

УДК 541.64:547.313.2:546.821

О ВЛИЯНИИ ПОБОЧНЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ
НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА
НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ $TiCl_3$

Аладышев А. М., Лисицын Д. М., Дьячковский Ф. С.

Изучена полимеризация пропилена на высокоактивной катализитической системе $TiCl_3 + Et_2AlCl$ и на катализитической системе $TiCl_3(TAC-132) + Et_2AlCl$. Приведены возможные схемы и рассмотрены некоторые причины образования димеров пропилена. Экспериментально доказано влияние димеров пропилена на скорость полимеризации. Предложена математическая модель процесса полимеризации с учетом диффузионного торможения и влияния образующихся димеров, которая с достаточной точностью описывает эту реакцию.

Известно, что полимеризация пропилена на катализитической системе $TiCl_3 + Et_2AlCl$ является гетерогенным процессом и характеризуется уменьшением скорости полимеризации [1]. Это может быть связано с образованием $EtAlCl_2$ в ходе реакции [2], с химической гибелью активных центров катализатора [3] и с блокированием центров роста полимером, накапливающимся на поверхности частиц катализатора, т. е. с диффузионным торможением [4].

Ранее [5] было показано, что уменьшение скорости полимеризации на высокоактивной катализитической системе $TiCl_3 + Et_2AlCl$ может быть связано с уменьшением скорости диффузии мономера через пленку полимера, образующуюся на поверхности катализатора. Однако это может быть связано также с химической дезактивацией активных центров катализатора и с наличием микропримесей. Последние могут отравлять катализатор (метилацетилен, CO , CO_2), а также катализировать побочные реакции мономера (как, например, кислород и вода), приводящие к образованию низкомолекулярных продуктов (в основном димеров пропилена).

Цель настоящей работы — исследование влияния образующихся низкомолекулярных продуктов на скорость полимеризации пропилена на высокоактивной катализитической системе $TiCl_3 + Et_2AlCl$ и на катализаторе $TiCl_3(TAC-132) + Et_2AlCl$.

Для полимеризации использовали пропилен, полученный при крекинге нефти на Московском НПЗ, с содержанием основного продукта 99,5 об. %. Перед полимеризацией пропилен ректифицировали на колонке с числом теоретических тарелок ~100, а затем подвергали дополнительной очистке на колонках, заполненных молекулярными ситами марки 4А и пиролюзитом. Контроль чистоты пропилена и его состав определялся хроматографически. Состав полученного газа: пропилен — 99,9 об. %, пропан — 0,1 об. %.

Исследования проводили на катализаторе японской фирмы марки ТАС-132 и на высокоактивном микросферическом катализаторе, полученному в лабораторных условиях путем восстановления $TiCl_4$ алюминийорганическим соединением.

В качестве сокатализатора применяли диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), полученный прямым синтезом на промышленной установке МНПЗ. Перед полимеризацией ДЭАХ подвергали дополнительной перегонке в вакууме. Мольное соотношение $Cl : Al = 1,31$.

Исследование полимеризации пропилена проводили в режиме полного заполнения в среде жидкого мономера [5, 6] в реакторе емкостью 250 см³, изготовленном из нержавеющей стали. Выделение димеров пропилена, образующихся в процессе полимеризации наряду с изотактическим и атактическим ПП, осуществляли по следующей методике. По окончании опыта весь пропилен из реактора с частью димеров перемораживали в вакуумированный баллон, в который предварительно при помощи шприца вводили определенное количество стандартного углеводорода (изотексан). Количество выделенных димеров определяли хроматографически. Оставшуюся часть димеров пропилена удаляли из реактора с помощью форвакуум-

Таблица 1

Выход димеров пропилена при различных условиях проведения полимеризации
 (Высокоактивный катализатор (опыты 1–6) и ТАС-132 (опыты 7–11))

Опыт, №	T, K	$[TiCl_3] \cdot 10^4$, моль/л	$[Et_2AlCl] \cdot 10^3$, моль/л	Время, мин	Выход	
					ПП, г	димеров, % от ПП
1	343	4,19	8,00	250	39,5	0,03
2	343	3,52	15,63	240	43,8	0,02
3	343	4,22	12,08	200	34,3	0,02
4	343	4,16	32,87	100	29,0	0,02
5	343	2,58	7,96	540	32,4	0,06
6	323	3,72	13,90	230	22,4	0,10
7	343	6,96	10,68	302	32,3	1,56
8	343	6,05	10,26	145	28,0	0,86
9	343	4,91	10,44	480	37,5	7,50
10	333	6,47	9,09	302	21,0	2,60
11	323	5,95	8,38	312	15,8	6,30

Таблица 2

Состав низкомолекулярных побочных продуктов, полученных на высокоактивной катализитической системе

Димеры пропилена	Содержание, мол. %	Димеры пропилена	Содержание, мол. %
4-Метилпентен-1	32	транс-Гексен-2	10
цикло-4-Метилпентен-2	6	цикло-Гексен-3	0,1
транс-4-Метилпентен-2	30	транс-Гексен-3	0,2
2-Метилпентен-1	4	2,3-Диметилбутен-1	4
2-Метилпентен-2	4	2,3-Диметилбутен-2	0,2
Гексен-1	3	Прочие продукты *	0,5
цикло-Гексен-2	6		

* Неидентифицированные тримеры пропилена.

ного насоса при 363К в течение 1 ч и собирали в калиброванную стеклянную ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Полноту удаления контролировали по неизменности давления в установке.

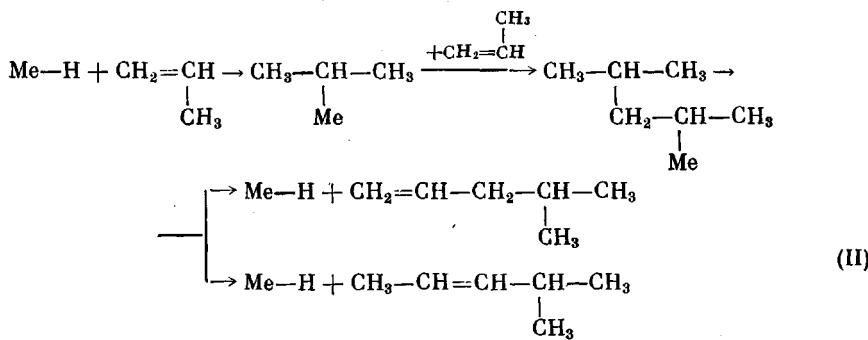
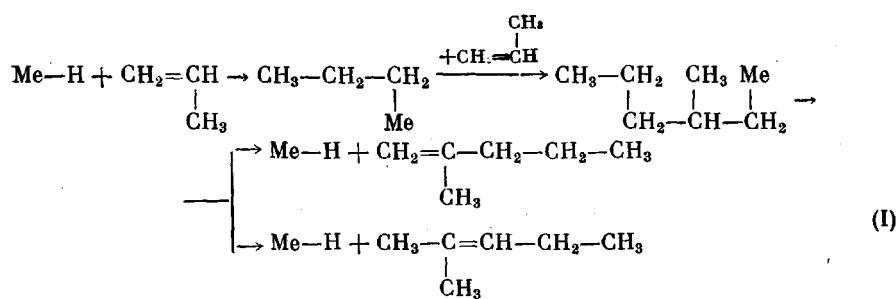
Образовавшиеся в процессе полимеризации димеры пропилена идентифицировали методом сочетания газохроматографического анализа с селективным детектированием ненасыщенных соединений [7]. Идентификацию проводили с использованием высокоеффективной капиллярной колонки (длина $l=50$ м, диаметр $d=0,25$ мм, неподвижная жидкая фаза диметилсульфалан, 273К) как по величинам относительных объемов удерживания, так и методом добавки индивидуальных эталонных углеводородов (гексен-1, 2-метилпентен-1, 4-метилпентен-1).

Условия опытов, количество и состав полученных на высокоактивной катализитической системе $TiCl_3+Et_2AlCl$ димеров пропилена приведены в табл. 1 и 2. На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления полимера и изменения константы скорости в процессе полимеризации.

Для выяснения влияния образующихся димеров пропилена на скорость полимеризации была проведена серия опытов с введением димеров в зону реакции. Полученные результаты представлены на рис. 2.

В присутствии гетерогенного катализатора $TiCl_3+Et_2AlCl$ кроме образования изотактического и атактического ПП могут протекать процессы димеризации мономера и изомеризации образующихся в ходе полимеризации димеров пропилена [8].

Рассмотрим возможные схемы и причины образования димеров. Как отмечалось выше, побочные низкомолекулярные продукты состоят в основном из димеров и незначительных количеств тримеров пропилена (табл. 2). Димеры пропилена различаются между собой положением как CH_3 -группы, так и двойной связи в углеродной цепи. Возможные схемы образования некоторых димеров пропилена приведены ниже (Me – металл):



Как видно из приведенной схемы, возможны различные варианты присоединений молекул пропилена к активному центру. Например, образование 2-метилпентенов может идти путем присоединения молекул мономера по типу «голова к хвосту», т. е. по типу присоединения, приводящего к образованию изотактического ПП. Остальные же димеры пропилена могут получаться только при аномальных присоединениях по типу «хвост к голове», «хвост к хвосту» и «голова к голове». Следует отметить, что скелетной изомеризации на каталитической системе $TiCl_3 + Et_2AlCl$ не наблюдается [9].

Изомеры по положению двойной связи могут образовываться двумя путями: 1) изомеризацией образующихся в первый момент α -олефинов в β -олефины [10]; 2) различным путем миграции атома водорода к атому металла при отщеплении димерной молекулы от активного центра.

Образование димеров пропилена может происходить под действием алкооксисоединений титана, катализирующих димеризацию пропилена [11], которые могут получаться из компонентов каталитического комплекса в присутствии кислорода и влаги [1]. Микропримеси кислорода и влаги могут попадать в реакционный объем как с компонентами каталитического комплекса, так и с мономером. Наличие в реакционной смеси EtAlCl_2 также может способствовать образованию димеров.

Из сравнения данных хроматографического анализа димеров, полученных на катализаторе ТАС-132 [6] и на высокоактивном катализаторе, следует, что их состав и соотношение компонентов практически одинаковы, а общее количество различно. Так, количество димеров, образующееся на катализитической системе ТАС-132+Et₂AlCl при прочих равных условиях примерно в 50–100 раз больше, чем на исследуемой высокоактивной катализитической системе. Возможно, что количество образующихся димеров зависит от метода приготовления катализатора. Способ приготовления высокоактивного катализатора на основе TiCl₃ практически исключает его контакт с кислородом, в то время как при приготовлении катализатора ТАС-132 на стадии размоля не исключена возможность частичного окисления катализатора.

В работе [6] показано, что количество полученных в процессе полимеризации димеров связано линейной зависимостью с содержанием катализатора, временем полимеризации и не зависит от количества сокатализатора. В связи с этим справедливо уравнение

$$Q_d = k_d c_m g \tau,$$

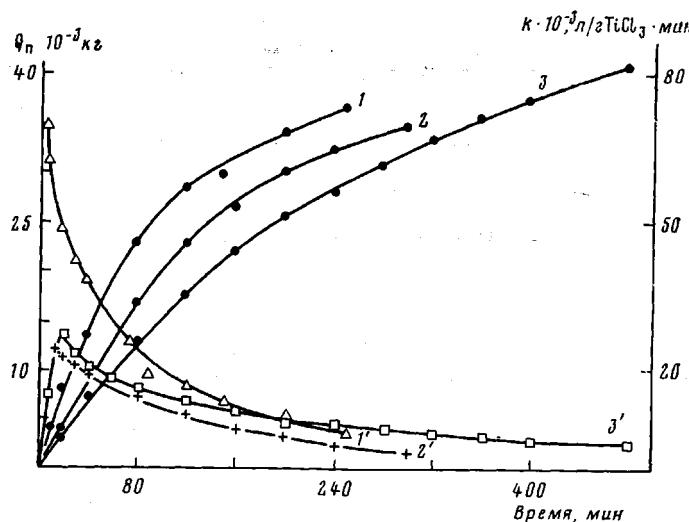


Рис. 1. Кривые накопления полимера (1-3) и изменения константы скорости полимеризации пропилена (1'-3'): 1, 1' - опыт 1, 2, 2' - 7, 3, 3' - 9.

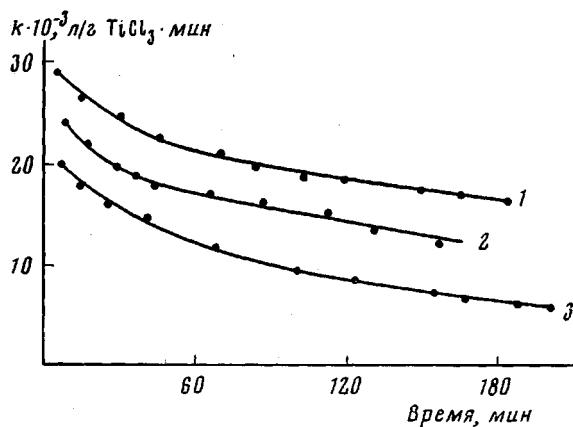


Рис. 2. Влияние димеров пропилена на константу скорости полимеризации пропилена: 1 - без ввода, 2 и 3 - с вводом димеров в зону реакции.
Концентрация димеров $1,37 \cdot 10^{-2}$ (2) и $2,02 \cdot 10^{-2}$ моль/л (3)

где k_d — константа скорости образования димеров пропилена, л/моль·с; c_m — концентрация мономера в реакторе, моль/л; g — количество катализатора, моли; τ — время полимеризации, с; Q_d — количество образовавшихся димеров, моли.

Ранее было показано [5], что изменение скорости полимеризации пропилена в присутствии высокоактивной каталитической системы с учетом только диффузационного торможения можно представить как функцию накопления полимера во времени

$$\frac{dQ_n}{d\tau} = w_n = \frac{w_0}{1 + E Q_n}, \quad (1)$$

где Q_n — количество образовавшегося полимера, моли; w_0 — начальная скорость полимеризации, моль/с; $E = \frac{k_p n_p}{S_0^2 n_p^2 D_{P_n}}$. Если обозначить $k_p n_p = A$ и $n_p S_0 = B$, то

$$E = \frac{A}{B^2 D_{P_n}}, \quad (2)$$

где k_p — константа роста полимерной цепи, л/моль·с; S_0 — площадь единичного активного центра, см²/моль; D — коэффициент диффузии, см²/с; n_p — текущее число активных центров катализатора, моли; ρ_n — плотность образовавшегося полимера, моль/л.

Толщина слоя полимера определяется как

$$l = \frac{Q_n}{n_p S_0 \rho_n} \quad (3)$$

Тогда уравнение обратной скорости полимеризации с учетом соотношений (2) и (3) будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{w_n} = \frac{1}{w_0} \left(1 + \frac{Al}{BD} \right) \quad (4)$$

Рассмотрим различные случаи протекания процесса.

1. Условие $\frac{Al}{BD} \gg 1$ соответствует низкому коэффициенту диффузии,

высокой константе роста полимерной цепи, достаточно большой толщине полимерного слоя. Изменение скорости полимеризации в этом случае будет определяться изменением скорости диффузии мономера через полимерную пленку [5] и изменением числа активных центров катализатора.

Уравнение (4) примет вид

$$\frac{1}{w_n} = \frac{1}{w_0} \frac{Al}{BD} = \frac{l}{n_p S_0 c_0 D}, \quad (5)$$

где c_0 — начальная концентрация мономера в реакторе, моль/л.

Из уравнения (5) следует, что изменение скорости полимеризации может происходить за счет возрастания толщины полимерного слоя и соответственно изменения скорости диффузии мономера через полимерную пленку, а также за счет изменения числа активных центров катализатора и не зависит от изменения константы роста цепи, что характерно для диффузионной области.

Как отмечалось выше, в димерной смеси присутствуют в значительном количестве β -олефины (~60%), которые не способны практически со-полимеризоваться с пропиленом. Однако они могут оказывать дезактивирующее влияние, блокируя активные центры катализатора, т. е. образующиеся β -олефины являются ингибиторами полимеризации. Для этого случая уравнение изменения числа активных центров можно записать так

$$n_p = \frac{n_0}{1+k'\delta}, \quad (6)$$

где n_0 — начальное число активных центров, моли; k' — отношение констант адсорбции и десорбции димеров пропилена (β -олефинов); δ — отношение концентраций димеров (β -олефинов) пропилена и мономера в реакционной зоне. Тогда уравнение скорости полимеризации для этого случая с учетом диффузионного торможения будет иметь вид

$$\frac{dQ_n}{dt} = \frac{w_0}{(1+k'\delta)(1+EQ_n)} \quad (7)$$

Из соотношения (7) следует, что с увеличением значения k' и количества образующихся димеров скорость полимеризации будет уменьшаться.

2. Условие $\frac{Al}{BD} \ll 1$ соответствует высокому коэффициенту диффузии,

низкой константе скорости роста цепи, небольшой толщине полимерного слоя (т. е. реакция протекает в кинетической области и уменьшение скоп-

рости полимеризации можно объяснить только изменением константы роста цепи и числа активных центров катализатора).

Очевидно, что образующиеся в ходе реакции α -олефины способны как гомополимеризоваться на данной катализитической системе, так и вступать в реакцию сополимеризации с пропиленом. Однако константы скорости вхождения их молекул в полимерную цепь малы из-за больших стерических препятствий (так, например, для 4-метилпентена-1 константа скорости гомополимеризации на порядок ниже, чем для пропилена [12]).

Таким образом, полимеризацию пропилена на исследуемых катализитических системах нужно рассматривать как сополимеризацию пропилена с образующимися димерами (α -олефинами и некоторыми β -олефинами), поэтому для более точного описания процесса необходимо знать константы сополимеризации для каждого из компонентов. Ввиду сложности определения последних в уравнение для расчета константы сополимеризации k_p^c введем «эффективную константу» k_{66} сополимеризации димеров. Тогда уравнение для определения константы сополимеризации можно записать в виде

$$k_p^c = \frac{1}{1+j} \left(j k_{33} \frac{1+r_1}{a+j} + k_{66} \frac{1+r_2}{1+j/a} \right), \quad (8)$$

$$a = \frac{k_{33}r_2}{k_{66}r_1}; \quad r_1 = \frac{k_{33}}{k_{36}}; \quad r_2 = \frac{k_{66}}{k_{63}};$$

где r_1 и r_2 — константы сополимеризации; k_{33} — константа скорости присоединения пропилена к растущей цепи после присоединения пропилена, л/моль·с; k_{66} — константа скорости присоединения димера пропилена к растущей цепи после присоединения димера пропилена, л/моль·с; k_{63} — константа скорости присоединения пропилена к растущей цепи после присоединения димера пропилена, л/моль·с; k_{36} — константа скорости присоединения димера пропилена к растущей цепи после присоединения пропилена, л/моль·с; j — отношение мольных концентраций пропилена и димеров пропилена в жидкой фазе.

При полимеризации на высокоактивной катализитической системе $TiCl_3+Et_2AlCl$ и на катализитической системе TAC-132+ Et_2AlCl присоединение димеров пропилена к растущей цепи после димера практически не имеет места. Отсутствие диад димер — димер в цепи ПП следует из данных ИК-спектроскопии, подтверждающих отсутствие разветвлений в цепи ПП. Тогда членом $k_{66} \frac{1+r_2}{1+j/a}$ можно пренебречь и уравнение (8) примет вид

$$k_p^c = \frac{1}{1+j} \left(j k_{33} \frac{1+r_1}{a+j} \right) \quad (9)$$

Подставив в уравнение (9) значения r_1 и a , получим

$$k_p^c = \frac{j k_{33} + k_{36}}{(1+j) \left(1 + \frac{k_{36}}{j k_{63}} \right)} \quad (10)$$

Так как $j \gg 1$, то разделив числитель и знаменатель в уравнении (10) на j при условии что $k_{33} \gg k_{36}/j$, имеем

$$k_p^c = \frac{k_{33}}{1+k_{36}/j k_{63}} \quad (11)$$

Обозначив k_{36}/k_{63} k'' , а $1/j \delta'$ и учитывая, что $k_{33}=k_p^0$, приходим к следующему выражению для константы сополимеризации

$$k_p^c = \frac{k_p^0}{1+k''\delta'} \quad (12)$$

где k_p^0 — начальная константа скорости роста полимерной цепи л/моль·с.

Уравнение скорости полимеризации для этого случая с учетом того,

что число активных центров катализатора тоже может изменяться под воздействием образующихся димеров (β -олефинов), можно записать как

$$\frac{dQ_n}{dt} = \frac{k_p^0 n_0}{(1+k''\delta')(1+k'\delta)} c_m \quad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что с увеличением значений k' и k'' , а также количества образующихся димеров скорость полимеризации будет уменьшаться.

3. Условие $\frac{Al}{BD} \approx 1$ соответствует высокому коэффициенту диффузии, высокой константе роста цепи и достаточно большой толщине полимерного слоя.

В этом случае

$$\frac{1}{w_n} = \frac{1}{k_p n_p c_0} \left(1 + \frac{k_p l}{S_0 D} \right), \quad (14)$$

и реакция протекает в переходной области, где, как следует из уравнения (14), уменьшение скорости полимеризации можно объяснить изменением скорости диффузии мономера через пленку полимера, а также изменением константы роста цепи и числа активных центров катализатора.

Уравнение скорости полимеризации с учетом соотношений (1), (6) и (12) будет иметь вид

$$\frac{dQ_n}{dt} = \frac{w_0}{(1+k'\delta)(1+k''\delta')(1+EQ_n)} \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что с увеличением значений k' и k'' , количества образующихся димеров, а также с увеличением количества образующегося полимера скорость полимеризации будет уменьшаться.

Для высокоактивных катализаторов на основе $TiCl_3$ характерна полимеризация в диффузационной области [5], где, как отмечалось выше, изменение скорости полимеризации может происходить только за счет изменения числа активных центров катализатора и скорости диффузии мономера через полимерную пленку. Поэтому для дальнейших рассуждений можно использовать уравнение (7).

При описании полимеризации пропилена в режиме полного заполнения реактора в среде жидкого мономера использовали систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dQ_n}{dt} &= \frac{w_0}{(1+k'\delta)(1+EQ_n)} \\ c_d(\tau) &= \frac{Q_n(\tau)}{V_0 - V_n(\tau)} \\ c_m(\tau) &= \frac{Q_{m_0} + Q_m(\tau) - Q_n(\tau) - Q_d(\tau)}{V_0 - V_n(\tau)} * \quad (16) \\ Q_d(\tau) &= k_d c_m g \tau \\ Q_m(\tau) &= \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_n} \right) Q_n(\tau) + \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_n} \right) Q_d(\tau) * \\ \text{при } \delta(\tau) &= \frac{c_d(\tau)}{c_m(\tau)}, \quad Q_{m_0} = c_{m_0} V_0 \text{ и } V_n(\tau) = \frac{Q_n(\tau)}{\rho_n}, \end{aligned}$$

где c_d — концентрация димеров в жидкой фазе, моль/л; V_0 — объем реактора, л; V_n — объем образовавшегося полимера, л; Q_{m_0} — начальное количество мономера в реакторе, моли; Q_m — количество мономера, вводимого в реактор с подпиткой, моли; c_{m_0} — начальная концентрация мономера в реакторе, моль/л; ρ_d — плотность образовавшихся димеров, моль/л; ρ_m — плотность мономера в реакторе, моль/л. В системе (16) уравнения, отме-

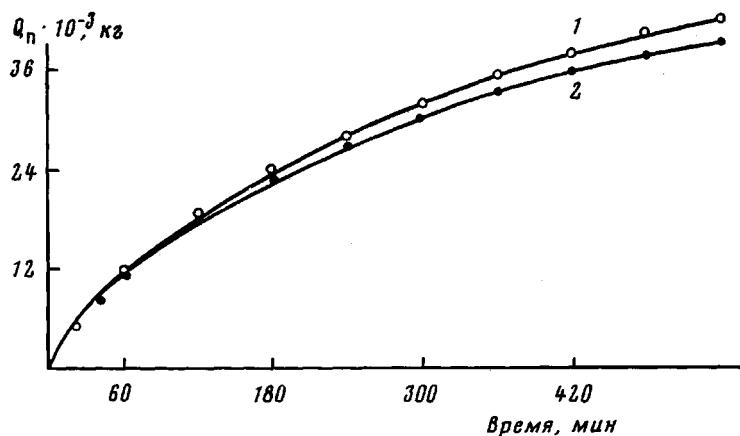


Рис. 3. Расчетная (1) и экспериментальная кривая накопления полимера во времени (2)

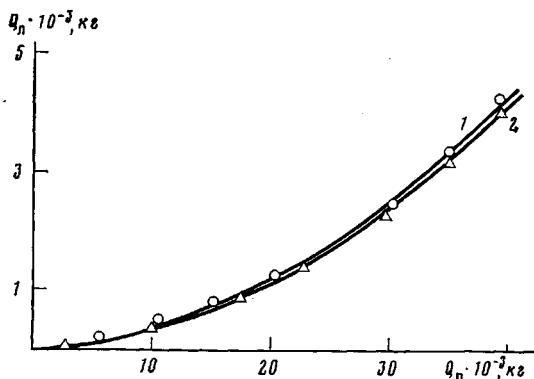


Рис. 4. Расчетная (1) и экспериментальная кривая накопления димеров пропилена (2) в зависимости от накопления полимера

ченные звездочкой, были получены из уравнения материального баланса процесса по мономеру. Эта система была составлена применительно к полимеризации на катализаторе ТАС-132 и затем смоделирована на ЭВМ. В дальнейшем система дифференциальных уравнений (16) была использована для описания полимеризации на высокоактивной катализитической системе и также смоделирована на ЭВМ. Было рассчитано несколько вариантов накопления полимера во времени при различных условиях полимеризации. Как видно из рис. 3, полученная расчетная кривая совпадает с экспериментальной, следовательно, полимеризация пропилена на высокоактивной катализитической системе может быть с достаточной точностью в пределах ошибки эксперимента описана этой системой дифференциальных уравнений. Кроме того, в результате моделирования были получены расчетные данные накопления димеров пропилена в зависимости от накопления полимера, совпадающие с экспериментальными (рис. 4).

ЛИТЕРАТУРА

- Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Наука, 1976, с. 136.
- Caunt A. D. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 4, № 1, p. 49.
- Kohn E., Schuurmans H. J. L., Cavender J. V., Mendelson R. A. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 166, p. 681.
- Brockmeier N. F., Rogan J. B. AlChE J. Symp. Ser., 1976, v. 172, № 160, p. 28.
- Пебалк В. В., Алладышев А. М., Лисицын Д. М., Бухаркина Н. С., Коновалов В. П., Звягин О. М., Дьячковский Ф. С. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1980, с. 39.
- Васильченко С. В., Лисицын Д. М., Позняк Т. И., Дьячковский Ф. С., Уваров Б. А. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1977, с. 132.

7. Позняк Т. И., Лисицын Д. М., Дьячковский Ф. С., Разумовский С. Д. Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, вып. 4, с. 783.
8. Shimizu A., Otsu T., Imoto M. J. Polymer Sci. B, 1965, v. 3, № 12, p. 1031.
9. Schindler A. Makromolek. Chem., 1966, B, 90, № 4, S. 284.
10. Marvel C. S., Stille J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 7, p. 1740.
11. Белов Г. П., Джабиева З. М., Дьячковский Ф. С. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1978, с. 119.
12. Штейнбак В. И., Америк В. В., Якобсон Ф. И., Иванюков Д. В., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1621.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.XII.1980

**ON THE EFFECT OF SIDE LOW-MOLECULAR PRODUCTS ON THE RATE
OF POLYMERIZATION OF PROPYLENE ON THE $TiCl_3$ -BASED
CATALYTIC SYSTEM**

Aladyshev A. M., Lisitsyn D. M., D'yatchkovskii F. S.

S u m m a r y

The polymerization of propylene on the high-active catalytic system $TiCl_3 + AlEt_2Cl$ and on the catalytic system $TiCl_3$ (TAC-132) + $AlEt_2Cl$ has been studied. The possible schemes and some reasons of propylene dimers formation are discussed. The effect of propylene dimer products on the rate of the polymerization is experimentally proved. The mathematical model of the polymerization process taking into account the diffusional retardation and dimer effect is proposed permitting to describe this reaction rather accurately.