

УДК 541(64+127):247.313.21

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ НАНЕСЕННЫЙ ОКСИДНО-ХРОМОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ В ГАЗОФАЗНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С БУТЕНОМ-1

© 2008 г. А. А. Баулин*, В. Н. Кудряшов**, Б. Н. Бобров**

*Открытое акционерное общество “Пластполимер”
195197 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

**Казанское открытое акционерное общество “Органический синтез”
420051 Казань, Беломорская ул., 101

Разработан и внедрен в производство ПЭНД модифицированный нанесенный оксидно-хромовый катализатор газофазной (со)полимеризации этилена. Катализатор содержит поверхностный оксид хрома в степени окисления Cr^{2+} , два модификатора (оксид алюминия и фтор в виде его поверхностных соединений) и диоксид кремния в качестве носителя. Активность нового оксидно-хромового катализатора в газофазной сополимеризации этилена с бутеном-1 в 4–5 раз выше, чем у традиционного промышленного нанесенного бистрифенилсилхроматного катализатора. Повышенная реакционноспособность бутена-1 при сополимеризации с этиленом в присутствии оксидно-хромового катализатора позволяет в 2.5 раза снизить расход бутена-1 в синтезе линейного ПЭ средней плотности (0.937–0.938 г/см³). Газовые трубы, изготовленные из ПЭ, получаемого на новом катализаторе, имеют повышенную “стойкость к распространению трещин”.

ВВЕДЕНИЕ

Нанесенные оксидно-хромовые катализаторы (ОХК) (со)полимеризации этилена общего состава $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ типа “Phillips” [1] являются по масштабам их применения конкурентоспособными по отношению к двум другим классам нанесенных катализаторов промышленного синтеза ПЭНД – циглеровского и металлоценового типов [2, 3]. По данным работы [4], более 50% мирового производства ПЭВП получают на нанесенных ОХК.

В производстве ПЭНД в России при газофазной (со)полимеризации этилена в реакторах с псевдоожженным слоем применяются нанесенные хромовые катализаторы на основе носителя диоксида кремния в форме силикагеля, разработанные фирмой “Union Carbide Corp.”, – бистрифенилсилхроматный катализатор, включающий сокатализатор диэтилалюминийэтоксид [5, 6] и хromoценовый катализатор [7, 8]. С использованием этих катализаторов получают базовые марки ПЭНД, различающиеся по значениям по-

казателя текучести расплава (ПТР), ширине ММР, плотности [9, 10].

Одна из важных областей применения ПЭНД – производство напорных полиэтиленовых труб, в том числе труб для газораспределительных сетей [11]. В производстве ПЭНД газотрубного назначения класса ПЭ 80 обычно используется указанный выше нанесенный бистрифенилсилхроматный катализатор. Получаемый полимер (нестабилизированный реакторный порошок) представляет собой сополимер этилена с бутеном-1 с плотностью 0.941–0.942 г/см³ [12].

В настоящей работе приводятся результаты по применению в промышленном газофазном процессе получения ПЭ типов ПЭВП и линейного ПЭ средней плотности нового нанесенного оксидно-хромового катализатора ОХК-5 [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализатора ОХК-5 и получение на нем ПЭНД осуществляли на действующем промышленном оборудовании [14].

E-mail: polymer@mv4226.spb.edu (Баулин Александр Алексеевич).

Получение катализатора ОХК-5 включает такие последовательные технологические операции [14, 15].

1. Предварительная сушка носителя диоксида кремния SiO_2 (в форме силикагеля с удельной поверхностью 300–320 $\text{m}^2/\text{г}$, объемом пор 1.7–1.9 $\text{cm}^3/\text{г}$ и средним размером частиц 70–100 мкм), совмещенная с его фторированием, проводимым в псевдоожженном слое в потоке очищенного азота в присутствии гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при 330°C.

2. Получение полупродукта путем нанесения в среде изопентана на высушенный и фторированный носитель предшественников оксидов хрома и алюминия в составе катализатора (см. ниже), а именно дициклопентадиенилхрома (хромоцена) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в 5%-ном растворе в толуоле (продукта, получаемого и используемого для приготовления нанесенного хромоценового катализатора) и олигоалюмоксана формулы $\{[-\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{O}-]_{0.7}[-\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)\text{O}-]_{0.3}\}_{2-10}$ в изопропанольном растворе с концентрацией алюминия ~8 мас. % (более подробно характеристики этого коммерческого продукта указаны в работе [14]), затем удаления растворителей и сушки полученного полупродукта.

3. Термическая активация полупродукта – активация в потоке сухого воздуха в интервале температур 600–800°C с последующей термовосстановительной активацией в потоке смеси очищенного азота с сухим оксидом углерода (13–15 об. %) при 370°C.

Катализатор анализировали методами объемного титрования, ионометрии с использованием F-селективного электрода и атомно-абсорбционной спектрофотометрии на содержание Cr, F и Al соответственно.

Получение базового ПЭНД в результате сополимеризации этилена с бутеном-1 проводили непрерывным методом в газофазном режиме в реакторе объемом 539 m^3 с псевдоожженным слоем (рис. 1). Все используемые при сополимеризации газы (этилен, бутен-1, водород, азот) подвергали тонкой очистке от ингибирующих примесей [10] – до содержания в них воды и кислорода не выше 5×10^{-5} об. %.

Характеристики и свойства полученного базового ПЭНД и термо- и светостабилизированного ПЭНД на его основе определяли следующим об-

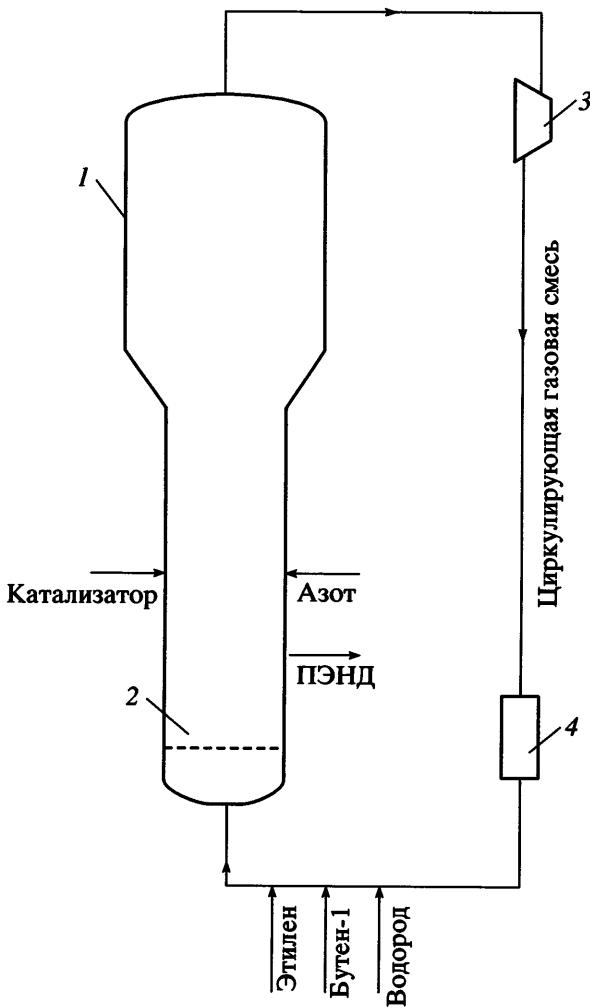


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства ПЭНД газофазным методом с использованием катализатора ОХК-5: 1 – реактор, 2 – псевдоожижающая решетка, 3 – компрессор, 4 – теплообменник.

разом: плотность ρ – при 20°C по ГОСТ 15139 (ASTM D 1505); ПТР – при 190°C и массе груза 2.16, 5 и 21.6 кг (соответственно ПТР_{2.16}, ПТР₅ и ПТР_{21.6}) по ГОСТ 11645 (ASTM D 1238); зольность – по ГОСТ 15973 (ASTM D 5630); предел текучести при растяжении σ_t , прочность при разрыве σ_p и относительное удлинение при разрыве δ_p по ГОСТ 11262 (ASTM D 638); M_w и M_n – методом высокотемпературной ГПХ при 140°C и использовании *o*-дихлорбензола в качестве элюента на приборе фирмы “Waters”; содержание сомономерных (1-бутиловых) звеньев и двойных связей – методом ИК-спектроскопии.

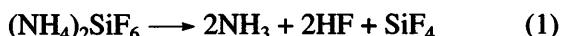
Стойкость к быстрому распространению трещин газовых ПЭ-труб определяли согласно

ГОСТ Р 50838 (ISO 4437). Испытывали образцы с наружным диаметром 225 мм и с отношением наружного диаметра d к толщине стенки, равным 11. Образцы кондиционировали при 0°C, подвергали воздействию постоянного внутреннего давления воздуха p и удара бойком для инициирования трещины; создавая разное давление воздуха внутри трубы, определяли минимальное “критическое” давление воздуха P_c , при котором возникает процесс быстрого распространения трещины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения состава катализатора ОХК-5 общей формулы $\text{CrO/SiO}_2(\text{F}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ целесообразно обсудить возможные реакции его формирования.

В процессе сушки носителя с увеличением температуры прогревания из силикагеля удаляется физически связанная вода и снижается концентрация поверхностных гидроксильных групп. При максимальной выбранной температуре сушки 330°C концентрация поверхностных гидроксилов остается достаточно высокой – около 3 групп OH/nm^2 [16]. С участием этих групп происходит химическое связывание фтора (фторирование носителя), источником которого являются фтористый водород и фторид кремния, выделяющиеся при термическом распаде добавленного к силикагелю гексафторосиликата аммония (температура разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ составляет при атмосферном давлении около 320°C [17]). Фторирование носителя, согласно работе [18], можно представить следующими основными уравнениями:

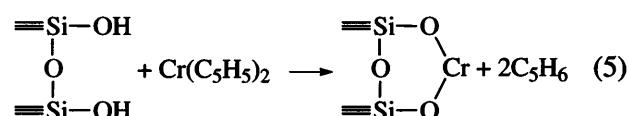
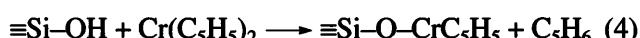


Выделяющийся по реакции (3) фтористый водород также может принимать участие во фторировании силикагеля по реакции (2).

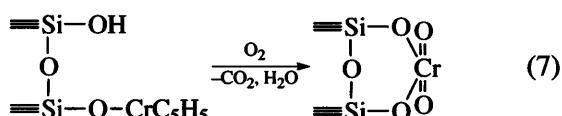
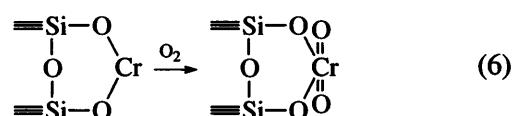
Фтор, закрепленный на поверхности силикагеля, является модифицирующим агентом по отношению к сформированным затем на носителе соседним хромовым активным центрам. По имеющимся данным модификация ОХК фтором в найденных оптимальных количествах увеличивает полимеризационную активность катализатора

[19] и повышает сополимеризующую способность α -олефина в процессе его сополимеризации с этиленом [20]. При этом сужается ММР синтезируемого (ко)полимера [16, 19].

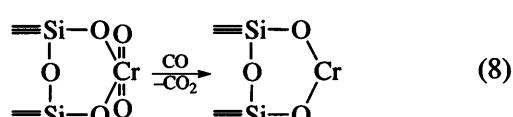
Хромоцен при приготовлении катализатора ОХК-5 также закрепляется на поверхности силикагеля с использованием его гидроксильных групп (как и при приготовлении промышленного хромоценового катализатора [8]):



При термоокислительной активации приготовленного полупродукта происходит окисление закрепленного хрома кислородом воздуха с реализацией состояния хрома в степени окисления Cr^{6+} , например, по реакциям



При термовосстановительной активации окисленного полупродукта под действием оксида углерода закрепленный Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{2+} , входящего в активный центр катализатора [19, 21]:



Оксид алюминия в составе катализатора ОХК-5 образуется при термическом распаде в окислительной атмосфере (сухого воздуха) олигоалюмоксана, фиксированного в порах носителя (известно получение Al_2O_3 при термолизе аллоксиалюмоксанов в кислородсодержащей среде [22]). По имеющимся данным [16] оксид алюминия является модификатором нанесенных ОХК, способствующим увеличению ММ синтезируемого ПЭНД. Известно также, что полимеризационная активность ОХК на основе носителя Al_2O_3 на

Таблица 1. Эффективность нанесенных хромовых катализаторов в промышленном газофазном синтезе ПЭНД (процессе сополимеризации этилена с бутеном-1)

Катализатор и его состав	T_{oa} , °C	$T_{\text{соп}}$, °C	[C ₂ H ₄], об. %	[C ₄ H ₈], об. %	[C ₄ H ₈]/[C ₂ H ₄]	Расход катализатора, кг/ч	Производительность реактора, * т/ч	Выход ПЭНД		Показатели ПЭНД		
								т/кг кат.	т/г Cr	зольность, мас. %	ПТР ₅ , г/10 мин	ρ , г/см ³
CrO/SiO ₂ (F) · Al ₂ O ₃ [Cr] = 1.2 мас. % [F] = 0.7 мас. % [Al] = 2.3 мас. %	800	106–107	50–51	0.16–0.17	0.003	0.47	9.4–9.7	20.3	1.69	0.005	0.56–0.58	0.948–0.950
	700	105–106	50–52	0.46–0.51	0.010–0.011	0.36	8.1–8.2	22.6	1.88	0.005	0.61–0.64	0.941–0.942
	700	105–106	44–46	0.75–0.87	0.017–0.019	0.43	10.1–10.3	23.7	1.97	0.004	0.67–0.72	0.937–0.938
	600	101–102	52–53	1.9–2.0	0.037–0.038	0.54	9.6–10.0	18.1	1.51	0.005	0.51–0.56	0.931–0.932
[(C ₆ H ₅) ₃ SiO] ₂ CrO ₂ /SiO ₂ /Al(C ₂ H ₅) ₂ OC ₂ H ₅ [Cr] = 0.27 мас. % [Al] = 0.43 мас. %	–	98–99	50–52	1.6–1.7	0.032–0.033	1.8	8.7–9.1	4.94	1.83	0.020	0.73–0.77	0.941–0.942

Примечание. Здесь и в табл. 2 $p_{\text{общ}} = 1.52$ – 1.67 МПа, [H₂] = 2–8 об. %; $p_{\text{общ}}$ и $T_{\text{соп}}$ – соответственно общее давление и температура процесса сополимеризации; T_{oa} – температура термоокислительной активации при приготовлении партий катализатора ОХК-5.

* Результаты для нереконструированного реактора (с воздушным теплообменником).

порядок ниже, чем ОХК на основе носителя SiO₂ [3]; в то же время по данным работы [23] увеличение содержания Al₂O₃ в составе катализатора CrO₃/SiO₂ · Al₂O₃ · NiO (содержащего по 0.5 мас. % Cr и Ni) с 1.9 до 5.7 мас. % приводит к увеличению активности катализатора в газофазной полимеризации этилена почти в 2 раза.

В табл. 1 представлены данные по полимеризационной эффективности разработанного катализатора ОХК-5 в промышленном газофазном синтезе ПЭНД в сопоставлении с аналогичными данными для традиционного нанесенного бистрифенилсилихроматного катализатора. Как видно, катализатор ОХК-5 является высокоактивным – его средняя активность составляет 18–24 т ПЭНД/кг катализатора. Активность разработанного катализатора в 4–5 раз превышает в указанных условиях активность традиционного катализатора; во столько же раз меньше расходная норма катализатора ОХК-5 в производстве ПЭНД. Получаемый с ОХК-5 ПЭНД имеет низкую зольность.

Более высокая селективность катализатора ОХК-5 по отношению к бутену-1, сополимеризуемому с этиленом, обеспечивает также расход сомономера в 2.5 раза меньше по сравнению с использованием традиционного катализатора при получении ПЭНД типа линейного ПЭ средней плотности (с плотностью порядка 0.94 г/см³), идущего на производство газовых труб. Из данных табл. 1 следует, что синтез такого полимера возможен при концентрации бутена-1 и его объемном отношении к этилену в 2–3 раза меньше, чем в случае традиционного катализатора (необходимо учитывать, что в промышленном процессе часть не вошедшего в сополимерную макроцепь бутена-1 теряется при технологических “продувках” полимерного порошка).

Важным преимуществом катализатора ОХК-5 по сравнению с другими промышленными катализаторами газофазного синтеза ПЭНД является возможность его регенерации в случае “отравления” путем проведения повторной термоокислительной и термовосстановительной активации. По сравнению с нанесенным бистрифенилсили-

хроматным катализатором при приготовлении ОХК-5 отсутствуют также высокотоксичные соединения Cr^{6+} .

Высокая полимеризационная активность разработанного катализатора, например 23.7 т ПЭНД/кг кат ч (1.97 т ПЭНД/г Cr ч) при парциальном давлении этилена не выше 0.8 МПа (табл. 1), обусловливает значительное выделение теплоты полимеризации на зерне катализатора. Это требует при синтезе ПЭНД на катализаторе ОХК-5 обеспечения эффективного теплоотвода из зоны реакции, особенно при получении линейного ПЭ средней плотности, характеризующегося меньшей температурой плавления, но более высокой стойкостью к растрескиванию по сравнению с ПЭВП [24, 25].

Существуют патентные решения, например [26], согласно которым для уменьшения тепловыделения в газофазном реакторе и улучшения теплоотвода, а тем самым и уменьшения вероятности слипания полимерного порошка и образования нежелательных полимерных агломератов, в циркулирующую газовую смесь, поступающую в реактор под псевдоожижающей решеткой, подают значительные количества азота – вплоть до содержания его в реакторе в концентрации 60 об. %.

В этой связи отмечаем, что в реализованной технологии производства базового сополимерного ПЭНД с использованием высокоактивного катализатора ОХК-5 дополнительное количество азота (по сравнению с азотом, в потоке которого в реактор впрыскивается порошкообразный катализатор) подается не в циркуляционный контур, как в работе [26], а непрерывно отдельным потоком непосредственно в реактор выше псевдоожижающей решетки на уровне ввода катализатора [15] (рис. 1). Это простое техническое решение, наряду с использованием повышенных концентраций водорода (порядка 4–8 об. %) вместо обычных 1–2 об. % H_2 при газофазной (со)полимеризации этилена в промышленном реакторе на нанесенном бистрифенилсиликроматном катализаторе [10], обеспечивает надежную непрерывную работу промышленного газофазного реактора в течение длительного времени без образования полимерных агломератов.

Возможно, несмотря на быстрое прохождение диффузии в газовых средах, в рассматриваемом случае имеет место понижение локальной кон-

центрации сомономеров дополнительно подаваемым азотом именно в месте ввода высокоактивного катализатора – месте начала роста полимерных частиц, что уменьшает вероятность их перегрева. Это тем более важно, что катализатор ОХК-5 изначально содержит в своих активных центрах хром в степени окисления 2^+ , т.е. в “полимеризационно активной” форме, не требующей, как в случае обычных ОХК состава $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$, восстановления этиленом или другими компонентами полимеризационной системы, что предопределяет наличие индукционного периода (со)полимеризации, который может составлять до нескольких десятков минут в зависимости от температуры процесса [19, 21]. При испытании разработанного катализатора в периодическом режиме в газофазной полимеризации этилена или сополимеризации его с бутеном-1 в лабораторном реакторе нами не было зарегистрировано индукционного периода процесса, хотя бы продолжительностью несколько секунд.

Водород, используемый в обсуждаемом полимеризационном процессе мало эффективен как агент ограничения роста полимерной цепи (такую роль он выполняет, например, при использовании нанесенного хромоценового катализатора [8]), что согласуется с известными данными для нанесенных ОХК другого состава [19] и нанесенного бистрифенилсиликроматного катализатора [6, 10]. По нашему мнению, водород, как газ, обладающий значительно более высокой теплопроводностью (почти на порядок), чем этилен и азот, особенно эффективен для снятия тепла (со)полимеризации внутри катализаторных зерен и растущих полимерных частиц, где нет турбулентных газовых потоков, как у их поверхности.

Используемые приемы, помимо исключения агломератообразования, повышают вероятность изотермического функционирования высокоактивного катализатора, а следовательно, стабильность его каталитических свойств и свойств синтезируемого под его действием полимера.

Некоторые показатели и молекулярные характеристики базового линейного ПЭ средней плотности (типа ПЭ 80), получаемого на катализаторе ОХК-5 и нанесенном бистрифенилсиликроматном катализаторе, представлены в табл. 2. Видно, что линейный ПЭ средней плотности, синтезируемый на разработанном ОХК, обладает до-

Таблица 2. Показатели и молекулярные характеристики базового линейного ПЭ средней плотности, полученного в промышленном газофазном процессе на нанесенных хромовых катализаторах

Состав катализатора		ρ , г/см ³	ПТР _{21.6} , г/10 мин	ПТР ₅ , г/10 мин	ПТР _{2.16} , г/10 мин	ПТР _{21.6} /ПТР _{2.16}	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	[C ₄ H ₈], мол. %	
[F], мас. %	[Al], мас. %										
$\text{CrO/SiO}_2(\text{F}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^*$											
0.7	2.3	0.937	10.9	0.69	0.17	64.1	226.3	18.2	12.4	1.3	0.34
0.3	1.2	0.937	11.8	0.84	0.16	73.7	217.6	14.7	14.8	1.3	0.35
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}]_2\text{CrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5^{**}$											
-	-	0.941	13.6	0.76	0.15	90.7	200.8	10.1	19.9	1.1	0.83

* $T_{\text{oa}} = 700^\circ\text{C}$, [Cr] = 1.2 мас. %.

** [Cr] = 0.27 мас. %, [Al] = 0.43 мас. %.

стально широким ММР (отношение M_w/M_n составляет 12–15), характеризующим принадлежность его к экструзионному (по эффективному методу переработки в изделия) типу ПЭНД. В то же время ширина ММР этого полимера несколько меньше, чем у аналогичного полимера, получаемого на нанесенном бистрифенилсилихроматном катализаторе; значения ширины ММР полимеров, определенные методом высокотемпературной ГПХ, в обоих случаях согласуются со значениями отношения ПТР_{21.6}/ПТР_{2.16} – косвенной характеристики ширины ММР полиэтилена низкого давления [10].

Следует отметить значительно меньшее содержание (в 2 раза) двойных связей (фактора старения полимера при эксплуатации) в макроцепях полимера, получаемого на катализаторе ОХК-5, чем на традиционном промышленном катализаторе (табл. 2); почти 90% от общего числа двойных связей в обоих случаях являются винильными.

Регулирование средней ММ (и ПТР) при синтезе ПЭНД на катализаторе ОХК-5 осуществляется изменением температуры (ко)полимеризации этилена, концентрации α -олефинового сомономера и, в меньшей степени, температуры термоокислительной активации при приготовлении катализатора (в пределах 600–800°C). Кроме этого, некоторое повышение ПТР полимера и расширение его ММР возможно, как видно из табл. 2, при снижении содержания в катализаторе фтора и алюминия (оксида алюминия). В технологии производства ПЭНД трубного назначения

этот прием используется для улучшения переработываемости полимера без ухудшения его трубных характеристик. Активность катализатора ОХК-5 при указанном снижении в нем концентраций F и Al (соответственно с 0.7 до 0.3 мас. % и с 2.3 до 1.2 мас. %) несколько уменьшается, но продолжает оставаться высокой – зольность базового полимера находится на уровне 0.006 мас. %.

Ниже представлены некоторые характеристики свойств коммерческого продукта, а именно одной из партий термо- и светостабилизированного (согласно работе [12]) газотрубного ПЭНД марки ПЭ 80Б-275 на основе линейного ПЭ средней плотности типа ПЭ 80, получаемого с использованием катализатора ОХК-5: $\rho = 0.946$ г/см³, ПТР_{21.6} и ПТР₅ составляют 7.0 и 0.37 г/10 мин, $\sigma_t = 19.0$ МПа, $\sigma_p = 31.4$ МПа, $\varepsilon_p = 810\%$, стойкость к быстрому распространению трещин трубных образцов P_c не менее 0.178 (требование ГОСТ Р 50838 (ISO 4437) и $P_c > 1.0$ МПа (фактически). Видно, что помимо хороших показателей физико-механических свойств ПЭ-материал, полученный с катализатором ОХК-5, обладает высокой стойкостью к быстрому распространению трещин в изготовленных из него трубах – соответствующий показатель как минимум в несколько раз превышает требование указанного в таблице отечественного стандарта “Трубы из полиэтилена для газопроводов”. Газовые трубы, изготовленные из ПЭНД той же марки, полученного с использованием традиционного нанесенного бистрифенилсилихроматного катализатора, характеризуются зна-

чительно меньшей стойкостью к быстрому распространению трещин – на нижнем пределе требования стандарта.

Выявленная повышенная стойкость к трещинообразованию ПЭНД, синтезируемого на катализаторе ОХК-5, обусловлена особенностями его молекулярной структуры, в частности существенно более высокими значениями M_n , при близких M_w по сравнению с ПЭНД, который образуется под действием традиционного катализатора (табл. 2). В работе [27] на основании исследования стойкости ПЭ-образцов с надрезами в условиях ударного нагружения (экспериментальным методом, сопоставимым, согласно работе [25], с применяемым в промышленной практике, в том числе в нашей работе, методом определения стойкости ПЭ-труб к быстрому распространению трещин) показано, что адекватное стойкости к быстрому распространению трещин сопротивление удару образцов резко возрастает с увеличением M_n полимера и сужением его ММР.

Возможно, меньшая гетерогенность активных центров катализатора ОХК-5 по их типам (и реакционной способности) по сравнению с активными центрами нанесенного силихроматного катализатора, о чем косвенно свидетельствуют данные по ММР полиэтилена низкого давления, обеспечивает более гомогенное распределение проходных макромолекул (несущих нагрузку) в синтезируемом ПЭНД и более равномерное распределение короткоцепочных сомономерных ответвлений по макроцепям, особенно наиболее длинным, что, согласно представлениям [24, 25], также предопределяет повышение трещиностойкости ПЭНД.

Рассмотренные в настоящей работе результаты по влиянию химической модификации силика-гелевого носителя на эффективность нанесенного оксиднохромового катализатора (со)полимеризации этилена являются в известной степени продолжением и развитием начатых в 1970 г. совместных с Николаем Михайловичем Чирковым наших работ, в которых было установлено влияние химической природы носителя на свойства нанесенных металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов, их эффективность [28], концентрацию и реакционную способность активных центров [29–31], в том числе на молеку-

лярную структуру и молекулярно-массовые характеристики ПЭНД [32].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hogan J.P. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1970. V. 8. № 9. P. 2637.
2. Fang Y., Ziu B., Hasebe K., Terano M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 19. P. 4632.
3. Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. // *Catalysis Today*. 1999. V. 51. № 2. P. 215.
4. Choi K.Y., Tang S., Yoon W.J. // *Macromol. Theory and Simulations*. 2004. V. 13. № 2. P. 169.
5. Пат. 3324095 США. 1965 // РЖХим. 1968. 18C191П.
6. Carrick W.L., Turbett R.J., Karol F.J., Karapinka G.L., Fox A.S., Johnson R.N. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1972. V. 10. № 9. P. 2609.
7. Пат. 3709853 США. 1971 // РЖХим. 1973. 22C279П.
8. Karol F.J., Karapinka G.L., Wu C., Dow A.W., Johnson R.N., Carrick W.L. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1972. V. 10. № 9. P. 2621.
9. Баулин А.А., Черных А.И., Резникова О.Н., Станичкин А.М. // Пласт. массы. 1985. № 3. С. 6.
10. Баулин А.А., Черных А.И., Славина Л.Г., Абдулхакова Н.Н., Иванов Л.А., Габутдинов М.С. // Пласт. массы. 1985. № 8. С. 7.
11. Гвоздев И. // Полимергаз. 1997. № 3. С. 11.
12. Удовенко В.Е., Баулин А.А., Бисеров В.Т., Габутдинов М.С., Гвоздев И.В., Коврига В.В., Нечеев А.С., Терентьев Р.П., Михердова Н.Г., Снигирева Е.Е. // Полимергаз. 1999. № 1. С. 16.
13. Баулин А.А., Кудряшов В.Н., Поташкин А.Ф., Бобров Б.Н. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Граница, 2007. Т. 3. С. 45.
14. Баулин А.А., Кудряшов В.Н., Поташкин А.Ф., Сугоняко В.Г., Бобров Б.Н., Акланов В.А. Пат. 2289591 Россия // Б.И. 2006. № 35. С. 259.
15. Баулин А.А., Кудряшов В.Н., Баулин А.А., Щербакова Г.И., Габутдинов М.С., Поташкин А.Ф., Чертевин В.Ф., Шереметьев В.М., Медведева Ч.Б., Нигаматзянов Р.Т., Хасанин Р.А., Вахбрейт А.З., Акланов В.А., Бобров Б.Н. Пат. 2255093 Россия // Б.И. 2005. № 18. С. 666.
16. Mc Daniel M.P. // *J. Catal.* 1982. V. 76. № 1. P. 37.
17. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 153.

18. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991.
19. Mc Daniel M.P. // Adv. Catal. 1985. V. 33. P. 47.
20. Пат. 4011382 США. 1977 // РЖХим. 1978. 1C250П.
21. Groppo E., Lamberti C., Bordiga S., Spoto G., Zecchina A. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 115.
22. Корнеев Н.Н., Говоров Н.Н., Томашевский М.В. Алюминийорганические соединения. Обзорн. инф. Сер. "Элементоорганические соединения и их применение". М.: НИИТЭХим, 1988. С. 20.
23. Черных А.И. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1989.
24. Trankner T., Hedengvist M., Gedde U.W. // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. № 16. P. 2069.
25. Stephene V., Daoust D., Debras G., Dupire M., Legras R., Michel J. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 4. P. 916.
26. Хаваш Л., Лаланн-Мань К. Пат. 2100374 Россия // Б.И. 1997. № 36. С. 290.
27. Fleißner M. // Angew. Makromol. Chem. 1982. B. 105. № 1. S. 167.
28. Баулин А.А., Семенова А.С., Стефанович Л.Г., Чирков Н.М., Стafeев А.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2688.
29. Баулин А.А., Соколов В.Н., Семенова А.С., Чирков Н.М., Шалаева Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
30. Баулин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1315.
31. Баулин А.А., Иванчев С.С., Родионов А.Г., Крейцер Т.В., Гольденберг А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1486.
32. Баулин А.А., Шалаева Л.Ф., Иванчев С.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 7. С. 413.

Synthesis of LDPE by Gas-Phase Copolymerization of Ethylene with 1-Butene: A Highly Efficient Chromium Oxide Supported Catalyst

A. A. Baulin^a, V. N. Kudryashov^b, and B. N. Bobrov^b

^a OAO Plastpolimer,
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195197 Russia

^b Kazan OAO Organicheskii Sintez,
Belomorskaya ul. 101, Kazan, 420051 Russia
e-mail: polymer@mv4226.spb.edu

Abstract—A modified chromium oxide supported catalyst has been developed and applied in industry for the manufacture of LDPE via the gas-phase (co)polymerization of ethylene. The catalyst contains surface chromium oxide in the oxidation number Cr²⁺, two modifiers (aluminum oxide and fluorine surface compounds), and silicon dioxide as a support. The activity of the new chromium oxide catalyst in the gas-phase copolymerization of ethylene with 1-butene is higher by a factor of 4–5 than that of the traditional commercial catalytic system based on the supported bis(triphenylsilylchromate) catalyst. An increased reactivity of 1-butene in its copolymerization with ethylene in the presence of the chromium oxide catalyst makes it possible to reduce the consumption of 1-butene in the synthesis of a linear medium-density PE (0.937–0.938 g/cm³). Gas pipes made of PE prepared with the new catalyst are characterized by improved resistance to crack propagation.