

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 4, с. 723–729

УДК 541.64:541(313.2+258.31)

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРИМОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_4Zr$ –МЕТИЛАЛЮМОКСАН<sup>1</sup>

© 2007 г. П. Е. Матковский, В. Д. Махаев, С. М. Алдошин, Л. Н. Руссиян,  
Г. П. Старцева, Ю. И. Злобинский, И. В. Седов

*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 23.08.2006 г.

Принята в печать 03.10.2006 г.

Изучено влияние концентрации катализатора, мольного соотношения Al : Zr, добавок водорода и времени форконтакта компонентов катализатора на кинетические закономерности полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr$ –метилалюмоксан в среде толуола и гексана при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа. Установлено, что наибольшая активность и производительность указанной системы наблюдается в присутствии 0.9%  $H_2$  в газовой фазе реактора (2180 кг ПЭ/г Zr в час). Показано, что в среде гексана константа скорости роста цепи в ~1.5 раза ниже, чем в среде толуола, и что каталитическая система характеризуется высоким временем жизни.

#### ВВЕДЕНИЕ

Тетраakisциклопентадиенид циркония  $(C_5H_5)_4Zr$  является одним из наиболее доступных циклопентадиенильных производных циркония. По данным РСА, в молекуле  $(C_5H_5)_4Zr$  три группы  $C_5H_5$  связаны с атомом циркония по  $\eta^5$ -типу ( $\pi$ -связи Zr–C), а одна – по  $\eta^1$ -типу ( $\sigma$ -связь Zr–C) [1, 2]. В связи со своеобразным строением  $(C_5H_5)_4Zr$  представляется интересным изучить каталитические свойства этого соединения в полимеризационных процессах. В комбинации с метилалюмоксаном (MAO) и(или) другими сокатализаторами  $(C_5H_5)_4Zr$  можно использовать как растворимый катализатор полимеризации или сополимеризации этилена, а также как основу для создания нанесенных цирконоценовых катализаторов. Проведенные нами предварительные исследования

показали, что при полимеризации этилена под действием растворимой каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO в среде толуола при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа, концентрации  $(C_5H_5)_4Zr = 0.002$  ммоль/л и мольном соотношении Al : Zr = 25000 в течение 60 мин производительность катализатора достигает 742 кг ПЭ/г Zr в час. В дальнейшем было показано, что добавка 0.9% водорода в газовую фазу реактора позволяет увеличить производительность данной системы до 2180 кг ПЭ/г Zr в час. Исходя из предположения о больших практических и теоретических потенциальных возможностях каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO целью настоящей работы являлось исследование характера влияния концентраций цирконоцена, мольных соотношений Al : Zr, добавок водорода (в качестве регулятора ММ образующегося ПЭ) и продолжительности форконтакта компонентов катализатора в отсутствие мономера на активность и производительность упомянутой системы в процессе полимеризации этилена.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-08036).

E-mail: pem@icp.ac.ru (Матковский Петр Евгеньевич).

**Таблица 1.** Влияние концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  на выход ПЭ и на производительность растворимой каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr$ -MAO в процессе полимеризации этилена в среде толуола (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации MAO 50 ммоль/л (длительность полимеризации 60 мин)

Опыт, №	$[(C_5H_5)_4Zr]$ , ммоль/л	Al : Zr	Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
1	0.00025	200000	2.7	580.7
2	0.00050	100000	6.6	723.7
3	0.00100	50000	7.8	428.6
4	0.00200	25000	11.0	301.4
5	0.00200	25000	16.1	441.0
6	0.00500	10000	14.6	160.1
7	0.00500	10000	73.8	809.0
8	0.01000	5000	64.0	351.6

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрациклопентадиенид циркония получали в инертной атмосфере (азот, аргон) в среде сухого бензола реакцией четыреххлористого циркония

**Таблица 2.** Влияние концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  на кинетику накопления ПЭ в процессе полимеризации этилена под действием растворимой системы  $(C_5H_5)_4Zr$ -MAO в *n*-гексане при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа

Длительность процесса, мин	Выход ПЭ, г для различных опытов*			
	9	10	11	12
1	–	0.6	0.3	0.1
2	1.2	1.4	0.7	0.3
3	2.8	–	1.0	–
5	4.9	2.8	1.5	0.6
7	7.9	4.0	–	–
10	11.7	5.2	2.3	0.8
12.5	14.7	–	–	–
15	17.1	7.1	3.4	1.4
20	21.1	8.8	4.2	1.9
25	24.4	10.6	5.0	2.3
30	28.1	12.3	5.8	2.6
40	–	14.5	7.3	3.2
45	–	15.8	–	–
50	–	16.7	8.6	3.8
55	–	17.7	–	–
60	–	18.5	9.9	4.5

\* Концентрация  $(C_5H_5)_4Zr$  0.010 (опыт 9), 0.004 (опыт 10), 0.002 (опыт 11) и 0.001 (опыт 12). Мольное соотношение Al : Zr равно 5000, 12500, 25000 и 50000 соответственно.

со свежесинтезированным тетрагидрофурановым комплексом циклопентадиенида калия при мольном соотношении реагентов 4 : 1, комнатной температуре и интенсивном перемешивании реакционной массы в течение 12 ч [3]. Из бензольного раствора тетрациклопентадиенилцирконий выделяли путем отгонки бензола в вакууме. Соединение охарактеризовано с помощью метода ПМР-спектроскопии (синглет, 5.983 м.д.), чистота более 97%. Циклопентадиенид калия  $C_5H_5K$  получали действием КОН на раствор циклопентадиена в ТГФ [4]. В качестве сокатализатора использовали MAO производства фирмы "Witko" (10%-ный раствор в толуоле).

Полимеризацию этилена под действием растворимой каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr$ -MAO проводили в реакторе объемом 1 л из нержавеющей стали 1X18H9T, промытом ацетоном и толуолом и отвакуумированном в течение 1 ч при 60°C. В реактор загружали растворитель, желаемую температуру поддерживали с помощью термостата. Затем подавали этилен до достижения заданного давления, после чего растворы MAO и  $(C_5H_5)_4Zr$  последовательно добавляли с помощью шприца. Реакцию проводили при постоянном перемешивании реакционной смеси в изотермических и изобарических условиях. Условия реакций приведены в табл. 1–7. После завершения реакции образовавшийся ПЭ сушили в вакууме при 60°C. Показатель текучести расплава продукта в экспериментах с добавками водорода определяли при 190°C под нагрузкой 5 кг.

**Таблица 3.** Результаты тестирования производительности растворимой системы  $(C_5H_5)_4Zr$ -MAO в процессе полимеризации этилена в *n*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа

Опыт, №	$[(C_5H_5)_4Zr]$ , ммоль/л	Соотношение Al : Zr	Длительность процесса, мин	Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
9	0.010	5000	30	28.1	254.4
10	0.0040	12500	60	18.5	254.1
11	0.0020	25000	60	9.9	271.2
12	0.0010	50000	60	4.5	247.2

**Таблица 4.** Влияние давления водорода, мольного соотношения Al : Zr и концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  на выход ПЭ и производительность растворимого металлоценового катализатора  $(C_5H_5)_4Zr$ -MAO в процессе полимеризации этилена в среде толуола (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа (длительность полимеризации 1 ч)

Опыт, №	$H_2$ в реакторе			$[Cr_4Zr]$ , ммоль/л	Al : Zr	Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
	атмосфера	об. %	$H_2$ : Zr				
13	0	0	0	0.005	10000	85.0	932.0
14	0	0	0	0.002	25000	21.0	573.3
15	0.035	0.46	3125	0.002	25000	31.4	860.0
16	0.07	0.9	6250	0.002	25000	79.6	2180.8
17	0.14	1.8	12500	0.002	25000	62.7	1717.8
18	0.14	1.8	25000	0.001	50000	11.6	637.4
19	0.28	3.6	25000	0.002	25000	37.4	1024.6
20	0.56	6.9	50000	0.002	25000	31.1	852.0
21	1.11	13.0	100000	0.002	25000	21.0	575.3
22	0.07	0.9	6250	0.002	12500	3.6	98.6
23	0.07	0.9	6250	0.002	12500	8.6	235.6
24	0.07	0.9	6250	0.002	6250	4.1	112.3

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Кинетические закономерности полимеризации*

В первой серии опытов (опыты 1–8) изучено влияние концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  на каталитические свойства исследуемой системы. В этих опытах полимеризацию этилена осуществляли в среде толуола (0.2 л) при 60°C, давлении этилена 0.6 МПа и концентрации MAO 50 ммоль/л в течение 60 мин. Концентрацию  $(C_5H_5)_4Zr$  при прочих равных условиях варьировали в пределах 0.00025–0.01 ммоль/л, т.е. изменяли в 80 раз. Поскольку концентрация MAO была неизменной и равной 50 ммоль/л, при повышении концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  от 0.00025 до 0.01 ммоль/л мольное соотношение Al : Zr в каталитической системе уменьшалось в 80 раз – от 200000 до 5000. Полученные в этой серии опытов результаты приведе-

ны в табл. 1. Видно, что абсолютный выход ПЭ при увеличении концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  от 0.00025 до 0.005 ммоль/л монотонно возрастает от 2.7 г до 73.8 г, т.е. более чем в 25 раз. Однако удельная производительность катализатора, вы-

**Таблица 5.** Влияние водорода на показатель текучести расплава ПЭ, полученного под действием растворимой системы  $(C_5H_5)_4Zr$ -MAO в толуоле при 60°C, концентрации  $(C_5H_5)_4Zr = 0.002$  ммоль/л и давлении этилена 0.6 МПа

Опыт, №	$H_2$ , об. %	Индекс текучести расплава, г/10 мин (5 кг)
25	0	Не течет
26	1.15	0.33
27	2.09	3.3
28	7.5	61.0
29	15.0	132.0

**Таблица 6.** Влияние длительности форконтакта компонентов катализатора в смеси гексан–толуол (1 : 1 по объему) на кинетику накопления ПЭ в процессе полимеризации этилена под действием растворимой системы  $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO в *n*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа

Длительность процесса, мин	Выход ПЭ, г в различных опытах*				
	30	31	33	33	34
1	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
2	2.0	0.4	1.1	1.2	1.1
3	3.6	–	2.9	1.9	1.7
5	5.2	2.0	4.4	2.8	2.7
7	–	–	5.8	3.7	3.6
10	7.8	3.6	6.9	5.2	5.0
15	9.4	5.0	8.7	6.2	6.4
20	10.0	6.6	10.1	7.2	8.2
25	–	7.8	11.2	8.1	9.3
30	12.0	8.6	11.6	9.3	10.2
40	13.2	10.2	12.8	10.4	11.9
50	13.8	11.6	13.9	11.4	13.4
60	14.6	12.4	15.1	12.4	14.6

\* Температура форконтакта 20°C (опыты 30, 31, 33 и 34) и 60°C (опыт 32); продолжительность форконтакта 0 (опыт 30), 1 ч (опыты 31, 32), 3 ч (опыт 33), 70 ч (опыт 34);  $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.005$  ммоль/л (опыт 30) и 0.05 ммоль/л (опыты 31–34); Al : Zr = 10000 (опыт 30) и 500 (опыты 31–34).

**Таблица 7.** Влияние продолжительности форконтакта  $(C_5H_5)_4Zr$  с MAO на выход ПЭ и на производительность растворимого металлоценового катализатора  $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO в процессе полимеризации этилена в среде *n*-гексана (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа (длительность полимеризации 60 мин)

Опыт, №	Условия форконтакта				Выход ПЭ, г	Производительность катализатора, кг ПЭ/г Zr в час
	T, °C	длительность, ч	$[(C_5H_5)_4Zr]$ , ммоль/л	Al : Zr		
30	20	0	0.005	50	14.6	160.1
31	20	1	0.050	500	12.4	136.0
32	60	1	0.050	500	15.1	165.6
33	20	3	0.050	500	12.4	136.0
34	20	70	0.500	500	14.6	160.1

раженная в кг ПЭ/г Zr в час, при этом остается практически неизменной. Данный факт свидетельствует, видимо, о том, что полимеризация в указанных условиях протекает в кинетической области и что практически все молекулы  $(C_5H_5)_4Zr$  превращаются в активные центры полимеризации этилена. Если такое заключение соответствует истине, то, используя полученные данные, можно оценить минимальное значение константы роста цепи, исходя из следующего уравнения:

$$w_p = k_p c_m x,$$

где  $w_p$  – средняя скорость расходования этилена в процессе полимеризации, моль/л с;  $k_p$  – эффективная константа скорости роста цепи, л/моль с;  $c_m$  – концентрация растворенного в толуоле этилена, равная 0.5 моль/л толуола при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа;  $x$  – концентрация  $(C_5H_5)_4Zr$  в толуоле, равная 0.000005 моль/л толуола.

В конкретных условиях будем исходить из результатов опыта 7. Средняя скорость расходования этилена  $w_p$  в этом опыте 73.8 г ПЭ/(28 г/моль 3600 с 0.2 л).

Подставляя все величины параметров в уравнение, получим  $k_p = 73.8 / (28 \times 3600 \times 0.2 \times 0.5 \times 0.000005) \sim 1500$  л/моль с.

Эта величина  $k_p$  является эффективной константой скорости роста цепи в предположении, что число активных центров полимеризации равно количеству используемого цирконоцена.

Величина  $k_p$  более чем в 3 раза превышает значение  $k_p$  (360–550 л/моль с), найденное при изучении полимеризации этилена при 20°C в среде хлористого этила под действием растворимой системы  $(C_5H_5)_2TiCl_2-(C_5H_5)_2AlCl$  [5] и почти в десять раз ниже  $k_p$  (14000 л/моль с) при полимеризации этилена при 40°C в среде *n*-гептана под действием каталитических систем  $VOCl_3-Al(i-C_4H_9)_3$  и  $VCl_4-Al(i-C_4H_9)_2Cl$  [6].

Таким образом, видно, что активные центры системы  $(C_5H_5)_4Zr-MAO$  в указанных выше условиях обладают умеренной активностью. Высокая общая активность и производительность системы определяются высокой степенью вовлечения  $(C_5H_5)_4Zr$  в катализ.

Дальнейшее повышение концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  от 0.005 до 0.010 при прочих неизменных условиях вызывает понижение выхода ПЭ от 73.8 до 64.0 г и удельной производительности катализатора от 809.0 до 351.6 кг ПЭ/г Zr в час. Это может быть обусловлено тем, что рассматриваемое повышение концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  приводит к переходу процесса полимеризации в диффузионно-контролируемый режим.

Варьирование мольного соотношения Al : Zr при прочих равных условиях показывает, что выход ПЭ и производительность катализатора понижаются при уменьшении мольного соотношения Al : Zr (табл. 1).

Полимеризацию этилена под действием растворимых металлоценовых катализаторов обычно осуществляют в среде ароматических растворителей [6]. С целью выяснения возможности полимеризации этилена под действием системы  $(C_5H_5)_4Zr-MAO$  в среде парафиновых углеводородов изучена полимеризация этилена под действием этой системы в среде гексана. Из приведенных данных (табл. 2 и 3, рис. 1) видно, что система  $(C_5H_5)_4Zr-MAO$  проявляет сравнительно высокую каталитическую активность при полимери-

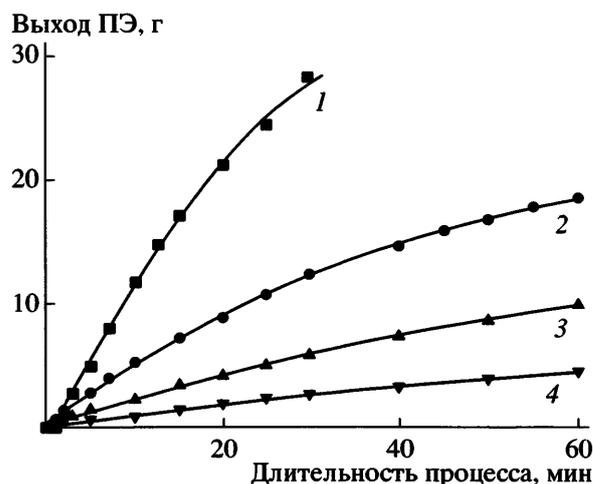
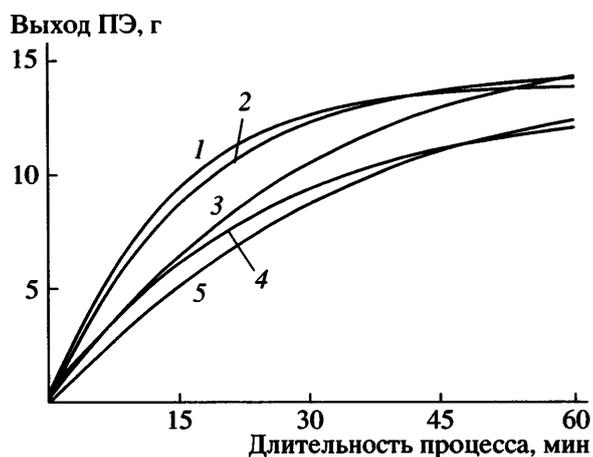


Рис. 1. Кинетические закономерности образования ПЭ под действием растворимой системы  $(C_5H_5)_4Zr-MAO$  в процессе полимеризации этилена в *n*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа.  $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.01$  (1), 0.004 (2), 0.002 (3) и 0.001 (4) моль/л; Al : Zr = 5000 (1), 12500 (2), 25000 (3), 50000 (4). 1–4 – опыты 9–12 соответственно.

зации этилена и в среде гексана. Однако сравнение результатов, представленных в табл. 2 и 3, с данными табл. 1 свидетельствует о том, что производительность указанной системы в среде гексана при прочих равных условиях не менее чем в 1.5 раза ниже, чем в среде толуола. Из табл. 1 видно, что абсолютный выход ПЭ с повышением концентрации  $(C_5H_5)_4Zr$  от 0.001 до 0.10 ммоль/л (т.е. в 100 раз) возрастает от 4.5 до 28.1 г. Удельная производительность каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr-MAO$ , как и в случае полимеризации этилена в среде толуола, остается почти неизменной.

Оценочные расчеты с использованием данных опытов 7 и 11 показывают, что замена толуола на *n*-гексан приводит к понижению константы скорости роста цепи от ~1500 до ~1000 л/моль с, что можно объяснить различной степенью сольватации и поляризации активных центров катализатора растворителем [7]. Причиной этого, по-видимому, является также низкая растворимость металлоценового катализатора в алифатических растворителях. Учитывая оценочный характер расчетов, можно сделать вывод о том, что константа скорости роста цепи при полимеризации этилена под действием системы  $(C_5H_5)_4Zr-MAO$  практически не зависит от природы среды.



**Рис. 2.** Влияние длительности форконтакта компонентов катализатора в смеси гексан–толуол (1 : 1 по объему) на кинетику накопления ПЭ в процессе полимеризации этилена под действием растворимой системы  $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO в *n*-гексане (0.2 л) при 60°C и давлении этилена 0.6 МПа. Температура форконтакта 20 (1, 2, 4, 5) и 60°C (3); продолжительность форконтакта 0 (1), 1 (2, 3), 3 (4), 70 ч (5);  $[(C_5H_5)_4Zr] = 0.005$  (1) и 0.05 ммоль/л (2–5); Al : Zr = 10000 (1) и 500 (2–5). 1–5 – опыты 30–34 соответственно.

#### Влияние добавок водорода

Нами исследовано также влияние давления (содержания в реакторе) водорода на кинетику расходования этилена и производительность катализатора в процессе полимеризации этилена в среде толуола под действием растворимой каталитической системы  $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO. Из данных табл. 4 следует, что в зависимости от его концентрации водород может оказывать как активирующее, так и дезактивирующее действие на каталитическую систему. Наиболее высокий абсолютный выход ПЭ (79.6 г) и наивысшая производительность катализатора (2180 кг ПЭ/г Zr в час) достигаются при содержании 0.9%  $H_2$  в газовой фазе реактора (в смеси с этиленом). Повышение содержания водорода в газовой фазе реактора от 0.9 до 13%  $H_2$  приводит к понижению как выхода ПЭ, так и производительности катализатора. В то же время водород является эффективным регулятором ММ образующегося ПЭ (табл. 5). При увеличении содержания водорода в газовой фазе реактора от 0 до 15.0% наблюдается монотонное повышение показателя текучести расплава продукта. Эти данные указывают на то, что при росте содержания водорода в газовой фазе реактора ММ образующегося ПЭ понижается,

что обусловлено процессом гидрирования связи металл–углерод в активном центре рассматриваемого металлоценового катализатора.

#### Влияние времени форконтакта компонентов катализатора

Нами изучено также влияние продолжительности форконтакта компонентов катализатора в отсутствие этилена на кинетические закономерности расходования этилена в процессе его полимеризации в среде *n*-гексана и на производительность системы  $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO. Полученные в этой серии опытов результаты приведены в табл. 6, 7 и на рис. 2. Как видно, изменение продолжительности (от 0 до 70 ч) и температуры (от 20 до 60°C) форконтактирования компонентов катализатора в отсутствие этилена при прочих неизменных условиях практически не влияет на выход ПЭ и на среднюю производительность катализатора. Это свидетельствует о достаточно высокой стабильности и живучести активных центров в рассматриваемой системе. Совокупность полученных результатов указывает на перспективность ее промышленного использования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулишов В.И., Брайнина Э.М., Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 11. С. 2626.
2. Rogers R.D., Wynum R.W., Atwood J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 16. P. 5238.
3. Миронов В.А., Курек М.Е., Чернышев Е.А., Грандель Г.М., Сатин В.И. А.с. СССР 3520341 // Б.И. 1976. № 25. С. 72.
4. Борисов А.П., Махаев В.Д. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 3. С. 680.
5. Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Махаев В.Д., Ahn Ki Lee, Bo Geung Song // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1413.
6. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
7. Shiraki Y., Nakamoto Y., Souma Y. // J. Mol. Catal. A. 2002. V. 187. P. 283.

**Polymerization of Ethylene  
with the  $(C_5H_5)_4Zr$ -Methylaluminoxane Soluble Catalytic System**

**P. E. Matkovskii, V. D. Makhaev, S. M. Aldoshin, L. N. Russiyan,  
G. P. Startseva, Yu. I. Zlobinskii, and I. V. Sedov**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia  
e-mail: pem@icp.ac.ru*

**Abstract**—The effects of catalyst concentration, Al-to-Ti molar ratio, hydrogen additives, and time of aging of catalyst components on the kinetic features of ethylene polymerization in the presence of the  $(C_5H_5)_4Zr$ -methylaluminoxane soluble catalytic system in toluene and hexane at 60°C and an ethylene pressure of 0.6 MPa have been studied. It has been demonstrated the highest activity and productivity of the title system is achieved in the presence of 0.9%  $H_2$  in the gas phase of a reactor (2180 kg PE/(g Zr h)). When polymerization is carried out in hexane, the rate constant of chain propagation is lower by a factor of ~1.5 than that in the case of toluene and the catalytic system is characterized by a long lifetime.