

АКТИВНОСТЬ Cr(VI)-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Янтилина Д.Р.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

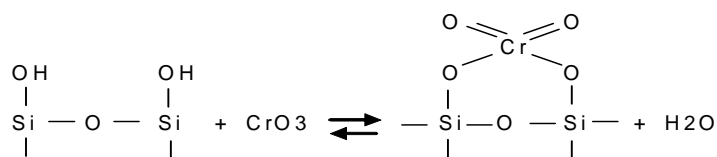
Введение

Промышленное производство полиэтилена развивается исключительно высокими темпами [1]. Высокие темпы роста производства связаны с непрерывно растущими потребностями в этом материале на мировом рынке. Качество выпускаемой продукции достигается совершенствованием технологии полимеризации и разработкой высокоактивных катализаторов. Особенности структуры и свойств получаемых полимеров, легкость регулирования свойств, простота изготовления и низкая стоимость катализатора обуславливают активное использование Cr(VI)-содержащих катализаторов в современной полимеризации олефинов.

Приготовление Cr(VI)-содержащих катализаторов полимеризации

Окиснохромовые катализаторы полимеризации получают пропиткой носителя водным раствором хромового ангидрида CrO₃ (или растворимых солей хрома, например, нитрата хрома) с последующей сушкой и активацией при 400÷800°C в токе сухого воздуха в течение 4÷10 ч [2]. В качестве носителей используется силикагель. После термической активации на поверхности нанесенных окиснохромовых катализаторов содержатся окислы хрома, как шестивалентного, так и пяти- и трехвалентного, тогда как в создании активных центров участвует только Cr(VI) [3].

Известно, что хромовый ангидрид CrO₃ без носителя при температуре выше 400°C переходит в Cr₂O₃, но, будучи распределен на носителе, при температуре активации 400÷800°C стабилизируется в шестивалентном состоянии в виде хроматов и бихроматов, которые образуются при взаимодействии силанольных групп носителя с хромовым ангидридом [4]:



Удаление влаги при активации сдвигает равновесие вправо. Наличие в катализаторе хрома в другом валентном состоянии зависит от общего содержания хрома, а также от условий приготовления катализатора. Приведенные ниже данные характеризуют влияние температуры активации на содержание Cr(VI) в катализаторе:

Температура активации, °С	400	550	700	800
Cr(VI) / Cr _{общ} , % (масс.)	75	49	42	8.8

Если общее содержание хрома в катализаторе высоко, то доля Cr(VI) будет низкой. Однако активной является лишь та часть Cr(VI), которая взаимодействует с поверхностью носителя; именно этот Cr(VI) участвует в образовании активных центров. Остальная часть шестивалентного хрома при активации с удалением влаги (при высоких температурах в токе сухого воздуха) превращается в неактивную фазу Cr₂O₃.

Общий вид Cr(VI)-содержащего катализатора полимеризации с использованием растрового электронного микроскопа Philips SEM – 515 представлен на рис. 1.

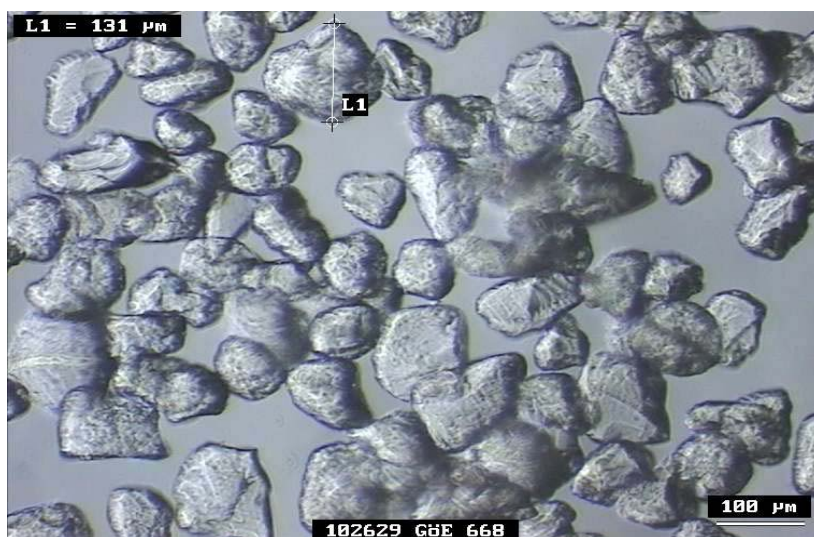


Рисунок 1.
Электронно-микроскопическая фотография Cr(VI)-содержащего катализатора полимеризации

На репликах, снятых с Cr(VI)-содержащего катализатора полимеризации, видны мелкодисперсные частицы катализатора с диаметрами от $1 \cdot 10^{-6}$ м до $300 \cdot 10^{-6}$ м, малый размер частиц характеризует большую удельную поверхность и, следовательно, высокую активность катализатора в процессе полимеризации олефинов.

Активность Cr(VI)-содержащих катализаторов полимеризации олефинов

Определение путей повышения эффективности катализаторов, разработка высокоактивных каталитических систем стали возможными благодаря обширным и весьма результативным теоретическим исследованиям, выполненными Натта [5], Коси [6], Оливе [7], Чирковым [8] и их сотрудниками, а также рядом других авторов.

Активность катализатора зависит от состава и структуры носителя, количества нанесенного хрома, условий активации катализатора, а также температуры дегидратации носителя и условиями взаимодействия триоксида хрома с носителем. Так как процесс полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе протекает на поверхности катализатора, то очень важное значение приобретает выбор носителя [9, 10], т.е. общий объем пор, удельная поверхность и распределение пор по радиусам. 30 лет назад Карол установил, что наиболее активными в реакции полимеризации этилена являются катализаторы, имеющие одновременно большой суммарный объем пор (свыше $1 \text{ см}^3/\text{г}$) и большую удельную поверхность (порядка $400\div 500 \text{ м}^2/\text{г}$), что достигается при определенном распределении пор по радиусам [11]. Современные Cr(VI)-содержащие катализаторы имеют объем пор $1\div 2 \text{ см}^3/\text{г}$, удельную поверхность $200\div 600 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр пор $6\div 40 \text{ нм}$ [12]. Катализаторы, имеющие широкое распределение пор по радиусам, обладают наибольшей активностью; малоактивны катализаторы с очень большим радиусом пор из-за малой удельной поверхности и совсем неактивны катализаторы с узким распределением пор в области $0.5\div 3 \text{ нм}$.

Активация Cr(VI)-содержащего катализатора производится кислородом воздуха и происходит по строго определенной схеме в интервале температур $500\div 800^\circ\text{C}$ [12]. Процесс активации Cr(VI)-содержащего катализатора проводится в реакторе-активаторе, см. Рис. 2.

Активация производится кислородом или воздухом, который подается в нижнюю часть реактора, из верхней части производится выход газов. Благодаря продуву воздухом, катализатор в реакторе находится в псевдооживленном состоянии. Электрическое нагревание реактора или нагревание продуктами сгорания до

температуры $500\div 850^{\circ}\text{C}$ обеспечивается термической рубашкой: пучком труб, расположенных по корпусу реактора.

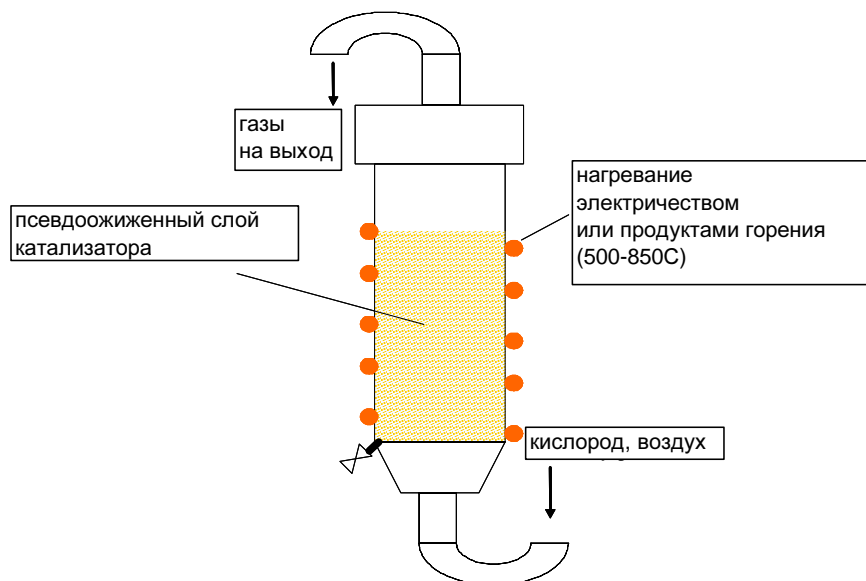


Рисунок 2. Схематический вид реактора активации Cr(VI)-содержащего катализатора полимеризации

Продолжительность процесса активации находится в пределах $24\div 30$ ч. Скорость нагревания должна соответствовать $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, а скорость охлаждения – $2.5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ [12]. В случае не соблюдения температурной схемы, получается катализаторный шлам, содержащий Cr(VI), и не пригодный для процесса полимеризации.

Окиснохромовые катализаторы открывают новые возможности производства полимеров с более расширенными свойствами. Интенсивные исследования механизма действия Cr(VI)-содержащих катализаторов продолжаются. Их результаты служат основой разработки новых высокоэффективных каталитических систем, используемых для создания высокопроизводительных процессов производства полиолефинов. Использование процессов полимеризации на основе Cr(VI)-содержащих катализаторов будет постоянно возрастать ввиду низкой себестоимости и высокого качества получаемых полиолефинов.

Литература

1. Chem. Age, 1977, v.115, №3036, p.14.
2. Fundamentals of polymers, A. Kumar, Rakesh K. Gupta, Mc Graw Hill Int. edition, 1998.
3. Harper A., Modern plastics handbook, Mc Graw Hill, 2000.
4. <http://www.loglink.ru>
5. Natta G. – Polymer Sci., 1959, v.21, №127, p.41.
6. Cossee P., Arlman E. – Catalysis, 1964, v.3, №1, p.801.
7. Henrici-Olive G., Olive S. – J. Polymer Sci., 1970, v.B8, p.127.
8. Чирков М.Н., Матковский П.Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М., Наука, 1974. 232 с.
9. Липкинд Б.А., Плаченев Т.Г., Парамонков Е.Я. и др. – В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, 1964, с. 281.
10. Архипова З.В., Григорьев В.А., Веселовская Е.В., Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза. – Л: Химия, 1980. – 240 с.
11. Karol F. – J. Polymer Chem., 1972, v.28, №9, p. 2621.
12. Chromium Catalysts, A. Rosetti, D. Biaggio, Basell Polyolefins, 2002.