

УДК 542.91

МОНОЦЕНТРОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2011 г. **И.В. Седов,**
В.Д. Махаев, П.Е. Матковский

Институт проблем химической физики РАН, Московская обл.,
Черноголовка

Введение

Полиэтилен (ПЭ) высокой, средней и низкой плотности является крупнотоннажным продуктом нефтепереработки. Высокий спрос на полиэтиленовые пластики обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, позволяющими применять их в качестве изоляционных материалов, высокопрочных материалов для трубопроводов, а также, благодаря отсутствию токсичности [1], в качестве упаковочных материалов.

Основные типы процессов, используемых в производстве ПЭ, — это свободнорадикальная полимеризация при высоком давлении и процессы с катализаторами на основе переходных металлов. Практически весь высокоразветвленный ПЭНП и сополимеры с полярными компонентами получают методом свободнорадикальной полимеризации. Остальные типы ПЭ производят, используя катализаторы на основе переходных металлов [2]. До недавнего времени в промышленности применяли два основных типа катализаторов, основанных на комплексах переходных металлов, — хромоксидные и катализаторы типа Циглера—Натта.

Открытие в 1975 г. Г. Синном и В. Камински [3] каталитических систем, основанных на комбинации металлоценов и алкилалюмоксанов, дало возможность получать полиолефины. С тех пор гомогенные и гетерогенные катализаторы полимеризации олефинов на основе металлоценовых производных переходных металлов IV группы широко используются в промышленности и, став объектом

интенсивных исследований, легли в основу многочисленных научных открытий в области катализа и синтеза высокомолекулярных соединений.

В сравнении с классическими системами Циглера—Натта [4], катализаторы на основе металлоценов предоставляют больше возможностей для синтеза и контроля над структурой полимеров, поскольку чаще всего являются моноцентровыми катализаторами (МЦК), т.е. такими катализаторами, для которых характерно формирование только одного типа активных центров, в результате чего образующийся полимер имеет унимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР). Гомогенные и гетерогенизированные МЦК — это высокоактивные катализаторы полимеризации и сополимеризации олефинов, позволяющие получать полимеры и сополимеры со сверхвысокой молекулярной массой, характеризующиеся узким молекулярно-массовым распределением (ММР) ($M_w/M_n \approx 2$) и гомогенным химическим составом [5]. Используя эти катализаторы, можно получить полиэтилен (ПЭ) низкой, средней и высокой плотности, полипропилен (ПП) с различной стереорегулярностью (атактический, изотактический, синдиотактический, хемиизотактический и стереоблочный), различные сополимеры этилена с α -олефинами и другие продукты. Некоторые из таких катализаторов позволяют получать сополимеры этилена с α -олефинами с высоким содержанием олефинового сомомера (до 50 % и более) [6]. Применение металлоценовых катализаторов для создания новых эластомеров (в том числе синтетических каучуков) перспективно также и для промышленности.

В конце прошлого века группами Брукхарта [7] и Фуджиты [8] были разработаны МЦК на основе комплексов переходных металлов, не включающих циклопентадиенильные лиганды. Эти комплексы

Седов И.В. — науч. сотрудник. Тел.: (496) 522-12-49.
E-mail: isedov@icp.ac.ru

Махаев В.Д. — канд. хим. наук, зав. лабораторией. Тел.: (496) 522-77-82.
E-mail: vim@icp.ac.ru

Матковский П.Е. — д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией.
Тел.: (496) 522-18-46. E-mail: pet@icp.ac.ru

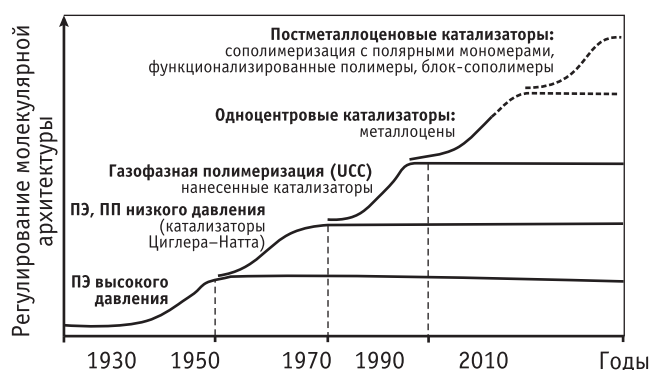


Рис. 1. Эволюция катализаторов полимеризации олефинов [5]

можно рассматривать как следующую ступень эволюции катализаторов Циглера—Натта [9] (рис. 1): в дополнение к описанным достоинствам металлоценовых катализаторов они обладают большими возможностями для получения различных сополимеров (в том числе эластомеров) на основе этилена и пропилена. Они позволяют проводить сополимеризацию олефинов с полярными мономерами (стиролом, метилметакрилатом), а также осуществлять полимеризацию в режиме «живых цепей» [10].

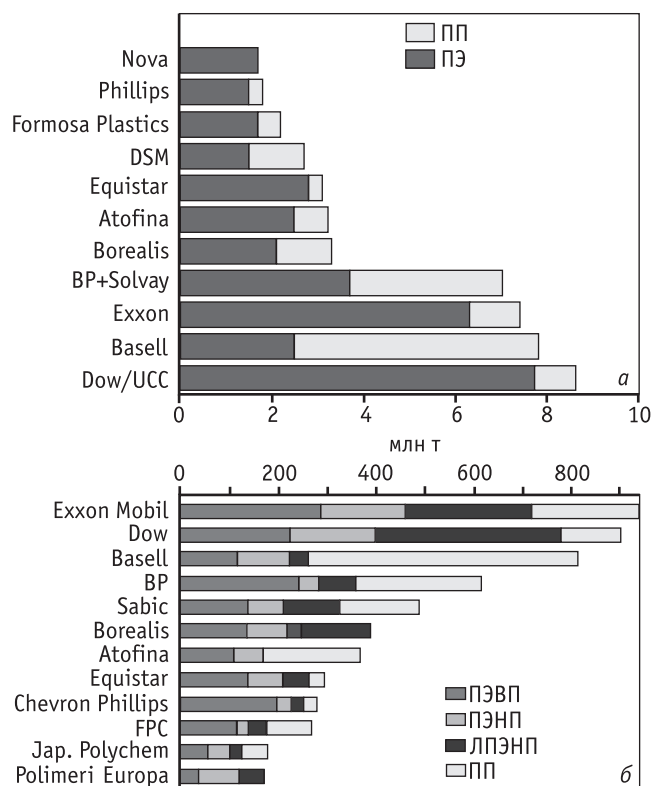


Рис. 2. Объемы производства ПЭ и ПП крупнейших мировых производителей в 2002 г. (а) и 2008 г. (б)

Полиэтиленовые пластики занимают подавляющую часть рынка полиолефинов (60 — 65 %), в то время как полипропилен — около 35 % [11]. Основные мировые производители и данные о промышленном выпуске полиолефиновых пластиков представлены на рис. 2 [12].

Общий объем производства полиэтиленовых пластиков составил в 2007 г. 71 млн т, и прогнозируется увеличение до 88 млн т в 2012 г. [13]. В 2010 г. выпуск ПЭ превысил 80 млн т [14]. При этом наименьшие темпы роста производства ожидаются в Северной Америке за счет импорта готовой продукции из полиолефиновых пластиков. Увеличение производства прогнозируется для Азиатского и Ближневосточного региона, что обусловлено низкой стоимостью производства, и, как следствие, конкурентной ценой конечного продукта (рис. 3).

С 1991 г. началось промышленное использование металлоценовых катализаторов для производства ПЭ. Уникальные свойства получаемых продуктов и чрезвычайно высокая активность катализаторов на основе циклопентадиенильных комплексов позволяли надеяться на быстрый количественный рост таких процессов и постепенное замещение катализаторов предыдущих поколений на МЦК.

Металлоценовый полиэтилен в 2007 г. составлял 13,6 % от объема рынка линейного полиэтилена низкой плотности (2,2 млн т/год из 16 млн т). В 2009 г. было произведено 5 млн т металлоценового ЛПЭНП (25 % мирового рынка ЛПЭНП). С 2000 по 2005 г. прирост рынка ПЭ, произведенного с использованием металлоценовых катализаторов, составлял 10—15 %, а к настоящему времени этот показатель снизился до 7—10 %, видимо, вследствие

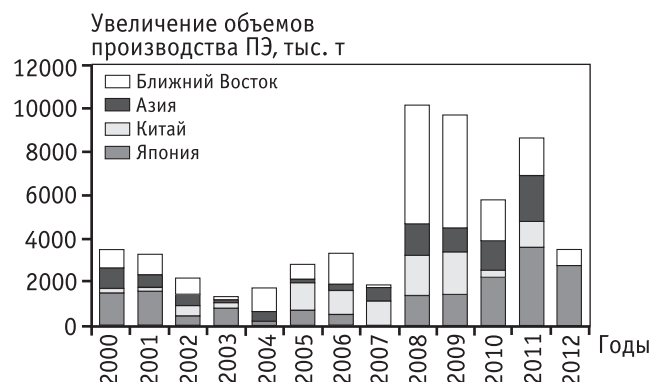


Рис. 3. Увеличение объемов производства полиэтилена в Азиатско-Тихоокеанском регионе и на Ближнем Востоке («Townsend's Global Market Briefs Polypropylene & Polyethylene», 2008)

экономического кризиса; в то же время, по сравнению с общими темпами роста рынка пластиков, это значительный подъем [15].

Сейчас, по прошествии 20 лет с начала промышленного использования МЦК, будет небезынтересным анализ ситуации с использованием разных типов моноцентровых катализаторов и соответствующих процессов с их применением, что и является целью данной работы.

Основные моноцентровые катализаторы, используемые для получения полиэтилена

Существует несколько основных классов соединений, используемых в качестве предшественников МЦК, применяемых в синтезе полиэтилена [13]:

1. Клиновидные металлоцены — первая в истории и наиболее обширная группа предшественников МЦК. В нее входят соединения металлов, как

правило, 4В группы, включающие 2 η^5 -циклопентадиенильные лиганда. В качестве лигандов могут выступать любые соединения, содержащие ароматическое пятичленное кольцо (рис. 4; 7; 8). Эти заместители могут быть соединены различными построения мостиками, что обеспечивает высокую стереоселективность при полимеризации пропилена и высших олефинов [16].

2. Моноциклопентадиенильные комплексы металлов 4В группы, содержащие один ценовый и один монодентатный лиганд (рис. 5; 9; 10). К группе этих катализаторов относят и катализаторы с так называемой «напряженной геометрией» (constrained geometry catalysts, CGC, рис. 5; 9), в которых монодентатный лиганд связан одновременно с циклопентадиенильным кольцом и металлом. Особенность подобных катализаторов — низкие константы сополимеризации этилена с другими α -олефинами, что позволяет получать с

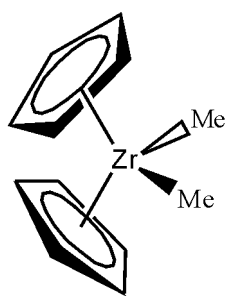


Рис. 4. Катализатор Exxpol фирмы «Эххон»

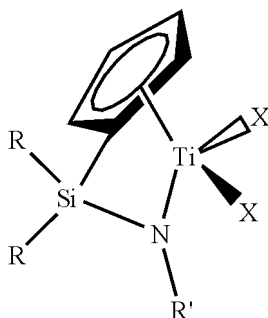


Рис. 5. Катализатор Insite фирмы «Dow Chemical»

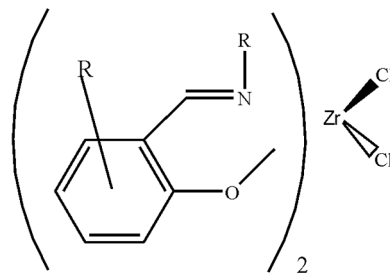


Рис. 6. Феноксиминовые комплексы Т. Фуджиты

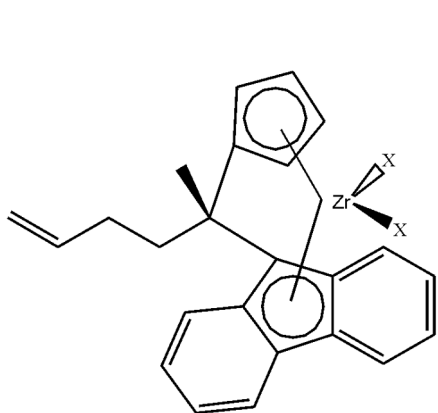


Рис. 7. Самоиммобилизующийся предшественник катализатора фирмы «Chevron»

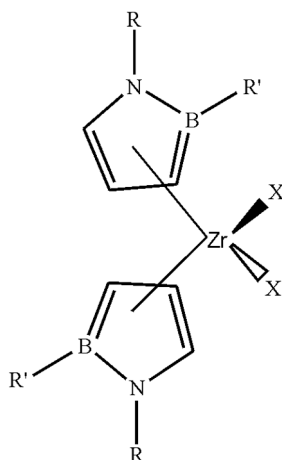


Рис. 8. Предшественник катализатора, разработанный «Equistar»

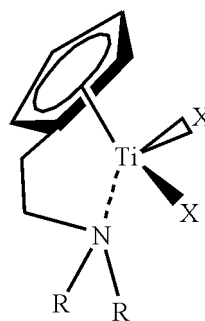


Рис. 9. Катализатор с «вынужденной геометрией» фирмы «DSM»

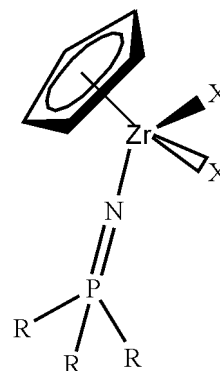


Рис. 10. Фосфинимидный моноциклопентадиенильный комплекс, применяемый компанией «Nova»

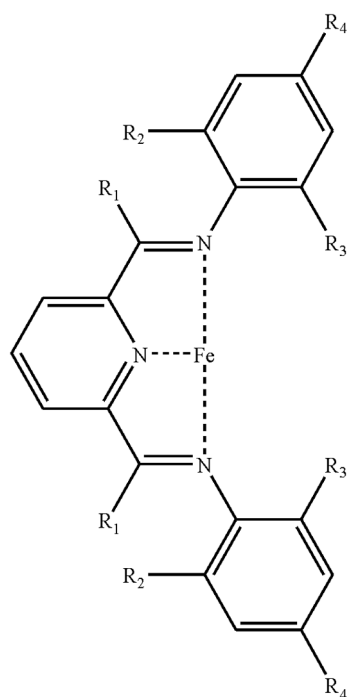


Рис. 11. Предшественник катализатора Versipol фирмы «DuPont»

ми показателями перерабатываемости [17].

3. Комплексы металлов 4В группы с хелатными лигандами. Примером подобного класса соединений могут служить феноксииминовые комплексы, разработанные группой Фуджиты («Mitsui Petrochemical», Япония) (см. рис. 6), и пиридиламидные комплексы гафния (рис. 12). Катализаторы на основе подобных комплексов позволяют получать полимеры с винильными концевыми группами и проводить псевдоживую полимеризацию этилена [18].

4. Комплексы «поздних» переходных металлов (Fe, Co, Ni) с полидентатными хелатными лигандами (рис. 11). Подобные комплексы широко исполь-

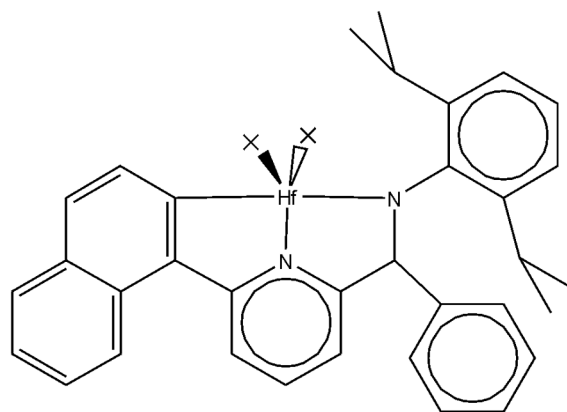


Рис. 12. Пиридиламидный предшественник катализатора Versify («Dow Chemical»)

их помощью полимеры с высоким содержанием разветвлений (линейный полиэтилен низкой плотности), отличающиеся низкой степенью кристалличности и лучшими

показателями перерабатываемости [17].

кой олигомеризации этилена на основе бидентатных фосфинилидных комплексов никеля, разработанные Кеймом [19], и использующиеся в процессе SHOP (Shell Higher Olefin Process), также относятся к этому классу. Область использования подобных соединений для полимеризации этилена отражена в подробном обзоре [20].

Во всех случаях в состав каталитической системы наряду с комплексом переходного металла входит и сокатализатор, чаще всего это полиметилалюмоксан (MAO) — продукт неполного гидролиза триметилалюминия или перфторфенилбораты [13].

Основные процессы производства полиэтилена под действием моноцентровых катализаторов

Для производства полиэтилена низкого давления в настоящее время используется три типа реакторов (табл. 1).

В начале 1990-х гг. фирмы «Эххон» (США) и «Dow» (США) впервые использовали металлоценовые ка-

зуют для создания смешанных полицентровых каталитических систем. Полиэтилен, получаемый под действием этих катализаторов, обладает би- и тримодальным ММР с хорошо разделенными компонентами (модами). Подобные полимеры обладают улучшенными реологическими характеристиками, что облегчает их перерабатываемость. Катализаторы статистичес-

Таблица 1

Сравнительные характеристики реакторов полимеризации

Тип реактора	Технические характеристики				
	Объем реактора, м ³	Рабочее давление, МПа	Рабочая температура, °С	Реакционная среда	Максимальная мощность установки, тыс. т/год
Газофазный	200–400	0,7–2,0	80–105	Нет	450
Суспензионный смешения	15–100	0,5–1,0	70–90	Углеводороды C ₅ –C ₈	320
Суспензионный вытеснения («петля»)	15–100	3,0–6,5	80–110	Изобутан, гексан, пропан	350

Таблица 2

Основные каталитические процессы полимеризации этилена и пропилена и их характеристики

Лицензиар/собственник	Процесс	Тип реактора, условия полимеризации	Продукты
«Borealis», Германия	Borstar PE	Каскад СПР и ГФР, процесс в сверхкритическом пропане	Унимодальный и полимодальный ЛПЭНП, ПЭСП, ПЭВП с полным контролем над распределением сомономера. Плотность 918–970 кг/м ³ ПТР 0,01 – >100 г/10 мин
	Borstar PP	Каскад СПР и ГФР, процесс в сверхкритическом пропане	ПП, в том числе с полимодальным ММР
«BP», Великобритания, США	Innovene	ГФР	ЛПЭНП (сомономеры – бутен и гексен), ПЭСП, ПЭВП с узким ММР
«Chevron Phillips»	Slurry Loop	СПР (37 атм, 85–100 °С)	ПЭ (920–970 кг/м ³)
«Dow», США	Dowlex	PPC (27 атм, 160 °С)	ЛПЭНП (сомономер – октен-1)
«LyondellBasell», Голландия	Hostalen	Каскад СРС (5–10 атм, 75–85 °С)	Унимодальный, бимодальный и тримодальный ПЭ с ПТР 0,01 – >50 г/10 мин
	Spherilene	Каскад ГФР	От ПЭОНП (< 900 кг/м ³) до ПЭВП (> 960 кг/м ³) с ПТР 0,01–100,0 г/10 мин, в том числе с бимодальным ММР
	Spheripol	Каскад СПР и ГФР	ПП, в том числе бимодальный
	Catalloy	Каскад СРС и СПР (полимеризация в массе)	ПП эластомеры
	Spherizone	Мультизонный ГФР	ПП с широким ММР на моноцентровых катализаторах
«Mitsui», Япония	CX	Каскад СРС (7,8 атм, 85 °С, время пребывания 45 мин)	ПЭСП, ПЭВП (930–970 кг/м ³), ПТР 0,01 – >50 г/10 мин, контроль над ММР
«Mitsui/Prime Polymer», Япония	Evolve	Каскад ГФР	ЛПЭНП, ПЭСП, ПЭВП
	Evolve H	Каскад ГФР	ЛПЭНП, ПЭСП, ПЭВП с бимодальным ММР
«Mitsui»	Hypol	Каскад СПР и ГФР	ПП
«Nova Chemicals», Канада	Sclairtech	PPC (до 300 °С) в растворе октена-1	ЛПЭНП (сомономеры – бутен-1 и октен-1), ПЭСП, ПЭВП;
	Advanced Sclairtech	Каскад PPC (до 300 °С) в растворе октена-1	От ПЭОНП до ПЭВП плотность 905–967 кг/м ³ ПТР 0,2–150,0 г/10 мин, в том числе с бимодальным ММР
«Novolen», Германия	Novolen	Каскад ГФР	ПП
«Dex Plastomers», Голландия	Compact	PPC (до 200 °С)	ЛПЭНП, ПЭСП, ПЭВП плотность 900–967 кг/м ³ ПТР 0,8–100,0 г/10 мин, сомономеры – пропилен, бутен-1, октен-1
«Solvay», Бельгия	Solvay Loop	СПР (30 атм, 75–80 °С)	ПЭВП
«Univation», США	Unipol	ГФР (20–30 атм, 70–115 °С)	От ПЭОНП (< 900 кг/м ³) до ПЭВП (> 960 кг/м ³) с ПТР 0,01–100,0 г/10 мин
	Unipol PP	Каскад ГФР	ПП
	Unipol II	Каскад ГФР	Унимодальный и полимодальный ЛПЭНП, ПЭСП, ПЭВП
Примечание. СРС – суспензионный реактор смешения; ГФР – газофазный реактор; СПР – суспензионный реактор с петлевой геометрией; PPC – реактор смешения с использованием раствора.			

тализаторы при полимеризации этилена в растворе [5]. С появлением эффективных нанесенных моноцентровых катализаторов удалось осуществить суспензионную и газофазную полимеризацию этилена с их использованием, что значительно упростило технологию. В газофазном процессе использование нанесенных моноцентровых катализаторов позволило отказаться от применения растворителя при полимеризации. В настоящее время большинство успешных коммерческих процессов являются газофазными (см. табл. 2).

Полимеризация в растворе

Полимеризацию олефинов в растворе впервые использовали для промышленного получения полиолефинов в присутствии катализаторов Циглера—Натта. Обычно процесс проводят в реакторе смешения непрерывного действия, используя в качестве растворителей алифатические углеводороды [21].

Полимеризацию проводят в адиабатическом режиме при температурах 130—250 °С, достаточных для того, чтобы образующийся полимер оставался в растворе. Короткое время пребывания в реакторе (1—10 мин) позволяет, варьируя параметрами процесса, быстро изменять свойства полимера, получаемого на выходе из реактора. Это является основным преимуществом по сравнению с другими процессами, в которых используются катализаторы на основе переходных металлов. Необходимость стадии отделения растворителя и предварительного охлаждения реагентов (ниже 0 °С) перед вводом в реактор делает процесс энергозатратным и нерентабельным. Еще один существенный недостаток процесса: вязкость раствора полимера быстро возрастает с ростом молекулярной массы, и полимеризация в растворе становится препятствием для получения высокомолекулярного ПЭ. Однако, несмотря на эти недостатки, процесс наиболее приемлем для получения пластиков с низкой температурой текучести и высокой растворимостью. Его используют и для получения ПЭ с плотностью 0,86—0,96 г/см³, в частности ЛПЭНП, ПЭОНП, ПЭУНП, этилен-пропилен-диеновых каучуков (СКЭПТ) и пластомеров. К тому же, производство сополимеров этилена с октеном-1 осуществляют только в процессах полимеризации в растворе. Примеры использования полимеризации олефинов в растворе: «Dex Plastomers» (Compact Process, Нидерланды); «Dow Chemical» (Dowlex); «Nova Chemicals Comparison» (Sclairtech и Advanced Sclairtech, Канада). Последние два процесса инте-

ресны тем, что полимеризация проводится в растворе октена-1, одновременно выполняющем функции растворителя и сомономера. В процессе Advanced Sclairtech получают ЛПЭНП с бимодальным ММР.

Суспензионная полимеризация

Традиционно суспензионная полимеризация проводится в реакторе смешения непрерывного действия с применением гетерогенных катализаторов при температурах около 70—90 °С и давлениях 2—24 атм в растворе алифатических углеводородов (гексанов) [22]. Хорошая смешиваемость и набухание низкомолекулярных продуктов в используемом растворителе в совокупности с ограниченной растворимостью агента передачи цепи (водород) позволяют получать отдельные марки ПЭ. Поскольку полимеризация олефинов — это высокоэкзотермический процесс, выделяющееся в процессе полимеризации тепло необходимо эффективно снимать с растущей частицы полимера, иначе возможно образование «горячих» зон, в которых полимер будет плавиться. Это вызовет образование агломерированных частиц, которые могут налипать на стенки реактора и образовывать теплоизолирующий слой, что значительно ухудшает теплопередачу через стенки реактора и обостряет проблему теплосъема. Реакторы для суспензионной полимеризации обычно оборудованы рубашкой, по которой циркулирует охлаждающий теплоноситель, однако одного этого решения зачастую недостаточно. Теплопередача от растущих полимерных частиц к растворителю и от растворителя во внешнюю среду в суспензионном процессе является, в общем случае, более эффективной, чем теплопередача в газофазном процессе, что отражается в большей объемной вместимости реактора (по отношению к частицам полимера) и меньшем времени пребывания (0,5—1 ч). Благодаря этому суспензионные технологии полимеризации просты и надежны. Однако они многозатратны и при строительстве установки и во время работы ввиду необходимости отделения и рекуперации высококипящих растворителей.

Суспензионная полимеризация возможна также в реакторе вытеснения непрерывного действия, имеющем форму «петли» (например, процесс фирмы «Chevron Phillips», успешно используемый и в настоящее время).

В реакторах в форме «петли» реализуется высокоэффективный теплосъем, допускающий использование более низкокипящего растворителя

(изобутан). Это, в свою очередь, частично снимает проблему набухания полимера по сравнению с описанной выше реакцией в емкостных аппаратах с мешалкой, и процесс идет при температурах 85—110 °С и давлениях 30—45 атм. Суспензионные реакторы-петли используются для производства ПЭ с плотностью 0,93—0,97 г/см³.

Газофазная полимеризация

В газофазных процессах полимеризации обычно используют реакторы с механическим перемешиванием или с «кипящим (псевдооживленным) слоем». Наиболее распространенными в мире процессами газофазного получения полиолефинов являются разработанные «Union Carbide» (США) и «Dow Chemical» (США) (а ныне лицензируемые «Univation Technologies» (США)) процессы Unipol PE, Unipol PP и Unipol II [23]. Реактор с «кипящим слоем» представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в котором «кипящий слой» частиц полимера расположен над перфорированной газораспределительной подложкой, через которую снизу подается газ со скоростью, достаточной для псевдооживления слоя.

При производстве ПЭ в газофазном процессе обычно применяются следующие условия: $t = 70 \div +115$ °С и $P = 20 \div 30$ атм. Плотность получаемых продуктов находится в интервале 0,91—0,97 г/см³.

Дополнительного охлаждения при испарении можно достичь, если мономерами являются легколетучие жидкости или мономеры сконденсированы. Эффект охлаждения при испарении мономера в ходе реакции в так называемом «(супер)-конденсированном» режиме часто используют для эффективного теплосъема, когда применяются высокоактивные иммобилизованные моноцентровые катализаторы или традиционные катализаторы Циглера—Натта.

Основным недостатком всех газофазных процессов является то, что теплоемкость газовой реакционной среды намного меньше, чем теплоемкость жидкости. Это уменьшает объемную вместимость реактора и продлевает пребывание реакционной массы в нем до нескольких часов, что отражается на времени, необходимом для изменения свойств продукта, получаемого на выходе из реактора. Однако, благодаря эффективности конечного продукта, около 60 % всех строящихся установок по производству ПЭ и ПП базируются на газофазной технологии; их мощность в мировом масштабе увеличивается на 660 тыс. т/год [24].

Одной из последних разработок в области газофазных технологий полимеризации является газофазный мультizonный реактор с круговой вертикальной циркуляцией реакционной массы Spherizone («Lyondell Basell Industries», Голландия) (рис. 13).

В этом реакторе растущая полимерная гранула непрерывно циркулирует между двумя зонами полимеризации: вверх, благодаря быстрой флюидизации потоком газа, и, за счет силы тяжести, в нижнюю зону. Концентрации сомономера и водорода в этих двух зонах могут быть различными, и быстрое перемещение частиц способствует эффективному перемешиванию полимера различного состава [25, 26]. В реакторе с такой геометрией возможно получать полимеры с широким ММР под действием моноцентровых катализаторов. Кроме этого, контроль над морфологией частиц полимера осуществляется контролем над пористостью частиц катализатора. Более пористые носители обеспечивают более равномерный во времени рост катализаторной частицы, что объясняется лучшей диффузией мономера к активным центрам катализатора [27].

Использование каскада реакторов в настоящее время является обычной практикой в производстве полиолефинов и делает удобным получение унимодальных гомо- и сополимеров, а также бимодальных и смесевых пластиков. Несколько процессов в настоящее время обеспечивают получение полиэтилена с тримодальным ММР («Hostalen ACP», «Lyondell Basell», Голландия), Borstar PE 2G («Borealis», Австрия), CX process («Mitsui», Япония).

Катализаторы, используемые в описанных выше процессах, можно разделить на растворимые (гомогенные) и нерастворимые (гетерогенные). Гомогенные катализаторы можно применять в процессах полимеризации в рас-

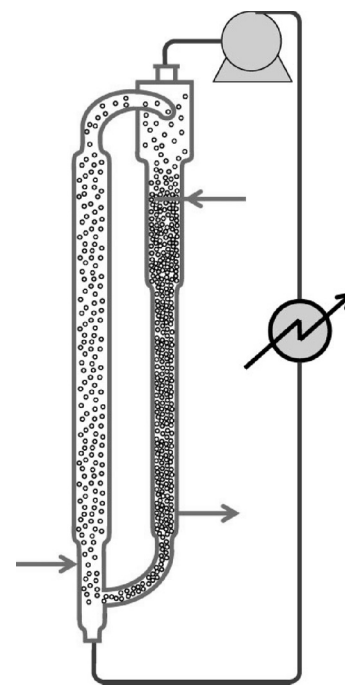


Рис. 13. Схема газофазного мультizonного реактора Spherizone («Lyondell Basell»)

воре, в то время как для полимеризации в газофазных или суспензионных реакторах нужны гетерогенные катализаторы. Цель закрепления металлоценовых и постметаллоценовых комплексов на носителях — сделать возможным использование их в газофазных и суспензионных процессах полимеризации, которые являются основными технологическими процессами при производстве полиолефинов [28].

Наряду с достоинствами у гетерогенных катализаторов имеется и ряд недостатков. Пожалуй, основным из них является то, что диффузионные ограничения уменьшают активность гетерогенных катализаторов в процессах гомополимеризации этилена и пропилена [29].

История внедрения моноцентровых катализаторов

Одним из существенных препятствий для промышленного применения металлоценовых катализаторов являлась необходимость использования МАО — дорогого и труднодоступного компонента каталитических систем. В начале 90-х гг. прошлого века это препятствие было преодолено, и к настоящему времени имеется несколько поставщиков МАО (например, «Witco», «Albemarle», «Akzo Nobel»).

В 1991 г. компания «Еххон» впервые запустила завод по производству металлоценового полиэтилена. Они использовали разработанный катализатор Еххро1 (на основе диметил бис(циклопентадиенил) циркония) (см. рис. 4) для производства пластомеров Ехаст в автоклавах высокого давления.

Получаемый продукт имел плотность 0,87—0,917 г/мл и молекулярную массу 40—120 кг/моль и представлял собой сополимер этилена с α -олефинами (в основном использовали бутен-1 и гексен-1). Данный гомогенный процесс не требовал применения нанесенных катализаторов [21]. В дальнейшем «Еххон» разработала технологию производства полиолефинов с использованием катализатора Еххро1 в газофазном режиме.

Вскоре после «Еххон», в 1993 г. «Dow Chemical» поставила на коммерческую основу процесс сополимеризации этилена с октеном-1 под действием растворимых металлоценовых катализаторов. Используемый при этом катализатор с «напряженной геометрией» (constrained geometry catalyst, CGC) [17] был назван Insite (см. рис. 5) [30].

Получаемые полимеры могли содержать более 20 % октена, что значительно выше, чем при исполь-

зовании клиновидных металлоценов. В сравнении со стандартными полимерами и полимерами марки Ехаст они имеют значительно лучшие показатели перерабатываемости. Это объясняется возникновением длинноцепочечных разветвлений в молекуле полимера за счет высокой вероятности процессов передачи растущей полимерной цепи на мономер с образованием макромономеров (высших α -олефинов) и последующего внедрения их в растущую полимерную цепь [30]. Этот процесс также являлся гомогенным.

В 1995 г. «BASF» (Германия) впервые внедряет несколько однотипных процессов металлоценовой полимеризации олефинов, в которых, в отличие от предыдущих процессов, используются нанесенные катализаторы [31]. Линейка продуктов Luflexen (сополимеры этилена и бутена) производилась по суспензионной технологии. В процессе не отмечалось смывание катализатора с носителя. Это обстоятельство является технологически важным, поскольку смывание растворителем каталитически активного комплекса с поверхности носителя вызывает неконтролируемую полимеризацию в растворе. Образующийся в растворе полимер легко откладывается на стенках реактора, вызывая его засорение.

Наконец, в 1995 г. «Mitsui Petrochemical» смогла осуществить газофазный процесс полимеризации этилена под действием нанесенных металлоценовых катализаторов в «кипящем слое». Сополимер этилена и гексена распространялся на рынке под торговой маркой Evolve [21]. В то же время «Mobil Chemical» также заявила о реализации процесса в «кипящем слое», однако в промышленное производство процесс внедрен не был.

Если до 1995 г. только «Dow» и «Еххон» производили пластмассы с использованием металлоценовых катализаторов, то к 2000 г. уже около 20 компаний использовали подобные процессы, основываясь на коммерческом подходе [32].

В получении и производстве изотактического полипропилена прогресс шел медленнее. Впервые в 1995 г. «Еххон» и «Hoechst» одновременно заявили о коммерческом производстве металлоценового полипропилена под марками Achieve («Еххон») и Hostacene («Hoechst»). Вскоре после этого «BASF» также открыла производство металлоценового полипропилена Novolen-M [33].

Фундаментальные разработки в области металлоценовых катализаторов достигли пика в 2002 г., когда в мире было выдано 387 патентов, относя-

щихся к разработке новых металлоценовых катализаторов (в 2009 г. выдано 236 таких патентов) [15]. Снижение количества патентов было вызвано несколькими причинами — уменьшением прогнозируемых темпов роста рынка с начала 2000-х гг., а также объединением крупных компаний-производителей ПЭ («Dow Chemical» купил «Union Carbide», «Exxon» объединилось с «Mobile», «Phillips» и «Chevron» создали совместное предприятие, в Европе «Basell», «Lyondell» и «Equistar» объединились в «LyondellBasell») [15] (см. рис. 2, а и б).

В конце 2000-х гг. на рынок металлоценового ПЭ выходят мелкие производители, которые не могли себе этого позволить 10 лет назад из-за высоких рисков, связанных с организацией такого производства. Кроме того, многие эксперты допускают, что рынок производства ПЭ с использованием МЦК вскоре может стать открытым ввиду истечения срока ключевых патентов на МЦК, выданных в 90-х гг. прошлого века [15].

В 2008 г. фирма «Albemarle» выпустила на рынок новую линейку активаторов для металлоценовых катализаторов под торговой маркой ActivCat. Не раскрывая сущности разработки, производители утверждают, что она основана на MAO-подобной технологии. Упомянутые активаторы позволяют удвоить активность МЦК по сравнению с аналогичными, активированными традиционным MAO. Согласно прогнозам, ActivCat может снизить издержки, связанные с использованием МЦК, до цифр, сравнимых с издержками на традиционные катализаторы Циглера—Натта (ТМК) при применении последних для производства ЛПЭНП [15].

Крупнейшие производства ПЭ с использованием МЦК

«LyondellBasell Industries» является крупнейшим в Европе производителем полиэтилена с объемом производства более 4,5 млн т/год. Компания была образована в 2002 г. после объединения компаний-производителей полиолефинов «Basell», «Lyondell» и «Equistar». «LyondellBasell Industries» с применением моноцентровых катализаторов выпускает следующие марки ПЭ: Luflexen — линейный ПЭ низкой плотности и Hostalen — ПЭ высокой плотности [21].

Компания «BP Chemicals» (Великобритания) в настоящее время производит более 4 млн т ПЭ в год. Из них около 350 тыс. т линейного полиэтилена низ-

кой плотности и полиэтилена высокой плотности производится на моноцентровых катализаторах. Процесс осуществляется по технологии Innovene, разработанной совместно с «Dow Chemical»; представляет собой газофазную полимеризацию в реакторе с «кипящим слоем» [11].

«Exxon Mobile Chemical» производит 2,5 млн т ПЭ в год с использованием катализатора Exxpol и технологии Unipol, в которой реализован процесс газофазной полимеризации этилена в «кипящем слое». Продукт выходит под марками Enable™ и Exceed™ [33]. Компания выпускает также полипропилен, произведенный с использованием металлоценовых катализаторов, под торговой маркой Achieve™. Последней разработкой компании являются этилен-пропиленовые сополимеры, выпускаемые с использованием специального металлоценового катализатора под торговой маркой Vistamaxx™. [33]

«Mitsui Petrochemical» выпускает 3,6 млн т/год полиэтиленов низкой и высокой плотности под торговой маркой Evolve™. Моноцентровые катализаторы используются компанией в процессе полимеризации в растворе для производства пропилен-бутиеновых сополимеров, выпускаемых под маркой Tafmer XM. В настоящее время компания интенсивно внедряет новые феноксииминные катализаторы (FI-catalysts), разработанные группой Т. Фуджиты [34].

Эти катализаторы проявляют сверхвысокую активность в полимеризации этилена и сополимеризации его с пропиленом (до 10^7 кг ПЭ·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹) [35]. При использовании их совместно с системой $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 + (\text{iBu})_3\text{Al}$ можно получать полиэтилен со сверхвысокой молекулярной массой (до $5 \cdot 10^6$ г/моль).

«Dow Chemical», крупнейший производитель полиолефинов в Северной Америке, с использованием катализаторов Insite [36] выпускает более 500 тыс. т металлоценовых пластиков в год. Торговые марки пластиков, выпускаемых с использованием этого катализатора: полиолефиновые пластомеры Affinity™; полиолефиновые эластомеры Engage™; усовершенствованный полиэтилен Elite™; этилен-пропилен-диеновые каучуки Nordel™ и др. [30].

В 2004 г. «Dow Chemical» запустила в производство линейку этилен-пропиленовых сополимеров, при производстве которых используется новый постметаллоценовый катализатор на основе пиридиламида гафния (см. рис. 12) [37] под торговой маркой Versify™.

Катализаторы Versify в дальнейшем применялись при создании олефиновых блок-сополимеров, получаемых на смешанных бицентровых катализаторах с использованием эффекта «переноса цепи», возникающем при добавлении агента обратимой передачи цепи (АПЦ) (металлоорганическое соединение непереходного металла) к бицентровой каталитической системе. При использовании смеси двух катализаторов, один из которых обеспечивает высокую, а другой — низкую степень внедрения α -олефинового сомономера в растущую цепь полиэтилена, добавление АПЦ позволяет получать чередующиеся блок-сополимеры этилена с высшими α -олефинами [38]. В 2006 г. первые этилен-октенные блок-сополимеры, полученные с использованием технологии полимеризации в растворе, поступили на рынок под маркой Infuse™ [30]. Отличительной особенностью этих продуктов является высокая оптическая прозрачность и хорошие механические свойства.

В настоящее время компания «Univation Technologies», являющаяся крупнейшим лицензиаром газофазных технологий производства полиэтилена, использует металлоценовые катализаторы XCat™ и бимодальные катализаторы Prodigy™ в газофазном процессе Unipol. По ее лицензии на заводе «Казань-оргсинтез» выпускается бимодальный полиэтилен под маркой ПЭ-100.

«Chevron Phillips» производит металлоценовый ПЭ, распространяющийся под торговой маркой mРАСТ. В качестве катализатора используется цирконоценовый комплекс (см. рис. 7) [39], который способен к самоиммобилизации в процессе полимеризации этилена из-за наличия в его составе ненасыщенной алкильной группы, вступающей в реакцию сополимеризации, закрепляя таким образом металлоценовый комплекс на растущей полимерной цепи [40].

«DuPont» в производстве ПЭ использует катализатор Versipol, разработанный группой Брукхарта, и включающий тридентатный бис(имино)пиридинный комплекс железа (см. рис. 11) [7]. Подобные катализаторы высокоактивны в полимеризации этилена и могут использоваться в смеси с другими катализаторами для получения бимодальных полиэтиленов. Кроме того, при полимеризации этилена под действием этих катализаторов наблюдается эффект «перехода цепи» (chain walking), обеспечивающий получение разветвленных ПЭ без использования олефинового сомономера [41].

Применение пластиков, полученных с использованием МЦК

С использованием МЦК производятся различные марки полиолефиновых пластиков, из которых наибольшие объемы производства имеют ЛПЭНП и различные эластомеры (рис. 14) [42]. Металлоценовый ПЭВП только начинает выходить на мировой рынок, однако его преимущества в производстве определенных специфических изделий очевидны.

ЛПЭНП и ПЭВП имеют различные области применения, основные из которых отражены в табл. 3 [42].

Полиэтилен высокой плотности и ЛПЭНП, получаемый в присутствии МЦК, обладают высокой химической стойкостью и практически нетоксичны, поэтому могут применяться в качестве упаковочных материалов для химически активных, коррозионных и других видов продукции бытового и промышленного назначения [41]. Одним из недостатков подобного полиэтилена является его плохая перерабатываемость, обусловленная узким молекулярно-массовым распределением. В начале 2000-х гг. многие, особенно небольшие компании, занимающиеся переработкой ПЭ в конечные продукты, оказались просто не готовы к тому, чтобы использовать появившийся на рынке металлоценовый полиэтилен вместо ЛПЭНП, получаемого под действием традиционных катализаторов Циглера—Натта. Проблема была частично решена выпуском новых марок ПЭ, представляющих собой смеси металлоценового ЛПЭНП и полиэтилена высокого давления (ПЭВД), получаемого при радикальной полимеризации этилена [15]. Примером такого решения является ли-

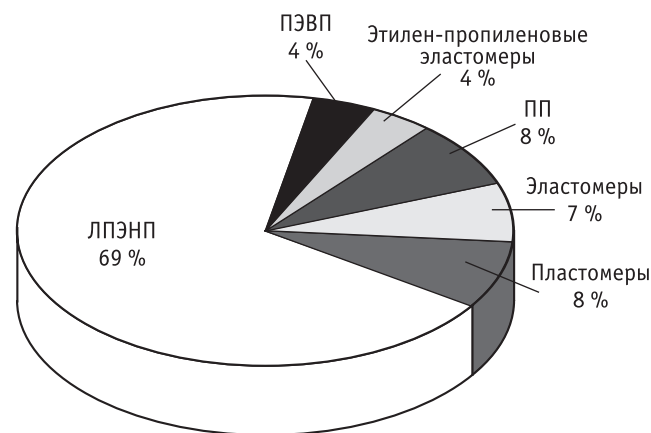


Рис. 14. Марки полиолефинов, выпускаемые с применением МЦК

Таблица 3

Применение полиэтиленов

Тип полимера	Марка	Область применения
ПЭВП	Пленочный	Выдувные пленки, пригодные для производства сумок и упаковочной пленки
	Трубный	Трубы класса ПЭ-80/100, трубы для питьевой воды, газа и канализации, фитинги
	Для широкомасштабного выдувного формования	Универсальные контейнеры объемом 1–500 л, масляные и транспортные контейнеры
	Для маломасштабного выдувного формования	Контейнеры для дезинфектантов объемом до 2 л, тубики для косметики, контейнеры от нескольких мл до 10 л
	Для производства волокна	Стрейч-пленки и ленты для производства высокоэластичных тканых мешков, пакетов, сеток
	Для литья под давлением	Упаковка для складирования и транспортировки
ЛПЭНП	Пленочный	Пакеты для одежды, продуктовые пакеты, пакеты для мусора
	Для центробежного литья	Крупные промышленные детали, эксплуатируемые в помещениях, агротанки, игрушки
	Для литья под давлением	Домашняя утварь, ящики, ведра, пищевые контейнеры

нейка продуктов Enable, выпускаемая «ExxonMobil». В настоящее время многие, в том числе и небольшие перерабатывающие компании имеют оборудование, необходимое для переработки ПЭ, полученного под действием МЦК.

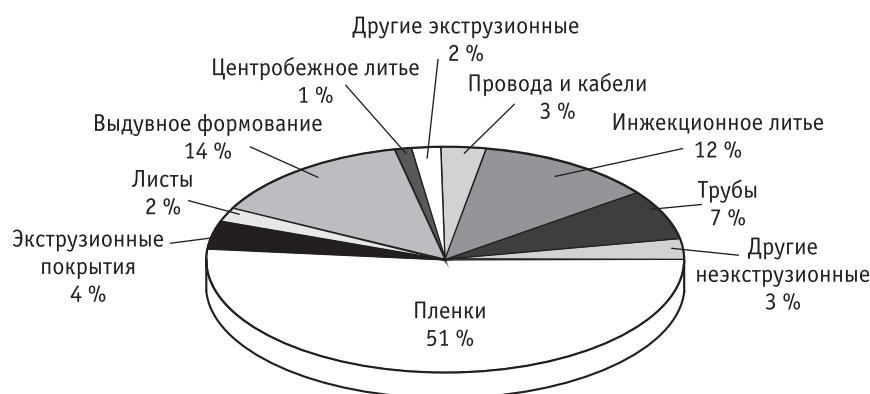
Линейный полиэтилен низкой плотности, полученный под действием моноцентровых катализаторов, используется в основном для упаковочных материалов (мешки для пищевых и непищевых продуктов), изоляции различных проводов и кабелей. Из него изготавливают также продовольственные контейнеры и детские игрушки. Полиэтилен сверхнизкой плотности (VLDPE), являющийся со-

полимером этилена с α -олефинами, получаемый на различных описанных выше катализаторах (в частности, на катализаторах с «вынужденной геометрией»), за счет очень высокой пластичности и оптической прозрачности можно использовать для изготовления одноразового медицинского оборудования. В этой области он является перспективной альтернативой ПВХ, который имеет низкие эксплуатационные характеристики [41, 43].

В последние годы все активнее используются бимодальные ПЭВП для изготовления трубопроводов различного назначения. В трубах, изготовленных из таких пластиков, возникает меньше трещин, что делает

их незаменимыми при эксплуатации в неблагоприятных климатических условиях [4]. Найдены и интенсивно разрабатываются МЦК, позволяющие получать ПЭВП с бимодальным ММР способом реакторного смешения (т.е. в одном реакторе, без использования металлоемкого каскада реакторов и дорогостоящего и энергозатратного экструзионного смешивающего оборудования) [15].

Основные методы переработки металлоценовых полиэтиленов представлены на рис. 15.

**Рис. 15.** Методы переработки металлоценовых пластиков

Заключение

Рассмотренные данные показывают, что начавшееся в начале 90-х гг. прошлого века внедрение металлоценовых катализаторов в промышленные технологии производства полиэтилена успешно продолжается, уже с использованием более активных и эффективных моноцентровых катализаторов. Достоинства их очевидны: более широкий ассортимент выпускаемой продукции (за счет возможности сополимеризации этилена с α -олефинами с получением высокоразветвленных продуктов с высоким содержанием сомономера, а в последние годы — и с различными полярными мономерами с получением новых уникальных продуктов); более гибкие механизмы регулирования процессом полимеризации, и в том числе возможность осуществлять его в растворе, что позволяет почти целиком утилизировать теплоту полимеризации. Однако есть у них и недостатки.

Следует отметить, что прогнозы начала 1990-х гг. о быстром завоевании металлоценовыми катализаторами рынка полиолефинов не вполне оправдались, и до сих пор наряду с внедренными моноцентровыми (в том числе металлоценовыми) катализаторами широко используются и другие типы катализаторов: титан-магниевого катализаторы полимеризации пятого поколения (катализаторы Циглера—Натта), хромовые катализаторы, а также процессы свободнорадикальной полимеризации. Соотношение объемов ПЭ, производимого разными методами, представлено на рис. 14.

Рассмотренные данные позволяют предположить, что подобное положение (промышленное использование различных типов процессов полимеризации) сохранится и в дальнейшем, поскольку продукция каждого из используемых процессов удовлетворяет лишь часть потребностей в полиолефинах с различными свойствами. Основными препятствиями для широкого внедрения моноцентровых катализаторов являлись их высокая стоимость и плохая перерабатываемость получаемых с их применением полимеров с узким унимодальным ММР на использовавшемся в то время оборудовании. Однако, как отмечается в работе [15], низкий спрос на металлоценовый ПЭ, связанный с недостатками экструзионного оборудования, которым располагают мелкие перерабатывающие ПЭ компании, частично компенсировался выпуском новых марок ПЭ, представляющих собой смеси металлоценового

ЛПЭНП и полиэтилена высокого давления (ПЭВД), получаемого при радикальной полимеризации этилена.

В последние годы эти трудности в основном преодолены благодаря интенсивным исследовательским и конструкторским направлениям деятельности:

1) разработаны новые каталитические процессы, позволяющие получать полимеры с высокими потребительскими (прозрачность, прочность на разрыв и на прокол) и реологическими свойствами (инновационные процессы фирмы «Dow Chemical», в том числе с применением катализаторов Prodigy, позволяющих получать ПЭ с бимодальным ММР, и процессы получения олефиновых блок-сополимеров INFUSE);

2) разработаны новые эффективные сокатализаторы («Albemarle»), снижающие стоимость моноцентровых каталитических систем практически до стоимости катализаторов Циглера—Натта;

3) создано оборудование по переработке новых типов полимеров. Все эти факторы привели к тому, что доля моноцентровых полиолефинов увеличивается быстрее (7—10 % в год) по сравнению с общими темпами роста рынка пластиков [15].

В настоящее время металлоценовый ПЭ производят множество мелких компаний, которые не могли организовать такое производство ранее из-за высоких материальных рисков [15]. Эксперты допускают и тот факт, что рынок производства ПЭ с использованием МЦК вскоре может стать открытым ввиду истечения срока ключевых патентов на МЦК, выданных в 90-х гг. прошлого века. Это не исключает новой эскалации объемов производства металлоценовых пластиков по сравнению с полиолефинами, производимыми под действием традиционных катализаторов Циглера—Натта и хромоксидных катализаторов.

Появление новых крупных производителей полиолефинов в Китае и Юго-Восточной Азии, а также истечение срока действия многих ключевых патентов делают актуальным поиск новых оригинальных и патентоспособных каталитических систем.

Таким образом, основными направлениями деятельности в сфере промышленного использования МЦК являются:

— разработка новых каталитических процессов, позволяющих получать полимеры, которые сочетают высокие потребительские свойства с удобством их переработки;

— создание новых эффективных сокатализаторов и оборудования по переработке новых типов полимеров;

— поиск новых оригинальных и патентоспособных каталитических систем.

Литература

1. *McLain V.C.* // International Journal of Toxicology. 2007. Vol. 26. P. 115.
2. *Malpass D.B.* Introduction to industrial polyethylene. Hoboken: Wiley. 2010. P. 133.
3. *Kaminsky W., Funck A., Hahnsen H.* // Dalton Trans. 2009. P. 8803.
4. *Bohm L.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Vol. 42. P. 5010.
5. *Leeuwen P. van.* Homogeneous catalysis: Understanding the Art. Kluwer Academic Publishers; Dodrecht, Boston. London. 2004. P. 407.
6. *Baugh L.L., Canich J.A.M.* Stereoselective polymerization with single site catalysts/ CRC Press; Boca Raton, London, New-York. 2008. P. 667.
7. *Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M.* // Chemical Reviews 2000. Vol. 100. P. 1169.
8. *Mitani M., Saito J., Ishii S.-I., Nakayama Y., Makio H., Matsukawa N., Matsui, S. Mohri J.-I., Furuyama R., Terao H., Bando H., Tanaka H., Fujita T.* // Chem. Rec.. 2004. Vol. 4. P. 137.
9. *Иванчев С.С.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 669.
10. *Domski G.J., Rose J.M., Coates G.W., Boligand A.D., Brookhart M.* // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32. P. 30.
11. *Knuutila H., Lehtinen A., Nummala-Pakarinen A.* // Adv. Polym. Sci. 2004. Vol. 169. P. 13.
12. Townsend's Global Market Briefs Polypropylene and Polyethylene. 2008.
13. *Kissin Y.V.* Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts. Amsterdam: Elsevier. 2008. P. 592.
14. *McGuinness D.S., Davies N.W., Horne J., Ivanov I.* // Organometallics, 2010. Vol. 29. P. 6111.
15. *Tullo A.H.* // Chem. Eng. News. 2010. Vol. 88. № 42. P. 10.
16. Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Application / Ed. A. Togni and R.L. Halterman // New York: Wiley. 1998. P. 832.
17. *Braunschweig H., Breitling F.M.* // Coordination Chemistry Reviews. 2006. Vol. 250. P. 2691.
18. *Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T.* // Chem Rev. 2011. Vol. 111. P. 2363.
19. *Ostoja Starzewski A. in Rieger B., Saunders Baugh L., Kacker S., Striegler S.* Late Transition Metal Polymerization Catalysis. Wiley. 2003. P. 1—26.
20. *Rieger B., Saunders Baugh L., Kacker S., Striegler S.* Late Transition Metal Polymerization Catalysis. Wiley. 2003. P. 331.
21. *Vasile C., Pascu M.* Practical Guide to Polyethylene. Rapra technology. Shawbury. 2005.
22. *Иванчев С.С.* // Катализ в промышленности. 2002. № 6. С. 15.
23. *Karol F.J.* // Macromol. Symp. 1995. Vol. 89. P. 563.
24. *Sze M.* // Hydrocarbon Asia. 2004. 15 (5). P. 58.
25. *Covezzi M., Mei G.* // Chem. Eng. Sci. 2001. Vol. 56. P. 4059.
26. *Chadwick J.C.* // Macromol. React. Eng. 2009. Vol. 3. P. 428.
27. *Hassan Nejad M., Ferrari P., Pennini G., Cecchin G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. Vol. 108. P. 3388.
28. *Severn J.R., Chadwick J.C., Duchateau R., Friederichs N.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 4073.
29. *Hammawa H., Wanke S.E.* // J. Appl. Pol. Sci. 2007. Vol. 104. P. 514.
30. *Chum P.S., Swogger K.W.* // Progress in Polymer Science. 2008. Vol. 33. P. 797.
31. *Kristen M.O.* // New and advanced Materials. 1997. № 2—3.
32. *Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н.* // Пластические массы. 2001. № 4. С. 38.
33. По данным <http://www.businesswire.com/news/exxonmobil/20080324005978/en>.
34. *Kawai K., Fujita T.* in Metal Catalysts in olefin polymerization Z. Guan Ed. Berlin: Springer-Verlag. 2009. P. 3—46.
35. *Брыляков К.П.* // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 3. С. 279.
36. *Chum P.S., Kruper W.J., Guest M.J.* // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. P. 1759.
37. *Stevens J.C., Vanderlende D.D.* US Patent 6960635 (2005).
38. *Wenzel T.T., Arriola D.J., Carnahan E.M., Hustad P.D., Kuhlman R.L.* In Metal Catalysts in olefin polymerization / Z. Guan Ed. Berlin: Springer-Verlag. 2009. P. 65—106.
39. Integrated catalyst and Process Technologies for Value-added Polyolefins. Catalyst Group Resources Inc. 2003.
40. *Alt H.G.* // Dalton Trans. 2005. P. 3271.
41. *Peacock A.J.* Handbook of polyethylene. Marcel Dekker: New-York. Basel. 2000. P. 534.
42. *Kapur G.S., Tuli D.K., Malhotra R.K., Kumar A.* // Journal of the petrotech society. 2008. Vol. 6. P.10.
43. *Jeong B.-G., Nam D.-W., Hong S.-D., Lee S.-G., Park Y.-W., Song K.H.* // Korean J. Chem. Eng. 2003. Vol. 20. № 1. P. 22.