

УДК 541.47 + 544.64 + 544.43

Ti–Mg-КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ЭФФЕКТ ДОНОРОВ

© 2010 г. **Г.Д. Букатов,**
С.А. Сергеев, В.А. Захаров,
Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Введение

В промышленном производстве полипропилена (ПП) ключевую роль играют Ti–Mg-катализаторы (ТМК) состава $\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{MgCl}_2\text{—AlEt}_3/\text{D}_2$, в которых электронодонорные соединения D_1 (внутренний донор) и D_2 (внешний донор) обеспечивают высокую стереоспецифичность катализатора [1]. Активные центры, содержащие титаналкильную связь, образуются при взаимодействии TiCl_4 на поверхности высокодисперсного MgCl_2 с AlEt_3 . Наиболее часто применяемыми в промышленности донорами являются фталаты в качестве D_1 и алкоксисиланы — например, $\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}(\text{OMe})_2\text{—D}_2$. В качестве внутреннего донора можно использовать и простые 1,3-диэфиры (например, 2,2-диалкил-1,3-диметоксипропан), которые обеспечивают высокую стереоспецифичность катализатора в отсутствие внешнего донора [2] ввиду того, что при полимеризации 1,3-диэфиры не удаляются из ТМК под действием AlEt_3 , фталаты в значительной степени удаляются и замещаются внешним донором, чтобы сохранить высокую стереоспецифичность катализатора [3].

Помимо стереоспецифичности доноры D_1 и D_2 значительно влияют на молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) полипропилена, которое, в частности, более узко в случае 1,3-диэфиров и более широко в случае фталатов [2, 4]. Для регулирования ММ полимера в

производстве полиолефинов используется водород. Согласно литературным данным, реакция переноса цепи с водородом имеет первый порядок по концентрации водорода в случае полимеризации этилена и половинный порядок в случае полимеризации пропилена [5], который наблюдался ранее при полимеризации пропилена на традиционной каталитической системе $\text{TiCl}_3\text{—AlEt}_2\text{Cl}$. В литературе половинный порядок реакции переноса цепи по концентрации водорода объясняется тем, что лимитирующей при взаимодействии водорода с титан-полимерной связью является стадия диссоциации водорода. Согласно Терано и др. [6, 7], ее ход на ТМК ускоряется при предварительном взаимодействии ТМК с AlEt_3 или в присутствии PdCl_2 , на котором образуется атомарный водород при диссоциации молекулярного. Отметим, что механизм переноса цепи с водородом через медленную диссоциацию водорода на особых центрах ТМК с последующей быстрой миграцией атомов водорода к активным центрам с Ti–P-связью далеко не очевиден.

Водород, кроме участия в реакции переноса цепи, увеличивает скорость полимеризации пропилен [5]. В ряде работ [8, 9] показано, что это обусловлено пониженной региоспецифичностью ТМК, из-за которой часть центров находится в «спящем» состоянии после вторичного внедрения молекулы пропилен и переходит в активное состояние в результате переноса цепи с водородом:



Согласно предположению Чедвика и др. [10], более низкая региоспецифичность ТМК с 1,3-диэфирами по сравнению с фталатами в качестве D_1 , приводит к более узкому ММР полимера, тогда как в

Букатов Г.Д. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-95-39.
E-mail: bukaton@catalysis.ru.

Сергеев С.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел. (383) 326-95-50.
E-mail: sergeev@catalysis.ru.

Захаров В.А. – докт. хим. наук, зав. лабораторией. Тел.: (383) 330-82-34.
E-mail: zva@catalysis.ru.

Ечевская Л.Г. – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-95-39.
E-mail: echev@catalysis.ru.

Мацько М.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-95-39.
E-mail: matsko@catalysis.ru.

случае доноров фталат/алкоксисилан высокорегіо-специфические центры менее чувствительны к переносу цепи водородом и приводят к образованию высокомолекулярной фракции ПП и, соответственно, более широкому ММР.

В настоящей работе исследована практически важная реакция переноса цепи с водородом при полимеризации пропилена на современном ТМК, разработанном в Институте катализа СО РАН. Этот катализатор высоко активен (> 1000 кг ПП/г Ti) и стереоспецифичен ($> 97\%$), характеризуется контролируемой морфологией (узким распределением частиц по размерам, обеспечивающим насыпную плотность ПП более 450 г/л) [11], прошел успешные опытно-промышленные испытания в ООО «Томск-нефтехим» [12]. Определены константы скорости переноса цепи для разных внутренних доноров D_1 (дибутилфталат, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан) и внешних доноров D_2 (дициклопентилдиметоксисилан, тетраэтоксисилан).

Экспериментальная часть

Катализаторы ТМК-1 (2,1 % Ti) и ТМК-2 (2,7 % Ti) были приготовлены, соответственно, с дибутилфталатом (ДБФ) и 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропаном (ДИБДМП) в качестве внутренних доноров [13]. Катализатор ТМК-1а (2,5 % Ti) был приготовлен аналогично катализатору ТМК-1, но имел пониженную плотность частиц. Полимеризацию пропилена проводили в стальном реакторе при 70 °С и постоянном давлении пропилена 0,7 МПа в течение 1 ч при следующих условиях: 300 мл гепта-

на, 5 ммоль $AlEt_3$ /л, мольное отношение $AlEt_3/D_2 = 10$, 0,03–0,04 г ТМК/л. Предварительную полимеризацию проводили с 1 г пропилена при 30 °С в течение 2 мин. Продолжительность полимеризации при низких концентрациях водорода ($H_2/C_3H_6 \leq 0,023$ в газовой фазе реактора) 5–10 мин. Полученный порошок ПП экстрагировали 12 ч кипящим гептаном для выделения изотактической фракции ПП. Среднечисловую молекулярную массу изотактического ПП определяли на высокотемпературном гель-хроматографе «Waters 150С» в сочетании с дифференциальным вискозиметром «Viscotek 100» при 140 °С в 1,2,4-трихлорбензоле при потоке 1 мл/мин. Анализ полимеров проводился с использованием четырех колонок TSK (GMHXL-НТ, Tosoh Corp.). Для калибровки прибора использовались полиэтиленовые и полистирольные стандарты с узким ММР.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было исследовано влияние доноров D_1 и D_2 на число активных центров (C_p) и константы скорости роста (K_p) при полимеризации пропилена на каталитической системе $TiCl_4/D_1/MgCl_2-AlEt_3/D_2$ [14]. Было показано, что доноры снижают значения K_p и долю центров с низкой стереорегулярностью (рис. 1). Основной вклад вносит внутренний донор D_1 . Внешний донор D_2 усиливает действие внутреннего донора D_1 . Значения K_p для стереоспецифических центров практически не зависят от присутствия и состава доноров (см. таблицу).

Константы переноса цепи с водородом при полимеризации пропилена^{*1} на каталитической системе $TiCl_4/D_1/MgCl_2-AlEt_3/D_2$

D_1	D_2	K_p^{*2} , л/(моль·с)	n_1 (из рис. 2)	n_2 (из рис. 4)	$K_{пер1}^H^{*3}$, л/(моль·с)	$K_{миг}^{*3}$, с ⁻¹	$K_{пер2}^H^{*4}$, л/(моль·с)
ДБФ	ДЦПДМС	2560	0,5	1,0	990	4,3	830
ДБФ	ТЭС	2530	0,25	–	3740	4,6	4740
ДБФ	–	2480	0,31	–	2340	1,5	3120
ДИБДМП	–	2820	0,36	0,71	2520	3,7	4500

^{*1} Все данные относятся к изотактической фракции ПП, нерастворимой в кипящем гептане.
^{*2} Согласно [14].
^{*3} Согласно рис. 5.
^{*4} Рассчитано по уравнению (1) и значениям M_n и M_{no} при низкой концентрации водорода: $H_2/C_3H_6 = 0,015$ в газовой фазе реактора.

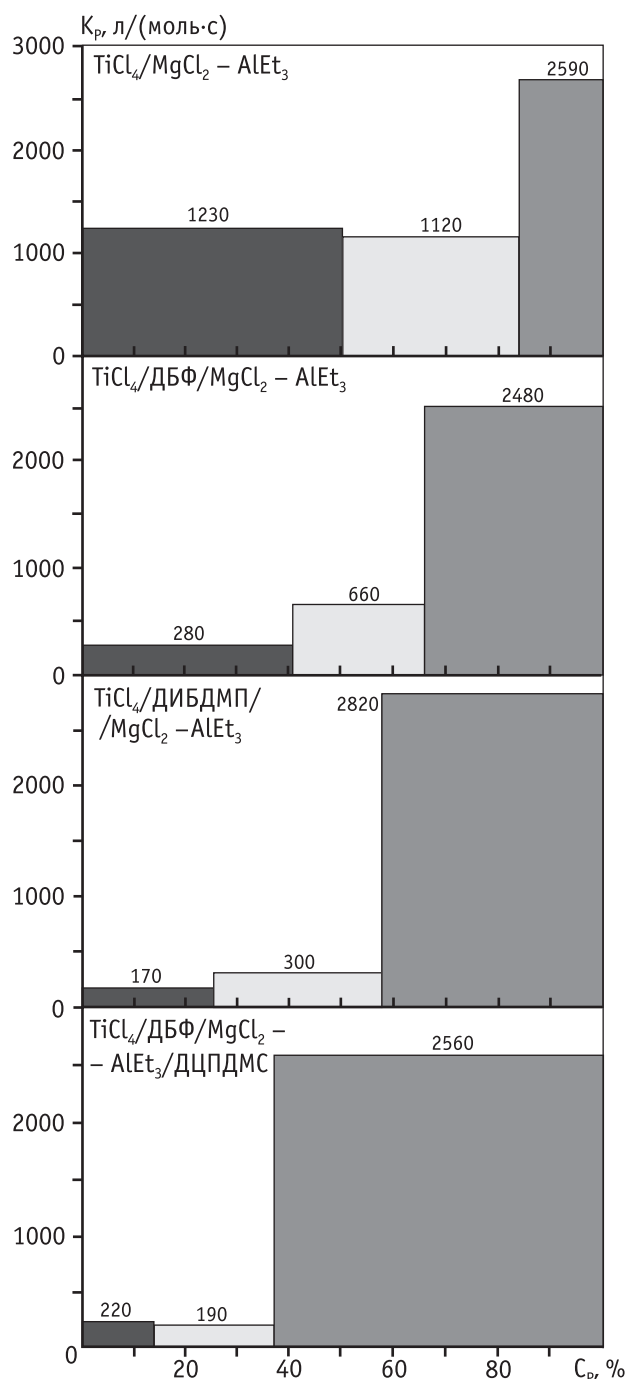


Рис. 1. Влияние доноров на K_{pr} , долю C_p и выход фракций ПП с разной стереорегулярностью при полимеризации пропилена на ТМК: ■ – ПП5, □ – ПП7 – фракции ПП, полученные при его последовательной экстракции кипящими пентаном, гептаном; ■ – остаток ПП

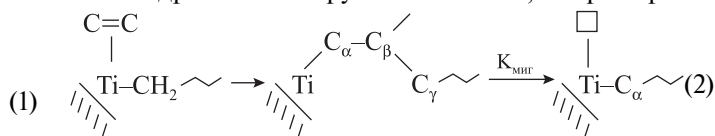
Влияние водорода на молекулярную массу полимера определяется известным уравнением:

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = \frac{K_{пер}^H [H_2]^n}{42K_p [M]},$$

где M_n и M_{n0} – среднечисловая молекулярная масса ПП в присутствии и отсутствии водорода, соответственно; $K_{пер}^H$ и n – константа скорости и порядок реакции переноса цепи с водородом, K_p – константа скорости роста; $[H_2]$ и $[M]$ – концентрации водорода и мономера соответственно. На рис. 2, а представлены данные по определению порядка реакции переноса цепи с водородом для каталитической системы ТМК-1–AlEt₃/ДЦПДМС. Опыты были проведены специально в области высоких концентраций водорода (3–20 об.% в газовой фазе), при которых обычно в ходе полимеризации этилена на ТМК наблюдается первый порядок реакции переноса цепи по концентрации водорода. Действительно (см. рис. 3) при полимеризации этилена на той же каталитической системе и в условиях, соответствующих рис. 2, а, зависимость $1/M_n$ от концентрации водорода отвечает первому порядку, согласно (1). Данные рис. 2, а показывают, что при полимеризации пропилена $n \approx 0,5$ – половинному порядку реакции по концентрации водорода, как это наблюдалось для полимеризации пропилена на традиционной системе TiCl₃–AlEt₂Cl. Аналогичные данные для внешнего донора ТЭС вместо ДЦПДМС (рис. 2, б) и для катализаторов ТМК-1 и ТМК-2 без внешнего донора (рис. 2, в, г) также показывают, что $n < 1$ ($n = 0,25 \div 0,36$, см. таблицу).

При производстве ПП обычно используются более низкие концентрации водорода для получения ПП с более высокой молекулярной массой. Мы провели опыты на каталитических системах с разными донорами Д₁ и Д₂ в области низких концентраций водорода (0–2 об.% в газовой фазе) и нашли, что в этом случае значения n заметно выше: $n = 0,7 \div 1,0$ (рис. 4). Можно предположить, что при полимеризации пропилена первый порядок реакции переноса цепи с водородом является истинным, а половинный – кажущимся в процессе перехода от первого к нулевому при увеличении концентрации водорода. Изменение n можно объяснить тем, что взаимодействие водорода с Ti–Р-связью идет, по-видимому, в две стадии.

На первой стадии ближайший к титану углеродный атом (C_α) растущего конца цепи должен мигрировать с одного координационного места на другое в октаэдрическом окружении титана, например:



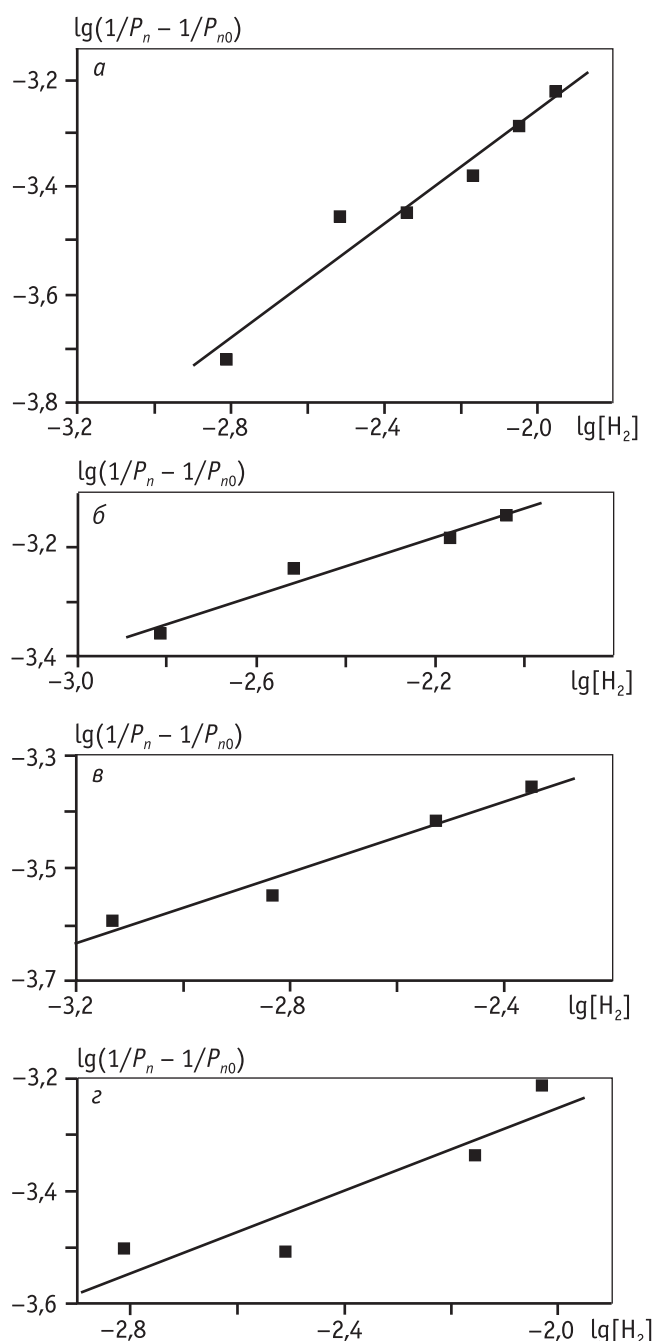


Рис. 2. Логарифмическая зависимость $1/P_n - 1/P_{n0}$ ($P_n = M_n/42$) от концентрации водорода в области 3–20 % в газовой фазе реактора для ТМК с разными донорами D_1/D_2 : а – ДБФ/ДЦПДМС, б – ДБФ/ТЭС, в – ДБФ/–, г – ДИБДМП/–

Эта реакция может идти с частичным или полным освобождением октаэдрической вакансии у титана для координации водорода. Возможно, что смещение C_α происходит под действием пропилена при равновесной его координации на ионе титана.

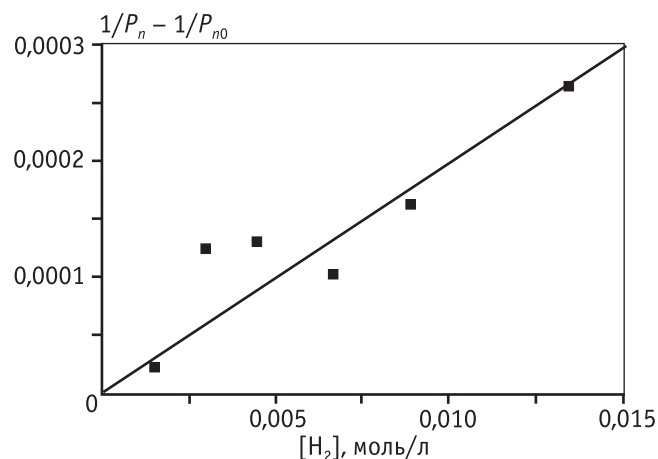
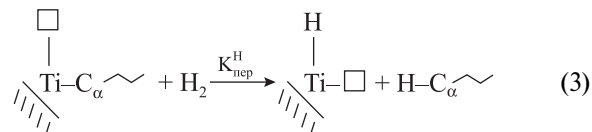


Рис. 3. Зависимость $1/P_n - 1/P_{n0}$ от концентрации водорода, моль/л, ($P_n = M_n/28$) при полимеризации этилена на каталитической системе ТМК-1а (ДБФ)– $AlEt_3$ /ДЦПДМС в области 3–20% в газовой фазе реактора

При этом, если координированный пропилен вместо внедрения десорбируется, водороду будет предложена возможность взаимодействовать в реакции переноса цепи:



Отметим, что первая стадия — реакция (2) не зависит от концентрации водорода, а вторая стадия — реакция (3) имеет первый порядок по концентрации водорода. С учетом этого уравнение (1) преобразуется к виду:

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = \frac{1}{42K_P[M]} \cdot \frac{K_{\text{пер}}^H K_{\text{миг}} [H_2]}{K_{\text{миг}} + K_{\text{пер}}^H [H_2]} \quad (4)$$

В области низких концентраций водорода, когда скорость реакции (3) намного ниже скорости реакции (2), т.е. $K_{\text{пер}}^H [H_2] \ll K_{\text{миг}}$; уравнение (4) преобразуется в уравнение (1) с первым порядком реакции по концентрации водорода. В другом крайнем случае, когда $K_{\text{пер}}^H [H_2] \gg K_{\text{миг}}$, реакция переноса цепи с водородом будет иметь нулевой порядок. В промежуточной области концентраций водорода значение n будет находиться между 1 и 0. В этом случае $K_{\text{пер}}^H$ можно определить из общего уравнения (5), полученного преобразованием уравнения (4), по линейной зависимости в координатах $(1/M_n - 1/M_{n0})^{-1}$ от $1/[H_2]$:

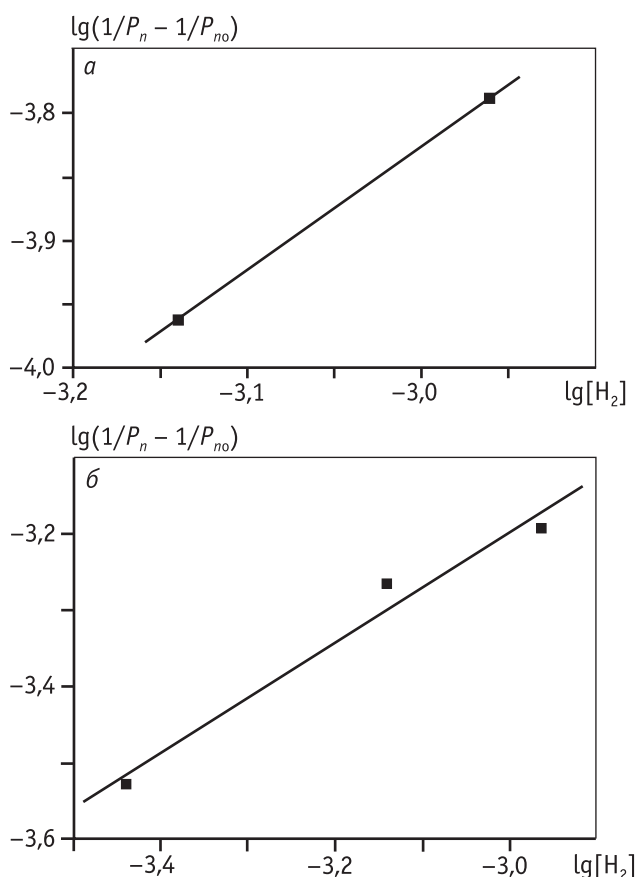


Рис. 4. Логарифмическая зависимость $1/P_n - 1/P_{n0}$ ($P_n = M_n/42$) от концентрации водорода в области 0,7–2 % в газовой фазе реактора для ТМК с разными донорами D_1/D_2 : а – ДБФ/ДЦПДМС, б – ДИБДМП/–

$$\left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \right)^{-1} = 42K_P[M] \left(\frac{1}{K_{\text{миг}}} + \frac{1}{K_{\text{пер}}^H[H_2]} \right). \quad (5)$$

Такие зависимости на основании данных рис. 2 представлены на рис. 5. Найденные значения $K_{\text{пер1}}^H$ и $K_{\text{миг}}$ представлены в таблице, где приведены также значения $K_{\text{пер2}}^H$, рассчитанные по уравнению (1) и значениям M_n и M_{n0} , полученным при низкой концентрации водорода ($H_2/C_3 = 0,015$ в газовой фазе реактора), полагая первый порядок реакции переноса цепи по водороду.

Как видно из таблицы, наибольшие константы скорости переноса цепи с водородом $K_{\text{пер2}}^H$ получены при низкой концентрации водорода. Однако значения $K_{\text{пер1}}^H$, полученные по M_n при высоких концентрациях водорода и рассчитанные по уравнению (5), немного уступают значениям $K_{\text{пер2}}^H$. Это может служить подтверждением предложенного механизма реакции переноса цепи с водородом в

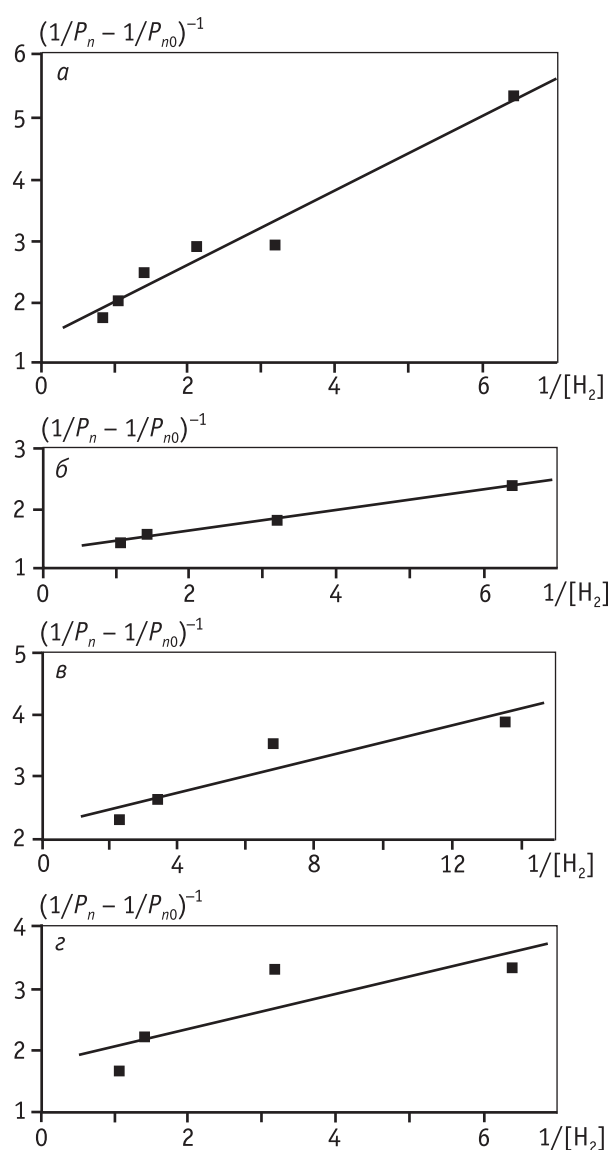


Рис. 5. Зависимость $1/(P_n - 1/P_{n0})$ от $1/[H_2]$ в области высоких концентраций водорода (3–20 % в газовой сфере реактора) для ТМК с разными донорами D_1/D_2 : а – ДБФ/ДЦПДМС, б – ДБФ/ТЭС, в – ДБФ/–, г – ДИБДМП/–

две стадии — реакции (2) и (3) и позволит использовать уравнение (5) для определения значений $K_{\text{пер}}^H$ при разных составах ТМК и условиях полимеризации.

Для ТМК, содержащего дибутилфталат в качестве D_1 , значение $K_{\text{пер}}^H$ зависит от внешнего донора, так как ДБФ при взаимодействии с $AlEt_3$ замещается внешним донором. Видно, что $K_{\text{пер2}}^H$ максимальна для внешнего донора ТЭС и минимальна (приблизительно в пять раз ниже) в случае ДЦПДМС с объемными заместителями, обеспечивающими наибольшую стереоспецифичность ТМК. В отсутст-

вие внешнего донора значения $K_{\text{пер}2}^{\text{H}}$ также сравнительно высоки. ТМК с неудаляемым внутренним донором ДИБДМП обеспечивает в отсутствие внешнего донора высокие $K_{\text{пер}2}^{\text{H}}$.

В целом при полимеризации пропилена на ТМК константы скорости переноса цепи с водородом соизмеримы со значениями констант скорости роста. Следовательно, длина полимерной цепи определяется соотношением концентраций пропилена и водорода в реакторе.

Интересно, что полученные $K_{\text{пер}}^{\text{H}}$ при полимеризации пропилена значительно (более чем на порядок) выше аналогичных $K_{\text{пер}}^{\text{H}}$ при полимеризации этилена на ТМК. Как следует из рис. 3, $K_{\text{пер}}^{\text{H}}/K_{\text{р}} = 4,9 \cdot 10^{-3}$, что при $K_{\text{р}} = 1,2 \cdot 10^4$ л/(моль·с) [14] приводит к $K_{\text{пер}}^{\text{H}} = 60$ л/(моль·с) при полимеризации этилена.

Выводы

1. Исследована реакция переноса цепи с водородом при полимеризации пропилена на ТМК в широкой области концентраций водорода. Показано, что порядок этой реакции по концентрации водорода снижается с увеличением его концентрации. Предложен двухстадийный механизм этой реакции для объяснения дробного порядка и способ для определения констант скорости переноса цепи с водородом.

2. Определены константы скорости переноса цепи с водородом для ТМК с разными донорами. Они высоки и не уступают константам скорости роста для ТМК, содержащим в качестве внутреннего донора 1,3-диэфир или дибутилфталат без внешнего донора или с ТЭС в качестве D_2 . При использовании ДЦПДМС вместо ТЭС константа скорости переноса цепи с водородом значительно (приблизительно в пять раз) ниже.

3. При полимеризации пропилена на ТМК длина полимерной цепи в основном определяется соотношением концентраций пропилена и водорода, так как константы скорости роста и переноса цепи с водородом близки. При полимеризации этилена константа скорости переноса цепи с водородом значительно (более чем на порядок) ниже, и, соответст-

венно, требуются более высокие концентрации водорода для достижения той же степени полимеризации. Полученные данные могут быть использованы при моделировании промышленного процесса полимеризации и для регулирования молекулярной массы получаемого полимера.

Литература

1. Barbe P.C., Cecchin G., Noristi L. // Adv. Pol. Sci. 1987. Vol. 81. P. 1.
2. Albizzati E., Giannini U., Morini G., Galimberti M., Barino L., Scordamaglia R. // Macromol. Symp. 1995. Vol. 89. P. 73.
3. Noristi L., Barbe P.C., Baruzzi G. // Makromol. Chem. 1991. Vol. 192. P. 1115.
4. Chadwick J. C. // Macromol. Symp. 2001. Vol. 173. P. 21.
5. Guastalla G., Giannini U. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. Vol. 4. P. 519.
6. Mori H., Tashiro K., Terano M. // Macromol. Rapid Commun. 1995. Vol. 16. P. 651.
7. Mori H., Iizuka T., Tashiro K., Terano M. // Macromol. Chem. Phys. 1997. Vol. 198. P. 1499.
8. Chadwick J.C., van Kessel G.M.M., Sudmeijer O. // Macromol. Chem. Phys. 1995. Vol. 196. P. 1431.
9. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // Macromol. Chem. Phys. 1995. Vol. 196. P. 1751.
10. Chadwick J. C., van der Burgt F. P. T. J., Rastogi S., Busico V., Cipullo R., Talarico G., Heere J. J. R. // Macromolecules. 2004. Vol. 37. P. 9722.
11. Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Захаров В.А., Потапов А.Г. // Кинетика и Катализ. 2008. Т. 49(6). С. 824.
12. Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Захаров В.А., Майер Э.А., Шабалин Е.Ю., Ионов А.Р. // Химическая промышленность. 2009. № 6. С. 293.
13. Пат. 2152404 (РФ) Способ получения катализатора, применяемого для полимеризации олефинов / В.А. Захаров, Г.Д. Букатов, С.А. Сергеев. 2000; пат. 2191196 (РФ). Способ получения катализатора для полимеризации олефинов и способ полимеризации олефиновых мономеров с его использованием / С.А. Сергеев, Г.Д. Букатов, В.А. Захаров. 2002.
14. Букатов Г.Д., Захаров В.А., Барабанов А.А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46(2). С. 180.