

УДК 541.64:547.313.3:546.821

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА ОСНОВЕ $TiCl_3$

*Гаврилов Ю. А., Аладышев А. М., Ковалева Н. Ю.,
Новокшонова Л. А., Бухаркина Н. С., Коновалов В. П.*

Методом капиллярной конденсации бензола и гептана изучена пористая структура высокоактивного микросферического $TiCl_3$ и катализатора марки ТАС-101. Исследование адсорбции паров бензола и гептана на поверхности образцов $TiCl_3$ позволило определить величину удельной поверхности, суммарный объем пор катализаторов и распределение объема пор по их эффективному радиусу. Показано, что наблюдаемое различие в кинетике полимеризации пропилена на изученных катализаторах можно связать с особенностями их пористой структуры.

В последнее время широкое распространение в производстве полиолефинов получают катализаторы с высокоразвитой поверхностью на основе соединений переходных металлов [1].

Известно [2–4], что такие характеристики катализаторов, как химический и гранулометрический состав, структура кристаллической решетки, величина удельной поверхности, во многом зависят от способа их приготовления. Как правило, сильно развитая удельная поверхность достигается увеличением дисперсности катализатора или повышением его пористости, которая создается путем обработки электронодонорными соединениями продукта восстановления $TiCl_4$, алюминийорганическими соединениями.

Однако имеющиеся в литературе данные, посвященные изучению структуры катализаторов полимеризации олефинов и взаимосвязи ее с особенностями кинетики полимеризации в присутствии этих катализаторов, немногочисленны [4–6].

В настоящей работе исследована пористая структура высокоактивного микросферического $TiCl_3$ и промышленного катализатора марки ТАС-101 и сделана попытка связать различия в кинетике полимеризации пропилена на этих катализаторах с особенностями их структуры.

В работе исследовали следующие катализаторы: промышленный катализатор японской фирмы «Титаниум К» марки ТАС-101, полученный алюмотермическим восстановлением $TiCl_4$ (тип I); высокоактивный микросферический $TiCl_3$, полученный в полупромышленных условиях на Московском нефтеперерабатывающем заводе, в двух модификациях (тип II и тип III).

Способ приготовления катализатора II включает последовательные стадии восстановления $TiCl_4$ диэтилалюминийхлоридом при низкой температуре, обработку продукта восстановления смесью дубилового эфира и изогексана, затем термообработку полученного продукта в среде $TiCl_4$ и подробно описан в работе [2]. Методика синтеза катализатора III отличается от способа приготовления катализатора II только наличием дополнительной стадии — предполимеризации (форконтакт). Форконтакт — это полимеризация этилена или пропилена на промежуточном продукте синтеза катализатора при небольшой температуре и времени контакта (~ 30 мин.). Эта стадия необходима для увеличения механической прочности гранул катализатора за счет образования на их поверхности полимерной пленки. При изучении поведения катализатора III при полимеризации пропилена было установлено, что форконтакт также резко увеличивает механическую прочность формирующихся сферических частиц полимера.

Исследование пористой структуры катализаторов проводили методом капиллярной конденсации. В качестве адсорбентов использовали бензол и гептан марки х.ч., которые предварительно очищали и сушили по стандартным методикам [7]. Капиллярную конденсацию бензола и гептана изучали на вакуумных весах Мак-Бена-Бакра при 293 К. Образцы исследуемых катализаторов тренировали на установке в

течение 5 ч при комнатной температуре до остаточного давления в системе меньше 0,133 Па. Применение метода ртутной порометрии для изучения мелкопористых катализаторов в силу его методических особенностей (использование больших давлений) затруднено, так как может наблюдаться частичное разрушение пористой структуры, приводящее к искажению результатов измерений [6].

Полимеризацию пропилена проводили на установке в режиме полного заполнения реактора в среде сжиженного мономера [8]. Способ концентрирования и очистки пропилена, а также характеристики применяемых сокатализаторов (AlEt_2Cl и AlEt_3) описаны в работе [8].

Исследование адсорбции паров бензола и гептана на поверхности образцов TiCl_3 (I) — (III) позволило определить величину удельной поверхности катализаторов, суммарный объем пор и распределение объема пор по их эффективному радиусу.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции паров бензола на поверхности катализаторов I—III. Начальная область изотермы соответствует формированию монослоя и заполнению объема микропор катализатора бензolem до начала капиллярной конденсации. Наблюдаемый капиллярно-конденсационный гистерезис свидетельствует о достаточно развитой пористой структуре изучаемых катализаторов. Как следует из сравнения изотерм адсорбции, сильное влияние на их характер оказывает способ получения катализатора, в то время как изменение природы адсорбата практически не сказывается на ходе адсорбционных кривых (рис. 1). Необходимо отметить, что проведение многократно повторяющихся циклов адсорбция — десорбция на катализаторах II и III также приводит к изменению характера адсорбционных кривых, наиболее ярко проявляющемся в области малых заполнений поверхности, а в случае катализатора II — во всей области относительных давлений бензола (рис. 1, б, в). На этих же катализаторах наблюдалось незначительное понижение веса исходного образца катализатора по мере увеличения числа циклов адсорбция — десорбция. Так, например, для катализатора II указанное изменение веса для последовательных циклов 1, 2 и 3 составляет 0,3, 0,16 и 0,04 вес. % соответственно. Такое изменение характера адсорбционной кривой по мере увеличения числа циклов адсорбция — десорбция может быть связано с удалением с поверхности катализатора части адсорбированных на ней дибутилового эфира и TiCl_4 . Кроме того, из полученных данных следует, что увеличение числа циклов адсорбция — десорбция оказывает существенное влияние на положение точки начала капиллярно-конденсационного гистерезиса. В то же время предельная величина сорбции при $p/p_s \approx 1$ практически не менялась (рис. 1), что указывает на сохранение объема исходной пористой структуры катализатора.

Аналогичные исследования адсорбции бензола и гептана на катализаторе I, не содержащем на своей поверхности адсорбированного эфира, показывают, что в этом случае адсорбция бензола или гептана носит полностью обратимый характер (рис. 1, а, г).

Следует отметить, что адсорбционные исследования катализаторов, прошедших стадию форконтакта и содержащих на своей поверхности нелетучие органические соединения (ПЭ или ПП), встречают ряд трудностей: например, ограниченное набухание полимерной пленки в адсорбате. Чтобы учесть ошибку, вносимую набуханием полимерной пленки, была оценена степень набухания ПП, полученного в условиях, близких к тем, что реализуются при стадии форконтактирования. Проведенная оценка показывает, что завышение количества адсорбирующегося бензола, связанное с его набуханием в ПП, не превышает 3–5 вес. % и не вносит существенной ошибки при определении суммарного объема пор форконтактированных катализаторов.

В таблице представлены результаты определения суммарного объема пор для всех исследованных катализаторов, которые показывают, что наиболее развитой пористой структурой обладают катализаторы II и III. Форконтакт не приведет, как можно было бы ожидать, к существенному изменению суммарного объема пор, в то время как удельные поверхности этих катализаторов S_{BET} , найденные методом БЭТ, отличаются более чем в 5 раз. Развитие поверхности катализаторов II и III обусловлено в ос-

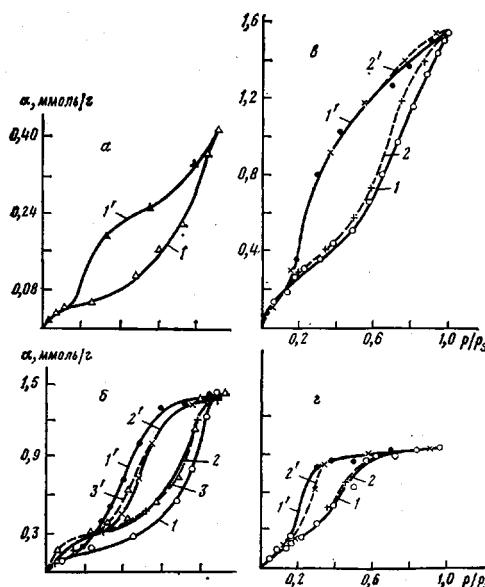


Рис. 1

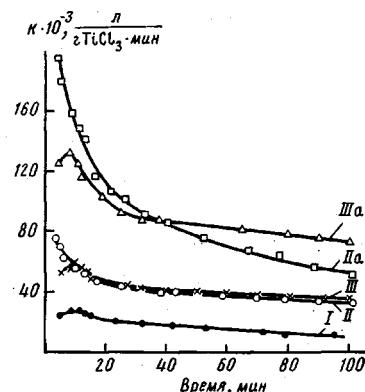


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола (*a*—*c*) и гептана (*ε*) на различных катализаторах при 293 К. *a*, *ε* — TAC-101; *b* — TiCl_3 (нефорконтактированный), *ε* — TiCl_3 (форконтактированный). 1—3 — адсорбционные, 1'—3' — десорбционные ветви

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации пропилена на различных катализитических системах: I — TAC-101+ AlEt_2Cl ; II — TiCl_3 (нефорконтактированный), + AlEt_2Cl ; IIIa — TiCl_3 (нефорконтактированный)+ AlEt_3 ; IIIa — TiCl_3 (форконтактированный)+ AlEt_3 . Условия полимеризации пропилена приведены в таблице

новном образованием пористой структуры в результате удаления из кристаллической решетки соединений алюминия за счет комплексообразования с электронодонором (в данном случае дибутиловым эфиром). Поэтому при одинаковой пористости должны были бы быть примерно равные удельные поверхности изучаемых катализаторов, чего не наблюдается в действительности. Указанное выше несоответствие между экспериментально найденными значениями суммарного объема пор и поверхности катализатора III $S_{\text{БЭТ}}$ связано, на наш взгляд, с образованием новой (вторичной) пористой структуры катализатора и с модификацией его поверхности, образующейся при форконтакте пленкой ПП. Модификация поверхности катализатора, по-видимому, способствует затрудненному транспорту азота при низких температурах через пленку полимера, частично блокирующего поры и внешнюю поверхность катализатора, что и приводит к заниженному значению величины $S_{\text{БЭТ}}$.

Сопоставление результатов исследования кинетики полимеризации пропилена (рис. 2, таблица) с данными анализа пористой структуры и величины удельной поверхности изучаемых катализаторов показывает, что

Характеристика пористой структуры катализаторов и их активности в полимеризации пропилена

(Время полимеризации 100 мин)

Адсорбент	Адсорбат	$V_{\text{пор.}}$ см ³ /г	Поверхность, м ² /г		Выход ПП, г/г TiCl_3	
			метод БЭТ	адсорбция бензола	AlEt_2Cl (343 К)	AlEt_3 (323 К)
I (TAC-101)	Бензол	0,032	20	28	630	—
	Гептан	0,035	—	—	—	—
II (нефорконтактированный)	Бензол	0,120	150	128	1920	3920
	Гептан	0,143	—	—	—	—
III (форконтактированный)	Бензол	0,138	27	145	1960	3890
	Гептан	0,111	—	—	—	—

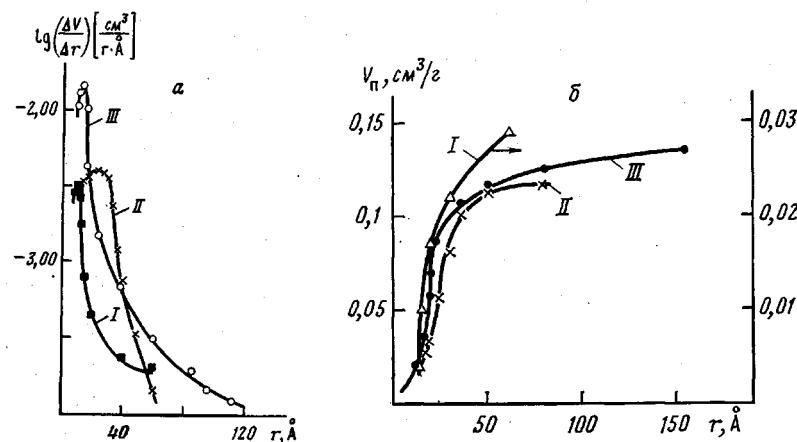


Рис. 3. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые распределения объема пор по эффективным радиусам, рассчитанные из изотермы капиллярной конденсации бензола: I — ТАС-101; II — TiCl_3 (нефорконтактированный); III — TiCl_3 (форконтактированный)

при одинаковых экспериментальных условиях уровень активности катализаторов коррелирует с их общим объемом пор. Так, например, катализатор I, имеющий суммарный объем пор и величину $S_{\text{Бэт}}$ в 4–5 раз меньшие, чем катализатор II, обладает и более низкой активностью. В то же время катализаторы II и III при близких значениях суммарного объема пор и практически одинаковой каталитической активности (таблица), как показано выше, сильно отличаются в значениях величин $S_{\text{Бэт}}$, что вызывает сомнение в правильности определения удельной поверхности форконтактированного катализатора методом БЭТ.

Поэтому был проведен расчет удельной поверхности катализаторов I–III из данных адсорбции бензола на их поверхности с использованием метода [9]. Изучаемые катализаторы рассматривали как переходнопористые, и величину удельной поверхности адсорбционной пленки на поверхности пор рассчитывали по десорбционной ветви кривой капиллярной конденсации в соответствии с уравнением

$$S_a = \frac{1}{\sigma} \int_{a_r}^{a_s} A_a da,$$

где A_a — дифференциальная мольная работа адсорбции $A_a = RT \ln \left(\frac{p_s}{p} \right)$,

кДж/моль; T — температура адсорбции, К; p_s — давление насыщенных паров адсорбата, Па; p — давление паров адсорбата, Па; σ — поверхностное натяжение соответствующего адсорбата (нормальная жидкость), кДж/м²; a — величина адсорбции для точки начала необратимого гистерезиса, моль/г; a_s — предельная величина сорбции при $p/p_s = 1$, моль/г.

Расчет проводили методом численного интегрирования. Полученные для катализаторов II и III значения удельных поверхностей близки и соответственно равны 128 и 145 м²/г, что хорошо коррелирует с примерно равной активностью этих катализаторов в полимеризации пропилена.

Из представленных на рис. 3 дифференциальных и интегральных кривых распределения объема пор в зависимости от их эффективного радиуса видно, что проведение форконтакта приводит к заметному уширению распределения объема пор и к смещению максимума кривой распределения в сторону более мелких пор. Эти изменения, как уже отмечалось выше, связаны с образованием вторичной пористой структуры катализатора за счет его модификации полимерной пленкой. В этом случае происходит как частичная агломерация исходного катализатора, что сопровождается образованием широкопористой структуры, так и некоторое уменьшение

эффективного радиуса исходных пор за счет образования в них полимера при форконтакте.

Приведенные на рис. 2 кинетические кривые показывают, что в случае использования катализатора II (вне зависимости от природы сокатализатора) понижение скорости полимеризации наблюдается с самого начала процесса, а для катализаторов I и III характерно увеличение скорости на начальном участке полимеризации. Для катализатора III период возрастания скорости полимеризации существует в присутствии как AlEt_2Cl , так и AlEt_3 и не является, по-видимому, следствием медленного инициирования роста полимерной цепи. Различие в поведении исследуемых катализитических систем на начальном участке процесса может быть связано с наблюдающимся для катализаторов I и III смещением максимума на кривой распределения объема пор по их эффективному радиусу в область более узких пор (рис. 3, a) по сравнению с катализатором II, что может приводить к затруднению транспорта сокатализатора к внутренней активной поверхности частиц катализатора. Однако период увеличения скорости полимеризации во времени, возможно, отражает также наличие процессов диспергирования частиц катализатора образующимся полимером [10], которые могут протекать по-разному в зависимости от способов формирования катализаторов. Максимально доступная активная поверхность катализатора II реализуется на ранних (менее 5 мин) стадиях полимеризации, в случае же катализатора III — в ходе процесса, причем при времени полимеризации более 15 мин активности обоих катализаторов выравниваются, что свидетельствует о близких величинах достигаемой активной поверхности нефорконтактированного и форконтактированного катализаторов и одинаковой природе их активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pino P., Mülhaupt R. Angew. Chemie Internat. Ed., 1980, v. 19, № 11, p. 857.
2. Бухаркина Н. С., Коновалов В. П., Ерофеев Б. В., Сосченов Н. И., Уваров Б. А., Лисицын Д. М. Изв. АН БССР. Сер. хим., 1981, № 2, с. 20.
3. Захаров В. А., Ждан П. А., Вермель Е. Е., Артамонова С. Г. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 5, с. 1184.
4. Kollar L., Simon A., Kallo A. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 4, p. 937.
5. Wilchinsky L. W., Looney R. W., Torngvist E. G. M. J. Catal., 1973, v. 28, № 19, p. 351.
6. Вермель Е. Е., Захаров В. А., Фенелонов В. Б., Зайковский В. И., Заграфская Р. В., Мороз Э. М., Букатов Г. Д. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 2, с. 480.
7. Вайсбергер А., Проскаузэр Э., Ридбик Д., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 283.
8. Аладышев А. М., Лисицын Д. М., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 377.
9. Киселев А. В. Успехи химии, 1945, т. 14, № 5, с. 367.
10. Natta G., Pasquon J., Giachetti E. Angew. Chemie, 1957, v. 69, p. 213.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23.III.1984

STUDY OF POROUS STRUCTURE OF CATALYSTS ON THE BASIS OF TiCl_3 FOR POLYMERIZATION OF PROPYLENE

Gavrilov Yu. A., Aladyshev A. M., Kovaleva N. Yu.,
Novokshonova L. A., Bukharkina N. S., Konovalov V. P.

Summary

The porous structure of highly-active microspheric TiCl_3 and TAS-101 catalysts has been studied by capillary condensation of benzene and heptane. Adsorption of vapours of benzene and heptane on the surface of TiCl_3 samples permits to determine the area of specific surface, the total volume of catalyst pores and its distribution towards the effective radius of pores. The observed difference in the kinetics of polymerization of propylene on catalysts under study can be related with features of their porous structures.