

УДК 541(64+127):547(256.2+313.2)

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ РАСХОДОВАНИЯ ЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЕГО НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ КАОЛИНА, ОБРАБОТАННОГО АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*Власова Н. Н., Матковский П. Е., Ениколопян Н. С.,  
Папоян А. Т., Восторгов Б. Е., Сергеев В. И.*

Изучено влияние температуры осушки и природы каолина, концентрации и природы алюминийорганического соединения, давления этилена, температуры, продолжительности форконтактной обработки каолина на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его на поверхности частиц каолина. Предложены способы оптимального проведения процесса полимеризационного наполнения. Предполагается, что катализитическая активность обработанного каолина определяется соединениями титана, ванадия и(или) хрома, присутствующими в каолине.

В последние годы проводятся интенсивные исследования, направленные на разработку различных вариантов метода полимеризационного получения наполненных полиолефинов [1]. Его сущность заключается в том, что композицию полимер — наполнитель получают полимеризацией соответствующего мономера непосредственно на поверхности частиц наполнителя. Процессы получения наполненных полиолефинов включают следующие основные стадии. 1) подготовка наполнителя; 2) активация поверхности частиц подготовленного наполнителя соединениями переходных металлов ( $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$  и др.); 3) обработка подготовленного и активированного наполнителя алюминийорганическими соединениями ( $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(\text{изо}-C_4H_9)_3$  и др.); 4) жидкофазная или газофазная полимеризация олефина. С целью снижения расхода катализатора и упрощения технологического оформления процессов последние две стадии в большинстве случаев совмещают.

В качестве наполнителей используют разнообразные натуральные и синтетические материалы в высокодисперсном состоянии. Элементный анализ и исследование наполнителей натурального происхождения (каолина, кальцита, асбеста, базальта, туфа, пемзы, перлита, песка и т. п.) различными физико-химическими методами свидетельствуют о том, что наряду с другими элементами они содержат в виде окислов или солей цепь ряд переходных металлов и среди них, в частности, титан, ванадий и хром [2].

Это открывает принципиальную возможность использования конструкционных переходных металлов минеральных наполнителей в качестве основы комплексных катализаторов полимеризации. Реализация такого подхода может привести к упрощению технологического оформления процессов полимеризационного получения наполненных полиолефинов за счет исключения стадии активации подготовленных наполнителей соединениями переходных металлов. Приведенные соображения подтверждаются результатами работы [3], в которой отмечена возможность осуществления полимеризации этилена на поверхности частиц каолина, обработанного алюминийорганическими соединениями.

С целью получения информации об условиях полимеризации и характеристиках процессов полимеризационного получения наполненного высокодисперсными натуральными наполнителями ПЭ с использованием

в качестве основы комплексных катализаторов конституционных окислов переходных металлов нами изучено влияние различных факторов на кинетику расходования этилена при полимеризации его на поверхности частиц каолина, обработанного алюминийорганическими соединениями (АОС), и на свойства образующихся полиэтиленкаолиновых композиций (ПЭКК). В настоящем сообщении приведены полученные при этом результаты.

В работе использовали каолины Глуховецкого (КГ-293) и Еленинского (КЕ-293) месторождений с удельной поверхностью 24 и 20 м<sup>2</sup>/г соответственно, содержащие 0,4±0,1 вес.% титана, 0,11±0,03 вес.% ванадия и 0,02±0,01 вес.% хрома. В исходном состоянии каолин ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) содержит 13,9 вес.% кристаллизационной и 0,5–0,8 вес.% гигроскопической воды; насыщенная масса каолина 220 кг/м<sup>3</sup>; более 96 вес.% каолина представляет собой частицы с эквивалентным диаметром  $D < 100$  мкм. Перед полимеризацией каолин подвергали термической осушке в токе воздуха в муфельной печи при 393–1273 К в течение 5 ч.

Дериватограммы образцов каолина получали на дериватографе фирмы «Паулек – Эрдей» на воздухе в условиях динамического повышения температуры (3 град/мин).

Бесовое и численное распределение исходных и осущенных каолинов по эквивалентному диаметру частиц определяли методом малоуглового рассеяния лазерного пучка сuspензией препарата в *n*-гептане или в этаноле при постоянном диспергировании на приборе Malvern-ST-1800 с автоматической обработкой результатов по специальной программе на ЭВМ с числовой выдачей 15 ступенчатых гистограмм. Методы подготовки и осушки применявшимся в работе *n*-гептана, деароматизированного бензина, толуола, этилена, 1-бутина, водорода, дистилляции алюминийхлорида, триэтил- и триизобутилалюминия, а также установка для изучения кинетических закономерностей полимеризации этилена и методика проведения экспериментов описаны ранее [4, 5]. В реактор в первую очередь загружали осушенный каолин, деаэрировали его в вакууме при прогревании реактора до 333 К в течение 30 мин, после чего вводили в реактор растворитель, мономер (водород или 1-бутил) и, наконец, после установления заданной температуры – АОС. Такая последовательность операций позволяла производить обработку каолина алюминийорганическими соединениями непосредственно в реакторе перед началом или в процессе полимеризации.

В сериях параллельных опытов, в которых использовались одни и те же партии реагентов, воспроизводимость по расходу этилена в процессе полимеризации составляла ±10%.

Полимеризация этилена на поверхности частиц неосушенного, но обработанного АОС каолина при 293–373 К и давлениях этилена до 1,0 МПа, не идет. С заметной скоростью полимеризация протекает только при использовании образцов каолина, осушенного при 673–773 К. Дальнейшее повышение температуры осушки каолина до 1273 К при прочих неизменных условиях сопровождается монотонным повышением начальной скорости полимеризации и предельного интегрального расхода этилена (т. е. максимального покрытия частиц каолина ПЭ) (рис. 1). Оптимальные результаты получены с каолином, осушенным при 873–1273 К в условиях практически полного его термического дегидратирования (рис. 2) и глубокого дегидроксилирования поверхности частиц [6, 7]. Полимеризация этилена на поверхности частиц осушенного, но не обработанного АОС каолина, не протекает. Из этого следует, что активные центры полимеризации образуются в результате обработки осушенного каолина АОС. Протекание полимеризации без индукционного периода с максимальной скоростью в начальный момент реакции указывает на то, что формирование активных центров даже при низких температурах происходит с высокой скоростью.

Резкое повышение начальной скорости полимеризации этилена (от 0 до 0,22 ммоль этилена/г каолина·ат·мин) при повышении температуры осушки каолина от 273 до 873 К нельзя объяснить развитием поверхности каолина в процессе осушки, так как при этом происходит лишь незначительное повышение дисперсности частиц каолина (среднечисленный эквивалентный диаметр  $D_n$  частиц каолина снижается от 17 до 14 мкм) (рис. 3). Именно удаление воды в процессе глубокой осушки каолина является необходимой предпосылкой формирования активных центров полимеризации. В случае неосушенного каолина формирование активных центров на поверхности частиц каолина, видимо, затрудняется гидроксиалюминийалкилами и алюмоксанами, которые образуются в реакциях АОС с водой на поверхности частиц каолина.

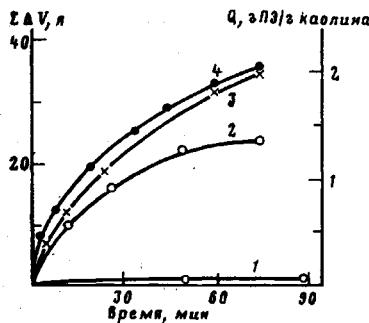


Рис. 1

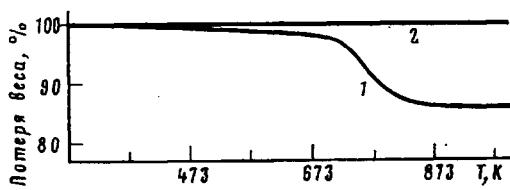


Рис. 2

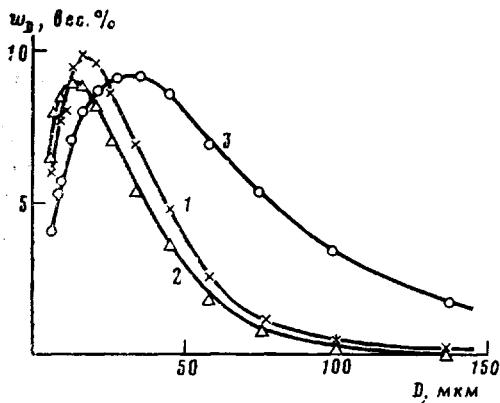


Рис. 3

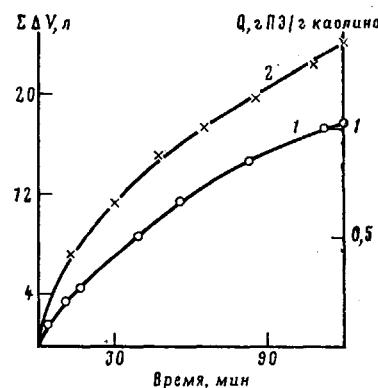


Рис. 4

Рис. 1. Влияние температуры осушки каолина КГ-293 на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его на поверхности частиц каолина, обработанного триизобутилалюминием. [Каолин]=100 г/л, [(изо- $C_2H_5)_3Al$ ]=15 ммоль/л; объем гептана 0,2 л; давление этилена 1,0 МПа; 353 K. Температура осушки каолина 673 (1), 873 (2), 1123 (3) и 1273 K (4)

Рис. 2. Дериватограммы неосущенного (1) и осущенного (973 K, 5 ч) (2) каолина КГ-293, полученные в динамических условиях на воздухе. Темп подъема температуры 3 град/мин

Рис. 3. Гистограммы массового распределения частиц каолина по эквивалентному диаметру: 1 – неосушенный каолин КГ-293, 2 – осушенный каолин КГ-293 (873 K, 5 ч на воздухе), 3 – неосушенный каолин КЕ-293

Рис. 4. Влияние природы каолина КЕ-293 (1) и КГ-293 (2) на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его на поверхности частиц каолина, обработанного диэтилалюминийхлоридом. Каолин – 100 г/л; гексан – 0,2 л; температура – 313 K; давление этилена – 1,0 МПа

Обращает на себя внимание чрезвычайно высокая термическая стабильность натуральной конституционной основы активных центров полимеризации. Прогревание каолина до 1273 K (в течение 5 ч на воздухе) не приводит к снижению скорости расходования этилена в процессе полимеризации (рис. 1).

Начальная скорость реакции и предельная степень покрытия частиц каолина ПЭ при полимеризации этилена в присутствии каолина КГ-293, обработанного диэтилалюминийхлоридом (0,15 моль на кг каолина), на 25% превышают указанные характеристики процесса на поверхности частиц каолина КЕ-293. Зависимость кинетических характеристик полимеризации этилена от природы каолина (рис. 4) хорошо коррелирует с зависимостью массового распределения частиц по дисперсности от природы каолина [8] (рис. 3). Следует иметь в виду, что отмеченная зависимость кинетических характеристик полимеризации от природы каолина может быть обусловлена не только дисперсностью, но и различиями в содержании (или соотношении) окислов титана, ванадия и хрома на поверхности частиц каолина.

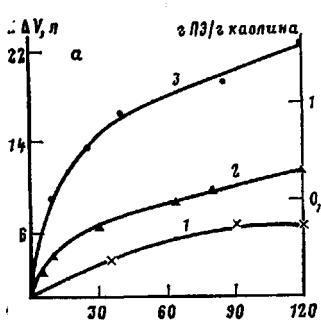


Рис. 5

Рис. 5. Влияние природы (а) и концентрации (б) АОС на кинетику расходования этилена в процессе полимеризационного получения ПЭКК при 313 К и давлении этилена 1,0 МПа. а: 1 –  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 2 –  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ , 3 –  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ; [Каолин] = 100 г/л, [АОС] = 15 ммоль/л, объем гексана 0,2 л; б – 1–3 –  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ; 4–6 –  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; [АОС] = 0,0085 (1, 4), 0,015 (2), 0,03 (3), 0,017 (5) и 0,034 г/г каолина (б); [Каолин] = 83 г/л, объем бензина 0,6 л. Каолин КГ-293 осушали при 873 К

Рис. 6. Влияние температуры на кинетику расходования этилена в процессе полимеризации его в среде бензина (0,6 л) на поверхности частиц каолина, обработанного триизобутилалюминием. 1 – 313, 2 – 333, 3 – 353, 4 – 373 К. [Каолин] = 83 г/л;  $[(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}]$  = 0,015 г/г каолина; давление этилена 1,0 МПа

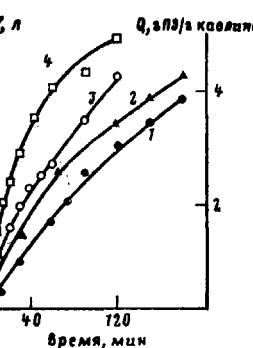


Рис. 6

Природа и концентрация АОС в растворе оказывают существенное влияние на кинетические характеристики реакции на поверхности частиц каолина (рис. 5). В ряду АОС –  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  наилучшие результаты получены с  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ . Это может быть обусловлено тем, что именно под действием  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  происходит самое интенсивное диспергирование частиц каолина в суспензии [3].

Зависимости скорости полимеризации и интегрального расхода этилена от концентрации АОС имеют экстремальный вид. Такой характер зависимостей, наиболее ярко выраженный в случае  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ , указывает на то, что АОС принимают участие как в актах образования активных центров полимеризации, так и в актах их дезактивации.

Полимеризация этилена на поверхности частиц каолина, обработанного АОС, протекает при давлениях этилена от 0,1 до 2,0 МПа. В интервале давлений от 0,3 до 1,0 МПа начальная скорость реакции возрастает линейно с повышением давления этилена.

Зависимость начальной скорости полимеризации и интегрального расхода этилена от температуры при полимеризации его на поверхности частиц каолина КЕ-293, обработанного диэтилалюминий-хлоридом, имеет экстремальный вид: оптимальные результаты получены при 313 К. При полимеризации этилена на поверхности частиц каолина КГ-193, обработанного  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , начальная скорость полимеризации и интегральный расход этилена монотонно возрастают с повышением температуры (рис. 6). Наблюдаемая энергия активации полимеризации в интервале температур 313–373 К равна 27,7 кДж/моль.

Скорость полимеризации во времени постепенно снижается (рис. 1, 4–6), что обусловлено, видимо, дезактивацией активных центров полимеризации. Это объяснение согласуется с тем, что обработка каолина алюминийорганическими соединениями при заданной температуре в отсутствие этилена сопровождается снижением начальной скорости полимеризации и общего расхода этилена. В результате форконтактирования каолина с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  в течение 3 ч при 313 К начальная скорость полимеризации уменьшается в 10 раз, а общий расход этилена в 5 раз. Форконтактирование каолина с  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  в тех же условиях в течение 16 ч приводит к снижению соответствующих характеристик процесса в 2 раза. Кинетическая информация, полученная в этих и в предыдущих сериях опытов, указывает на существенную роль АОС в образовании

и функционировании активных центров полимеризации. Отсутствие индукционного периода и периода возрастания скорости полимеризации свидетельствует о том, что активные центры полимеризации на поверхности частиц каолина возникают практически мгновенно в момент обработки каолина АОС.

Каталитическая активность обработанного АОС каолина определяется, вероятно, соединениями титана, ванадия и(или) хрома, которые, как уже отмечалось, присутствуют в каолине. Как и для многих других типично гетерогенных катализаторов, начальная скорость полимеризации и выход ПЭК линейно возрастают с увеличением количества загруженного в реактор каолина. Такой характер указанная зависимость имеет только в тех сериях опытов, где одновременно с повышением количества каолина производится соответствующее повышение концентрации АОС в растворе. Как и следовало ожидать, в условиях фиксированной концентрации АОС в растворе зависимости удельной начальной скорости полимеризации и выхода ПЭК от количества загруженного в реактор каолина имеют экстремальный вид. Это свидетельствует о локализации полимеризации на поверхности частиц каолина, однако выяснение природы активных центров полимеризации требует проведения дополнительных направленных модельных исследований и глубокого изучения отдельных стадий каталитического процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 3.
2. Федосеев А. Д., Григорьева Л. Ф., Макарова Т. А. Волокнистые силикаты. М.-Л.: Наука, 1966. 184 с.
3. Howard E. G., Lipscomb R. D., MacDonald R. N., Glazar B. L., Tulloch Ch. W., Collette J. Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 1981, v. 20, № 1, p. 421.
4. Матковский П. Е., Белова В. Н., Брикенштейн Х.-М. А., Дьячковский Ф. С., Денисова З. А., Киссин Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 252.
5. Руссиян Л. Н., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С., Брикенштейн Х.-М. А., Герасина М. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 619.
6. Ениколопян Н. С., Дьячковский Ф. С., Черная Л. И., Матковский П. Е., Колесников Ю. Н., Белов Г. П., Бокий Н. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 3, с. 633.
7. Черная Л. И., Матковский П. Е., Стунжас М. Г., Колесников Ю. Н., Брикенштейн Х.-М. А. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 33.
8. Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М.: Недра, 1963. 302 с.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
6.III.1984

#### INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON KINETICS OF CONSUMPTION OF ETHYLENE DURING ITS POLYMERIZATION ON THE SURFACE OF KAOLIN PARTICLES TREATED WITH ORGANOALUMINIUM COMPOUNDS

Vlasova N. N., Matkovskii P. Ye., Yenikolopyan N. S.,  
Papoyan A. T., Vostorgov B. Ye., Sergeev V. I.

#### Summary

The influence of the drying temperature and of the nature of kaolin, concentration and nature of organoaluminium compound, ethylene pressure, temperature and duration of precontact treating of kaolin on the kinetics of consumption of ethylene during its polymerization on the surface of kaolin particles has been studied. The methods of optimal carrying out the processes of polymerizational filling are proposed. The catalytic activity of treated kaolin is assumed to depend of the presence of titanium, vanadium and (or) chromium compounds in kaolin.