

АНАЛИЗ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ДРУГИХ ОЛЕФИНОВ

В.И. Митрофанова, канд. хим. наук, доцент
Амурский государственный университет
(Россия, г. Благовещенск)

DOI: 10.24412/2500-1000-2022-7-1-178-182

Аннотация. В статье представлен мини-анализ литературных источников по вопросу совершенствования катализаторов полимеризации этилена и других олефинов, так именно с помощью катализаторов полимеризации стало возможным промышленное производство полиэтилена и других полимеров с заданными свойствами. Показано, что катализаторы Циглера-Натта являются основой для создания эффективных каталитических комплексов, позволяющих получать полиэтилен, востребованный промышленностью для производства целого ряда изделий, необходимых потребителю. Отмечено, что в структуре современных катализаторов обязательен переходной металл в определенном лигандном окружении. Также отмечено, что на первые позиции катализа полимеризации этилена выходят металлоцентровые катализаторы с хелатными лигандами.

Ключевые слова: катализатор, сокатализатор, металлоцентровые катализаторы, хромоксидные катализаторы, молекулярно-массовое распределение, линейный полиэтилен низкой и высокой плотности, полиэтилен высокой плотности низкого давления.

Человечество познакомилось с полиэтиленом более ста лет назад, когда его впервые случайно получил немецкий инженер Ганс фон Пехманн в 1899 году и, по сути, не обратил внимания на воскоподобный остаток на дне пробирки. Но только по прошествии 20 лет его стали применять (примерно в конце 1920-х годов). Тогда как само производство в промышленных количествах начато было только в 30-е годы XX столетия и здесь тоже надо отдать должное инженерам-химикам британской компании ICI Эрику Фосетту и Реджинальду Гибсону, которые получили его тоже относительно случайно. Нужно отдать должное и химику из Оксфорда Полу Хиншелвуду, который обнаружил неучтенный фактор – взаимодействие с кислородом, из-за которого большинство испытаний Э. Фосетта и Р. Гибсона и др. были неудачными. Именно концентрация кислорода играла очень важную роль в процессе полимеризации этилена и, когда этот фактор был учтен, все остальное стало делом техники. Уже в 1936 г. Э. Фосетт и Р. Гибсон получили патент за разработку установки для синтеза полиэтилена (ПЭ) низкого давления (ПЭНД).

Промышленное производство ПЭ было бы просто невозможно без каталитического его сопровождения. Таким образом, каталитический процесс в реакциях полимеризации в современном производстве, как правило, один из важнейших.

Первые шаги в каталитической полимеризации этилена были сделаны в конце XIX века ученым Густавсоном, использовавшим в качестве катализатора трибромид алюминия. Но промышленное производство ПЭ началось примерно в тридцатых годах XX века. Надо сказать, что процесс каталитической полимеризации еще был очень далек от совершенства.

В 1954 г. немецкий химик Карл Циглер создает эффективную технологию полимеризации этилена при низком давлении, используя смешанный катализатор титан-алюминиевый. Исследовательские работы по полимеризации этилена Циглер начал еще в 1928 г. и до 1953 г., когда ему наконец удалось удачно провести полимеризацию этилена. При проведении очередного эксперимента он использовал в качестве катализатора триэтилалюминий, но в качестве дополнительного катализатора, регулирующего рост цепи, использовал коллоидный никель. Как он сам потом писал,

что после проведения процесса обнаружил в реакторе «большой кекс белоснежного полиэтилена» [2; 11]. В период с 1953 г. по 1954 г. К. Циглер изучал самые разные переходные металлы, которые входили в комплексы с триэтилалюминием как эффективные катализаторы полимеризации этилена.

Расширил и усовершенствовал открытие К. Циглера итальянский ученый Дж. Натта (К. Циглер и Дж. Натта сотрудничали с итальянской компанией «Монтекатини»). Так как полимер Циглера не обладал «наилучшими» свойствами (был высокочистотным и естественно его перерабатывать было просто сложно). Дж. Натта модифицировал катализатор Циглера взяв вместо тетрахлортитана $TiCl_4$ трихлортитан $TiCl_3$, а реакцию провел с пропиленом. Ему удалось получить новый класс полимеров – стереорегулярные, что существенно отличало их от «циглеровских». С тех пор катализаторы на основе триалкилалюминия и трихлорида титана стали называть катализаторами Циглера-Натта.

Востребованность в полимерах и изделиях из них постоянно росла, росли и требования к свойствам полимеров и, соответственно к их качеству, в частности, полиэтилена и полипропилена. В связи с такими требованиями необходимо было совершенствовать каталитические системы, технологии производства и мн. др.

В чем заключается основная роль катализаторов полимеризации? Прежде всего в том, чтобы они создавали активные центры, на которых реализуется рост макромолекул полимера и ряд других факторов. Именно в этих направлениях работало большинство ученых, создающих современные эффективные каталитические системы.

Как отмечает ряд исследователей именно на каталитических системах Циглера-Натта можно синтезировать эффективные катализаторы, позволяющие получать большое разнообразие полимеров с заданными свойствами, при этом получать их в промышленных масштабах, удешевляя как само производство полимера, так и изделия из него.

Благодаря металлокомплексным катализаторам полимеризации (МККП) синтезируют, как было показано ранее, стереорегулярные полимеры. В чем же особенность и специфичность МККП? Прежде всего, стереоспецифичность действия таких МККП заключается в особенностях природы переходных металлов IV–VIII групп периодической системы (особенно выделяют IV гр.), а также в определенном лигандном окружении металла комплексообразователя. Кроме того, не последнюю роль играет тип кристаллической решетки катализатора и ряд других свойств.

В 1975 г. двумя учеными Г. Синном и В. Камински [10] были открыты каталитические системы, которые основывались на комбинации металлоценов и алкилалюмосиликатов. Полученные такие каталитические системы полимеризации позволили получать разнообразные полиолефины. Эта группа катализаторов полимеризации в свою очередь открыла пути для активных исследований как в области технологий катализа, так и синтеза высокомолекулярных соединений (ВМС).

На свойства полимера как известно влияют способы получения, которых можно выделить три (при получении линейного полиэтилена как при низком, так и высоком давлении, низкой и высокой плотности): газофазная полимеризация в растворе, полимеризация в растворе и в суспензии. Как отмечает автор источника [1] линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) при низком давлении получают реакцией сополимеризации с помощью «мультиячейного катализатора» типа Циглера-Натта. Тот же автор отмечает, что «производство ЛПЭ по газофазному способу происходит в реакторе с псевдожидким слоем» при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $689\text{--}2068\text{ кН/м}^2$. Выход полимера при этом довольно высокий. При использовании суспензионного метода используют хромовые катализаторы, но давление может быть от 689 до 4826 кН/м^2 . В этом случае ПЭ получают в виде порошка. Полимеризацию в растворе осуществляют при более высоких температурах от 180 до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $2757\text{--}4137\text{ кН/м}^2$ на основе катализаторов типа циглеровских.

Этот метод несколько уступает по эффективности газофазному [4].

В последние десятилетия при производстве ПЭ используют еще более высокоэффективные катализаторы – так называемые металлоценовые, которые позволили усовершенствовать как общие характеристики ЛПЭНП, так и технологические установки для их производства.

Как правило, технические требования к полимерным материалам требуют и подбора к ним при их синтезе каталитических систем. Ранее было показано, что основой каталитических систем в современном производстве являются переходные металлы, которые должны состоять из трех обязательных блоков [3]: носителя, активного каталитического компонента и сокатализатора (активатора). Переходные металлы (из открытия Циглера) – это активные каталитические компоненты, к которым относят титан, гафний, цирконий, кобальт, ванадий, никель, железо и др. [2]. В свою очередь, по структуре каталитического комплекса выделяют четыре их группы:

- 1) катализаторы Циглера-Натта;
- 2) хромоксидные катализаторы;
- 3) металлоценовые;
- 4) постметаллоценовые.

О каталитических системах Циглера-Натта было показано ранее, но стоит отметить, что большинство исследователей и производителей выделяют наиболее эффективные среди множества известных каталитических систем – это титан-магниево катализаторы, достоинством которых является их высокая активность [1].

Хромоксидные катализаторы: группа металлооксидных катализаторов, к которым относят и оксид молибдена (в качестве носителя в этих системах используют смесь фосфата алюминия и оксид алюминия, сокатализатором выступают алюминийорганические и бороорганические соединения). Следует отметить, что ПЭ и др. полимеры, получаемые с помощью хромоксидных катализаторов обладают высокой устойчивостью к растрескиванию и широким молекулярно-массовым распределением (ММР), а все перечисленные свойства полимера позволяют получать их

него широко востребованные в настоящее время пластиковые трубы.

Одним из востребованных катализаторов полимеризации (КП) в современном производстве ПЭ и др. полимеров являются металлоценовые. Металлоценовые катализаторы [9] являются прекурсорами для создания таких катализаторов, которые позволяют контролировать структуру получаемых полимеров в нужном направлении. Такие металлоценовые катализаторы очень часто представлены так называемыми моноцентровыми (МЦК) структурами, т.е. формирующими только один из активных центров. Что это дает? Во-первых, можно синтезировать полимеры разной плотности (низкой, средней и высокой), а во-вторых, получать полимеры и сополимеры с различным ММР и гомогенным химсоставом [3]. В-третьих, можно синтезировать полимеры с различной стереорегулярностью цепи. С другой стороны, появляются и полицентровые катализаторы широкого спектра действия, позволяющие удешевить процесс полимеризации и получить полимеры с требуемыми потребительскими свойствами [8].

Как отмечает И.В. Седов и др. [7] для получения ПЭ используют «несколько классов соединений», которые являются прекурсорами МЦК. Прежде всего это многочисленная группа клиновидных металлоценов, в производстве которых используют соединения металлов в основном IVB группы в лигандном окружении, содержащем пятичленные ароматические циклы. Ко второй группе относят моноциклопентадиенильные комплексы металлов IVB группы в лигандном окружении из одного ценового и одного монодентатного лиганда. Третью группу образуют комплексы металлов IVB группы с хелатными лигандами. В четвертую группу входят прекурсоры, где в качестве переходных металлов используют железо, кобальт и никель с полидентатными хелатными лигандами. Известно, что основным сырьем для получения ПЭ является нефть, из которой получают этилен совместно с ацетиленом. Но для получения ПЭ нужного свойства этилен должен быть чистым, то есть не содержать ацетилен. Поэтому при

производстве ПЭ и др. полимеров ацетилен переводят в этилен в присутствии катализатора – сплава палладия с галлием. Палладий довольно дорогой металл и его использование экономически невыгодно. Ряд исследователей из Германии и Венгрии разработали катализатор более дешевый и выполняющий свои функции не хуже палладия, железо-алюминиевый интерметаллический сплав, имеющий упорядоченную кристаллическую структуру [6]. Каждая группа прекурсоров имеет, как правило, как положительные свойства, так и отрицательные. Важным из выше сказанного является то, что все каталитические системы полимеризации кроме переходного металла содержат сокатализатор. Сокатализатором чаще всего выступает полиметилалюмоксан (МАО). МАО примерно до конца XX века как дорогой и труднодоступный компонент вызывал существенные трудности для промышленного производства МЦК. С 1991 г. до начала XXI в. многие компании, занимающиеся разработками получения катализаторов полимеризации, совершенствованием собственно технологий производства ПЭ и др. полимеров наконец смогли наладить промышленный выпуск МАО, а вместе с этим усовершенствовать технологии получения полимеров. Как отмечает И.В. Седов, до 1995 г. производили пластмассы с металлоценовыми катализаторами всего две компании, а к 2000 г. их производили уже 20 компаний [9].

Благодаря серьезным прорывам как в области катализа полимеров, так и в области совершенствования технологий производства получают большой набор полимеров со специфическими и порой уникальными характеристиками: отличными реологическими свойствами, высокой оптической прозрачностью, прекрасными механическими свойствами, химической стойкостью, нетоксичностью [5].

Также одной из проблем, решением которой заняты на данный момент все производящие металлоценовые полимеры

компании является их переработка. Некоторым коллективам удалось добиться в решении этого вопроса существенных результатов, в частности, разработан метод получения новых марок перерабатываемого ПЭ, которые являются смесями металлоценового ЛЭПЭНП и ПЭВД и, которые были синтезированы способом радикальной полимеризации этилена [10]. Необходимо отметить, что остро стоящий вопрос о переработке полимеров на данный момент активно решается многими компаниями, занимающимися собственно переработкой, а также исследовательские коллективы НИИ, компаниями производителями полимерной продукции.

Из рассмотренных данных различных периодических источников можно констатировать, что катализаторы полимеризации «прошли» достаточно сложный и длинный путь своего совершенствования, чтобы «работать» в современном производстве ПЭ и др. полимеров при довольно жестких требованиях к свойствам изделий из них. Таким образом, из рассмотренных данных следует выделить следующее:

1) катализаторы Циглера-Натта остаются базовой основой для получения более эффективных катализаторов полимеризации с заданными свойствами;

2) хромоксидные катализаторы полимеризации заняли свое достойное место в этом процессе и их совершенствование продолжается;

3) металлоценовые катализаторы, в частности моноцентровые на их основе, можно назвать «прорывными комплексами» в промышленном производстве ПЭ и др. полимеров, открывающие далеко идущие перспективы;

4) совершенствование каталитических систем полимеризации ПЭ и других полимеров «подтягивает» и разные стороны комплексного производства полимеров: унификация технологических методов и условий производства, развитие производства переработки полимеров и мн. др.

Библиографический список

1. В Томскнефтехиме начато производство титан магниевого катализатора. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.metainfo.ru/ru/news/29173>.

2. Зайцева ЕА. Разработка К. Циглером и Дж. Наттой катализаторов для синтеза полимеров // Газета «Химия». – 2003. – № 16 (613). – С. 1-4.
3. П. ван Левен. Гомогенный катализ: понимание техники. Издательство Kluwer Academic Publishers; Дордрехт, Бостон. Лондон. – 2004. – С. 407.
4. Особенности технологии производства полиэтилена. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://baza-polimerov.ru/pro-othody/tehnologiya-proizvodstva-polietilena-2.html>.
5. Пат. 2381236 РФ. МПК C08F 10/02, 2/18, 4/02, 4/16, 4/654, 4/656. Катализатор и способ получения полиэтилена и сополимеров этилена с альфа-олефинами с узким молекулярно-массовым распределением / Ечевская Л.Г. и др. – Заявлено 25.09.08, Опубл. 10.02.10.
6. Разработан альтернативный катализатор для производства полиэтилена. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://news.unipack.ru/40951/>.
7. Седов И.В., Махаев В.Д., Матковский П.Е. Моноцентровые катализаторы в промышленном производстве полиэтилена // Катализ в промышленности / Отечественные катализаторы. – 2011. – № 6. – С. 40-52.
8. Седов И.В., Матковский П.Е. Смешанные и гибридные полицентровые катализаторы полимеризации полиэтилена // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 3. – С. 239-257.
9. Станкевич В.С., Ерёмин С.М., Несин Г.В. Каталитические системы полимеризации олефинов на основе переходных металлов для производства полиэтилена трубных марок // Известия Томского политех. ун-та. / Химия. – 2009. – Т. 315, № 3. – С. 77-82.
10. Тулло А.Х. Хим. англ. Новости. – 2010. – Том 88. №42. – С. 10.
11. Циглер К.А. Сорокалетняя прогулка по Царствам металлоорганической химии. Достижения в металлоорганической химии // Под ред. Ф.Г. Стоуна, Р. Уэста. – N.Y.: Academic, 1968. – С. 11.

ANALYSIS OF THE IMPROVEMENT OF CATALYSTS FOR POLYMERIZATION OF ETHYLENE AND OTHER OLEFINS

V.I. Mitrofanova, *Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor*
Amur State University
(Russia, Blagoveshensk)

Abstract. *The article presents a mini-analysis of literature sources on the issue of improvement of catalysts for polymerization of ethylene and other olefins, since it is with the help of polymerization catalysts became possible to industrial production of polyethylene and other polymers with specified properties. It has been shown that Ziegler-Natt catalysts are the basis for the creation of effective catalytic complexes which allow the production of polyethylene required by industry for a number of products needed by the consumer. It was noted that in the structure of modern catalysts a transition metal in a certain ligand environment is obligatory. It is also noted that metal-center catalysts with chelate ligands take the first positions in the catalysis of ethylene polymerization.*

Keyword: *catalyst, co-catalyst, metal-zentrated catalysts, chromoxide catalysts, molecular weight distribution, linear low and high density polyethylene, high density low pressure polyethylene.*