

УДК 541.64:536.7:547.313.3

**ВЛИЯНИЕ ЭФИРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ
И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРА
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА**

Бухаркина Н. С., Коновалов В. П., Еженкова Л. Л.,
Волошин И. А., Звягин О. М., Баулин А. А.,
Мальгина М. В., Иванова Н. В., Денилов Р. Х.

Рассмотрено влияние эфира на процесс синтеза высокоактивного катализатора полимеризации пропилена при использовании его в качестве самостоятельного электронодонорного соединения для обработки $TiCl_3$ и при использовании в виде комплексов с $TiCl_4$ и Et_2AlCl в процессе получения $TiCl_3$. Использование эфира в виде комплексов с диэтилалюминийхлоридом позволяет получить высокодефектную δ' -форму $TiCl_3$, обладающую высокой активностью и повышенной стереоспецифичностью, непосредственно при восстановлении $TiCl_4$ и высокодефектную β -форму $TiCl_3$ с увеличенной поверхностью и высокой активностью. Тем самым показано, что активность катализатора определяется величиной и дефектностью его поверхности.

В последнее время для производства ПП разработаны и широко внедряются в промышленность катализаторы на основе треххлористого титана, обладающие высокоразвитой поверхностью [1–3]. В синтезе таких катализаторов существенная роль принадлежит стадиям с участием электронодонорных соединений [4, 5]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о влиянии электронодонорных соединений, которыми обычно служат простые эфиры, на ход синтеза катализатора, на химический и фазовый составы промежуточных и конечных продуктов синтеза, определяющих качество готового катализатора.

В настоящей работе исследовали три варианта синтезов катализатора, отличающихся последовательностью контактирования компонентов: восстановление $TiCl_4$ диэтилалюминийхлоридом с последующей обработкой полученного продукта дибутиловым эфиром и заключительной термообработкой в среде $TiCl_4$ (многостадийный синтез); восстановление $TiCl_4$ комплексом диэтилалюминийхлорид — дибутиловый эфир (одностадийный синтез); восстановление $TiCl_4$ с добавкой дибутилового эфира диэтилалюминийхлоридом и комплексом диэтилалюминийхлорид — дибутиловый эфир (одностадийный синтез).

Фазовый состав продуктов и полупродуктов синтеза определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием молибденового монохроматизированного излучения. Съемку проводили в капиллярах с толщиной стенки 0,01–0,02 мм и диаметром 1,05–1,4 мм.

Определение активности получаемых катализаторов осуществляли методом полимеризации пропилена в среде сжиженного мономера при следующих условиях: давление 3 МПа, 70°, продолжительность 4 ч, весовое соотношение $Et_2AlCl : TiCl_3 = 10–15$; водород (для регулирования ММ) 20–30 ммоль/дм³.

Определение атактической фракции проводили путем ее извлечения из порошка холодным гептаном.

Исследование фазовых переходов в синтезе высокоактивного катализатора полимеризации пропилена с использованием эфира позволило выяснить влияние последнего на формирование различных модификаций $TiCl_3$ и установить связь между каталитическими свойствами конечного продукта и фазовым составом промежуточных.

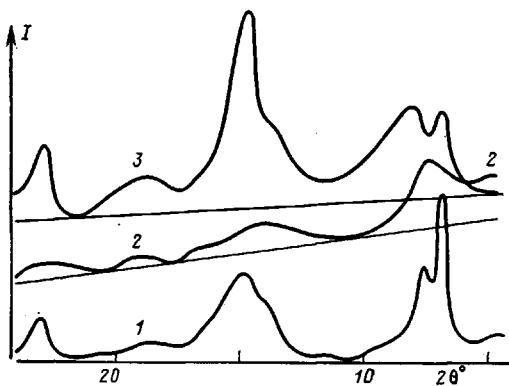


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов многостадийного синтеза: 1 – продукт I (после восстановления $TiCl_4$ диэтилалюминийхлоридом); 2 – продукт II (после эфирной обработки) – β -форма $TiCl_3$; 3 – продукт III (после термообработки в среде $TiCl_4$) – δ -форма $TiCl_3$

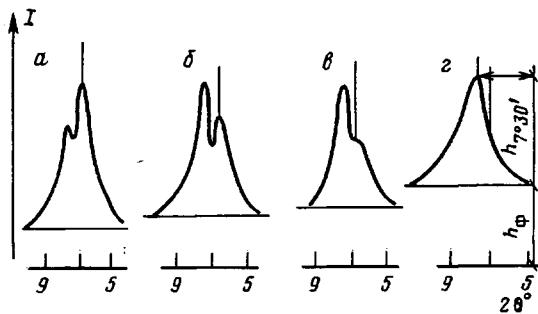


Рис. 2. Динамика изменения фазового состава продукта II в процессе эфирной обработки. Мольное соотношение ROR : $TiCl_3$ = 0,3 (a), 0,5 (б), 0,7 (в) и 0,9 (г)

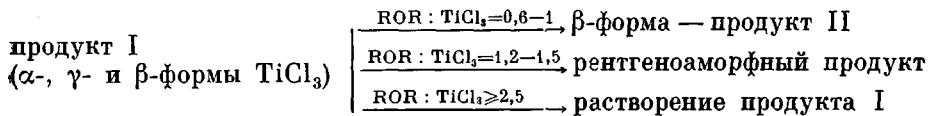
В многостадийном синтезе эфирной обработке подвергали продукт, полученный на первой стадии в результате восстановления $TiCl_4$ диэтилалюминийхлоридом [3, 6] (продукт I), представлявший собой либо смесь $\alpha(\gamma)$ и β -форм $TiCl_3$ (рис. 1, кривая 1), либо одну β -форму. Относительное содержание этих форм, определяемое по соотношению площадей дифракционных пиков $S_{7^{\circ}30'}/S_{6^{\circ}54'}$, наиболее характерных для β - и $\alpha(\gamma)$ -форм, зависит от чистоты применяемых реагентов, их соотношений и скорости прогревания реакционной массы от 0–5 до 40–45° [6]. Так, при отсутствие полярных примесей в растворителе, используемом в качестве разбавителя для $TiCl_4$ и Et_2AlCl , приводит к образованию практически одной β -формы $TiCl_3$, содержащей Al^{+3} в основном только в виде $AlCl_3$, в то время как образование $\alpha(\gamma)$ -формы связано с восстановлением главным образом до $EtAlCl_2$. Цель второй стадии эфирной обработки – увеличение пористости и поверхности катализатора путем извлечения Al^{+3} из кристаллической решетки $TiCl_3$, вследствие образования эфирных комплексов с $AlCl_3$ и перевода $EtAlCl_2$ в растворимые соединения [7].

Поскольку $TiCl_3$, $AlCl_3$, $EtAlCl_2$, являясь кислотами Льюиса, различаются по жесткости [8, 9], результаты эфирной обработки зависят не только от параметров ее проведения, но и от химического и фазового состава продукта I. В результате такой обработки в получаемом на этой стадии продукте II содержание Al^{+3} снижается с 4,8–5,2 до 0,5–0,7 вес.-% и одновременно происходит разрушение α -, γ -форм $TiCl_3$ с переводом их в рентгеноаморфное состояние, о чем свидетельствует возрастание бесструктурного фона на рентгенограмме и постепенное уменьшение интенсивности дифракционного пика на $2\theta=6^{\circ}54'$ (рис. 2). Остается практически одна высокодефектная β -форма, характеризующаяся широким дифракционным пиком в области $2\theta=7^{\circ}30'$ (рис. 1, кривая 2). Изменение фазового состава на этой стадии происходит тем легче, чем меньше относительное со-

держание β -формы в продукте I. Извлечение AlCl_3 из кристаллической решетки TiCl_3 происходит значительно труднее и поэтому разрушение β -формы протекает гораздо медленнее, но тем не менее и оно поддается регулированию путем увеличения мольного соотношения ROR : TiCl_3 и концентрации ROR. При этом продукт I переходит в рентгеноаморфное состояние с одновременным разрушением макроструктуры сферических частиц катализатора.

Значительное увеличение отношения ROR : TiCl_3 приводит к полному разрушению кристаллической решетки TiCl_3 и растворению катализатора.

Таким образом, в зависимости от соотношения ROR : TiCl_3 и концентрации ROR продукт I может претерпевать следующие изменения:



В результате извлечения эфиrom соединений Al^{+3} из решетки TiCl_3 формируется пористая структура катализатора.

Реализация пористой структуры, окончательное формирование фазового состава, разрушение эфирных комплексов с TiCl_3 и растворение сорбированных на поверхности TiCl_3 комплексов с AlCl_3 происходит на стадии термообработки продукта II в среде TiCl_4 — получение продукта III. На этой стадии формируется высокодефектная δ -форма TiCl_3 (рис. 1, крияя 3), обладающая повышенной активностью.

Скорость фазовых переходов и конечный результат синтеза зависят от фазового состава продукта II: если продукт II представляет собой высокодефектную β -форму TiCl_3 с большим рентгеноаморфным фоном, то фазовый переход завершается при температуре $<50-55^\circ\text{C}$ образованием высокодефектной δ -формы, что является условием наибольшего благоприятствования синтезу эффективных катализаторов с развитой поверхностью и высокой стереоспецифичностью. В случае низкого рентгеноаморфного фона образуются либо α , либо γ -формы TiCl_3 , либо их смесь.

При термообработке продукта II, основанного на высококристаллической бездефектной β -форме TiCl_3 , образуется смесь α , γ , β -форм TiCl_3 .

В табл. 1 приведены химический и фазовый состав, физические характеристики и катализитические свойства продукта III в зависимости от режима термообработки. Видно, что наибольшей активностью и стереоспецифичностью обладает δ -форма, полученная в мягких условиях термообра-

Таблица 1
Характеристика продукта III, полученного многостадийным синтезом,
как катализатора полимеризации пропилена

Режим термообработки	продолжительность, ч	Физические характеристики продукта			Химический состав			Катализитические свойства		
		фазовый состав	объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$ [12]	поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Ti, вес. %	отношение моль/моль	(Al : Ti) : 10^3	ROR : Ti	активность $A \cdot 10^{-3}$, $\text{г полимера}/\text{г катализатора}\cdot\text{ч}$	весовая доля атактической фракции, %
55	0,5	δ	0,138	140	29,1	12	0,03	1,68	0,8	97,5
60	0,5	δ	—	130	29,0	18	0,04	1,6	0,9	97,8
65	1	δ	—	120	28,9	13	0,035	1,48	0,9	97,5
65	2	δ	0,120	120	29,0	12	0,003	1,48	1,0	97,2
70	1	δ	—	98	28,8	20	0,01	1,3	1,2	97,2
70	3	$\alpha + \gamma$	—	76	27,8	44	0,05	1,2	2,0	96,0
80	3	$\alpha + \gamma$	—	60	27,9	44	0,06	1,01	2,8	95,0
100	2	$\alpha + \gamma + \beta$	—	22	26,5	130	0,041	0,4	4,0	89,0
$\text{TiCl}_3 \cdot 0,33 \text{ AlCl}_3$		δ	0,032	25	24,5	330	—	0,5	5,5	90,0

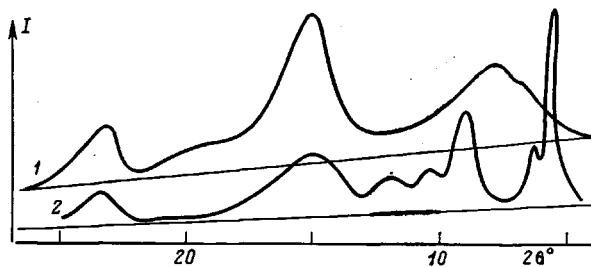
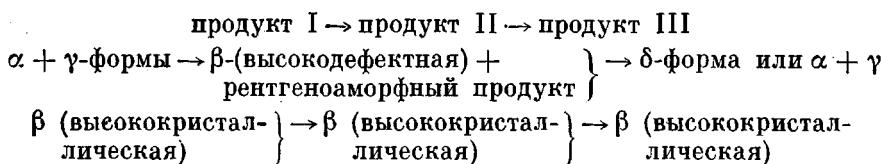


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов одностадийного синтеза: 1 – δ' -форма $TiCl_3$ (при соотношении ROR : $Et_2AlCl=2$); 2 – при использовании эфирных комплексов $TiCl_4$ и Et_2AlCl

ботки. Она же обладает и наибольшей поверхностью. Там же представлены для сравнения данные по традиционному катализатору $TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3$: алюмотермического восстановления, активированного размолом. Схематично фазовые переходы в многостадийном синтезе, описанные выше, можно представить следующим образом:



Поскольку δ -форма состоит из компонентов α - и γ -форм, из приведенной схемы можно заключить, что в процессе синтеза высококристаллическая β -форма остается неизменной на всех стадиях, а α - и γ -формы через рентгеноаморфное состояние вновь переходят в те же формы, но с более дефектной структурой. Поэтому для непосредственного получения δ -формы $TiCl_3$, очевидно, можно объединить все три стадии вместе.

С этой целью проводили одностадийные синтезы по второму и третьему вариантам, т. е. при участии эфира в восстановлении $TiCl_4$. Было установлено, что при соотношении ROR : $Et_2AlCl=2$ в избытке $TiCl_4$ из жидкого комплекса $TiCl_3 \cdot nROR$ ($n > 0,5$) при $27-30^\circ$ кристаллизуется твердый продукт. Рентгенограмма образующегося продукта приведена на рис. 3 (кривая 1). О высокой дефектности структуры свидетельствуют два широких гало в области $2\theta = 7^\circ 54'$ и $15^\circ 24'$, присущие обычно δ -форме. О «беспорядке» в расположении Ti-атомов можно судить по весьма незначительному пику в области $2\theta = 6^\circ 54'$. Однако с повышением температуры последующей термообработки беспорядок снижается, и при 50° рентгенограмма продукта становится обычной, характерной для δ -формы $TiCl_3$ (рис. 1, кривая 3). Такую промежуточную модификацию $TiCl_3$ мы называли δ' -формой. Содержание Al^{+3} в этом продукте обычно не превышает 0,5 вес. % (табл. 2).

Поскольку удельная поверхность и активность известной δ -формы, полученной многостадийным синтезом, и δ' -формы практически одинаковы (табл. 1 и 2), можно заключить, что активность катализатора определяется в первую очередь величиной и дефектностью его поверхности. В то же время содержание атактической фракции в полимере, полученном с использованием δ' -формы, выше по сравнению с δ -формой $TiCl_3$ (табл. 2). Очевидно, в этом случае именно расположение Ti-атомов оказывает существенное влияние на координацию мономера и выход атактической фракции.

При соотношении $1,4 < (ROR : Et_2AlCl) < 1,8$ образующийся твердый продукт представляет собой высокодефектную β -форму, рентгенограмма которой аналогична рентгенограмме продукта II, полученного при эфирной обработке в многостадийном синтезе (рис. 1, кривая 2). Содержание Al^{+3} в таком продукте также обычно не превышает 0,5 вес. %. Удельная поверхность, активность и стереоспецифичность такой высокодефектной

β -формы высокие и по величине не уступают δ - и δ' -формам $TiCl_3$ (табл. 2, опыты 39 и 40). Этим подтверждается заключение о первостепенном влиянии величины и дефектности поверхности на активность катализатора, а не его фазового состава.

В том случае, когда соотношение $ROR : Et_2AlCl < 1,3$, образуется β -форма $TiCl_3$, которая переходит в δ -форму, либо в процессе термообработки при $65-70^\circ$ (табл. 2, опыт 6), как в многостадийном синтезе, либо при повторном добавлении ROR до соотношения $ROR : Et_2AlCl = 1,8-2$ и термообработке при $40-45^\circ$ (табл. 2, опыт 27). При использовании в качестве восстановляемой среды $TiCl_4$ с добавкой эфира, а в качестве восстановителя комплекса $Et_2AlCl \cdot xROR$ с соотношением $ROR : Et_2AlCl = 1,0-1,6$ образуется продукт, рентгенограмма которого отличается от рентгенограмм известных модификаций $TiCl_3 - \alpha, \gamma, \delta$ и β (рис. 3, кривая 2): отсутствуют все дифракционные пики, характерные для этих модификаций ($2\theta = 6^\circ 54', 7^\circ 30', 7^\circ 54'$), но появляются новые в области $2\theta = 5^\circ 32', 6^\circ, 8^\circ 48'$. Так как

Таблица 2

Характеристика катализаторов, полученных с использованием в качестве восстановителя эфирного комплекса Et_2AlCl

Опыт, №	Параметры синтеза		Al ³⁺	ROR	Фазовый состав	Удельная поверхность, м ² /г	Каталитические свойства			Температура термообработки, °C
	ROR	Et ₂ AlCl, моль/моль					T°	вес. %	A · 10 ⁻³ , г полимера/г катализатора·ч	
									весовая доля атактивной фракции, %	
3	2,0	15	0,2	5,5	δ	146	1,6	0,9	260	55
5	1,8	4	0,27	5,0	δ'	100	1,32	1,4	370	45
6а	1,3	7	0,25	—	δ	—	—	—	—	40
6б	—	—	—	0,28	δ	28	0,7	7,0	—	50
6в	—	—	—	—	δ'	—	1,3	1,5	300	70
7а	1,9	10	—	9,0	δ'	—	—	—	—	40
7б	—	—	0,5	—	δ	—	1,2	2,3	300	55
10	1,8	25	0,3	4,0	δ'	100	1,36	1,5	420	48
11	2,0	28	0,3	2,4	δ'	150	1,89	2,8	350	43
12	2,0	30	0,5	—	δ'	—	1,82	3,0	366	45
13	1,2	30	3,1	—	δ	30	0,720	7,5	—	55
25	1,7	28	1,7	28	δ'	120	1,43	2,5	360	46
27а	0,8	28	2,25	—	δ	—	—	—	—	—
27б	—	—	—	—	δ	—	—	—	—	—
27в	1,0	—	0,48	4,0	δ	—	1,32	1,5	370	45
38	1,7	0-—1	0,1	6,5	δ	186	1,98	1,0	186	70
31а	1,1	0	4,0	0,5	δ	—	—	—	—	70
39	1,7	30	0,1	4,5	δ	165	1,92	1,3	400	70
40	1,6	32	0,2	3,8	δ	180	1,98	1,2	410	70

Таблица 3

Химический состав продуктов синтеза при использовании на стадии восстановления эфирных комплексов $TiCl_4$ и Et_2AlCl

Опыт, %	Параметры синтеза				Химический состав, вес. %		
	ROR $TiCl_4$	ROR Et_2AlCl	температура восстановления, °C	$TiCl_4$ Et_2AlCl , [моль/моль]	Ti	Al	ROR
30(1)	0,33	1,9	22	1,8	23,8	1,4	12,8
30(2)	—	—	—	2	26,1	0,8	8,3
32(1)	0,25	1,80	45	2,3	19,2	7,2	18,1
32(2)	—	—	—	2	29,4	0,2	2,5
33(1)	0,5	1,64	36	2,1	18,9	7,7	18,6
33(2)	—	—	—	2	29,0	0,3	3,5
37	0,8	—	0	2,5	28,5	0,4	2,5

Примечание. Пробы отобраны при 40° (1) и после добавления свежего $TiCl_4$ и прогревания до 65° (2). Свежий $TiCl_4$ добавляли при термообработке.

полученные продукты содержат до 18% эфира (табл. 3), можно предположить, что в этом случае образуются твердые комплексы эфир — TiCl_3 , которые при дальнейшей термообработке в присутствии TiCl_4 разрушаются. В этом случае рентгенограмма становится типичной для $\delta\text{-TiCl}_3$ (рис. 1, кривая 3). При восстановлении диэтилалюминийхлоридом TiCl_4 с добавкой эфира (табл. 3, опыт 37) в соотношении $\text{ROR} : \text{TiCl}_4 = 0,8 - 1,1$ образуется высокодефектная β -форма TiCl_3 , которая при добавлении TiCl_4 и температуре $50 - 70^\circ$ переходит в δ -форму [10]. В тех случаях, когда соотношение $(\text{ROR} : \text{Et}_2\text{AlCl}) > 2,5 - 3$, как упоминалось выше, получающийся TiCl_3 растворяется в ROR, образуя с ним комплексы. Образования твердой фазы при этом не наблюдается.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что высокоэффективные катализаторы полимеризации пропилена могут быть основаны на β -и δ' -формах TiCl_3 , полученных в мягких условиях с применением электронодонорных соединений и обладающих увеличенной удельной поверхностью и высокой дефектностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. and Engng News. 1983. V. 61. № 46. P. 6.
2. Chem. Ind. 1984. V. 107. № 1. P. 27.
3. Денилов Р. Х., Волошин И. А., Никифоров Ю. М. // Пласт. массы. 1983. № 6. С. 55.
4. Sato A., Kikuta K., Uwai T., Hanari T. Pat. 4420593 USA // Изобретения в СССР и за рубежом. 1984. Вып. 58. № 16. С. 49.
5. Goko N., Uehara Y. Pat. 0099026 ЕР // Изобретения в СССР и за рубежом. 1984. Вып. 58. № 1. С. 4.
6. Бухаркина Н. С., Коновалов В. П., Ерофеев Б. В., Валенко А. Я., Кушель М. А. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1981. № 2. С. 20.
7. Boor I., jr. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization. N. Y., 1979. P. 670.
8. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М., 1971. С. 592.
9. Tanabe K. Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties. Tokyo. Kodanshan. N. Y.-L., 1970. P. 175.
10. Еженкова Л. Л., Бухаркина Н. С., Трапезникова Т. В., Василенко В. Ф. // Синтез, свойства, переработка полиолефинов. Л., 1984. С. 41.
11. Natta G., Corradini P., Allegra G. // J. Polymer Sci. 1961. V. 51. № 156. P. 399.
12. Гаврилов Ю. А., Аладышев А. М., Ковалева Н. Ю., Новокшонова Л. А., Бухаркина Н. С., Коновалов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2300.

Московский нефтеперерабатывающий
завод

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
3.X 1986

EFFECT OF ETHER ON PHASE COMPOSITION OF INTERMEDIATE AND FINAL PRODUCTS OF SYNTHESIS OF CATALYST OF POLYMERIZATION OF PROPYLENE

Bukharkina N. S., Konovalov V. P., Yezhenkova L. L., Voloshin I. A.,
Zvyagin O. M., Baulin A. A., Mal'gina M. V., Ivanova N. V.,
Denilov R. Kh.

S u m m a r y

The effect of ether on synthesis of high-active catalyst of polymerization of propylene when its using as electron-donor compound for TiCl_3 treatment alone or in the form of complexes with TiCl_4 and Et_2AlCl in the process of TiCl_3 preparation is discussed. Using of ether in the form of complexes with Et_2AlCl permits to obtain the high-deffective δ' -form of TiCl_3 having the high activity and stereoselectivity immediately during reduction of TiCl_4 and high-deffective β -form of TiCl_3 having the increased surface and high activity. The activity of a catalyst is shown to depend on the size and deffectivity of its surface.