

УДК 541.64:547.313:546.46

**О ПОВЫШЕНИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НАНЕСЕННЫХ  
ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ  
РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА  
ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ИНЕРТНЫХ  
НОСИТЕЛЕЙ СОЕДИНЕНИЕМ МАГНИЯ**

*Баулин А. А.*

Радиохимическим методом определены концентрации активных центров и константы скоростей элементарных актов роста макроцепи и ограничения ее роста триэтилалюминием при полимеризации этилена на катализитической системе  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ , нанесенной на инертные носители алюмосиликат и активированный уголь, модифицированные и немодифицированные гидроокисным соединением магния.

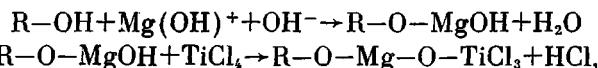
Известно [1], что нанесение циглеровских катализитических систем на различные минеральные и органические носители позволяет значительно увеличить их производительность в полимеризации этилена. Особенно большое повышение выхода полимера с единицы массы переходного металла наблюдается при использовании в качестве носителей ряда индивидуальных соединений магния, в первую очередь его окиси, гидроокиси, гидрооксихлорида и безводного дихлорида [2]. При приготовлении нанесенных катализаторов на основе носителей  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Mg(OH)Cl$  соединение переходного металла закрепляют на поверхности носителей по реакции протонолиза поверхностных гидроксильных групп, приводящей, например, в случае тетрахлорида титана к образованию поверхностных структур типа —  $Mg-O-TiCl_4$  [1, 3]; алюминийорганический сокатализатор вводят непосредственно в зону полимеризации.

В нашей предыдущей работе [4] было высказано мнение о промоторирующем действии носителя  $MgO$  на реакционную способность закрепленных на его поверхности активных центров металлокомплексных катализаторов. Этот вывод был сделан на основании экспериментально выявленного повышения лабильности активных центров, закрепленных на поверхности носителя  $MgO$ , в элементарных реакциях полимеризации этилена, в первую очередь в акте роста макроцепи, по сравнению с активными центрами исходной катализитической системы  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ . В работе [5] имеются данные, согласно которым высокая активность титанмагниевых катализаторов циглеровского типа (состава  $TiCl_4/MgCl_2-Al(C_2H_5)_3$ ) объясняется в основном высокой степенью использования титана в составе активных центров при сохранении их одинаковой реакционной способности в акте роста по сравнению с обычными циглеровскими катализаторами. Высокое число активных центров в составе титанмагниевых катализаторов автор [5] связывает с внедрением ионов титана в дефектные области структуры дихлорида магния. Поскольку в процессе приготовления нанесенного катализатора  $TiCl_4/MgO$  (при обработке окиси магния тетрахлоридом титана) в его составе образуется  $MgCl_2$  в количестве ( $5\pm 3$ ) вес. %, (мольное соотношение  $Cl/Ti$  в катализаторе при этом составляет  $\sim 40:1$ ) [6], вопрос о возможности промоторирования реакцион-

ной способности закрепленных активных центров именно группировками  $-Mg-O-$  требовал дальнейшего подтверждения.

Цель настоящей работы — сопоставление реакционной способности активных центров каталитической системы  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ , закрепленной на поверхности инертных носителей — минерального (алюмосиликата) и органического (активированного угля), модифицированных и немодифицированных гидроокисным соединением магния, в некоторых элементарных актах полимеризации этилена.

Модификацию носителей осуществляли разработанным нами способом [7, 8] таким образом, чтобы у прививаемых к их поверхности атомов магния оставалась одна свободная функциональная группа (гидроксильная) для последующей фиксации  $TiCl_4$ .



где  $R$  — поверхность носителя.

Методики приготовления нанесенных катализаторов и анализа их состава и структуры описаны в работах [6–8]. В качестве носителей использовали алюмосиликат А-14 и активированный уголь СКТ. Полимеризацию этилена проводили на лабораторной кинетической установке [6] при давлении 0,39 МПа и температуре 343 К в среде *n*-гептана (0,1 л). Концентрация мономера, растворенного в *n*-гептане, составляла 0,216 моль/л. Определение концентрации активных центров проводили методом обрыва полимеризации этилена этанолом, меченым тритием по гидроксильному водороду, с учетом «неактивных» металло полимерных связей и с введением поправки на величину изотопного кинетического эффекта  $k_{\text{и}}$ . Теоретические основы применения этого метода, а также методики измерения радиоактивности стоппера  $C_2H_5OT$  и меченого ПЭ и определения  $k_{\text{и}}$  подробно описаны в работах [4, 9, 10]. Количество металло полимерных связей определяли по формуле, указанной в работе [4]. Средневязкостную молекулярную массу ПЭ рассчитывали на основании измерений его характеристической вязкости  $[\eta]$  (при 408 К в декалине) по формуле, приведенной в работе [4].

В таблице приведены некоторые характеристики состава и структуры исследуемых нанесенных катализаторов и данные по их эффективности как в брутто-процессе полимеризации этилена, так и в элементарных актах роста макроцепи ПЭ, а также ограничения ее роста за счет передачи цепи на триэтилалюминий, являющийся сокатализатором. Из таблицы видно, что модификация носителей алюмосиликата и активированного угля гидроокисным соединением магния приводит к увеличению выхода полимера с 1 г  $Ti$  в 2,5 раза для обоих нанесенных катализаторов, хотя их удельная поверхность при этом несколько уменьшается. Кроме того, наблюдается заметное снижение  $\bar{M}_n$  синтезируемого ПЭ.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые полимеризации этилена на изучаемых катализаторах, выражющие зависимость эффективной константы скорости брутто-реакции полимеризации  $k_{\text{эфф}}$ , равной произведению концентрации активных центров роста  $c_p^*$  на константу скорости роста макроцепи  $k_p$ , от времени полимеризации. Величины  $k_{\text{эфф}}$  рассчитывали по известному уравнению, приведенному в работах [9, 10]. Данные рис. 1 показывают, что форма кинетических кривых практически не меняется для обоих катализаторов при модификации их носителей соединением магния, однако ординаты кривых для модифицированных катализаторов значительно выше, чем для «исходных». В рамках настоящей работы нет необходимости подробно обсуждать различие в форме кинетических кривых для катализаторов на алюмосиликate (минеральном носителе, дробящемся при полимеризации [6]) и активированном угле — органическом носителе, отличающемся от первого не только химической природой, но и текстурой [7]. Здесь важно отметить стационарность характера полимеризации на всех сравниваемых образцах нанесенных катализаторов. Стационарная скорость процесса для катализаторов на алюмосиликate (модифицированном и немодифицированном) устанав-

**Химический состав нанесенных катализаторов, модифицированных и немодифицированных соединением магния, и их катализитические свойства при полимеризации этилена**

(Условия полимеризации: сокатализатор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , растворитель *n*-гептан (0,1 л),  $c_{\text{Al}}=0,001$  моль/л,  $c_{\text{K}}=0,1$  г/л,  $c_{\text{M}}=0,216$  моль/л, 343К)

Катали- затор, №	Катализатор/носитель	$\epsilon_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Содер- жание Ti	Содер- жание Cl	Cl/Ti, моль моль	Выход ПЭ за 2 ч,		$c^*_{\text{p}}$ , моль моль Ti	$k_{\text{p}}$ , л моль·с	$k_0^{\text{Al}} \cdot 10^2$ , л <sup>1/2</sup> / моль <sup>1/2</sup> ·с	$\bar{M}_{\text{v}} \cdot 10^{-3}$
						кг г катали- затора	кг г Ti				
1	TiCl <sub>4</sub> /активированный уголь	435	4,9	10,7	3,0	0,64	13,1	0,11±0,005	145±15	0,21±0,03	3700
2	TiCl <sub>4</sub> /алюмосиликат	218	3,7	6,2	2,3	0,72	19,5	0,23±0,01	110±10	0,18±0,02	3000
3	TiCl <sub>4</sub> /активированный уголь – MgOH (1,9 вес.% Mg)	356	3,2	6,9	2,9	1,04	32,5	0,10±0,01	405±40	0,72±0,10	2600
4	TiCl <sub>4</sub> /алюмосиликат – MgOH (1,2 вес.% Mg)	195	3,4	6,1	2,4	1,73	50,9	0,19±0,01	330±30	0,62±0,08	2050

Примечание.  $c_{\text{Al}}$ ,  $c_{\text{K}}$ ,  $c_{\text{M}}$ —концентрации соответственно триэтилалюминия и нанесенного (твердого) катализатора в реакционной зоне,  $c_{\text{M}}$ —концентрация мономера,  $\epsilon_{\text{уд}}$  — удельная поверхность катализатора.

ливается после первоначального «разгона». Полимеризация в присутствии катализаторов на активированном угле характеризуется двумя стационарными «участками» — в начале и в конце процесса (рис. 1).

На рис. 2 приведены зависимости суммарного количества металлполимерных связей  $N$  «активных», т. е. Ti—C-связей, и «неактивных», т. е. Al—C-связей, образующихся за счет переноса цепи на триэтилалюминий (ТЭА), от концентрации ПЭ в реакционной зоне  $G$  для сравниваемых нанесенных катализаторов. Зависимость  $N=f(G)$ , как видно из рис. 2, является прямолинейной для всех катализаторов во всем интервале концентраций полимера, что указывает на отсутствие влияния топохимических факторов на скорость переноса цепи на ТЭА [4]. В работе [4] для ряда

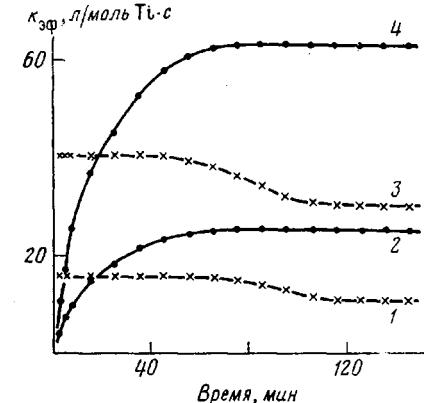


Рис. 1

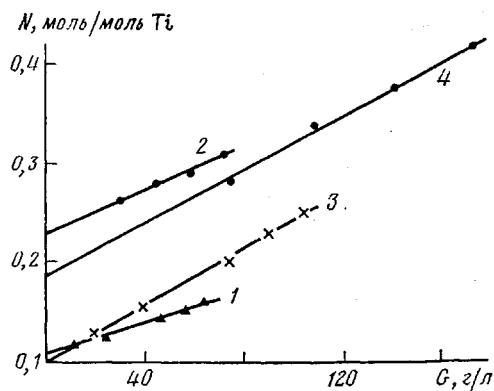


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена на различных нанесенных катализаторах при 343 К. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам катализаторов в таблице

Рис. 2. Влияние выхода ПЭ в присутствии различных нанесенных катализаторов на содержание металлполимерных связей в реакционной зоне

нанесенных катализитических систем нами было замечено отклонение от прямолинейности указанной зависимости при концентрациях ПЭ в реакционной зоне выше 130–150 г/л; этого не наблюдается в рассматриваемом случае (рис. 2, кривая 4). Возможно, это связано с тем, что в настоящей работе мы использовали концентрацию ТЭА, на порядок меньшую, чем в работе [4].

Стационарность процесса полимеризации этилена и прямолинейность зависимости  $N=f(G)$  позволили нам определить концентрацию активных центров роста для всех катализаторов экстраполяций прямых рис. 2 к «нулевой» концентрации полимера (когда перенос цепи на ТЭА еще не имеет места [4, 10]). Экстраполяция проводилась аналитически с помощью метода наименьших квадратов. Таким образом, были получены значения  $c_p^*$  для катализаторов на активированном угле (модифицированном и немодифицированном), для которых найденные начальные концентрации активных центров соответствуют начальным стационарным участкам соответствующих кинетических кривых рис. 1. Следует отметить, что найденные величины  $c_p^*$  являются максимальными для данных катализаторов, учитывая максимальные значения скорости полимеризации в их присутствии именно в начале процесса. В случае определения концентрации активных центров для катализаторов на алюмосиликатных носителях обрыв полимеризации осуществляли только в интервале времени 60–120 мин, в котором наблюдалась их максимальная (стационарная) активность после «разгона» процесса. Правомерность определения действующей максимальной концентрации активных центров экстраполяцией зависимости  $N=$

$=f(G)$  к «нулевой» концентрации ПЭ в этом случае нам представляется очевидной, так как прирост числа металлполимерных связей при  $c_p^* = \text{const}$  (скорость полимеризации постоянна!) обеспечивается только передачей цепи на сокатализатор.

Прежде чем перейти к анализу полученных значений  $c_p^*$ , нам представляется важным отметить, что само применение выбранного метода определения концентрации активных центров, связанного с использованием меченого спирта, является в рассматриваемом случае оправданным, так как общее число металлполимерных связей для всех катализаторов превышает число «активных» связей не более чем в 1,3–2,5 раза (рис. 2). Полученные значения концентрации активных центров, представленные в таблице, показывают, что модификация обоих рассматриваемых носителей соединением магния не приводит к увеличению степени использования титана в составе активных центров соответствующих нанесенных катализаторов. Найденные значения  $c_p^*$  (10–20 % от всего используемого титана) являются характерными для нанесенных циглеровских катализаторов [4, 10].

Отмеченное повышение активности катализаторов на модифицированных носителях связано, как видно из таблицы, с повышением константы скорости роста макроцепи (значения  $k_p$  находились как отношения  $k_{\text{sp}}/c_p^*$  [9, 10]). Действительно, значения  $k_p$  при рассмотренной модификации обоих инертных носителей возросли в ~3 раза. Повышение реакционной способности активных центров, закрепленных на поверхности магнийсодержащих носителей, наблюдается не только в элементарном акте роста, но и в реакции ограничения роста макроцепи триэтилалюминием. Об этом свидетельствуют значения констант скорости этой реакции  $k_o^{A1}$ , определенные для полимеризации на различных катализаторах (таблица). Значения  $k_o^{A1}$  рассчитывали по известным уравнениям, приведенным в работе [4], исходя из экспериментальных данных рис. 1 и 2,— при этом скорость реакции передачи цепи на ТЭА определяли как приращение числа металлполимерных связей, отнесенное ко времени полимеризации, соответствующему стационарной максимальной активности изучаемых катализаторов.

Данные таблицы указывают на некоторое превышение степени возрастания  $k_o^{A1}$  по сравнению с  $k_p$  при модификации носителей катализаторов описываемым способом. Хотя в данной работе мы не изучали закономерностей возможного изменения кинетических характеристик других реакций ограничения роста макроцепи ПЭ при этом модифицировании, не исключено, что отмеченная разница вносит определенный «вклад» в понижение значений  $\bar{M}_n$  для ПЭ, синтезируемого на модифицированных катализаторах, по сравнению с немодифицированными. Здесь представляется целесообразным привести также данные по изменению ММ на ряде исследуемых катализаторов при варьировании концентрации сокатализатора. В работах [7, 8] нами было показано, что увеличение концентрации ТЭА, действующей в реакционной зоне, например с 0,1 до 2,5 г/л (при прочих адекватных условиях) приводит к уменьшению  $\bar{M}_n$  ПЭ, получаемого в присутствии катализатора на модифицированном активированном угле в 3 раза; в случае катализатора на немодифицированном алюмосиликате  $\bar{M}_n$  ПЭ уменьшается при этом только на 15 %. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с полученными в настоящей работе значениями  $k_o^{A1}$ , составляющими для указанных катализаторов при 343 К  $(0,72 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$  и  $(0,18 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}$  соответственно.

По нашему мнению, рассмотренное повышение лабильности активных комплексов, закрепленных на поверхности модифицированных носителей, в элементарных реакциях полимеризации этилена связано с вхождением соединения магния в состав этих комплексов в виде активного лиганда. Данные таблицы не позволяют предположить наличие фазы  $MgCl_2$  в составе модифицированных катализаторов, так как мольное соотношение

содержащихся в них хлора и титана гораздо ниже их стехиометрического соотношения в наносимой титановой компоненте. Анализ данных по химическому составу этих катализаторов свидетельствует о преимущественной фиксации тетрахлорида титана по одной функциональной группе —  $Mg - OH$  с образованием поверхностных структур типа  $-Mg - O - TiCl_4$ , в случае катализатора на модифицированном активированном угле (мольное соотношение  $Cl : Ti = \sim 3$ ) и о возможности связывания части  $TiCl_4$  по двум указанным группам в случае катализатора на модифицированном алюмосиликате (мольное соотношение  $Cl : Ti = 2,4$ ). При этом, разумеется, нельзя исключить возможность фиксации  $TiCl_4$  помимо групп  $-Mg - OH$ , т. е. по оставшимся свободным гидроксильным группам носителя. Тем не менее наличие связывания хотя бы части титана, входящего в состав активных центров, с поверхностью носителя через одну или несколько группировок  $-Mg - O -$  не вызывает сомнений, поскольку реакционная способность активных центров при рассмотренном модифицировании катализаторов существенно изменяется. Выявление физического смысла лигандного влияния этих группировок в координационной сфере переходного металла, вызывающего повышение лабильности титан-углеродной связи (образующейся при алкилировании алюминийорганическим сокатализатором комплексов, например состава  $R - O - Mg - O - TiCl_3$ , где  $R$  — носитель) в элементарных реакциях полимеризации этилена потребует, очевидно, проведения соответствующих квантовохимических расчетов.

Рассмотренные экспериментальные результаты подтверждают полученные нами ранее данные [4, 10] о зависимости реакционной способности активных комплексов циглеровских катализаторов, закрепленных на поверхности носителей, от химической природы последних. Аспекты практического значения рассмотренных экспериментальных результатов очевидны. Они указывают на возможность существенного повышения выхода полимера и увеличения эффективности регулирования его ММ при синтезе ПЭ в присутствии нанесенных циглеровских катализаторов, для приготовления которых используются различные инертные носители.

Автор выражает благодарность В. А. Арлюк за анализ химического состава катализаторов и В. Н. Соколову за помощь в проведении радиометрических измерений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sivaram S. Second Generation Ziegler Polyolefin Processes.— Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Dev., 1977, v. 16, № 2, p. 121.
2. Франц. пат. 1516800, 1968; пат. США 3400140, 1968; Франц. пат. 2039843, 1971.
3. Баулин А. А., Иванчев С. С., Максимов В. Л., Хайкин С. Я., Новикова Е. И. Исследование механизма фиксации компонент циглеровских систем на поверхности неорганических носителей и каталитической активности образующихся комплексов в полимеризации этилена.— В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1977, с. 83.
4. Баулин А. А., Соколов В. Н., Семенова А. С., Чирков Н. М., Шалаева Л. Ф. Определение концентрации активных центров и констант скоростей элементарных актов при полимеризации этилена на нанесенных катализаторах на основе  $TiCl_4$  и  $Al(C_2H_5)_3$ .— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 46.
5. Захаров В. А. Процессы формирования и состав активных центров катализаторов полимеризации олефинов.— Кинетика и катализ, 1980, т. 21, вып. 4, с. 892.
6. Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Стafeев А. В. Влияние природы и структуры носителя на активность в полимеризации этилена нанесенного катализатора на основе  $TiCl_4$  и  $Al(C_2H_5)_3$ .— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2688.
7. А.С. 530693 (СССР). Способ получения катализатора полимеризации этилена / Баулин А. А., Лоскутов А. И., Кузин И. А., Иванчев С. С.— Опубл. в Б.И., 1976, № 37, с. 12.
8. Баулин А. А., Иванчев С. С. Металлоорганические катализаторы полимеризации этилена на модифицированных органических носителях.— Пласт. массы, 1976, № 12, с. 22.

9. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. О механизме модификации циглеровских катализитических систем полимеризации этилена добавками магнийорганических соединений.— Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 5, с. 1170.
10. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. Кинетические характеристики реакции роста при полимеризации этилена на высокоеффективных магнийсодержащих катализитических системах циглеровского типа.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1654.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
31.III.1980

---

ON ENHANCING OF REACTIVITY OF SUPPORTED ZIEGLER  
CATALYSTS BEING MODIFIED BY MAGNESIUM COMPOUND  
IN ELEMENTARY REACTIONS OF THE ETHYLENE  
POLYMERIZATION

*Baulin A. A.*

Summary

The concentrations of active centres and rate constants of elementary steps of macro-chain growing and of limitation of its propagation by triethyl aluminium during ethylene polymerization on catalytic system  $TiCl_4 / Al(C_2H_5)_3$  on inert aluminium silicate and activated carbon supporters modified and unmodified by magnesium hydroxide compound have been determined by radiochemical method.

---