

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 10

УДК 541.64:546.21:547.313.1

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Дубникова И. Л., Мешкова И. Н., Дьячковский Ф. С.

Исследовано влияние добавок кислорода на каталитическую активность нанесенного катализатора VCl_4 /перлит — Al (*изо*- Bi)₃ в процессе газофазной полимеризации этилена. Кислород вводили в реакционную зону на стадии формирования активных центров и в ходе полимеризации. Показано, что ингибирующему действию кислорода наиболее подвержена сформированная каталитическая система. Предварительное взаимодействие кислорода с Al (*изо*- Bi)₃ приводит к понижению начальной активности катализатора и ускорению его дезактивации. При окислении ванадиевого компонента кислородом наблюдали эффект активации катализатора.

Каталитические системы циглеровского типа отличаются высокой чувствительностью к примесям кислорода. На примере гомогенных каталитических систем на основе соединений титана [1, 2] и ванадия [3, 4] и гетерогенных титановых катализаторов [5, 6] показано, что под действием кислорода может происходить активация и ингибирование процесса полимеризации, меняется ММ и стереорегулярность полимерных продуктов.

В литературе нет сведений о влиянии кислорода на полимеризацию с катализаторами, закрепленными на носителе. В связи с тем, что в производстве полиолефинов и наполненных полимерных материалов все более широкое распространение получают процессы газофазной полимеризации с использованием нанесенных катализаторов, в настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние кислорода на активность нанесенного ванадиевого катализатора при полимеризации этилена в отсутствие растворителя.

Кинетику газофазной полимеризации этилена изучали в стеклянной вакуумной установке [7]. Полимеризацию осуществляли в терmostатируемом реакторе объемом 400 мл, снабженном двумя отростками для разделенного введения нанесенного ванадиевого катализатора и алюминиорганического соединений (в парообразном состоянии). В ходе полимеризации давление мономера и скорость перемешивания реакционной массы поддерживали постоянными.

Ванадиевый катализатор был получен нанесением VCl_4 на неорганический носитель — перлит (фракция с размером частиц 0,2 мм) по методике, разработанной в ИХФ АН СССР [8]. Содержание ванадия на носителе, определенное колориметрическим методом [9], менялось от 0,27 до 0,55 вес.%; валентное состояние ванадия, по данным потенциометрического титрования, было равно 3.

В качестве сокатализатора использовали Al (*изо*- C_4H_9)₃ (Al (*изо*- Bi)₃) (т. кип. 39–40°/0,65 гПа). По анализу содержание Al 13,65, содержание *изо*- Bi -группы 85,4 вес. %.

Этилен подвергали низкотемпературной разгонке и пропускали через колонку с пиролюзитом для очистки от примеси кислорода. Количество кислорода в очищенном этилене по данным колориметрического анализа составляло менее 5 млн. долей.

Кислород, использованный для добавок, был получен разложением $KMnO_4$.

Al (*изо*- Bi)₂(OBu-*изо*) синтезировали из Al (*изо*- Bi)₃ и абсолютного изобутилового спирта. Содержание *изо*- Bi -групп в диизобутилалюминийизобутоксида, по данным хроматографического анализа, составляло 58 вес.%; мольное отношение (OBu-*изо*): (*изо*- Bi), рассчитанное из ПМР-спектров, равнялось 0,46. Полимеризацию с Al (*изо*- Bi)₂(OBu-*изо*) осуществляли в среде сухого спектрально чистого *n*-гептана.

В присутствии каталитической системы VCl_4 /перлит — Al (*изо*- Bi)₃ процесс газофазной полимеризации этилена носит нестационарный характер. Активность катализатора, максимальная в начальный момент времени,

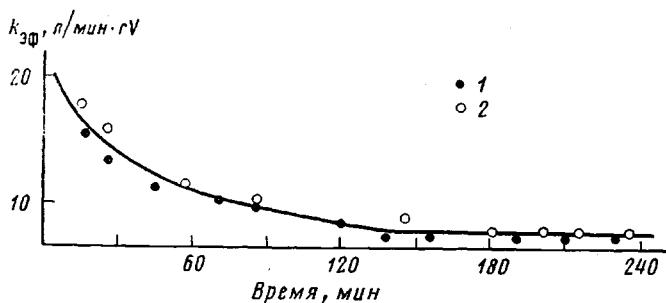


Рис. 1. Изменение эффективной константы скорости полимеризации этилена во времени в присутствии катализатора VCl_4 -перлит-Al (*изо*- Bu)₃, 70°, Al:V=22, $[\text{C}_2\text{H}_4]=0,018$ моль/л, содержание ванадия на носителе 0,55 вес.%. Содержание кислорода в этилене 5 (1), 280 млн. долей (2)

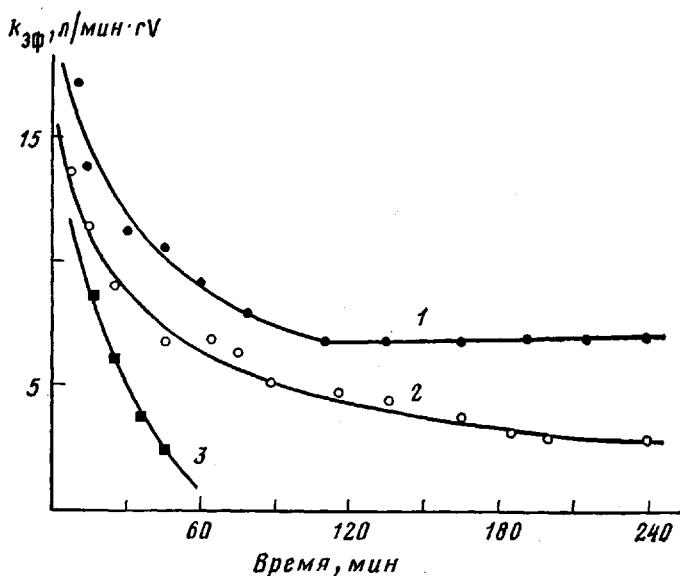


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этилена на нанесенном ванадиевом катализаторе при различных концентрациях кислорода для системы I. 70°, Al:V=18–23, $[\text{C}_2\text{H}_4]=0,018$ моль/л, содержание ванадия на носителе 0,27 вес.%. $\text{O}_2:\text{Al}=0$ (1); 0,1 (2); 0,15 (3)

снижается в ходе полимеризации и достигает постоянного значения (рис. 1).

В исследованных условиях (70°, содержание ванадия на носителе 0,27–0,55 вес.%, мольное отношение Al:V=5–40) эффективная константа скорости полимеризации $k_{\text{эфф}}$, определяемая как скорость полимеризации, рассчитанная на единицу концентрации мономера и 1 г переходного металла, не зависит от содержания ванадия в нанесенном катализаторе и мало меняется с увеличением мольного отношения Al:V и с изменением порядка подачи компонентов катализатора и мономера в реакционную зону. Полученные значения $k_{\text{эфф}}$ в начальный момент времени $k_{\text{эфф},0}$ и на стационарном участке $k_{\text{эфф},\text{ст}}$ лежат соответственно в диапазоне 16–20 и 6,0–7,7 л/мин·г V.

Эффекты, наблюдаемые при введении кислорода в процессе полимеризации, обусловлены протеканием химических реакций кислорода либо с исходными компонентами катализатора, либо с продуктами их взаимодействия. Поэтому при изучении влияния кислорода на каталитическую активность количество добавки целесообразно определять не только абсолютной концентрацией кислорода, но и отношением концентраций кислорода и каждого из компонентов катализатора, т. е. мольным отношением $\text{O}_2:\text{V}$ и $\text{O}_2:\text{Al}$. Добавки кислорода вводили в реакционную зону на стадии формирования каталитических центров и в ходе полимеризации.

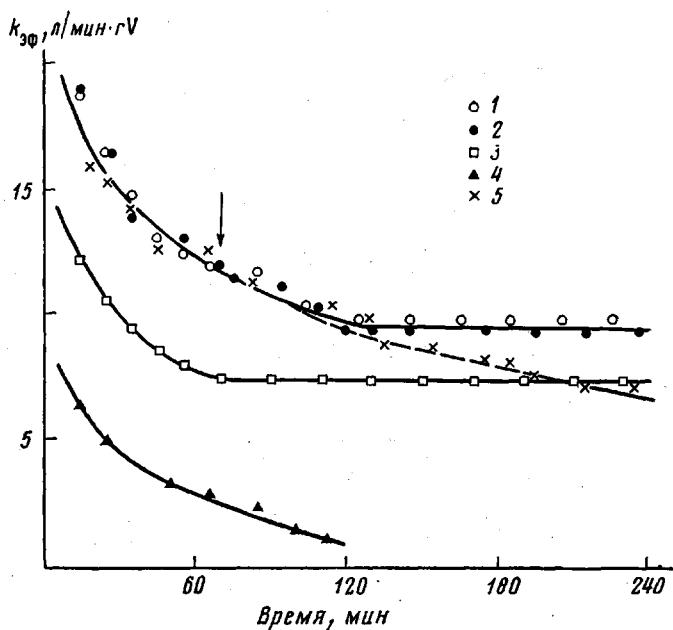


Рис. 3. Влияние добавок $\text{Al}(\text{изо-Бу})_2$ (OBu-изо) на катализитическую активность системы $\text{VCl}_4/\text{перлит}-\text{Al}(\text{изо-Бу})_3$. 70° , $\text{Al}(\text{изо-Бу})_3 : \text{V} = 10-14$, $[\text{C}_2\text{A}_4] = 0,018$ моль/л, объем n -гептана 70 мл, содержание ванадия на носителе 0,38 вес. % $[\text{Al}(\text{изо-Бу})_2(\text{OBu-изо})] : [\text{Al}(\text{изо-Бу})_3] = 0$ (1); 0,43 (2); 1 (3); 5 (4); 2 (5); стрелкой показано время введения $\text{Al}(\text{изо-Бу})_2(\text{OBu-изо})$

В первом случае проводили предварительное взаимодействие одного из компонентов катализатора с кислородом (в течение 5 мин), затем в систему вводили второй компонент и мономер. Условно такой порядок подачи реагентов можно обозначить $[\text{Al}(\text{изо-Бу})_3 + \text{O}_2] + \text{V}$ (I) и $[\text{V} + \text{O}_2] + \text{Al}(\text{изо-Бу})_3$ (II).

Рис. 2 демонстрирует влияние добавок кислорода на процесс полимеризации для системы I. Из рисунка видно, что с увеличением мольного отношения $\text{O}_2 : \text{Al}$ снижается катализитическая активность, меняется характер кинетики полимеризации, т. е. резко ускоряется дезактивация катализатора. При мольном отношении $\text{O}_2 : \text{Al} = 0,2$ (соответственно 0,2 об. % O_2) система I полностью теряет катализитическую активность.

Известно, что окисление алюминийtrialкилов кислородом приводит к образованию их аллоксипроизводных [10, 11]. Реакция протекает через стадии образования высокореакционноспособных перекисных соединений алюминия и их превращений. При температурах выше 20° основным продуктом реакции являетсяmonoаллоксид алюминия. На примере титановых катализаторов показано, что системы, включающие в качестве сокатализатора аллоксипроизводные триэтилалюминия, либо характеризуются низкой катализитической активностью [11], либо не активны в полимеризации [12].

В настоящей работе с целью установления причин дезактивации системы I исследовали продукт окисления $\text{Al}(\text{изо-Бу})_3$ — диизобутилалюминийизобутоксид как сокатализатор с $\text{VCl}_4/\text{перлит}$. Методика эксперимента не позволяла осуществлять полимеризацию в газовой фазе из-за низкой упругости паров $\text{Al}(\text{изо-Бу})_2(\text{OBu-изо})$ (т. кип. $120^\circ/0,65$ ГПа), поэтому опыты проводили в n -гептане. Было показано, что кинетические кривые скорости газофазной и жидкофазной полимеризации подобны, но при жидкофазной полимеризации $k_{\text{eff}}^{\text{ж. ф.}} = 7,7$ л/мин·г V, $k_{\text{eff. ст}}^{\text{ж. ф.}} = 9,9$ л/мин·г V. Подобное различие в скоростях полимеризации в жидкой и газовой фазе отмечается также Кейи [13] при полимеризации пропилена с $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$.

Полученные экспериментальные результаты по полимеризации этилена с $\text{Al}(\text{изо-Бу})_2(\text{OBu-изо})$ приведены на рис. 3 и сводятся к следующему:

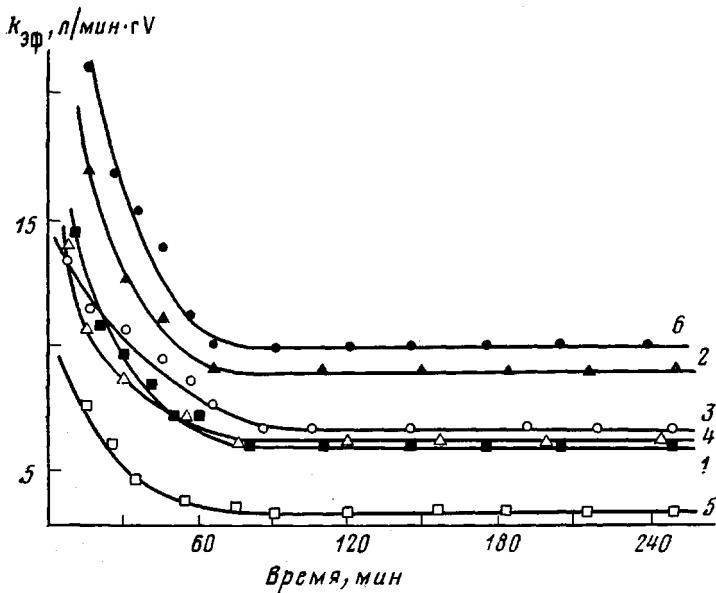


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации этилена на нанесенном ванадиевом катализаторе при различных концентрациях кислорода. Система II. Условия полимеризации те же, что на рис. 2. $O_2 : V = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4), 7 (5), 7 (6) (через 5 мин после начала взаимодействия с ванадиевым компонентом кислород удаляли из реактора вакуумированием, после чего вводили $Al(iso-Bu)_3$)

катализатор VCl_4 /перлит не обладает каталитической активностью в сочетании с $Al(iso-Bu)_2(OBu-изо)$; добавки $Al(iso-Bu)_2(OBu-изо)$ на стадии формирования активных центров в виде смеси с $Al(iso-Bu)_3$ при одной и той же концентрации триизобутилалюминия (рис. 3, кривые 3, 4) и в ходе полимеризации (рис. 3, кривая 5) приводят к снижению начальной скорости полимеризации и ускорению дезактивации катализатора. На основании этих результатов, исходя из представлений о биметаллической природе активных центров, можно высказать следующие предположения: во-первых, $Al(iso-Bu)_2(OBu-изо)$ не является алкилирующим агентом и его действие ограничивается образованием комплексов с исходными и алкилированными соединениями ванадия; во-вторых, образующиеся комплексы являются, по-видимому, более прочными, по сравнению с комплексами, включающими $Al(iso-Bu)_3$ (из-за сильных донорных свойств $Al(iso-Bu)_2(OBu-изо)$) [14, 15]; дизобутилалюминийбутоксид может замещать $Al(iso-Bu)_3$ в ванадий-алюминиевых комплексах; в-третьих, комплексы $Al(iso-Bu)_2(OBu-изо)$ с алкилированным ванадием неактивны в процессе полимеризации этилена.

Таким образом, приведенные кинетические данные позволяют объяснить дезактивацию катализатора I с ростом мольного отношения $O_2 : Al$ (как и в случае катализатора $[(O_2 + AlEt_3) + \alpha-TiCl_3]$ [5]) образованием оксипроизводных алюминия и, как следствие, уменьшением начального числа активных центров в результате понижения эффективной концентрации исходных компонентов (алкилирующего агента $Al(iso-Bu)_3$ и соединений ванадия, не связанных в комплекс с $Al(iso-Bu)_2(OBu-изо)$), а также накоплением неактивных комплексов алкилированного ванадия с дизобутилалюминийизобутоксидом.

Тот факт, что при полимеризации в газовой фазе дезактивация катализатора наблюдается при значительно меньших концентрациях бутоксида алюминия по сравнению с полимеризацией в растворителе, может быть связан с тем, что в растворе алкооксипроизводные алюминия находятся преимущественно в виде димеров и концентрация реакционноспособной мономерной формы низка [15].

Изменение каталитической активности системы II с концентрацией кислорода показано на рис. 4. Из полученных экспериментальных данных

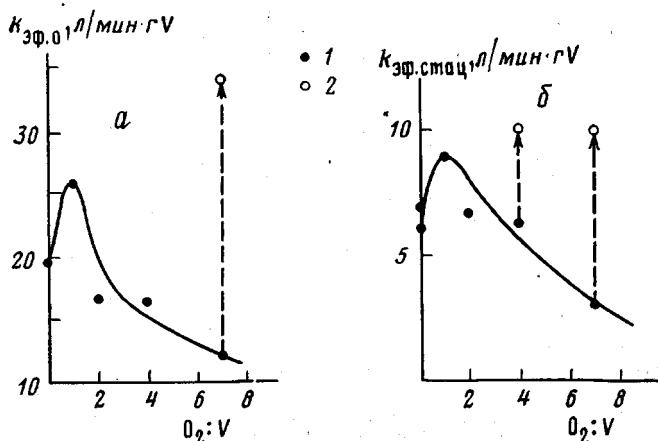


Рис. 5. Зависимость начальной (а) и стационарной (б) эффективных констант скорости полимеризации этилена с системой II от мольного отношения $O_2:V$. Условия полимеризации те же, что на рис. 2. 1 – полимеризацию проводили без удаления кислорода; 2 – через 5 мин после начала взаимодействия с ванадиевым компонентом кислород удаляли из реактора вакуумированием, после чего вводили $Al(iso-Bu)_3$

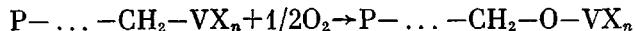
следует, что если первым в контакт с кислородом вступает ванадиевый компонент, то образующаяся система II (в отличие от системы I) по стабильности не отличается от исходной. Характер кинетических кривых не меняется с увеличением мольного отношения $O_2:V$. Из рис. 4 видно также, что предварительное взаимодействие ванадиевого компонента с кислородом в эквимольных количествах (кривая 2) приводит к активации катализатора. Значения $k_{3\phi,0}$ и $k_{3\phi,\text{ст}}$, полученные в отсутствие кислорода и при различных мольных отношениях $O_2:V$, приведены на рис. 5. Как видно из этих данных, зависимость каталитической активности системы II от мольного отношения $O_2:V$ носит экстремальный характер. При увеличении мольного отношения $O_2:V$ от 0 до 1 (0,05 об. % O_2) $k_{3\phi,0}$ возрастает от 19,5 до 26 л/мин·г V, $k_{3\phi,\text{ст}}$ от 6,5 до 9 л/мин·г V. При более высоких концентрациях кислорода активность системы II снижается, при мольных отношениях $O_2:V > 10$ (> 1 об. % O_2) система становится неактивна в полимеризации.

В работе [16] было показано, что при окислении VCl_3 кислородом происходит образование соединений пятивалентного ванадия по реакции $VCl_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow VOCl_3$. Из данных, полученных в настоящей работе, следует, что валентность ванадия в катализаторе, подвергнутом воздействию кислорода (70° , $O_2:V=7$, время контакта 5 мин), возрастает по сравнению с исходным ванадием от 3 до 3,5.

Таким образом, наблюдаемая активация системы II может быть связана с образованием соединений ванадия высшей валентности. Известно, что активность катализаторов, включающих в качестве исходного ванадиевого компонента соединения высоковалентного ванадия ($VOCl_3$, $VO(OR)_3$), значительно превышает активность катализаторов на основе галоидов ванадия низшей валентности [17]. Дезактивация катализатора при мольных отношениях $O_2:V$ выше эквимольного (рис. 5), как было показано, не является результатом взаимодействия кислорода с исходным ванадиевым соединением. Если после окисления ванадия (при высоких мольных отношениях $O_2:V$) непрореагировавший кислород удаляли вакуумированием и затем добавляли $Al(iso-Bu)_3$, то активность катализатора была значительно выше, чем в опытах без удаления кислорода (рис. 4, кривая б и рис. 5). По-видимому, понижение активности системы II с увеличением концентрации кислорода, как и системы I, обусловлено ингибирующим действием образующегося дилобутилалюминийизобутоксида.

Для изучения влияния кислорода на сформированную катализитическую систему взаимодействие компонентов катализатора с кислородом осуществляли в ходе полимеризации в различное время после начала процесса. Как

было показано, добавление кислорода в активную систему в количестве, близком к концентрации ванадиевого компонента, 0,07 об. % (соответственно $O_2 : Al = 0,05$ и $O_2 : V = 1$) приводит к полному ингибиованию полимеризации. Наблюдаемая дезактивация связана с гибелю катализитических центров в результате разрушения активных ванадий-углеродных связей под действием кислорода. По аналогии с Ti-органическими соединениями [18] можно предположить, что при окислении органических производных ванадия происходит внедрение кислорода по связи V-C и образование оксипроизводных ванадия, неактивных в процессе полимеризации.



Полученные экспериментальные результаты для наглядности сведены в таблицу. Из таблицы видно, что низкое по сравнению с концентрацией

Влияние кислорода на катализическую активность системы $VCl_3/\text{перлит}-Al(\text{изо}-\text{Bu})$
(70°, мольное отношение $Al : V = 18-23$; количество ванадия в опыте
 $(3-6) \cdot 10^{-6}$ моль; $[C_2H_4] = 0,018$ моль/л)

Способ введения кислорода	Мольное отношение		Наблюдаемый эффект
	$O_2 : Al$	$O_2 : V$	
В исходном этилене (5-280 млн. долей)	0,0004-0,02	0,008-0,4	Катализическая активность не меняется
В ходе полимеризации	0,05	1	Ингибиование
Система I	0,2	4	Ингибиование
Система II	0,05 0,5	1 10	Активация Ингибиование

катализатора содержание кислорода в реакционной зоне не влияет на активность системы. Увеличение концентрации кислорода отражается на поведении катализатора. Наиболее подвержена ингибиющему действию кислорода сформированная катализитическая система. В тех случаях, когда кислород присутствует на стадии формирования активных центров, его ингибирующее действие проявляется сильнее, если первым с ним в контакт вступает алюминийорганическое соединение. Количество кислорода, приводящее к полному ингибиованию процесса полимеризации, в случае системы I в 4 раза, а системы II в 10 раз ниже по сравнению со сформированной катализитической системой. Более того, количество кислорода, вызывающее дезактивацию катализатора в ходе полимеризации, активирует систему II.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов можно сделать заключение, что влияние примеси кислорода на активность исследованного ванадиевого катализатора в процессе газофазной полимеризации этилена определяется последовательностью подачи компонентов катализатора и кислорода в реакционную зону и соотношением их концентраций.

Литература

1. Breslow D. S., Newburg N. R. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 18, p. 5072.
2. Белов Г. П., Располов Л. Н., Лисицыка А. П., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 9, с. 1568.
3. Шилов А. Е., Шульгин С. В., Сотникова Г. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 4, с. 808.
4. Phillips G. W., Carrick W. L. J. Polymer Sci., 1962, v. 59, № 168, p. 401.
5. Yoshuhari Doi, Yasuo Hattori, Ichiro Okure, Tominaga Keii. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1969, v. 72, № 12, p. 2621.
6. Masuda Takashi, Takami Yasuo. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 8, p. 2033.
7. Фирсов А. П., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 8, с. 1161.
8. Костандов Л. А., Ениколов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И., Маклакова Т. А., Акопян Л. А., Брикинштейн Х. А. А. с. 763379 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 34.

9. Алимарин И. П. Ж. прикл. химии, 1944, т. 17, № 1–2, с. 83.
10. Брилкина Т. Г., Шушунов В. А. Реакции металлорганических соединений с кислородом и перекисями. М.: Наука, 1966, с. 286.
11. Разваев Г. А., Граевский А. И., Демин О. И., Минскер К. С., Сухарев Ю. Г. Тр. по химии и химич. технологии. Горький: Волго-Вятск. кн. изд-во, 1960, вып. 3, с. 373.
12. Межиковский С. М., Киссин Ю. В., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 10, с. 2231.
13. Tominaga Keii. Kinetics of Ziegler – Natta Polymerization. Tokyo: Kodansha, 1972, p. 187.
14. Аллагова Н. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Маслин Д. Н. Комплексы металлорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. М.: Наука, 1970, с. 32.
15. Гофман Э. В кн.: Алюминийорганические соединения/Под ред. Жигача А. Ф. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 130.
16. Печковский В. В., Воробьев Н. И. Ж. неорган. химии, 1965, т. 10, № 6, с. 1433.
17. Мешкова И. Н., Кудрякова Н. Г., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1087.
18. Beerman C., Bestian H. Angew. Chemie, 1959, B. 71, № 19, S. 618.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.V.1981

**OXYGEN EFFECT ON THE ACTIVITY_I OF SUPPORTED VANADIUM
CATALYST DURING GASEOUS-PHASE POLYMERIZATION
OF ETHYLENE**

Dubnikova I. L., Meshkova I. N., D'yachkovskii F. S.

S u m m a r y

The effect of oxygen additives on the catalytic activity of supported VCl_4 / perlite – $Al(iso-Bu)_3$ catalyst during gaseous-phase polymerization of ethylene has been studied. Oxygen was introduced into the reaction zone both on the stage of the formation of active centres and in the course of polymerization. The completely formed catalytic system was shown to be mostly affected by the inhibiting action of oxygen. The preliminary interaction of oxygen with $Al(iso-Bu)_3$ resulted in decrease of initial activity of the catalyst and in acceleration of its desactivation. At the oxidation of vanadium component by oxygen the effect of the catalyst activation was observed.