

Член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ,
В. И. СМЕТАНЮК, В. Г. ПОПОВ

**ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ
ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

Сравнительно недавно в патентной и научной литературе появились сообщения о применении каталитических систем (к.с.), состоящих из соединения переходного металла, химически связанного с полимерным носителем, в реакциях гидрирования, изомеризации, гидроформилирования, олигомеризации. В качестве носителя в этих системах использовали обычные карбо- или гетероцепные полимеры, содержащие подходящие функциональные группы. В патентах ⁽¹⁾ и в работе ⁽²⁾ приводятся результаты применения таких катализаторов в полимеризации этилена и других олефинов. Однако, как отмечают авторы цитируемых работ, указанные катализаторы ведут себя в жидкой реакционной среде в одних случаях как высокомолекулярные аналоги гомогенных к.с., в других — как нерастворимые гетерогенные.

Ранее один из нас, обобщая результаты исследований в области полимерных катализаторов, моделирующих ферменты, обосновал перспективы использования в химии каталитических систем, представляющих собой в рабочем состоянии проницаемые для реагентов и продуктов реакции гелеобразные частицы, в объеме которых иммобилизованы соответствующие активные центры ⁽³⁾. Такие системы могут совместить в себе преимущества как гомогенных, так и гетерогенных контактных катализаторов. Реакция протекает не только на поверхности, но и в объеме набухшей частицы, поэтому эффективность использования активных центров, иммобилизованных в геле, может оказаться столь же высока, как при гомогенном катализе. Вместе с тем продукты реакции по мере образования способны удаляться из фазы геля незагрязненными катализатором и, следовательно, не нуждающимися в специальной очистке.

Совместные исследования, проведенные в ИНХС АН СССР и ВНИПИ Нефть Миннефтехимпрома, привели к осуществлению подобных к.с. ⁽⁴⁾, в частности, для полимеризации этилена.

С целью формирования активных центров были использованы обычные компоненты каталитических систем типа Циглера — Натта. Исходя из сказанного выше, к носителям предъявляются два главных требования. Они должны: (1) набухать, но не растворяться в реакционной среде, (2) достаточно прочно фиксировать каталитические комплексы. Поскольку комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации этилена и α -олефинов обычно работают в углеводородных растворителях, в качестве основы при синтезе носителей были использованы неполярные эластомеры, растворимые в углеводородных средах, такие, как тройной сополимер этилена, пропилена и диена (СКЭПТ), 1,2-полибутадиен (ПБ), натуральный каучук (НК), полидиметилсилоксановый каучук (СКС) и др. Для фиксации активных центров удобно использовать полярные группы, способные связывать соединения переходных металлов, однако их включение в носитель не должно существенно ухудшать его способность к набуханию в углеводородах. Последнему условию легче всего удовлетворить, если необходимые функциональные группы присоединять к основе путем привитой

сополимеризации, так как происходящая в этом случае микросегрегация разнородных цепей обуславливает сохранение в сополимере свойств составляющих его полимерных компонентов, в частности, сродства к «своим» растворителям. С целью получения комбинированных носителей к перечисленным выше каучукам в растворе прививали полимеры 4-винилпиридина (ВП), метилметакрилата (ММА), аллилового спирта (АС), диэтиламиноэтилметакрилата акриловой кислоты (САК) и др. Для предотвращения диспергирования частиц носителя в реакционной среде после прививки каучуковую основу сшивали. Затем гранулы носителя обрабатывали

Таблица 1

Результаты полимеризации этилена на гелеобразных каталитических системах¹

Носитель	Компоненты катализатора	Соотношение компонентов	Содержание переходного металла (М), вес. %	Условия полимеризации			Продуктивность, г/г М в час	Характеристики полимера	
				т-ра, °С	давление, атм	время, час		характеристическая вязкость, г/100 мл	плотность, г/см ³
СКЭПТ-ВП(8) ²	TiCl ₄ -AlR ₃	1:8	1,10	40	5	1	45	2,4	0,960
То же	TiCl ₄ -AlR ₃	1:8	1,10	40	5	2	48	4,5	—
» »	TiCl ₄ -AlR ₃	1:8	1,10	145	16	72	53	3,6	0,960
» »	TiCl ₄ -AlR ₂ Cl	1:10	1,10	135	12	10	60	6,2	—
» »	VCl ₄ -AlR ₂ Cl	1:150	1,19	30	4	4	450	—	—
» »	VCl ₄ -AlR ₂ Cl	1:6	1,19	30	4	6	380	6,1	0,960
» »	VCl ₄ -AlR ₂ Cl-Ni ³	1:6:0,02	1,07	30	4	6	340	5,1	0,960
» »	VCl ₄ -AlR ₂ Cl-Ni	1:6:0,05	1,03	30	4	6	245	2,6	0,955
» »	VCl ₄ -AlR ₂ Cl-Ni	1:6:0,10	0,99	30	4	6	170	1,8	0,950
» »	TiCl ₂ Cp ₂ -AlR ₂ Cl	1:50	1,06	25	3	42	30	3,2	—
СКЭПТ-ММА(30)	TiCl ₄ ² -AlR ₃	1:6	7,97	40	7	4	200	—	—
СКЭПТ-АК(11)	TiCl ₄ -AlR ₂ Cl	1:8	6,20	80	6	2	400	—	—
СКЭПТ-АС(12)	TiCl ₄ -AlR ₃	1:3	5,50	160	10	40	150	2,6	—
СКЭПТ-АС(12)-Mg ⁴	TiCl ₄ -AlR ₂ Cl	1:5	5,30	200	15	30	300	8,1	—
НБ	TiCl ₂ Cp ₂ -AlR ₂ Cl	1:110	1,45	20	3	15	240	0,7	—
НК	TiCl ₄ -AlR ₃	1:10	1,90	40	6	20	170	5,1	—

¹ В постановке экспериментов участвовали В. И. Матюжева, М. А. Мартынова, В. А. Пимкина и В. И. Семенов.

² Цифра указывает на молярное содержание функциональных групп в носителе в (мол/г) · 10⁴.

³ Использовали ацетилацетонат никеля.

⁴ Носитель обработан реактивом Гриньяра.

соединениями переходных металлов, например TiCl₄, (C₅H₅)₂TiCl₂, VCl₄, VOCl₃ и др. и, наконец, формировали в них активные центры путем введения алюминийорганических соединений.

Полученные таким путем эластичные гранулы катализатора обладали всем комплексом требуемых свойств. При набухании в углеводородных растворителях они превращались в дискретные частицы полимерного геля, содержащие иммобилизованные активные центры. В табл. 1 приведены примеры синтезированных к.с. и их характеристики.

Важнейшая особенность описанных к.с. заключается в их исключительно высокой стабильности действия в широком интервале температур даже при 200° С. Стабилизация каталитических комплексов напоминает стабилизацию ферментов, иммобилизованных в гелях, и обусловлена в принципе сходными причинами.

Если реакцию вести при температуре ниже температуры плавления полиэтилена (ПЭ) в используемом растворителе, то полимер образуется в виде включений внутри гранул катализатора. По мере накопления полимера гранулы увеличиваются в размере, но не разрушаются. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые полимеризации в этих условиях. Процесс длительное время протекает с постоянной скоростью. При

последующей обработке горячим растворителем наполненных полимером гранул ПЭ переходит в раствор, свободный от примесей соединений переходного металла. После охлаждения системы до исходной температуры полимеризация в освобожденных гранулах начинается и протекает с прежней стационарной скоростью. Эту операцию можно повторять многократно (ср. кривые 1, 2 и 3). В таких условиях иммобилизованные каталитические комплексы даже на основе соединений ванадия обладают высокой стабильностью, хотя их низкомолекулярные аналоги дезактивируются через относительно короткое время (ср. кривые 1—3 и 4). В указанном режиме на

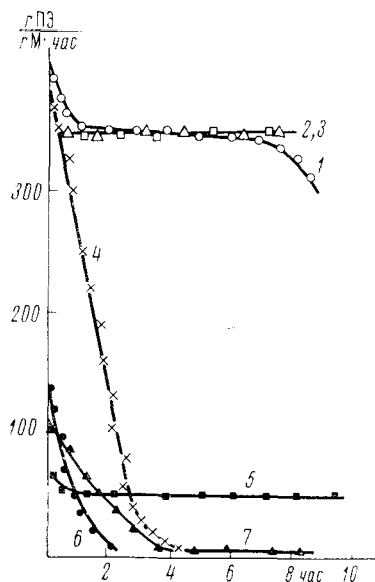


Рис. 1

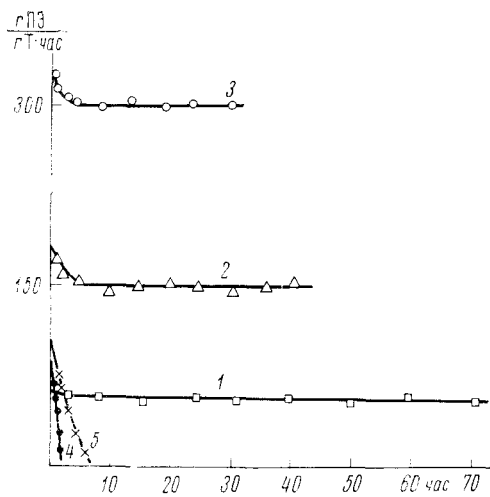


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена при температурах ниже температуры плавления полиэтилена каталитическими системами: СКЭПТ-ВП(8)- $\text{VCl}_4\text{-AlR}_2\text{Cl}$ (30°C , 4 атм., $\text{Al/V}=6$) (1), после первого экстрагирования (2), после второго (3); $\text{VCl}_4\text{-AlR}_2\text{Cl}$ (30° , 4 атм., $\text{Al/V}=6$) (4); СКЭПТ-ВП(8)- $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ (40° , 5 атм., $\text{Al/Ti}=8$) (5); $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ (40° , 5 атм., $\text{Al/Ti}=8$) (6); $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ -пиридин (40° , 5 атм., $\text{Al/Ti}=8$) (7) в гептане

Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена при температурах выше температуры плавления полиэтилена каталитическими системами: СКЭПТ-ВП(8)- $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ (145°C , 8 атм., $\text{Al/Ti}=10$) (1); СКЭПТ-АС- $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$ (160° , 10 атм., $\text{Al/Ti}=3$) (2); СКЭПТ-АС- $\text{Mg-TiCl}_4\text{-AlR}_2\text{Cl}$ (200° , 15 атм., $\text{Al/Ti}=5$) (3); $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ (145° , 8 атм., $\text{Al/Ti}=10$) (4); $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ -этилпиридин (145° , 8 атм., $\text{Al/Ti}=10$) (5) в гептане

к.с. СКЭПТ-ВП- $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2\text{-AlR}_2\text{Cl}$ была проведена полимеризация этилена при 20°C и давлении 3 атм. в течение 2000 час. с периодической экстракцией ПЭ при 160°C с суммарным выходом свыше 400 кг/г титана. При этом не наблюдалось снижения скорости полимеризации.

Если реакцию вести при температурах выше температуры плавления ПЭ ($140\text{--}200^\circ\text{C}$), то образующийся полимер непрерывно экстрагируется из гранул и переходит в раствор. Экстрагируемый ПЭ свободен от примесей соединений переходного металла. На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые высокотемпературной полимеризации этилена на гелеобразных к.с. Все эти системы в отличие от их низкомолекулярных аналогов сохраняют незатухающую каталитическую активность и эффективно работают даже при невысоких молярных соотношениях Al/Me . Скорость реакции и молекулярный вес ПЭ можно регулировать, варьируя природу и содержание соединений металлов и полярных групп, степень набухания геля

и условия реакции. Существенно, что благодаря высокой стабильности процесса и непрерывности действия к.с. для осуществления высокопроизводительных процессов не требуется достижения предельно высоких скоростей превращения.

В гелеобразных к.с. можно достичь целенаправленного модифицирования свойств продукта реакции путем иммобилизации активных центров различного назначения. Так например, при иммобилизации в пределах одного носителя активных центров двух типов — полимеризующего (соединение ванадия) и димеризующего (соединение никеля) были получены сополимеры этилена с бутеном, образующимся на никелевых активных центрах и реагирующим *in statu nascendi*. Состав сополимеров и молекулярный вес определяется соотношением V/Ni (см. табл. 1).

Гелеобразные к.с. оказываются весьма эффективны также для стереоспецифической полимеризации α -олефинов и диенов.

Таким образом, использование принципа иммобилизации активных центров в специально сконструированных гелях позволяет превратить комплексные металлоорганические катализаторы из систем одноразового действия, работающих на «выгорание», в стабильные длительно действующие к.с. Эти системы можно использовать в двух разновидностях непрерывных схем полимеризации этилена: (1) одноступенчатой при высоких температурах (140—200° С) с непрерывным отводом и концентрированием образующегося ПЭ; (2) двухступенчатой при низких температурах с последующим отделением полимера при высокой температуре. Каждая гранула катализатора по существу представляет собой отдельный маленький реактор, из которого образующийся там полимер диффундирует в окружающий раствор.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академия наук СССР
Москва

Поступило
21 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Фр. пат. №№ 1405371, 1475927, 1507365, 1518052, 1588369; Англ. пат. №№ 834217, 1119633; Бельг. пат. № 663922, 690008, 706659; США пат. № 3479326, 3488333. ² А. Д. Помогайло, А. П. Лисицкая и др., ДАН, т. 219, № 6, 1375 (1974). ³ В. А. Кабанов, Журн. Всесоюз. химич. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 16, № 4, 446 (1971). ⁴ Заявка СССР № 1950384/23-4 от 24.7.1973 г.; решение Комитета о выдаче авт. свид. от 12.12.1973 г. DT-OS № 2435609 от 6.2.1975 г.