

16. Ahluwalia R.K., Wang X., Lajunen A., Steinbach A.J. et al. // J. Power Sources. 2012. Vol. 215. P. 77–88.
17. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 12. С. 24–56.
18. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Лозовая О.В. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 7. С. 902–917.
19. Stamenkovic V., Schmidt T.J., Ross P.N., Markovic N.M. // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 554–555. P. 191–198.
20. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Жутаева Г.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49(2). С. 125–145.
21. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. С. 247.
22. Czerw R., Terrones M., Charlier J., Blasí X., Foley B., Kamalakaran R. et al. // Nano Lett. 2011. № 1. P. 457–460.
23. Xingband Hu, Yuting W., Hoaran Li, Zhibing Zhang // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 9603–9607.
24. Li X., Park S., Popov B.N. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 445.
25. Montoya A., Gil J.O., Mondragon F., Truong T.N. // Fuel Chemistry Division Preprints. 2002. Vol. 47 (2). P. 424.
26. Sugawara Y., Okayasu T., Yadav A.P., Nishikata A., Tsuru T. // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159(11). P. F779–F786.
27. Sasaki K., Shao M., Adzic R. Dissolution and Stabilization of Platinum in Oxygen Cathodes Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability. F.N. Buchi et al. (eds). Springer Science + Business Media. LLC 2009.
28. Groom D.J., Rajasekhara S., Matyas S., Yang Z., Gummal-la M., Ball S., Ferreira P.J. // ECS Transactions. 2011. Vol. 41(1). P. 933.
29. Аваков В.Б., Алиев А.Д., Бекетаева Л.А. и др. // Электрохимия. 2014 (в печати).
30. Jomori S., Nonoyama N., Yoshida T. // J. Power Sources. 2012. Vol. 215. P. 18.
31. Mayrhofer K.J.J., Strmcnik D., Bliznac B.B., Stamenkovic V., Arenz M., Markovic N.M. // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 3181.
32. Wu J., Yuan X., Martin J., Wang H., Zhang J. et al. // J. Power Sources. 2008. Vol. 184. P. 104.
33. Arisetty S., Wang X., Ahluwalia R.K. et al. // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159(5). P. B455–B462.
34. Sethuraman V.A., Weidner J.W., Hang A.T., Motupally S., Protsailo V. // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155 (1). P. B50–B57.
35. Mittal V.O., Kunz H.R., Fenton J.M. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A1755–A1759.
36. Sugawara S., Ohma A., Tabuchi Y., Shinohara K., Shinohara Dr.K. Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 9. С. 89–105.
37. Lehmani A., Turq P., Pйрий М., Pйрий J., Simonin J.-P. // J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 428. P. 81.

УДК 541.64 : 547.313.3 : 542.97

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ЖИДКОМ МОНОМЕРЕ В ПРИСУТСТВИИ СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2014 г. И.И. Салахов¹,
А.З. Батыршин¹, С.А. Сергеев²,
Г.Д. Букатов², А.А. Барабанов²,
А.Г. Сахабутдинов¹,
В.А. Захаров², Х.Х. Гильманов¹

¹ ОАО «Нижекамскнефтехим», г. Нижнекамск

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Введение

В настоящее время основной объем полипропилена в мире производится с использованием титан-содержащих катализаторов Циглера — Натта [1, 2].

Наибольшее промышленное применение при синтезе полипропилена получили высокоэффективные каталитические системы на основе хлоридов титана,

нанесенных на дихлорид магния, в присутствии триалкилов алюминия и электронодонорных соединений — $\text{TiCl}_4/D_1/\text{MgCl}_2 + \text{AlR}_3/D_2$ (где D_1 и D_2 — внутренний и внешний доноры, соответственно) [3—15]. Так называемые катализаторы Циглера — Натта IV поколения обеспечивают выход полимера при полимеризации в жидком мономере 30—60 кг на 1 г катализатора с изотактичностью полипропилена более 96 мас.% [16]. В качестве внутреннего донора в промышленности часто используются фталаты, а в качестве внешнего донора — алкилалкоксисиланы [17—19].

В России на сегодняшний день промышленное производство катализаторов IV поколения отсутствует. Все отечественные производители полипропилена традиционно применяют катализаторы, рекомендованные, произведенные и/или проданные лицензиаром процесса, т.е. импортируются [20, 21]. В то же время сотрудниками Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разрабатываются современные титанмагниевого катализаторы (ТМК) полимеризации олефинов, в том числе и пропилен [22—24].

В настоящей работе с целью изучения каталитических свойств и выявления особенностей синтеза полипропилена проведено сравнительное исследование полимеризации пропилена в среде жидкого мономера с использованием титанмагниевого катализатора ИК-8-21, синтезированного в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, и ряда импортных катализаторов.

Экспериментальная часть

Титанмагниевого катализатора ИК-8-21 был получен по методике, описанной в [22]. Синтез ката-

литического комплекса проводили путем смешения в инертной среде расчетного количества раствора триэтилалюминия (ТЭА) в осушенном *n*-гексане, циклогексилметилдиметоксисилана (донор D_2) и титанмагниевого катализатора в стеклянной колбе с делительной воронкой. После ввода реагентов в колбу содержимое перемешивали в течение 5 мин и далее каталитический комплекс загружали в реактор.

Для синтеза полипропилена (ПП) использовали пропилен полимеризационной чистоты (ОАО «Нижнекамскнефтехим») с объемной долей основного вещества 99,8 %. В качестве стандартных условий принимались: масса пропилена $m_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1300$ г, масса навески катализатора $m_{\text{кат}} = 0,01$ г, мольное соотношение $\text{Al/Ti} = 1000$, мольное соотношение $\text{Al/Si} = 20$. Для регулирования молекулярной массы синтезируемого полимера в реактор на начальном этапе вводили одинаковое во всех опытах количество водорода (20 об.% в газовой фазе). С целью исключения разрушения частиц катализатора сначала проводили стадию предварительной полимеризации в мягких условиях (при 20 °С) в течение 5 мин, после чего поднимали температуру. Полимеризацию пропилена проводили в стальном автоклаве вместимостью 5 дм³ в среде жидкого мономера при температуре полимеризации ($t_{\text{пм}}$) 70 °С и давлении ($P_{\text{пм}}$) 30 кгс/см². Продолжительность полимеризации ($\tau_{\text{пм}}$) пропилена составила 120 мин.

Изотактичность полипропилена определяли по методике, основанной на растворении пробы полиолефина в *o*-ксилоле, последующем охлаждении раствора до 25 °С в контролируемых условиях, отделении твердой фазы фильтрацией, выпаривании *o*-ксилола из раствора и определении массы растворимых веществ.

Размер частиц порошка полипропилена определяли гранулометрическим методом, насыпная плотность порошка ПП — согласно ГОСТ 11035.1—93. Измерения температуры плавления и кристалличности проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204F1 Phoenix фирмы Netzsch в соответствии с ASTM E 794—85.

Определение показателя текучести расплава (ПТР) полимера проводили на экструзионном пластометре фирмы Ray-Ran в соответствии с ASTM 1238 при температуре 230 °С и постоянной нагрузке 2,16 кг. Ударную вязкость по Изоду определяли по методике ASTM D 256, модуль упругости при изгибе — по ASTM D 790, предел текучести при растяже-

Салахов И.И. — канд. техн. наук, начальник исследовательской лаборатории полиолефинов Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-90-54. E-mail: SalahovII@nknh.ru, i.i.salahov@gmail.com

Батыршин А.З. — инженер-технолог той же лаборатории, аспирант Казанского научно-исследовательского технологического университета

Сергеев С.А. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории каталитической полимеризации Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Букатов Г.Д. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (383) 326-95-50. E-mail: bukatov@catalsys.ru

Барабанов А.А. — канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории

Сахабудинов А.Г. — канд. хим. наук, гл. технолог ОАО «Нижнекамскнефтехим»

Захаров В.А. — д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией каталитической полимеризации Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-82-34. E-mail: zva@catalsys.ru

Гильманов Х.Х. — д-р техн. наук, первый заместитель генерального директора — главный инженер ОАО «Нижнекамскнефтехим»

нии и относительное удлинение при пределе текучести — согласно ASTM D 638.

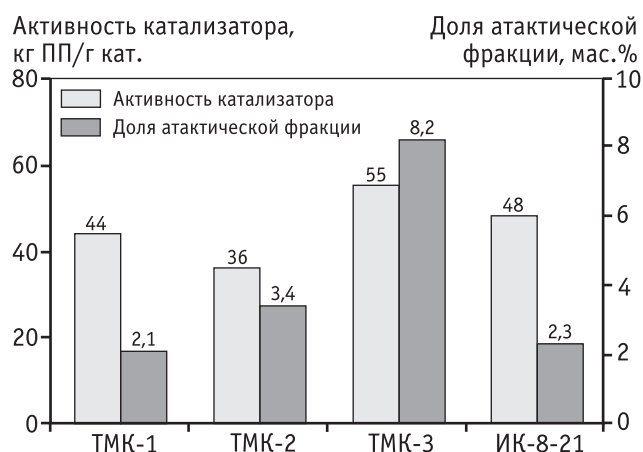
Результаты и их обсуждение

Для проведения сравнительных исследований нами были выбраны импортные промышленные титанмагниевые катализаторы IV поколения ТМК-1, ТМК-2, ТМК-3 ведущих европейских фирм, которые успешно используются в производстве полипропилена и позволяют получать широкий комплекс марочного ассортимента полиолефинов. Основные данные о титанмагневых катализаторах ТМК-1, -2, -3 и ИК-8-21 приведены в табл. 1.

Все образцы титанмагневых катализаторов характеризуются тем, что содержат в своем составе внутренний донор D_1 фталатного типа. Содержание титана в образцах ТМК составляет 2,4–2,9 мас.%, а магния — 16–22 мас.%. Средний размер частиц исследуемых катализаторов различается и варьируется в среднем от 30 до 50 мкм.

При исследовании катализаторов синтеза полипропилена необходимо учитывать предъявляемые к ним требования: высокая активность, высокая стереорегулярность образующегося ПП, улучшенная морфология порошка ПП (низкое содержание мелкой, менее 200 мкм, фракции в полимере), восприимчивость к регуляторам цепи (например, к водороду) и сомономерам.

Представленные на рисунке данные позволяют сравнить активности титанмагневых катализаторов — импортных промышленных ТМК-1, -2, -3 и отечественного ИК-8-21, полученного в лаборатории Института катализа СО РАН. Кроме того, на рисунке приведены результаты анализа образующегося на исследованных катализаторах полипропилена на содержание атактической фракции. Результаты исследования полимеризации пропилена в жидком



Активность импортных промышленных катализаторов ТМК-1, -2, -3 и отечественного лабораторного катализатора ИК-8-21 (Институт катализа СО РАН) при полимеризации пропилена в жидком мономере и доля атактической фракции в полученных соответственно образцах ПП.

Условия полимеризации: $t_{\text{пм}} = 70^\circ\text{C}$, $P_{\text{пм}} = 30$ кгс/см², $m_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1300$ г, $m_{\text{кат}} = 0,01$ г, $\text{Al/Ti} = 1000$ (мол), $\text{Al/Si} = 20$ (мол), $\tau_{\text{пм}} = 120$ мин

мономере показывают, что титанмагневый катализатор ИК-8-21 обладает активностью на уровне образцов ТМК и обеспечивает высокий выход полимера: для образцов ТМК активность составляет 36–55 кг ПП/г кат., для катализатора ИК-8-21 — 48 кг ПП/г кат. При этом процесс полимеризации пропилена в жидком мономере как на ТМК-1, -2, -3, так и на катализаторе ИК-8-21 протекает стабильно, образуется однородный порошок ПП с большой насыпной плотностью — 0,460–0,470 г/см³ (табл. 2).

Изотактичность образцов полипропилена, полученных с использованием катализатора ИК-8-21, также высока — содержание атактической фракции составляет 2,3 мас.% (см. рисунок). Для образцов ПП, полученных на ТМК-1, -2, -3, при прочих рав-

Таблица 1

Характеристика исследованных в работе катализаторов синтеза полипропилена

Параметр	Импортные промышленные катализаторы			Отечественный лабораторный катализатор
	ТМК-1	ТМК-2	ТМК-3	ИК-8-21
Состав	TiCl_4 /донор D_1 фталатного типа/ MgCl_2			
Содержание титана, мас. %	2,5	2,4	2,9	2,8
Содержание магния, мас. %	19	16	22	20
Средний размер частиц катализатора, мкм	43–48	30–35	48–52	34–36

Таблица 2

Характеристики порошков полипропилена (ПП), полученных на импортных (ТМК-1, -2, -3) и отечественном (ИК-8-21) катализаторах

Показатель	Характеристики порошков ПП			
Использованный катализатор	ТМК-1	ТМК-2	ТМК-3	ИК-8-21
Внешний вид полученного порошка ПП	Однородный порошок белого цвета со сферической формой частиц		Однородный порошок белого цвета с частицами «малиноподобной» формы	
Насыпная плотность, г/см ³	0,460	0,465	0,470	0,470
Средний размер частиц, мкм	1380	1020	1920	1030
Количество мелких фракций (менее 200 мкм), %	0,6	4,3	0,3	0,8
Показатель текучести расплава (2,16 кг/230 °С), г/10 мин	8,0	7,5	10,0	6,5
Температура плавления, °С	164	166	165	166
Кристалличность, %	32	30	27	30

ных условиях на долю атактической фракции приходится от 2,1 до 8,2 мас.%. Хорошо известно, что изотактичность полипропилена может быть отрегулирована путем варьирования концентрации внешнего электронодонорного соединения D_2 , однако повышение содержания D_2 в полимеризационной системе будет сопровождаться снижением активности катализатора.

Большое значение в промышленном производстве ПП имеют гранулометрические характеристики образующегося порошка, так как от них зависит стабильность работы установки. Важно, чтобы катализатор обеспечивал оптимальный средний размер частиц и формировал меньшее количество мелких фракций полимера. Оценка гранулометрического состава порошков полипропилена, образующихся на исследованных катализаторах, показала, что средний размер частиц порошка ПП, синтезированного с использованием ИК-8-21, составляет 1030 мкм, а средний размер частиц порошка ПП, полученного на ТМК-1 (1380 мкм) и ТМК-3 (1920 мкм) заметно больше (табл. 2). Данное различие обусловлено разницей в исходных размерах частиц используемого катализатора: чем крупнее частицы катализатора (см. табл. 1), тем больше размер частиц образующегося полипропилена. Размеры частиц катализаторов ТМК-2 (30—35 мкм) и ИК-8-21 (34—36 мкм) близки, вследствие чего средний размер частиц полученных на них порошков ПП практически одинаков — 1020 и 1030 мкм соответственно. В то же время содержание мелких частиц (менее 200 мкм) в порошках полипропилена различается: при полимеризации с использованием катализатора ИК-8-21 образуется

меньше мелкой фракции, чем в случае ТМК-2, — 0,8 и 4,3 мас.% соответственно. Отметим, что способ приготовления катализатора ИК-8-21 позволяет регулировать средний размер частиц катализатора в интервале от 15 до 65 мкм при сохранении узкого распределения частиц по размеру и отсутствия пылевидной фракции в полимере.

По температуре плавления и кристалличности образцы полипропилена, полученные на ИК-8-21 и ТМК-1, -2, -3, близки (см. табл. 2)

Изучение физико-механических свойств образцов полипропилена, полученных на катализаторах ТМК-1 и ИК-8-21, показало, что при близких значениях показателя текучести расплава образец ПП, синтезированный на катализаторе ИК-8-21, по фи-

Таблица 3

Физико-механические свойства образцов полипропилена (ПП), полученных на катализаторах ТМК-1 и ИК-8-21

Показатель	ПП, полученный на	
	ТМК-1	ИК-8-21
Показатель текучести расплава при 2,16 кг/230 °С, г/10 мин	3,1	3,0
Модуль упругости при изгибе, МПа	1600	1630
Ударная вязкость по Изоду при 23 °С, Дж/м	82	99
Предел текучести при растяжении, МПа	35	35
Относительное удлинение при пределе текучести, %	11	11

зико-механическим характеристикам не уступает образцу ПП, полученному на ТМК-1 (табл. 3).

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что титанмагнийевый катализатор ИК-8-21, разработанный в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, по каталитическим характеристикам не уступает импортным аналогам. При полимеризации пропилена в жидком мономере катализатор ИК-8-21 обладает высокой активностью и стереоспецифичностью. Образующийся порошок полипропилена однороден и обладает хорошей морфологией. Физико-механические характеристики полипропилена, синтезированного на отечественном титанмагнийевом катализаторе ИК-8-21, близки к таковым для полипропилена, полученного с использованием импортного катализатора ТМК-1.

Литература

1. *Jensen M., Hain J., Myers A., Hummel A.* // Нефтегазовые технологии. 2008. № 8. С. 87.
2. *Baker J.* Providing polyolefin solutions // European Chemical News. 2003. Vol. 79. № 2077. P. 22, 23, 25, 27.
3. *Barbe P.C., Cecchin G., Noristi L.* // Advances in Polymer Science. Heidelberg, 1987. Vol. 81. P. 1.
4. *Ferraro A., Camurati I., Dall'Occo T., Piemontesi F., Cecchin G.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 182.
5. Pat. 2583983 EP. Catalyst component for the polymerization of olefins / Basell Poliolefine. 2013.
6. Pat. 2583985 EP. Catalyst component for the polymerization of olefins / Basell Poliolefine. 2013.
7. Pat. 2013/102744 USA. Catalyst systems for the polymerization of olefins / Basell Poliolefine. 2013.
8. Pat. 2011/160936 WO. Catalyst systems for the polymerization of olefins / Basell Poliolefine. 2011.
9. Pat. 2011/157582 WO. Catalyst systems for the polymerization of olefins and catalysts therefrom obtained / Basell Poliolefine Italia. 2011.
10. Пат. 2153932 РФ. Способ получения твердого титанового каталитического компонента, катализатор полимеризации олефина, содержащий его, и способ полимеризации олефина / Mitsui Chemical Inc. 2000.
11. Pat. 3252959 USA. Process for the preparation of a supported catalyst for the stereospecific polymerization of alpha-olefins in vapor phase / Montecatini Societa Generale. 1966.
12. Пат. 2156260 РФ. Catalyst component, olefin polymerization catalyst (variants) and method of polymerization of olefins / Montell North America Inc. 2000.
13. Пат. 2197503 РФ. Magnesium dichloride-alcohol adducts, method of preparation thereof, catalyst components and catalyst prepared therefrom and olefin polymerization process / Montell Technology Company. 2003.
14. Pat. 7271119 USA. Process for preparing an olefin polymerization catalyst component / Borealis Technology Oy. 2007.
15. European patent application 2666791. Method for adjusting the average particle size of a spherical catalyst support / Clariant Producte. 2013.
16. *Майер Э.А., Букатов Г.Д., Рассказов А.Н., Захаров В.А.* // Высокомолекулярные соединения. Т. (А) 33. 1991. № 12. С. 2499.
17. *Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Мацько М.А.* // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 14.
18. Pat. 2643143 DE. Катализаторы полимеризации альфа-олефинов / Montedison S.p.A.; Mitsui Petrochemical Industries Ltd. 1977.
19. Pat. 0045977 EP. Components and catalysts for the polymerization of olefins / Montedison S.p.A. 1982.
20. *Salvatore Ali.* Recent advances to Basell avant PP catalyst systems // Maack PP World Congress. 2004, Zurich C.H. 2004, Sept. 13–15. Session 6/2–10, 2–26.
21. Basell будет поставлять катализатор полимеризации пропилена на «Полиом» // Отраслевой электронный портал Plastinfo.ru. URL: http://plastinfo.ru/information/news/13337_18.07.2011 (дата обращения 20.10.13.).
22. Пат. 2191196 РФ. Способ получения катализатора при полимеризации олефинов и способ полимеризации олефиновых мономеров с его использованием / Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 2001.
23. *Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Захаров В.А., Майер Э.А., Шабалин Е.Ю., Ионов А.Р.* // Химическая промышленность. Т. 86. 2009. № 6. С. 293.
24. *Дудченко В.К., Колков К.М., Майер Э.А.* // Пластические массы. 2011. № 10. С. 45.