

УДК 541.(64+127):542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ
В УСЛОВИЯХ ВИБРОВЗВЕШЕННОГО СЛОЯ**

Сухова Т. А., Белов Г. П., Дьячковский Ф. С.

Изучены кинетические закономерности газофазной полимеризации олефинов в условиях вибровзвешенного слоя (этилен, пропилен, бутен) под действием комплексных металлоорганических катализаторов, закрепленных на различных минеральных носителях (перлит, силикагель, бор, углерод, кремний). Проанализировано влияние на скорость полимеризации температуры процесса, давления мономера, соотношения компонент катализитических систем и порядка их нанесения на минеральный носитель. Выявлены каталитические системы, обладающие наибольшей активностью.

В настоящее время принцип проведения реакций в условиях газофазного взвешенного слоя используют в синтезе полимеров и процессах полимеризационного наполнения [1]. Созданы крупнотоннажные производства ПЭ в газовой фазе в кипящем слое полимера [2]. Для исследования газофазной кинетики полимеризационного наполнения ПЭ нами впервые был использован принцип вибровзвешенного слоя [3]. Вибровзвешенный кипящий слой имеет преимущества по сравнению со взвешенным слоем. Он позволяет проводить полимеризацию на частицах наполнителя широкого фракционного состава. При этом практически отсутствует температурный градиент по высоте и диаметру кипящего слоя [4].

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей полимеризации этилена, пропилена и бутена под действием комплексных металлоорганических катализаторов, закрепленных на различных минеральных носителях в условиях вибровзвешенного слоя.

Процесс полимеризации олефинов проводили в газовой фазе в условиях виброкипящего слоя на специально сконструированной установке. Основная часть установки — вибратор механического типа с установленным на нем реактором мог совершать вертикальные перемещения с заданной частотой и амплитудой (рис. 1). Эксперименты проводили на частоте 25 Гц, амплитуде 7 мм и высоте слоя носителя 5–20 мм. При этом наблюдали устойчивое «кипение» носителя по всей высоте реакционного слоя.

Для получения катализатора носитель нагревали до температуры 400°, вакуумировали в течение 2–3 ч при давлении 1,3–13,3 Па и затем в вакууме охлаждали. Катализатор на носителе формировали в вакууме при 70° путем последовательного нанесения на носитель металлоорганических соединений $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ или $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2 \times \text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3$ и TiCl_4 .

Газофазную полимеризацию осуществляли следующим образом. В стеклянный реактор в инертной атмосфере вносили навеску наполнителя, с закрепленным на его поверхности катализатором, и запаянную стеклянную ампулу с алюминийорганическим соединением. Реактор откачивали, прогревали до заданной температуры и раздавливали ампулу при включенном вибраторе. После активации катализатора на носителе алюминийорганическим соединением в течение 1,5 мин в реактор подавали мономер до требуемого давления P . Поглощение мономера измеряли по падению давления в мертвом баллоне. Одновременно с помощью термопары хромель-капель регистрировали изменение температуры в ходе процесса. Выделяющееся тепло отводили через рубашку с помощью воды, прокачиваемой через терmostat.

Носителями служили вспученный перлит с размером частиц 0,5–1 мм, силикагель той же дисперсности, мелкодисперсные MgO , графит, бор, кремний.

Средневязкостную ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 9,49 \times 10^{-5} \cdot M_{\eta}^{0,73}$ [5]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в декалине при 115°.

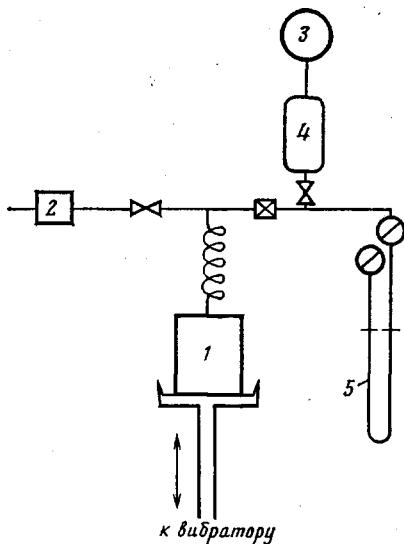


Рис. 1

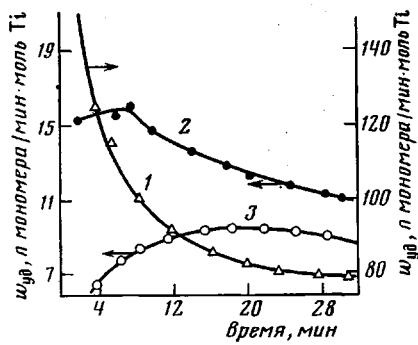


Рис. 2

Рис. 1. Схема установки для газофазной полимеризации в условиях вибровзвешенного слоя: 1 – вибратор, 2 – вакуумный насос, 3 – манометр, 4 – мерный баллон, 5 – ртутный манометр

Рис. 2. Кинетические кривые газофазной полимеризации олефинов: 1 – этилен ($[Ti] = 1,5$ вес.%; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I = 1,8$; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_{II} = 1,5$; $P = 85,99$ кПа; $T_0 = 70^\circ$); 2 – пропилен; 3 – бутен ($[Ti] = 2,5$ вес.%; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I = 1,8$; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_{II} = 0,5$; $P = 98,07$ кПа; $T_0 = 70^\circ$)

На процесс полимеризации существенно влияет порядок нанесения компонент катализатора. Большую активность катализатора наблюдали в том случае, если наполнитель предварительно обрабатывали алюминий-органическим соединением, а затем $TiCl_4$ (или VCl_4). При этом, очевидно, обеспечивается наиболее эффективное использование обеих компонент катализитической системы в образовании активных центров полимеризации. Поэтому все эксперименты выполнены при начальной обработке носителя алюминийорганическим соединением, а затем хлоридом переходного металла. При такой последовательности удавалось варьировать концентрацию титана на поверхности носителя от 0,1 до 2,5%.

Наиболее полно кинетика полимеризации олефинов изучена на катализитической системе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, закрепленной на перлите. Смена олефинов при полимеризации (этилен, пропилен, бутен) сопровождалась изменением как качественной, так и количественной картины процесса (рис. 2). Полимеризация этилена протекает с высокими начальными скоростями и сопровождается значительным повышением температуры реакционной массы (до 100° и выше). Кинетические кривые полимеризации пропилена имеют более плавный вид, а величина удельной скорости на порядок меньше, чем для этилена. Разогревы по ходу процесса при этом незначительны и составляли 2–5°. Наиболее стабильный вид кинетической кривой наблюдали при полимеризации бутена; разогревы практически отсутствовали.

Активность катализаторов на поверхности носителя определялась рядом факторов: количеством закрепленного титана, степенью его восстановления, количеством сокатализатора, температурой полимеризации.

Зависимость удельной активности катализаторов от количества нанесенного титана различна при полимеризации этилена и бутена (рис. 3). При полимеризации этилена удельная скорость при увеличении количества закрепленного титана сначала возрастает, проходит через максимум, а затем начинает падать. В области малых концентраций, возможно, происходит образование активных центров нового типа с большей каталитической активностью. Затем идет насыщение поверхности активными центра-

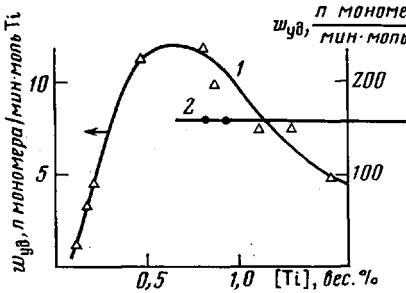


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации к моменту времени 30 мин от количества нанесенного титана при $T_0=70^\circ$ и $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I=1$; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_{II}=6$. 1 – этилен, $P=85,99$ кПа; $T_0=70^\circ$; 2 – пропилен, $P=98,07$ кПа

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации к моменту времени 30 мин от количества сокатализатора c при $T_0=70^\circ$: 1 – этилен ($[Ti]=1,5$ вес. %; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I=1,8$; $P=85,99$ кПа); 2 – пропилен ($[Ti]=2,5$ вес. %; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I=1,8$; $P=98,07$ кПа); 3 – бутен ($[Ti]=2,5$ вес. %; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I=1,8$; $P=98,07$ кПа)

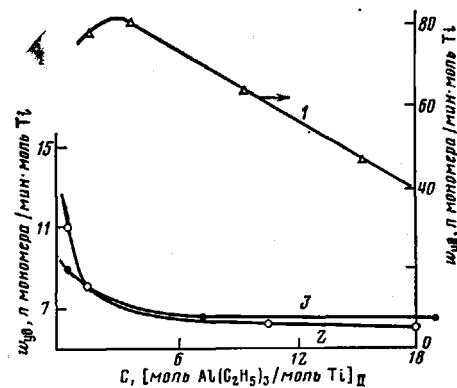


Рис. 4

ми и начинается блокировка центров роста, т. е. эффективность использования закрепленного титана в полимеризации этилена уменьшается. Для образования изотактического полибутилена (по аналогии с ПП) необходима фаза $TiCl_3$ [6]. Поэтому достаточно высокие скорости полимеризации бутена начинали проявляться при больших концентрациях титана на поверхности, чем при полимеризации этилена, и сохранялись постоянными до 2,5% титана.

При полимеризации этилена и бутена для каталитической системы $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ на перлите найден первый порядок реакции по мономеру, а при полимеризации бутена – первый порядок по титану.

Скорость полимеризации определяется также степенью восстановления титана в катализаторе. Титан в зависимости от мольного соотношения $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I$ имеет различное соотношение разновалентных форм (табл. 1). Катализаторы, в которых титан восстановлен незначительно ($[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I=0,3-0,9$), состоят из титана, степень окисления которого равна 3–4 и обладают большой активностью в полимеризации этилена [7]. При ($[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I=1$) титан находится в основном в степени окисления, равной 3, которой соответствует наибольшая активность при полимеризации бутена. При дальнейшем восстановлении катализаторов

Таблица 1

Содержание разновалентных форм титана в зависимости от степени его восстановления в каталитической системе $TiCl_4+Al(C_2H_5)_3$, нанесенной на перлит

[Ti] на носителе, вес. %	$\left[\frac{Al(C_2H_5)_3}{Ti} \right]_I$	$[Ti^{+3}]$		$[Ti^{+2}]$		$[Ti^{+1}]$	
		$[Ti^{+3}]$	%	$[Ti^{+2}]$	%	$[Ti^{+1}]$	%
1,32	0,3	60	–	–	40	–	–
0,85	0,75	86	–	–	14	–	–
0,49	0,9	91	–	–	9	–	–
0,75	1,1	83	9	–	8	–	–
1,5	2,4	74	26	–	–	–	–

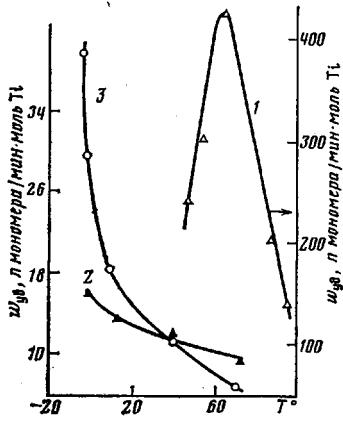


Рис. 5

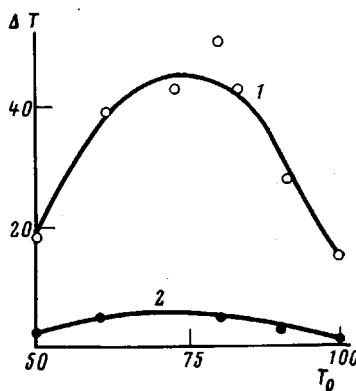


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации к моменту времени 30 мин от температуры среды: 1 – этилен (носитель – перлит; $[Ti]=0,92$ вес.%; $P=85,99$ кПа; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_{II}=7,5$); 2 – бутен (носитель – перлит; $[Ti]=2,5$ вес.%; $P=98,07$ кПа; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I=1$; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_{II}=-0,9$); 3 – бутен (носитель – силикагель; $[Ti]=0,6$ вес.%; $P=98,07$ кПа; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I=0,8$; $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_{II}=1,5$)

Рис. 6. Зависимость разогревов реакционной массы от температуры среды при полимеризации этилена на катализитической системе $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ – перлит. $[Ti]=0,9$ вес.%; $P=85,99$ кПа. Продолжительность полимеризации 1 мин (1), 30 мин (2)

($[Al(C_2H_5)_3 : Ti]_I \geq 2$) начинает увеличиваться доля двухвалентного титана, а это ведет к уменьшению скоростей полимеризации как этилена, так и бутена. При полимеризации бутена с увеличением отношения $[Al(C_2H_5)_3 : Ti]$ с 1 до 1,8 удельная скорость полимеризации падает на 30%.

На активность катализатора влияет также количество сокатализатора, добавленного непосредственно перед процессом полимеризации. С увеличением последнего активность падает. Особенно заметно проявляется эта тенденция уменьшения скорости при полимеризации этилена (рис. 4). Для пропилена и бутена зависимость скорости полимеризации от количества сокатализатора слабее. При больших соотношениях $[Al(C_2H_5)_3 / Ti]_{II}$ (меньших или равных 1) скорость максимальна. С увеличением количества алюминийорганического соединения, вводимого в реакционную смесь, скорость полимеризации падает, и дальнейшее увеличение соотношения $[Al(C_2H_5)_3 / Ti]_{II}$ практически не приводит к уменьшению активности катализаторов.

При полимеризации этилена на катализитической системе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, нанесенной на перлит, значительное влияние на скорость полимеризации оказывает температура. Эта зависимость носит экстремальный характер (рис. 5). Максимальная удельная скорость полимеризации этилена наблюдается при 70° . Дальнейшее повышение температуры ведет к уменьшению активности катализатора. В интервале температур $50-70^\circ$ выполняется аррениусовская зависимость удельной скорости реакции от температуры с эффективной энергией активации, равной 5,5 ккал/моль. Увеличение температуры выше 70° ведет к уменьшению активности катализаторов, которое можно объяснить, с одной стороны, химической дезактивацией катализитической системы, с другой – блокировкой катализаторов в размягчающемся под действием высокой температуры слое образующегося полиолефина.

В соответствии с удельной скоростью полимеризации в ходе реакции изменяется температура реакционной смеси. Из рис. 6 виден характер разогрева системы в ходе полимеризации этилена. Максимальные разогре-

вы наблюдаются в начальный момент полимеризации, примерно к первой минуте, далее температура быстро уменьшается, и через 30 мин разогревы составляют 2–5°. В некоторых случаях полимеризации этилена тепловыделение было настолько велико, что температура в реакционной массе в начальный момент времени достигала 100° и выше. При этом наблюдается явление комкообразования, т. е. слипание частиц носителя в один или несколько комков.

Совершенно неожиданная зависимость удельной скорости полимеризации бутена от температуры среды наблюдается в присутствии катализитической системы $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, когда в качестве носителя используется перлит или силикагель. В этом случае с уменьшением температуры среды скорость полимеризации возрастает. Это связано, по-видимому, со значительно большей по сравнению с этиленом адсорбируемостью бутена, который при низких температурах адсорбируется на поверхности носителя, образуя моно-, а затем полимолекулярные слои, создающие на поверхности жидкую пленку мономера. При температурах меньше –6,3° и $P = 98,7$ кПа происходит конденсация бутена, и катализатор начинает работать в среде жидкого мономера на поверхности носителя. Аналогичное

Таблица 2

Активность различных катализаторов в полимеризации бутена на минеральных носителях

$$(P = 98,07 \text{ кПа}, T_0 = 70^\circ, \left[\frac{Al(C_2H_5)_3}{Ti} \right]_{II} = 1,2 - 4,3)$$

Катализитическая система	Носитель	(Ti) на носителе, вес. %	$\left[\frac{Al(C_2H_5)_3}{Ti} \right]_{I}$	Выход, г полимера г Ti·0,5 ч
$Mg(C_7H_{15})Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$	Перлит	0,38	4,6	41
$TiCl_4$	MgO	0,6	—	111
VCl_4	Перлит	0,25	—	31
$Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$	Перлит	0,93	1,4	14
$TiCl_4$	Силикагель	0,75	—	8
$Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$	Графит	0,26	1,2	173
$Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$	Бор	0,26	1,2	27
$Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$	Кремний	0,26	1,2	20,5

влияние молекулярной адсорбции на скорость процесса наблюдали при изучении кинетики и механизма кислотно-катализитических реакций [8].

Цель данной работы — также выявление катализитической системы на носителе, обладающей наибольшей активностью в полимеризации бутена. В табл. 2 приведены данные об изученных катализитических системах. Интересно отметить, что максимальная удельная активность наблюдалась при нанесении катализатора на поверхность графита. Следующими по активности стоят катализитические системы на носителе, в состав которых входит магний.

При гомофазной полимеризации был получен ПЭ с $M = 4 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^5$. ПП и полибутен характеризуются $M = 1,3 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брикенштейн Х.-М. А., Рудаков В. М., Печатников Е. П., Штаркман В. А., Кеваша В. Б. Пласт. массы, 1983, № 8, с. 8.
2. New process for LDPE sets the tempo for 1980. Mater. Engng, 1978, v. 87, № 2, p. 30.
3. Белов Г. П., Сухова Т. А., Прохорова Т. Г. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полимеров. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1982, вып. 9, с. 141.
4. Членов В. А., Михайлов Н. В. Виброкипящий слой. М.: Наука, 1972. 343 с.
5. Родионов А. Г., Баулин А. А., Иванчев С. С. Пласт. массы, 1981, № 2, с. 8.
6. Полипропилен/Под ред. Полиповского В. И., Ярцева И. К. Л.: Химия, 1967. 316 с.

7. Баулин А. А., Бабаина Е. В., Малькова Г. Я., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 62.
8. Чирков Н. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1958. 16 с.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.VI.1984

STUDY OF KINETICS OF POLYMERIZATIONAL FILLING
OF POLYOLEFINES IN CONDITIONS OF VIBROSUSPENDED LAYER

Sukhova T. A., Belov G. P., D'yachkovskii F. S.

Summary

Kinetic regularities of gasophase polymerization of olefines (ethylene, propylene, butene) in conditions of vibrosuspended layer under the action of complex organometallic catalysts on various mineral carriers (pearlite, silica gel, boron, carbon, silicon) have been studied. The influence of temperature, monomer pressure, ratio of components in the catalytic systems and order of their deposition onto the mineral carrier on the rate of polymerization was analysed. The most active catalytic systems were found.