

УДК 541.64 : 546.821 : 547.313.2

НАНЕСЕННЫЙ ТИТАНМАГНИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Паха И., Новаковска М.

Изучена катализическая активность нанесенных титанмагниевых катализаторов в полимеризации этилена. В результате реакции $TiCl_4$ с $MgCl_2$, предварительно обработанным $AlEt_2Cl$, образуются два типа активных центров: один на основе четырехвалентного титана, структурно связанного с носителем; второй на основе $TiCl_3$, адсорбированного на поверхности носителя. Активные центры второго типа образуются только во внешнем мономолекулярном слое, внутренние слои $TiCl_3$ не участвуют в полимеризации.

Исследования механизма полимеризации олефинов в присутствии катализаторов Циглера — Натта ведутся уже более тридцати лет. Их цель — создание активных катализаторов, позволяющих получать высокий выход полиолефинов с единицы массы катализатора и регулировать основные свойства полимера. Известно, что этого можно достичь путем нанесения соединения переходного металла на носитель. Причины высокой активности нанесенных катализаторов широко обсуждаются в литературе.

По сравнению с классическими катализаторами высокая активность нанесенных катализаторов наиболее вероятно обусловлена большим числом центров роста полимерной цепи. В работах [1—6] приведены данные по использованию от 20 до 70% атомов титана, содержащихся в катализаторах, в зависимости от вида носителя. Поскольку до сих пор механизм образования и действия нанесенных катализаторов остается невыясненным, исследования в этой области вполне обоснованы.

Цель настоящей работы — получение активного катализатора на основе хлорида титана с использованием $MgCl_2$ в качестве носителя (титанмагниевый катализатор (ТМК)) и исследование механизма действия этого катализатора в реакции полимеризации этилена.

Катализатор получали в трехгорлой круглодонной колбе емкостью 250 см³, снабженной мешалкой и обратным холодильником. В колбу в струе аргона вводили определенное количество растворителя (*н*-гексана), носителя ($MgCl_2$) и $AlEt_2Cl$. Содержимое колбы перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре. При этом определяли количество алюминийорганического соединения, непрореагировавшего с носителем. Затем выпаривали растворитель и титрованием пробы с применением Трилона Б определяли содержание алюминия в сухой массе. К полученному продукту добавляли необходимое количество $TiCl_4$ и подогревали колбу до 410 К. За короткое время (10 мин) изменился цвет носителя от белого через бежевый и коричневый до фиолетового. Содержимое колбы прогревали до полного удаления непрореагировавшего $TiCl_4$. После охлаждения колбы отбирали часть полученного катализатора для анализа, а оставшееся количество использовали для исследования его активности в реакции полимеризации этилена.

Содержание нанесенного трехвалентного титана определяли методом потенциометрического титрования перманганатом калия и выражали в дальнейшем в процентах от содержания суммарного титана в катализаторе. Общее количество нанесенного титана определяли калориметрически.

Применяемый в качестве носителя безводный $MgCl_2$ был получен разложением двойных солей $MgCl_2 \cdot 0,8NH_4Cl$ и $MgCl_2 \cdot 1,6NH_4Cl$ (метод обезвоживания исходного $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ приведен в работе [7]). Этот хлорид содержал в 1 г от 0,15 до 0,25 ммоль кислородсодержащих магниевых соединений, реагирующих с реагентом Фишера.

Реакция безводного $MgCl_2$ с $AlEt_2Cl$ протекала немедленно после смешения компонентов. С увеличением взятого количества $AlEt_2Cl$ наблюдали увеличение содержания алюминия на носителе до достижения уровня, численно равного количеству кислородсодержащих соединений магния, определенных в носителе ранее

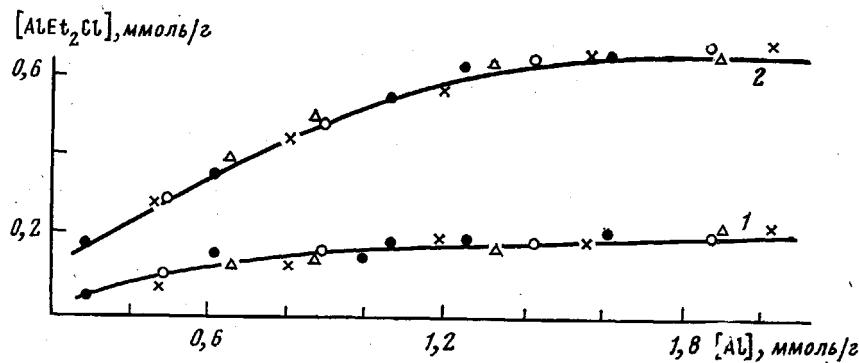


Рис. 1. Связь между содержанием алюминия на носителе и количеством AlEt_2Cl ; 1 — количество алюминия, закрепленного на носителе, численно равное разности между количеством взятого алюминия и количеством алюминия в растворе; 2 — количество алюминия, остающееся на носителе после выпаривания растворителя

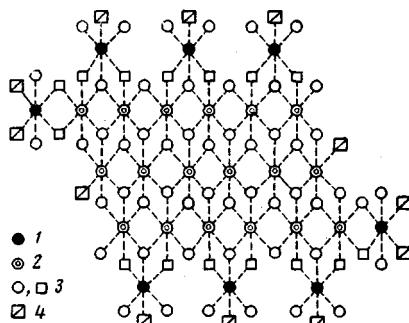


Рис. 2

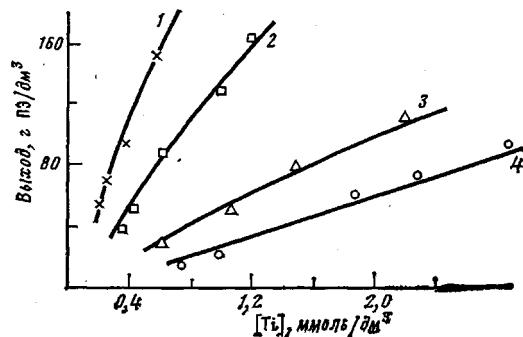


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода ПЭ от концентрации титана в полимеризационной среде при 333 К, давлении этилена 0,6 МПа, продолжительность реакции 30 мин, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 20 \text{ ммоль}/\text{м}^3$, содержание Ti в катализаторе 0,14 (1), 0,28 (2), 0,49 (3) и 0,64 $\text{ммоль}/\text{г}$ (4)

(рис. 1, кривая 1). В результате выпаривания растворителя на поверхности носителя дополнительно адсорбировалось значительное количество алюминиевого соединения (кривая 2).

Исследовали также реакцию TiCl_4 с носителем MgCl_2 . TiCl_4 проявлял меньшую реакционноспособность по отношению к носителю, чем алюминийорганическое соединение.

Количество TiCl_4 на носителе составляло 0,12 ммоля Ti/г, и было меньше количества кислородсодержащих магниевых соединений.

Полимеризацию этилена проводили в металлическом реакторе с мешалкой емкостью 400 cm^3 при 333 К, давлении 0,6 МПа, в 250 cm^3 тексана. Каталитический комплекс образовывался непосредственно в реакторе в результате последовательного введения AlEt_2Cl и ТМК.

Как известно, MgCl_2 , как и TiCl_3 , образует кристаллическую решетку, в которой октаэдрические узловые пространства между двумя соседними слоями хлора занимают катионы Mg^{2+} . На поверхности кристаллов существует дефицит атомов Cl. Величины ионных радиусов Mg^{2+} и Ti^{4+} близки. Находясь в контакте с MgCl_2 , TiCl_4 может, вероятно, заполнять атомами Cl свободные координационные места в кристаллах MgCl_2 . На рис. 2 представлена предполагаемая структура образующихся кристаллов. Свободные вакансии на структурно связанных хлоридах титана доступны для комплексообразования с алюминийорганическими соединениями либо для координации олефина. В каталитической системе находится также TiCl_3 , который образуется в результате восстановления TiCl_4 алюминийорганическим соединением, причем увеличение количества алюминийор-

ганического соединения, адсорбированного на носителе, вызывает увеличение содержания треххлористого титана. Таким образом, в составе полученных катализаторов находится четырехвалентный титан, структурно связанный с носителем и $TiCl_3$, адсорбированный на поверхности носителя. Результаты, полученные при исследовании полимеризации этилена на нанесенном титанмагниевом катализаторе, представлены в таблице и на рис. 3 и 4.

Показано, что общее количество нанесенного титана увеличивается за счет треххлористого титана, который может наслаждаться на хлористом магнии, а количество титана, структурно связанного с носителем, остается постоянным. Активные центры могут образовываться на основе как трех-, так и четырехвалентного титана. С увеличением количества титана в катализаторе, выход ПЭ, отнесенный к грамму титана, уменьшается, в то время как выход ПЭ, отнесенный к грамму катализатора, остается постоян-

Результаты исследования активности ТМК в полимеризации этилена

Серия	Проба, N	Катализатор [Ti], ммоль/г степень воссуща- ния Ti, %	Полимеризация			Активность катализатора г ПЭ г катали- затора	г ПЭ г Ti·ч	$\frac{\alpha_{\text{эксп}} - \alpha_{\text{расч}}}{\alpha_{\text{эксп}}} \cdot 100$, %
			Ti, ммоль	Al/Ti, моль моль	время, мин			
I	1	0,12	9	0,20	25	60	8,0	0,8
	2	0,15	9	0,20	25	60	4,9	0,5
II	1	0,14	31	0,05	106	30	13,7	(6,0)
	2			0,06	86	30	17,4	(6,2)
	3			0,09	55	30	23,5	(5,4)
	4			0,14	36	30	37,8	(5,5)
	5			0,05	96	60	24,3	9,7
	6			0,20	25	60	77,0	53,9
	7			0,09	55	60	43,0	8,1
	8			0,09	55	60	25,2	10,5
	9			0,09	55	60	12,0	6,3
III	1	0,16	32	0,10	50	60	28,0	2,8
	IV	1		0,26	40	30	9,5	-
IV	1			0,08	62	30	13,0	(2,5)
	2			0,10	48	30	21,6	(2,7)
	3			0,15	33	30	24,5	(3,0)
	4			0,15	67	30	26,5	-
	5			0,15	133	30	21,6	(3,6)
	6			0,24	21	30	32,3	(2,8)
	7			0,30	17	30	40,7	(2,8)
	8			0,20	26	60	46,8	60,8
	V	1		0,30	54	45	22,0	5,0
VI	1	0,36	62	0,20	25	60	30,0	4,1
	VII	1		0,49	64	33	30	3,1
VII	1			0,15	67	30	7,4	(1,0)
	2			0,15	133	30	7,9	(1,1)
	3			0,15	133	30	8,6	(1,2)
	4			0,26	19	30	13,1	(1,1)
	5			0,37	13	30	19,5	(1,1)
	6			0,55	9	30	27,6	(1,0)
	7			0,20	25	60	21,6	52,9
VIII	1	0,52	70	0,40	13	60	23,0	2,2
	IX	1		0,62	78	50	60	1,3
X	1	0,64	78	0,18	10	60	33,0	-50
	2			0,24	28	30	6,0	1,4
	3			0,47	11	30	5,8	(0,6)
	4			0,57	9	30	15,0	(0,6)
	5			0,72	7	30	18,0	(0,7)
	6			0,20	26	60	15,3	49,8
XI	1	0,75	81	0,45	11	60	19,3	1,4
	XII	1		0,86	84	25	7,8	0,9
							29,4	+40
							0,8	-50

Примечание. Давление этилена во всех опытах 0,6 МПа, за исключением опыта 8 серии II (0,4 МПа) и опыта 9 серии II (0,2 МПа). Количество $AlEt_2Cl$ во всех опытах 5 ммоль, за исключением опыта 4 серии IV и опыта 2 серии VII (10 ммоль), опыта пробы 5 серии IV и опыта 3 серии VII (20 ммоль). Носитель в сериях I, II, V, VII, IX, XI, XII получил разложение $MgCl_2 \cdot 1,6NH_4Cl$, а в сериях III, IV, VI, VIII, X — разложением $MgCl_2 \cdot 0,8NH_4Cl$. В опытах серии I $TiCl_3$ осаждали непосредственно на носителе без предварительной реакции носителя с $AlEt_2Cl$. В скобках данные об активности катализатора в размерности $\text{kg ПЭ}/\text{г Ti} \cdot \text{ч}$.

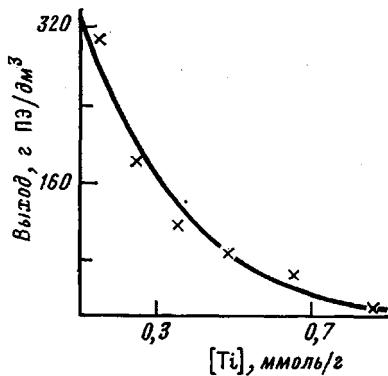


Рис. 4

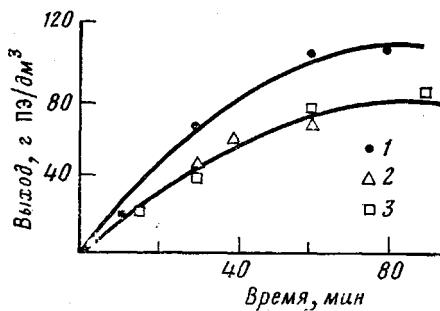


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость выхода ПЭ от содержания титана в катализаторе при 333 К, давлении этилена 0,6 МПа, продолжительность реакции 60 мин, $[AlEt_2Cl]=20$ ммоль/дм 3 , $[Ti]=0,8$ ммоль/дм 3

Рис. 5. Зависимость выхода ПЭ от времени полимеризации при 333 К, давлении этилена 0,6 МПа, $[AlEt_2Cl]=20$ ммоль/дм 3 , [катализатор]=1,6 г/дм 3 , $[Ti]$ в катализаторе 0,14 (1), 0,28 (2) и 0,64 ммоль/г (3)

ным независимо от количества титана, содержащегося в одном грамме ТМК.

Можно предположить, что количество активных центров на основе трехвалентного титана в лучшем случае равно количеству активных центров, находящихся в слое титана, структурно связанном с носителем. Если $TiCl_3$ насыщается на $MgCl_2$ равномерно, то можно думать, что активные центры будут располагаться только во внешнем, мономолекулярном слое, а внутренние слои титана при этом не будут участвовать в полимеризации этилена.

Для подтверждения этой гипотезы исследовали полимеризацию этилена в присутствии катализаторов, содержащих 0,14, 0,28 и 0,64 ммоля $Ti/g MgCl_2$.

Полученные экспериментальные результаты (рис. 5) описываются в рамках кинетической модели полимеризации [8] из которой следует:

$$[\text{ПЭ}] = \frac{k_p}{k_{\text{пер}} - k_d} n_0 * [1 - e^{-(k_{\text{пер}} - k_d)[M]t}], \quad (1)$$

где $[M]$ — концентрация мономера, моль/л; $[\text{ПЭ}]$ — концентрация заполимеризованного этилена, моль/л; t — продолжительность полимеризации, мин; k_p — константа скорости роста, м/моль·мин; $k_{\text{пер}}$ — константа скорости регенерации активного центра, л/моль·мин; k_d — константа скорости дезактивации катализатора, л/моль·мин $n_0^* = n_0 f$ — начальная концентрация активных центров; n_0 — концентрация титана во внешнем мономолекулярном слое катализатора, моль/л; f — доля активных центров в этом слое.

В кинетическое уравнение введены следующие обозначения:

$$\frac{k_p}{k_{\text{пер}} - k_d} = A, \quad k_{\text{пер}} - k_d = B$$

Ранее было найдено, что число атомов титана, структурно связанных с $MgCl_2$, постоянно и составляет 0,12 ммоля Ti/g независимо от взятого количества $TiCl_4$. Поэтому при нанесении 0,14 ммоля $TiCl_4$ на 1 г $MgCl_2$ 0,12 ммоля $TiCl_4$ связывается структурно с поверхностью носителя, а только 0,02 ммоля восстанавливается до $TiCl_3$. Этот $TiCl_3$ адсорбируется на поверхности носителя, блокируя соответствующее количество четырехвалентного титана, структурно связанного с $MgCl_2$. Тогда кинетическое уравнение (1) принимает вид

$$[\text{ПЭ}]_i = A_x (0,12 - 0,02) f_x (1 - e^{-B_x[M]t}) + A_y 0,02 f_y (1 - e^{-B_y[M]t}), \quad (2)$$

где f_x — доля активных центров в четырехвалентном титане, структурно связанном с носителем; а f_y — доля активных центров в треххлористом титане, адсорбированном на поверхности носителя. Когда катализаторы содержали 0,28 и 0,65 ммоля Ti/g катализатора, все количество $TiCl_4$, структурно связанного с $MgCl_2$, было блокировано треххлористым титаном, внутренние слои которого также недоступны для мономера. В этом случае кинетическое уравнение имеет вид

$$[\text{ПЭ}]_{\text{п}} = A_y \cdot 0,12 f_y (1 - e^{-B_y [M]_t}) \quad (3)$$

Решая уравнения (2) и (3) и используя данные рис. 5, методом подбора на ЭВМ определяли долю активных центров и константы скорости роста полимерной цепи для обоих видов активных центров: $f_x = 30\%$, $B_x = -0,0000854$, $A_x = 133364 \pm 10690$, откуда $k_{px} = 11,4 \pm 0,9 \text{ л/ммоль}\cdot\text{мин}$, $f_y = 18\%$, $B_y = 0,000112$, $A_y = 125867 \pm 2926$, откуда $k_{py} = 14,1 \pm 0,3 \text{ л/ммоль}\cdot\text{мин}$.

Полученные значения использовали для вычисления теоретического выхода ПЭ (таблица). Расхождения между расчетными и реальными значениями выхода ПЭ находятся в пределах $\pm 20\%$. Вычисленные значения констант скорости роста k_{px} и k_{py} близки между собой. Следовательно, разница в выходе ПЭ может быть вызвана только различным вкладом в процесс активных центров разного типа. Поскольку на основе четырехвалентного титана образуется больше активных центров (30%) по сравнению с количеством активных центров во внешнем мономолекулярном слое $TiCl_3$ (18%), нет необходимости увеличивать общее количество хлорида титана на носителе. Поэтому на $MgCl_2$ нужно наносить такое количество $TiCl_4$, которое может связаться с ним структурно. Для повышения активности катализатора необходимо применение в качестве носителя хлористого магния с соответствующей дефектной структурой, что позволит увеличить количество четырехвалентного титана, образующего единую структуру с носителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1654.
2. Баулин А. А., Родионов А. Т., Иванчев С. С., Домарова Н. М. Europ Polymer J., 1980, v. 16, p. 937.
3. Захаров В. А., Чумаевский Н. Б., Махтарулин С. И., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. React. Kinetic Catalys Letters, 1975, v. 2, p. 329.
4. Захаров В. А., Букатова Д. А., Махтарулин С. И., Чумаевский Н. Б., Ермаков Ю. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 496.
5. Баулин А. А., Соколов В. Н., Семенова А. С., Чирков Н. М., Шалаева Л. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 46.
6. Баулин А. А., Буданова М. А., Иванчев С. С., Соколов В. Н., Ерофеев Б. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 1170.
7. Pacha J., Nowakowska M., Góral Z. Chem. Stos. 1984, v. 28, № 3, p 250.
8. Новаковска М., Чая К., Маковски М., Марцинкевич К., Майзнер Л. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2243.

Поступила в редакцию
20.I.1984

SUPPORTED TITANIUM-MAGNESIUM CATALYST OF ETHYLENE POLYMERIZATION

Pakha I., Novakovska M.

Summary

The catalytic activity of supported titanium-magnesium catalyst in polymerization of ethylene has been studied. As a result of the reaction of $TiCl_4$ with $MgCl_2$ pretreated with $AlEt_2Cl$ two types of active centres are formed — on the basis of Ti^{4+} structurally bound with a supporter and on the basis of $TiCl_3$ adsorbed on the supporter surface. The active centres of the second type are formed only in external monomolecular layer, while internal layers do not participate in polymerization.