Ti^{3+} .

Из данных табл. 3 хорошо видно, что при использовании более сильно-го восстанавливающего агента — триэтилалюминия (ТЭА) на алюмосиликате уже в самом начале процесса образуется значительное количество Ti^{3+} , принимающего участие в полимеризации этилена. При повышенной температуре и длительном взаимодействии количество Ti^{3+} на обоих носителях начинает убывать, очевидно, за счет дальнейшего восстановления до Ti^{2+} .

Из рисунка видно, что в первые 2–3 мин. после смешения компонентов скорость полимеризации в присутствии катализитической системы $\text{TiCl}_4\text{—Al(C}_2\text{H}_5)_3$ является достаточно высокой, а затем резко падает (при 70° — на порядок и более). По лит. данным [11, 12] это обстоятельство обусловленоdezактивацией катализитической системы, сопровождающей восстановление TiCl_4 алкилом алюминия. По данным работы [13], даже при использовании в качестве восстанавливающего агента $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при 25° и мольном соотношении $\text{Al/Ti}=1$, до 30–35% четырехвалентного титана восстанавливается до Ti^{2+} в течение первых 10–15 мин. При использовании катализатора TiCl_4/MgO , как показывают наши данные, восстановление замедляется, особенно при пониженных температурах, и как видно из рисунка, при 70° скорость полимеризации за 1,5 часа падает не в 15 раз (как для TiCl_4), а лишь в 2,5 раза; при 40° она сохраняется постоянной. Одной из причин того, что относительная доля Ti^{3+} , образовавшегося в одинаковых условиях восстановления на поверхности образцов MgO с разной $s_{\text{уд}}$, различна, может быть различная доступность атомов титана на поверхности носителей для взаимодействия с $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$. Исходя из предположения о фиксации TiCl_4 поверхностными гидроксильными группами носителей с образованием, например, структур типа M—O—TiCl_3 , где M — атом металла носителя [14], и принимая площадь поперечного сечения молекулы TiCl_3 приблизительно равной 16 \AA^2 [15], легко показать, что при плотной упаковке атомов Ti на поверхности в случае ката-

Таблица 3

Влияние природы носителя на эффективность восстановления Ti^{4+} алкилами алюминия *

Катализатор	Ti, вес. %	Навеска, г	Количество исходного Ti^{4+}		AOC	Al/Ti , моль/моль	T, °C	Время обработки, мин.	Количество образовавшегося Ti^{3+}		Процент Ti^{3+} от Ti^{4+}
			$\times 10^3$	моль $\cdot 10^5$					$\times 10^4$	$\times 10^{-18}$	
$TiCl_4/Al_2O_3, SiO_2$	3,71	0,1001	3,71	7,73	$Al(C_2H_5)_2Cl$	44,1	20	5	3,0	2,39	6,4
		0,0275	1,02	2,13		46,1	20	5	6,5	5,02	50
		0,0275	1,02	2,13		»	20	90	6,5	5,02	50
		0,0281	1,04	2,17	$Al(C_2H_5)_3$	45,3	40	90	7,0	5,58	54
		0,0294	1,09	2,27		43,3	70	5	9,0	7,19	66
		0,0294	1,09	2,27		43,3	70	90	8,0	6,38	58,5
$TiCl_4/MgO$	2,75	0,1321	3,63	7,57	$Al(C_2H_5)_2Cl$	44,9	20	15	$\approx 1,0 \cdot 10^{-3}$	$\approx 8,0 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0,1$
		0,0388	1,07	2,22		44,3	20	15	0,40	0,319	3,0
		0,0388	1,07	2,22		»	20	90	0,50	0,399	3,7
		0,0396	1,09	2,27	$Al(C_2H_5)_3$	43,3	40	90	0,60	0,478	4,4
		0,0379	1,04	2,17		45,3	70	15	0,95	0,760	7,3
		0,0379	1,01	2,17		45,3	70	90	0,55	0,439	4,2
$TiCl_4/MgO$	0,60	0,1818	1,09	2,27	$Al(C_2H_5)_3$	43,3	20	15	0,75	0,598	5,5
		0,1754	1,05	2,19		44,8	40	90	1,0	0,797	7,6
		0,1802	1,08	2,25	$Al(C_2H_5)_2Cl$	43,6	70	15	1,7	1,35	12,5
		0,1802	1,08	2,25		43,6	70	90	1,1	0,877	8,4

* Навески катализаторов обрабатывали 1,5 мл раствора $Al(C_2H_5)_2Cl$ в *n*-гептане, содержащего 0,273 г $Al(C_2H_5)_2Cl$ /мл ($3,40 \cdot 10^{-3}$ моль) или 0,5 мл раствора $Al(C_2H_5)_3$ в *n*-гептане, содержащего 0,214 г ТЭА/мл ($9,82 \cdot 10^{-4}$ моль).

лизатора на алюмосиликате площадь, занимаемая ими, была бы равна 34%, а в случае катализатора на MgO, содержащего 0,6% Ti, — 36% площади удельной поверхности катализатора. В то же время катализатор на MgO с содержанием 2,75% Ti «требовал бы» площади, как минимум равной 55 м²/г; его действительная $s_{уд}$ равна 25,8 м²/г.

Вероятно «блокирование» части титана в массе носителя происходит за счет частичного «спекания» MgO под действием HCl, выделяющегося при фиксировании TiCl₄, [14], и за счет фиксации Ti на длинных узких трещинах, поверхность которых составляет значительную долю от всей $s_{уд}$ окиси магния с высокими значениями (100—300 м²/г) удельной поверхности [16]. Размеры трещин могут оказаться достаточными для диффузии молекул TiCl₄ и недостаточными для транспорта более крупных молекул Al(C₂H₅)₃ и последующего роста в них макромолекул полимера. Характерно, что максимальная эффективная константа скорости полимеризации на катализаторе TiCl₄/MgO, содержащем 2,75% Ti, равна 4,51 л/с_{кат}·мин, т. е. всего в 1,3 раза выше, чем в присутствии катализатора на MgO, содержащем 0,6% Ti.

Тем не менее, сопоставление катализаторов TiCl₄/MgO (0,6% Ti) и TiCl₄/Al₂O₃, SiO₂ показывает, что восстановление Ti⁴⁺ на поверхности первого из них происходит значительно медленнее, несмотря на то, что относительное количество «доступного» титана на поверхности первого катализатора не меньше, чем на поверхности второго. При сравнении катализаторов на двух рассматриваемых носителях следует отметить и тот факт, что при обработке четыреххлористым титаном окиси магния происходит существенное хлорирование носителя, причем мольное отношение нанесенного хлора к титану достигает 15—30 и выше, в то время как для алюмосиликатного катализатора это отношение не превышает стехиометрического для наносимой титановой компоненты. «Избыточный» хлор может быть связан в катализаторе на MgO как в виде гидроксихлорида магния — Mg(OH)Cl [14], так и в виде MgCl₂, наличие которого в катализаторе было показано с применением рентгеноструктурного анализа *; для катализатора, содержащего 0,6% Ti, оказалось, что весовая доля MgCl₂, рассчитанная по соотношению интенсивностей основных дифракционных линий MgO и MgCl₂, составила 5±3 вес. %. Наличие дополнительных хлорных заместителей, связанных с носителем в непосредственной близости от связи «носитель — титан», безусловно влияет на электронные характеристики переходного металла и атомов, составляющих активную связь при последующем образовании активного центра полимеризации. Перераспределение электронной плотности в катализитическом комплексе (по сравнению с комплексами, образующимися в типичной системе TiCl₄—Al(C₂H₅)₃) может оказаться на его реакционной способности; не исключено, что данное обстоятельство является одной из причин разной активности в полимеризации этилена катализаторов на носителях MgO и алюмосиликате. Для решения вопроса о влиянии природы носителя на реакционную способность центра роста необходимо привлечение данных по определению абсолютного числа активных центров на поверхности сравниваемых катализаторов и истинной константы скорости роста макромолекулярной цепи.

Таким образом, изложенные результаты показывают, что различные носители обеспечивают получение катализаторов разной активности, что связано как с химической природой носителя, так и с его пористой структурой.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
30 V 1973

* Авторы выражают благодарность М. А. Мартынову за снятие рентгеновских спектров катализаторов на носителе MgO; спектры снимались на установке УРС-50 ИМ на медном излучении, фильтрованном никелем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Коробова, М. И. Лейтман, Е. Я. Парамонков, Л. Г. Стефанович, А. А. Баулин, Н. М. Чирков, А. С. Семенова, Пласт. массы, 1973, № 3, 3.
2. Е. Я. Парамонков, М. И. Лейтман, Н. М. Коробова, А. А. Баулин, Л. Г. Стефанович, А. С. Семенова, Е. И. Наливайко, И. Н. Андреева, Пласт. массы, 1973, № 5, 3.
3. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967.
4. А. Вайсбергер, Э. Проккаузэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
5. С. Грег, К. Сигз, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970.
6. Т. Г. Плаченов, В. А. Александров, Г. М. Белоцерковский, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, 1953.
7. Т. Г. Плаченов, Ртутная порометрическая установка П-ЗМ, ЛТИ им. Ленсовета, 1961.
8. Л. А. Новокшонова, Диссертация, 1967.
9. Б. А. Липкинд, Т. Г. Плаченов, Е. Я. Парамонков, А. С. Семенова, Б. Г. Федотов, С. М. Вайнштейн, А. А. Маслова, В. Ф. Карельская, Научные основы подбора и производства катализаторов, «Наука», 1964.
10. К. В. Топчиева, О. К. Шараев, А. И. Перельман, А. А. Рябова, Пласт. массы, 1964, № 5, 11.
11. И. Н. Мешкова, Г. Н. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1516, 1961.
12. И. Н. Мешкова, С. А. Куманькова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1816, 1961.
13. В. К. Бадаев, Диссертация, 1972.
14. Франц. пат. 1516800; пат. США 3400110.
15. Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Европ. Polymer J., 6, 267, 1970.
16. Г. П. Карагаев, Диссертация, 1966.