

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ГАЗОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОБАЛЬТ
ДИТИОФОСФАТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Специальности: 2304.01-Химия макромолекул,

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Сеймур Салман оглы Салманов**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора философии по химии

Сумгаит – 2021

Диссертационная работа выполнена в Институте Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научный руководитель: доктор химических наук
Насиров Физули Акбер оглы
академик

Научный консультант: **Азизов Акиф Гамид оглы**
ч\к НАНА, д.х.н , профессор

Официальные оппоненты: **Джафаров Валех Джаббар оглы**
д.х.н., профессор
Алосманов Расим Мирали оглы
к.х.н.
Пашаева Зиярет Наги гызы

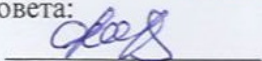
Диссертационный совет ЕД 1.28 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики действующий на базе Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана

Председатель диссертационного совета: ч\к НАНА, д.х.н , профессор



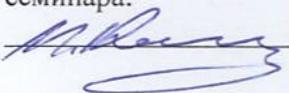
Мамедов Бахтияр Аждар оглы

Ученый секретарь диссертационного совета:



к.х.н., доцент
Аллахвердиева Хаяла Вагиф гызы

Председатель научного семинара:



д.х.н., профессор
Кахраманов Наджаф Тофиг оглы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Современное состояние проблемы и ее актуальность. В мировой практике стереорегулярные полидиены, в частности, полибутадиены получают с применением гомогенных катализаторов типа Циглера-Натта, с участием растворителей. Использование в процессе растворителей приводят к определенным экономическим и экологическим проблемам, связанным с очисткой и сушкой растворителя, необходимостью наличия стадий отмывки полимера от остатков катализатора и усреднения полимеризата.

В последние годы большое внимание уделяется также проведению полимеризации диенов в газовой фазе с применением гетерогенизированных катализаторов, в котором растворитель не используется, и поэтому не появляются основные проблемы жидкофазной полимеризации – растворение и вязкость. При этом можно получить полимеры с различным удельным весом, молекулярной массой, микроструктурой и др. качествами. Но, газофазная полимеризация имеет такой недостаток, как ухудшение качественных показателей полимера остатками катализатора после процесса. Чтобы устранить это требуется принять дополнительные и дорогостоящие меры по отмывке полимеризата, что является основным препятствием для успешного перехода из технологии жидкофазной в технологию газофазной полимеризации в производстве полидиенов.

В процессе полимеризации бутадиена в газовой фазе предпочитают использовать гетерогенизированные катализаторы, которые обладают значительно большей активностью. В области газофазной полимеризации бутадиена первые работы проводились, начиная с 1994 года в Берлинском Техническом Университете (БТУ, Германия) по заказу компании Байер. Но, при гетерогенизации лантаноидных гомогенных катализаторов сталкивались со многими трудностями, остатки которых также могут приводить к ухудшению основных качественных показателей полимера.

Бифункциональные кобальтсодержащие дитиосистемы,

разработанные в ИНХП НАНА, наряду с высокой каталитической активностью и стереоселективностью, обладают также и высоким стабилизирующим эффектом против термо- и фотоокислительного старения полимера при хранении и эксплуатации. Поэтому, при применении этих дитиосистем отсутствуют вышеуказанные недостатки.

В связи с этим, разработка процесса полимеризации бутадиена в газовой фазе с применением гетерогенизированных бифункциональных кобальтсодержащих каталитических дитиосистем, являясь актуальной задачей, обладает также важными научным и практическим значениями.

Объект и предмет исследования. В качестве мономера использован бутадиен, а в качестве соединения компонента катализатора – органические дитиопроизводные (О,О-дитиофосфаты, N,N-дитиокарбаматы и ксантогенаты) кобальта. Носителями для создания гетерогенизированных катализаторов выбраны неорганические носители: силикагель, оксид алюминия и цеолит. Со-катализаторами служили алюминийорганические соединения (АОС): алкилалюминийгалогениды, триалкилалюминия, метилалюминийоксид. В качестве растворителя для формирования гомогенного катализатора применены гексан, толуол, бензол и хлорбензол.

Цель и задачи исследования. Основной целью настоящей работы является поиск подходов к синтезу эффективных иммобилизованных металлокомплексных катализаторов для процесса газофазной полимеризации бутадиена; установление взаимосвязи между способом гетерогенизации каталитической системы и ее активностью в полимеризации бутадиена; исследование влияния условий проведения полимеризации на каталитические свойства и на свойства формирующегося полимера.

Методы исследования. При выполнении работы использовался комплексный подход к решению поставленных задач, который заключался в органичном сочетании методов синтетической химии полимеров с современными методами физико-химического анализа. Формирование гомогенных катализаторов и их гетерогенизация на носителях является более сложной зада-

чей. С использованием разработанных методов синтеза были получены активные гетерогенные катализаторы, сформированные на носителях различного типа. Полимеризацию бутадиена осуществили в газовой фазе с применением гетерогенизированных кобальтсодержащих каталитических дитиосистем на периодической и непрерывнодействующей установках.

Для определения состава и физико-химических характеристик синтезированных полибутадиенов использовались методы ЯМР, ИК-спектроскопии и Гель-хроматографии.

Основные положения, представляемые на защиту:

-Выбрать различные носители (силикагель, оксид алюминия, цеолит и т.д.) для проведения гетерогенизации гомогенных катализаторов;

-Выбрать компонентов катализатора, со-катализатора и растворителей для формирования гомогенного катализатора полимеризации бутадиена;

-Найти способы формирования каталитической системы с применением соответствующих АОС.

-Разработать методы синтеза эффективных гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов, позволяющие использовать дитиопроизводные кобальта и различные неорганические носители, такие как, силикагель, оксид алюминия или цеолит.

-Разработать и апробировать в лабораторных условиях гетерогенизированные катализаторы, позволяющие получать полибутадиен с высоким выходом и стабильной кинетикой полимеризации.

-На основе сопоставления и анализа полученных экспериментальных результатов по полимеризации бутадиена установить взаимосвязь между способами гетерогенизации каталитической системы, активностью катализаторов, кинетикой полимеризации и свойствами образующегося полимера.

Научная новизна работы. Впервые изучена газофазная полимеризация бутадиена в присутствии гетерогенизированных на различных носителях (силикагель, оксид алюминия и цеолит) методом «ковалентного связывания с предварительным алюми-

нированием» бифункциональных кобальтсодержащих (в частности, кобальтдитиофосфатных) каталитических дитиосистем. Также впервые показано, что гетерогенизация гомогенных катализаторов на неорганическом носителе приводит к значительному изменению каталитических свойств системы и дает возможность проводить полимеризацию с постоянной скоростью поглощения бутадиена с достижением высокого выхода стереорегулярного полимера при хорошей гранулометрии и стабилизации образующегося продукта.

Практическая и теоретическая ценность работы. Разработанные эффективные гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы могут быть использованы для синтеза полидиенов в промышленных технологиях: газофазном, суспензионном режимах или в среде жидкого мономера, и, в зависимости от типа закрепленного катализатора могут быть направлены на синтез различных полидиенов с широким спектром свойств. Найденные кинетические закономерности полимеризации бутадиена на разработанных гетерогенизированных металлокомплексных катализаторах могут быть использованы для контролируемого синтеза полидиенов с заданными свойствами. Синтезированные полидиены используются при производстве шин, резино-технических изделий, лакокрасочных материалов, адгезивов и т.д.

Апробация и публикации работы. По результатам диссертационной работы автор имеет 18 научных публикаций, включая 7 оригинальных статей (из них 3 в моно авторстве) в журналах перечня ВАК и 10 тезисов докладов на международных и республиканских конференциях и 1 патент Азербайджанской Республики.

Основные результаты работы были представлены на республиканских и международных научных конференциях: VI-VIII Бакинские Международные Мамедалиевские Нефтехимические Конференции, 2005, 2009, 2012 гг; XVII Int. Conf. on Chem. Reactors CHEMREACTOR-17, Athens-Crete, Greece, May 15-19, 2006; IX Int. Conf. Mechanisms of Catalytic Reactions, Oct. 22-25, 2012; Third Int. Caucasian Symposium on Polymers and

Advanced Materials, Tbilisi, Georgia, Sept. 1-4, 2013; II Российско-Азербайджанский Симпозиум с междуна-родным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Санкт-Петербург, Россия, 17-19 сент., 2013; Конференция, посвященная 90-летнему юбилею С.Султанова, Баку, 3 окт., 2017; Научная Конференция “Функциональные мономеры и полимерные материалы с новыми свойствами: проблемы, перспективы и практические взгляды”, Сумгайыт, 2017; 7th Rostocker Int.Conf.: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, University of Rostock, Germany, July 26-27, 2018; Межд. Научно-Техническая Конф., посвященная 110-летнему юбилею акад. В.С.Алиева, Баку, 10 октября, 2018.

Место проведения диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена в ИНХП НАН Азербайджана.

Личное участие автора. Основные результаты диссертации получены лично автором, или при его непосредственном участии, включая планирование, организацию, проведение теоретических и экспериментальных исследований, интерпретацию полученных данных и их обобщение. Все данные систематизированы и проанализированы, оформлены и подготовлены в виде публикаций и научных докладов с активным участием автора.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения (9205 знаков), 4-х глав (159030 знаков), выводов (2929 знаков), списка цитируемой литературы из 247 наименований, 24 таблиц и 36 рисунков включает в общей сложности 167129 знаков.

Во введении обоснована актуальность представленной диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая ценность и области применения полученных результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору, где изложено современное состояние полимеризации диенов с использованием гомогенных и гетерогенизированных металло-комплексных катализаторов.

Во второй главе изложены методики эксперимента и

анализа компонентов катализатора и полученных полимеров современными физико-химическими методами, очистка и подготовка исходных материалов, выбор и подготовка носителей, методики гетерогенизации гомогенных катализаторов и газофазной полимеризации бутадиена в их присутствии.

В третьей главе приведены результаты по: подготовке и модификации носителей с алюминийорганическими соединениями для гетерогенизации; изучению влияния различных факторов на активность и селективность гетерогенизированной каталитической дитиосистемы в процессе газофазной полимеризации бутадиена на свойства полученного полибутадиена (выход, молекулярную массу, ММР и микроструктуру); нахождению оптимальных условий газофазной полимеризации бутадиена.

В четвертой главе рассматривается предполагаемая кинетическая модель процесса газофазной полимеризации бутадиена.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Подготовка и модификация носителей для гетерогенизации

Изучены способы предварительной обработки и модификации силикагеля взаимодействием поверхностных активных ОН-групп с различными АОС с целью дальнейшего использования их в процессе гетерогенизации гомогенных бифункциональных кобальтсодержащих каталитических дитиосистем, активность которых исследован в процессе газофазной полимеризации бутадиена. Предварительная обработка включает нагревание силикагеля до заданной температуры: до 150-200°C ($СГ_{200}$) приводит к удалению физически адсорбированных молекул воды, которые взаимодействуя с силанольными группами посредством водородной связи, образует «сухой» силикагель (процесс называется дегидратацией) (рис.1, а); до 600°C ($СГ_{600}$) уплотняются все вицинальные силанольные группы, оставляя неповрежденными изолированные силанолы (процесс называется дегидроксилированием) (рис.1,б). При нагревании выше 600°C уплотняются изолированные силанольные группы, а после 1200°C - удаляются все силанольные группы.

Известные гомогенные катализаторы показывают высокую

активность и без проведения их гетерогенизации. Но, гетерогенизация на носителях с высокой удельной поверхностью, таких как силикагель или цеолиты, приводит к еще большему увеличению их активности. Эти нанесенные катализаторы типа Циглера-Натта обычно образуются после взаимодействия алюминий-органического соединения с силикагелем перед добавлением солей переходных металлов (метод «иммобилизации с предварительным алюминированием»).

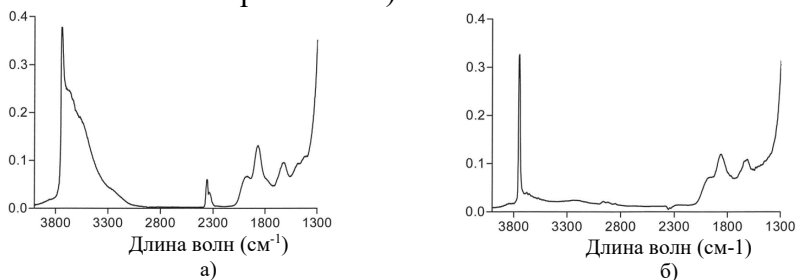


Рисунок 1. ИК-спектры: а) исходный силикагель (СГ₂₀₀); б) силикагель, обработанный при 600° (СГ₆₀₀).

Изучено взаимодействие различных АОС с силикагелями и установлено, что все АОС реагируют как с изолированными, так и с вицинальными силанольными группами, а также проявляют значительную активность с силоксановыми группами.

Гетерогенизация кобальтсодержащих каталитических ди-тиосистем на различных носителях для проведения газо-фазной полимеризации бутадиена

Для этого нами использованы следующие носители:

1) СГ₂₀₀ без модификации с АОС (СГ₂₀₀-0); 2) СГ₆₀₀ без модификации с АОС (СГ₆₀₀-0); СГ₂₀₀, модифицированный с: 3) ТЭА (СГ₂₀₀-1); 4) ДЭАХ (СГ₂₀₀-2); 5) ЭАДХ (СГ₂₀₀-3); 6) ТМА (СГ₂₀₀-4); 7) МАО (СГ₂₀₀-5); СГ₆₀₀, модифицированный с: 8) ТЭА (СГ₆₀₀-1); 9) ДЭАХ (СГ₆₀₀-2); 10) ЭАДХ (СГ₆₀₀-3); 11) ТМА (СГ₆₀₀-4); 12) МАО (СГ₆₀₀-5); 13) исходный Al₂O₃ без модификации с АОС (АО₂₀₀-0); 14) Al₂O₃, термообработанный при 600°C и без модификации с АОС (АО₆₀₀-0); 15) исходный цеолит NaA без модификации с АОС (Ц₂₀₀-0); 16) цеолит NaA, термообработанный при 600°C и без модификации с АОС (Ц₆₀₀-0).

Гетерогенизацию кобальтсодержащей каталитической ди-тиосистемы осуществили по следующим методикам:

I. Метод «прямой пропитки»: 1) На исходный носитель без модификации с АОС (СГ₂₀₀₋₀, АО₂₀₀₋₀, Ц₂₀₀₋₀) добавили раствор (в толуоле, гексане или хлорбензоле) Со-ДТП из расчета $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль на г носителя (на каждый опыт взяли по 10,0 г носителя) и взаимодействие проводили 2 часа. Носитель промывали 4 раза с 50 мл порциями растворителя для полного удаления непрореагировавшего, физически адсорбированного Со-ДТП. Пропитанный с Со-ДТП носитель затем вакуумировали в течение минимум 1,0 часа при 0,1 мм рт.ст. для удаления растворителя. Получили гетерогенные компоненты катализатора (Кат-1, Кат-15, Кат-19) (Со = $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г носителя или $\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ г Со/г носителя);

2) На носитель (СГ₆₀₀₋₀, АО₆₀₀₋₀, Ц₆₀₀₋₀) добавили раствор (в толуоле, гексане или хлорбензоле) Со-ДТП из расчета $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль на г носителя и взаимодействие проводили 2 часа. Остальные процедуры проводили как в пункте 1. Получили гетерогенный компонент катализатора (Кат-2, Кат-16, Кат-20), с содержанием $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя ($\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ г Со/г нос.);

II. Метод «ковалентного связывания»: 1) На носители (СГ₂₀₀₋₀, АО₂₀₀₋₀, Ц₂₀₀₋₀) добавили раствор (в толуоле, гексане, хлорбензоле) комплексного катализатора (Со-ДТП+ АОС+ БД) из расчета $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя при Al:Со=100:1, и взаимодействие проводили 2 часа. Остальные процедуры проводили как в пункте 1. Получили гетерогенные катализаторы Кат-3, Кат-17, Кат-21 (Со = $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя или $\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ г Со/г носителя);

2) На носитель (СГ₆₀₀₋₀, АО₆₀₀₋₀, Ц₆₀₀₋₀) добавили раствор (в толуоле, гексане или хлорбензоле) комплексного катализатора (Со-ДТП+АОС + БД) из расчета $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя и взаимодействие проводили 2 часа. Остальные процедуры проводили как в пун1. Получили гетерогенные катализаторы Кат-4, Кат-18, Кат-22 (Со = $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя или $\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ гСо/г носителя);

III. Метод «ковалентного связывания с предварительным алюминированием»: 1) На силикагели СГ₂₀₀₋₁-СГ₂₀₀₋₅, добавили

раствор (в толуоле, гексане или хлорбензоле) комплексного катализатора Со-ДТП+АОС+БД из расчета $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя и реакцию проводили 2 часа. Остальные процедуры проводили как в пункте 1. Получили гетерогенные катализаторы Кат-5, Кат-7, Кат-9, Кат-11, Кат-13, Кат-23 с содержанием $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя ($\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ г Со/г носителя);

2) На силикагели СГ₆₀₀₋₁-СГ₆₀₀₋₅ добавили раствор (в толуоле, гексане или хлорбензоле) комплексного катализатора (Со-ДТП+АОС+ БД) из расчета $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя и взаимодействие проводили 2 часа. Остальные процедуры проводили как в пункте 1. Получили гетерогенные катализаторы Кат-6, Кат-8, Кат-10, Кат-12, Кат-14, Кат-24 с содержанием $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя ($\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ г Со/г носителя);

Кат-23 (с СГ₂₀₀₋₁) и Кат-24 (с СГ₆₀₀₋₁) аналогичны Кат-5 и Кат-6 с той разницей, что при гетерогенизации в качестве растворителя вместо бензола был использован толуол. Эти катализаторы также отличаются от других катализаторов содержанием кобальта и алюминия на силикагеле. Характеристики гетерогенизированных бифункциональных кобальтдитиофосфатных катализаторов приведены на табл.1.

Активность и селективность полученных гетерогенных компонентов катализатора и гетерогенизированных кобальтдитиофосфатных каталитических дитиосистем были испытаны в процессе газофазной полимеризации бутадиена и установлено, что тип, метод обработки носителя и условия гетерогенизации оказывают существенное влияние на активность и стереоселективность изученных катализаторов (табл. 2). В случае исходного силикагеля без модификации с АОС (СГ₂₀₀₋₀), после гетерогенизации Со-Х по методу «прямой пропитки» (физической адсорбции) (Кат-1), получается высокомолекулярный полибутадиен с содержанием 1,4-цис-звеньев 90%, молекулярной массой 330000 и производительностью катализатора - 210 кг ПБД/г Со·час. В тех же условиях, но при использовании силикагеля, термообработанного при 600°C и без модификации с АОС (СГ₆₀₀₋₀) (Кат-2), эти показатели составляют 92%, 466000 и 225 кг ПБД/г Со·час, соответственно, что указывает на очевидное преиму-

щество последнего перед исходным силикагелем (табл.2).

Табл.1.

Характеристики гетерогенизированных катализаторов

№№	Катализатор	Метод	Условия гетерогенизации	[Co], моль Со/г носителя
1	2	3	4	5
1.	Кат-1	«Прямая пропитка»	СГ₂₀₀₋₀+Со-Х (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя), перемешивали 2 часа. Носитель промывали 4 раза соответствующим растворителем (по 20 мл) для полного удаления физически адсорбированного Со-ДТП. Пропитанный с Со-ДТП носитель вакуумировали 1,0 час (0,1 мм рт.ст.) для удаления растворителя.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
2.	Кат-2	«Прямая пропитка»	СГ₆₀₀₋₀+Со-Х (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	«-----»
3.	Кат-3	«Ковалентное связывание»	СГ₂₀₀₋₀+(Со-ДФДФ+ДЭАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя), Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	«-----»
4.	Кат-4	«Ковалентное связывание»	СГ₆₀₀₋₀+(Со-ДФДФ+ДЭАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	«-----»
5.	Кат-5	«Ковалентное связывание» с предварительным люминированием	СГ₂₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в бензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	«-----»
6.	Кат-6	«-----»	СГ₆₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в бензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	«-----»
7.	Кат-7	«-----»	СГ₂₀₀₋₂(ДЭАХ)+(Со-ДЭДТК+ДЭАХ+БД) (в гексане) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	«-----»
8.	Кат-8	«-----»	СГ₆₀₀₋₂(ДЭАХ)+(Со-ДЭДТК+ДЭАХ+БД) (в гексане) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	«-----»
9.	Кат-9	«-----»	СГ₂₀₀₋₃(ЭАДХ)+(Со-БКс+МАО+БД) (в хлорбензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г нос.; Al:Со=100:1), перем.2 часа. Далее как в пунк.1.	«-----»

Продолжение табл.1

1	2	3	4	5
10.	Кат-10	«-----»	СГ₆₀₀₋₃(ЭАДХ)+(Со-БКс+МАО+БД) (в хлорбензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	“-----“
11.	Кат-11	«-----»	СГ₂₀₀₋₄(ТМА)+(Со-БКс+ТЭА+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
12.	Кат-12	«-----»	СГ₆₀₀₋₄(ТМА)+(Со-БКс+ТЭА+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
13.	Кат-13	«-----»	СГ₂₀₀₋₅(МАО)+(Со-НГДТФ+ДЭАХ+БД) (в бензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
14.	Кат-14	«Ковалентное связывание» с предварительным алюминированием	СГ₆₀₀₋₅(МАО)+(Со-НГДТФ+ДЭАХ+БД) (в бензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
15.	Кат-15	«Прямая пропитка»	АО₂₀₀₋₀+Со-КТФ (в гексане) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя, перемешивали 2 часа. Далее как в п.1.	“-----“
16.	Кат-16	«Прямая пропитка»	АО₆₀₀₋₀+Со-КТФ (в гексане) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
17.	Кат-17	«Ковалентное связывание»	АО₂₀₀₋₀+(Со-КТФ+ДЭАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
18.	Кат-18	«Ковалентное связывание»	АО₆₀₀₋₀+(Со-КТФ+ДЭАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
19.	Кат-19	«Прямая пропитка»	Ц₂₀₀₋₀+Со-КТФ (в хлорбензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя), перемешивали 2 часа. Далее как в п.1.	“-----“
20.	Кат-20	«Прямая пропитка»	Ц₆₀₀₋₀+Со-КТФ (в хлорбензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
21.	Кат-21	«Ковалентное связывание»	Ц₂₀₀₋₀+(Со-КТФ+ДЭАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
22.	Кат-22	«Ковалентное связывание»	Ц₆₀₀₋₀+(Со-КТФ+ДЭАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
23.	Кат-23/0	«Ковалентное связывание» с предварительным алюминированием	СГ₂₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
24.	Кат-24/0	«-----»	СГ₆₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в пункте 1.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
25.	Кат-23/1	«-----»	СГ₂₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($5,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	$2,5 \cdot 10^{-6}$
26.	Кат-24/1	«-----»	СГ₆₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($5,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п.1.	$2,5 \cdot 10^{-6}$
27.	Кат-23/2	«-----»	СГ₂₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($7,5$ ммоль/г носитель; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	$5,0 \cdot 10^{-6}$
28.	Кат-24/2	«-----»	СГ₆₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($7,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п.1.	$5,0 \cdot 10^{-6}$
29.	Кат-23/3	«-----»	СГ₂₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($15,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п.1.	$1,0 \cdot 10^{-5}$
30.	Кат-24/3	«-----»	СГ₆₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($15,0 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=100:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п.1.	$1,0 \cdot 10^{-5}$
31.	Кат-23/4	«-----»	СГ₂₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в бензоле) ($2,5$ ммоль/г носитель; Al:Со=10:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
32.	Кат-24/4	«-----»	СГ₆₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($2,5$ ммоль/г носитель; Al:Со=10:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“

Продолжение табл.1

1	2	3	4	5
33.	Кат-23/5	«-----»	СГ₂₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в бензоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=25:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
34.	Кат-24/5	«-----»	СГ₆₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=25:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п. 1.	“-----“
35.	Кат-23/6	«-----»	СГ₂₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=50:1),	“-----“
36.	Кат-24/6	«Ковалентное связывание» с предварительным алюминированием	СГ₆₀₀₋₁(ТЭА)+(Со-КТФ+ДИБАХ+БД) (в толуоле) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ моль Со/г носителя; Al:Со=50:1), перемешивали 2 часа. Далее как в п.1.	$1,0 \cdot 10^{-6}$

При газофазной полимеризации бутадиена с Со-КТФ, гетерогенизированным на носителях АО₂₀₀₋₀ и Ц₂₀₀₋₀, получают: полибутадиены с содержанием 1,4-цис-звеньев- 91%, молекулярной массой 290000, производительностью 170 кг ПБД/г Со·час (Кат-5) и содержанием 1,4-цис-звеньев- 92%, молекулярной массой 260000 и производительностью 190 кг ПБД/г Со·час (Кат-19), соответственно. А с АО₆₀₀₋₀ и Ц₆₀₀₋₀, при аналогичных условиях получают высокомолекулярные полибутадиены с показателями: 93%, 310000, 190 кг ПБД/г Со·час (Кат-16) и 93%, 280000 и 200 кг ПБД/г Со·час (Кат-20), соответственно (табл.2).

Кат-3 (см. табл.1) образует полибутадиен с содержанием 1,4-цис-звеньев 93%, молекулярной массой 270000 и производительностью катализатора 315 кг ПБД/г Со·час. Кат-4 (см. табл.1) позволяет получить показатели: 94%, 310000 и 375 кг ПБД/г Со·час, соответственно, что подтверждает эффективность метода «ковалентного связывания» (табл.2).

Аналогично исходному силикагелю, исходные оксид алюминия и цеолит после гетерогенизации металлокомплекса Со-КТФ+ДЭАХ+БД по методу «ковалентного связывания» позволяют получить полибутадиены с данными: 93%, 300000, 255 кг ПБД/г Со·час (Кат-17) и 92%, 330000, 300 кг ПБД/г

Со·час (Кат-21), соответственно. С Кат-18 и Кат-22 при аналогичных условиях получаются показатели: 91%, 330000, 315 кг ПБД/г Со·час и 93%, 350000, 325 кг ПБД/г Со·час, соответственно (табл.2).

Полученные данные показывают определенное преимущество силикагеля перед оксидом алюминия и цеолитом. **Поэтому, для проведения дальнейших исследований в качестве оптимального носителя нами выбран силикагель.**

В случае с Кат-5 (см. табл.1) получен ПБД, содержащий 97% 1,4-цис-звеньев, имеющий молекулярную массу 420000 и производительность катализатора 435 кг ПБД/г Со·час. В аналогичных условиях Кат-6 приводит к образованию ПБД с показателями: 96%, 490000 и 475 кг ПБД/г Со·час, соответственно. Полученные результаты показывают, что наибольшей эффективностью обладают катализаторы со силикагелем, термообработанным при 600°C и гетерогенизированными по методу «ковалентного связывания с предварительным алюминированием».

В гетерогенных катализаторах, так же как и в их гомогенных аналогах, лигандное окружение кобальта имеет существенное влияние на эффективность катализатора и на тип полученных полимеров. Так, кобальтдитиофосфатные каталитические системы (Кат-1-Кат-6) приводят к образованию высокомолекулярных 1,4-цис-ПБД с содержанием 1,4-цис-звеньев 90-97%, молекулярной массой 270000-490000 и производительностью катализатора 210-475 кг ПБД/гСо·час (табл.2).

В тех же условиях кобальтдитиокарбаматная каталитическая система с диалкилалюминиймонохлоридным со-катализатором (Кат-7 и Кат-8) позволяет получить высокомолекулярный 1,4-цис+1,2-ПБД, содержащий 55-61% 1,4-цис-звеньев, 36-40% 1,2-звеньев, имеющий молекулярную массу 220000-250000 и производительность 245-275 кг ПБД/г Со·час, соответственно (табл.2). Здесь необходимо особо подчеркнуть влияние природы АОС на эффективность процесса полимеризации. Так, при использовании в качестве АОС алкилалюминий дихлорида или алкилалюминий сесквихлорида получается высокоразветвлённый высокомолекулярный 1,4-цис+1,2-ПБД.

Таблица 2.

Активность и селективность гетерогенизированных каталитических дитиосистем в процессе газофазной полимеризации бутадиена. Условия: при гетерогенизации см. табл.1; при полимеризации: $[Co]=1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г носителя; $R_{БД}=1,0$ МПа; $T = 60^{\circ}C$; $\tau = 90$ мин.

NN	Катализатор	Произв.,кг ПБД/г Со.час	$M_w \times 10^{-3}$	ММР	Микроструктура, %		
					1,4-цис	1,4-транс	1,2-
1	2	7	8	9	10	11	12
1.	Кат-1	210	330	2,8	90	6	4
2.	Кат-2	225	466	2,6	92	5	3
3.	Кат-3	315	270	2,3	93	5	2
4.	Кат-4	375	310	2,0	94	4	2
5.	Кат-5	435	420	1,8	97	2	1
6.	Кат-6	470	490	1,6	96	2	2
7.	Кат-7	245	250	1,9	61	3	36
8.	Кат-8	275	220	2,1	55	5	40
9.	Кат-9	425	350	1,8	96	3	1
10.	Кат-10	450	420	2,0	95	3	2
11.	Кат-11	475	240	1,7	1	1	98
12.	Кат-12	500	270	1,9	2	1	97
13.	Кат-13	475	360	1,5	96	3	1
14.	Кат-14	575	380	1,6	96	2	2
15.	Кат-15	170	290	2,1	91	5	4
16.	Кат-16	190	310	2,2	93	4	3
17.	Кат-17	255	300	2,0	93	5	2
18.	Кат-18	315	330	2,1	91	6	3
19.	Кат-19	190	260	2,2	92	5	3
20.	Кат-20	200	280	2,3	93	5	2
21.	Кат-21	300	330	1,8	92	5	3
22.	Кат-22	325	350	1,9	93	4	3
23.	Кат-23/0	600	340	1,8	95	3	2
24.	Кат-24/0	750	420	1,7	96	3	1

Гетерогенизированные кобальтксантогенатные каталитические дитиосистемы с алкилалюминийгалогенидами (Кат-9 и Кат-10) дают высокомолекулярный 1,4-цис-ПБД с содержанием 1,4-цис-звеньев 95-96%, молекулярной массой 350000-420000 и производительностью 425-450 кг ПБД/г Со.час. А, при использовании триалкилалюминия (Кат-11 и Кат-12) получается высокомолекулярный кристаллический синдиотактический 1,2-ПБД с содержанием 1,2-звеньев 97-98%, молекулярной массой 240000-270000 и производительностью 475-500 кг ПБД/г Со.час,

что указывает на существенную роль природы АОС (табл.2).

Учитывая полученные лучшие показатели как по процессу полимеризации, так и по свойствам полученного 1,4-цис-ПБД, нами выбраны: Со-КТФ - в качестве оптимального соединения кобальта и ТЭА (при модификации силикагеля), а ДИБАХ (при полимеризации) в качестве оптимальных со-катализаторов.

Влияние концентрации Со-ДТП на носителе изучили как для исходного силикагеля, так и силикагеля, обработанного нагреванием при 600°C, предварительно модифицированного с ТЭА, ковалентным связыванием металлокомплексного катализатора Со-КТФ+ДИБАХ+БД и при постоянных значениях:

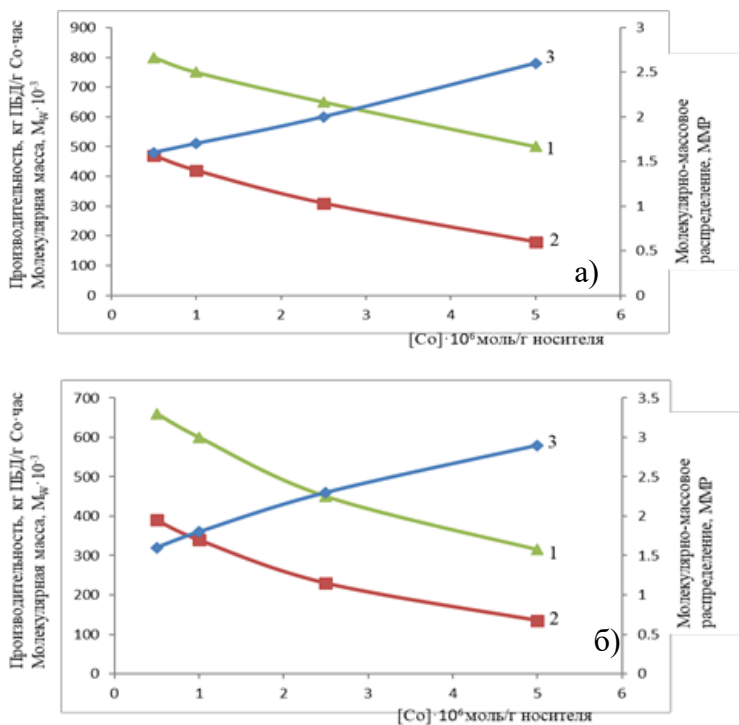


Рисунок 2. Влияние концентрации Со-ДТП на носителе на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и ММР полибутадиена (3): а) СГ₂₀₀; б) СГ₆₀₀

Al:Co=100:1; $P_{\text{БД}}=1,0$ МПа; $T=60^{\circ}\text{C}$; $\tau=90$ мин. В этих условиях при увеличении $[\text{Co}]$ в интервале $(1,0-10,0)\cdot 10^{-6}$ моль/г наблюдается снижение производительности катализатора в интервале 650-315 кг ПБД/г Со·час и молекулярной массы ПБД в интервале $(375-135)\cdot 10^3$. В этом случае ММР полимера увеличивается от 1,6 до 2,9 (Кат-23/0 - Кат-23/3 с исходным силикагелем) (рис. 2, а). В присутствии силикагеля, термообработанного нагреванием при 600°C , в указанных условиях наблюдается аналогичная зависимость. При этом снижаются производительность катализатора от 810 до 500 кг ПБД/г Со·час и молекулярная масса полимера от 470000 до 180000, с одновременным увеличением ММР от 1,5 до 2,6. В обоих случаях снижается содержание 1,4-цис звеньев в интервалах 96-92% и 98-95%, соответственно (Кат-24/0 - Кат-24/3) (рис.2, б).

Учитывая полученных результатов и экономии расхода количества катализатора оптимальным значением концентрации Со-КТФ на носителе для дальнейших исследований нами выбран $[\text{Co}]=1,0\cdot 10^{-6}$ моль/г.

Влияние соотношения Al:Co при гетерогенизации изучено в интервале (10-100):1 и при его увеличении в этом интервале увеличиваются производительность катализатора от 110 до 600 кг ПБД/г Со·час и ММР от 1,2 до 1,8, с одновременным снижением молекулярной массы от 535000 до 340000. В этом случае содержание 1,4-цис звеньев почти не меняется (Кат-23/0, Кат-23/4, Кат-23/5 и Кат-23/6 с силикагелем СГ₂₀₀) (рис.3, а).

Силикагель СГ600 в аналогичных условиях приводит к увеличению производительности катализатора в интервале 260-750 кг ПБД/г Со·час и значения ММР в интервале 1,2-1,7, при снижении молекулярной массы в интервале $(590-420)\cdot 10^3$ и стабильности содержания 1,4-цис звеньев (95-96%) (рис.3,б). **Соотношение Al:Co при гетерогенизации, равное 100:1, нами выбрано как оптимальное значение.**

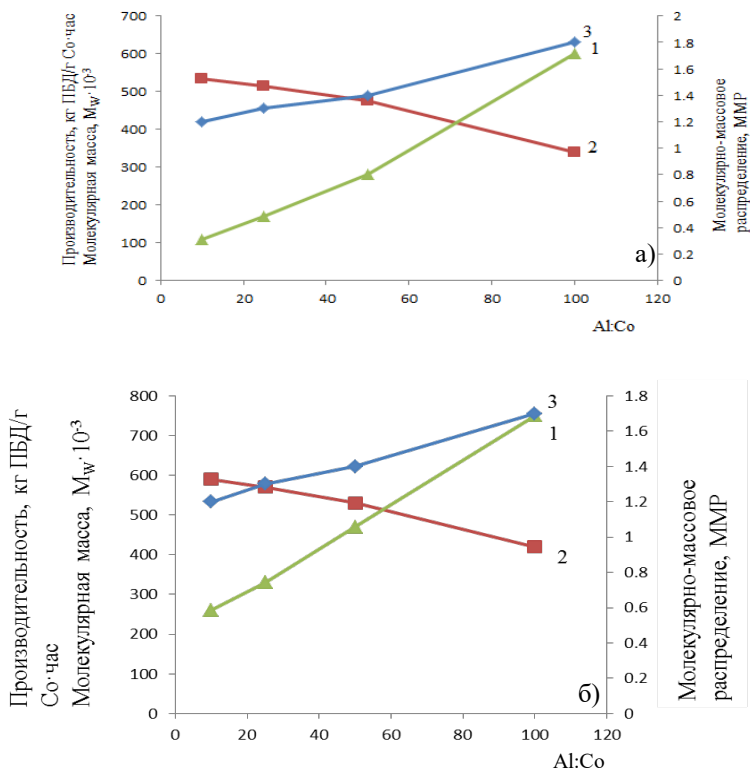


Рисунок 3. Влияние соотношения Al:Co при гетерогенизации на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и ММР полибутадиена (3): а) СГ₂₀₀; б) СГ₆₀₀

С увеличением количества гетерогенного катализатора в интервале 0,5-10,0 г на каждую загрузку снижаются производительность катализатора от 660 до 240 кг ПБД/г Со·час, молекулярная масса полимера от 360000 до 210000 и содержание 1,4-цис-звеньев от 95 до 92%. При этом значение ММР увеличивается от 1,7 до 3,1 (Кат-23/0) (рис.4, а). В аналогичных условиях с силикагелем СГ₆₀₀ наблюдаются снижение производительности катализатора от 830 до 320 кг ПБД/г Со·час, молекулярной массы от 450000 до 270000 и содержания 1,4-цис-звеньев от 97 до 92%, с одновременным увеличением значений ММР от 1,6 до 3,1 (Кат-24/0) (рис.4, б). **Оптимальным количеством катализатора для всех опытов выбран 1,0 г.**

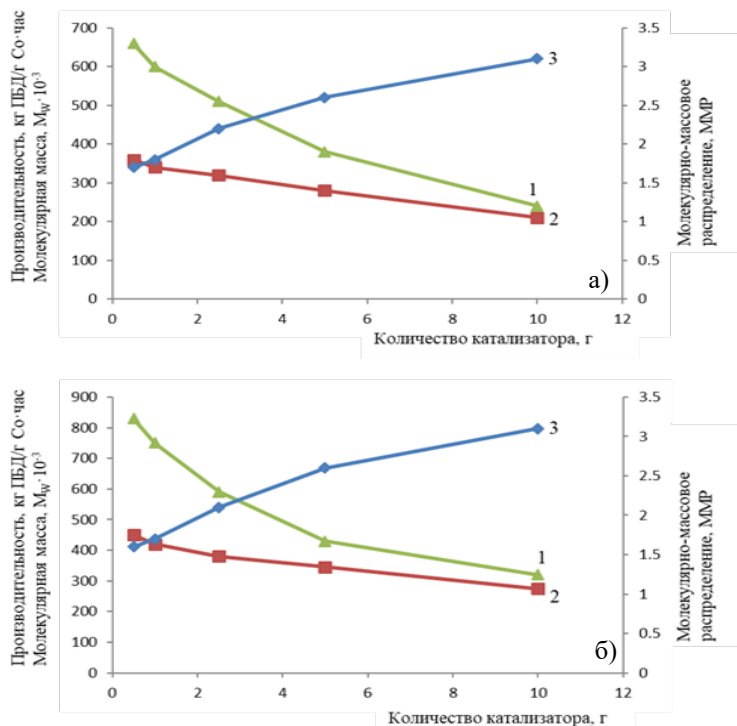


Рисунок 4. Влияние количества катализатора на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и ММР полибутадиена (3): а) SG₂₀₀; б) SG₆₀₀

Увеличение давления бутадиена от 0,1 до 2,5 МПа приводит к увеличению производительности катализатора от 200 до 720 кг ПБД/г Со-час, молекулярной массы ПБД от 225000 до 420000 и содержания 1,4-цис звеньев от 92 до 97%, при снижении значения ММР от 3,2 до 1,3 (Кат-23/0 с силикагелем SG₂₀₀) (рис.5, а). С силикагелем SG₆₀₀ наблюдается аналогичная зависимость и при этом увеличиваются производительность катализатора от 320 до 850 кг ПБД/г Со-час, молекулярная масса от 320000 до 600000 и содержание 1,4-цис-звеньев от 93 до 96%. В этом случае также снижается значения ММР от 2,8 до 1,4 (Кат-24/0) (рис.5, б). **В качестве оптимального выбрано давление бутадиена 1МПа**

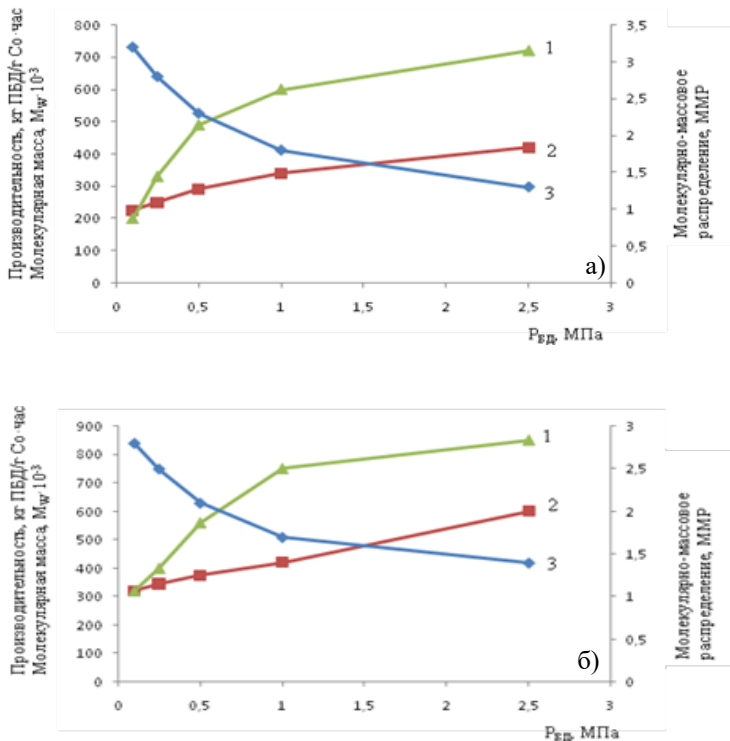


Рисунок 5. Влияние давления бутадиена на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и молекулярно-массовое распределение полибутадиена (3): а) SG₂₀₀; б) SG₆₀₀

Влияние температуры изучили в интервале 15-100°С. Как видно из рис.6,а, в присутствии Кат-23/0 с силикагелем SG₂₀₀, повышение температуры от 15 до 60°С приводит к увеличению производительности от 530 до 600 кг ПБД/г Со·час. Дальнейшее увеличение температуры до 100°С приводит к резкому снижению производительности до 300 кг ПБД/г Со·час. Аналогичная зависимость наблюдается для значений молекулярной массы: с увеличением температуры от 15 до 60°С незначительно увеличивается этот показатель от 300000 до 355000 и при дальнейшем повышении до 100°С снижается до

до 310000. В интервале температур 15-100°C значение ММР уве-

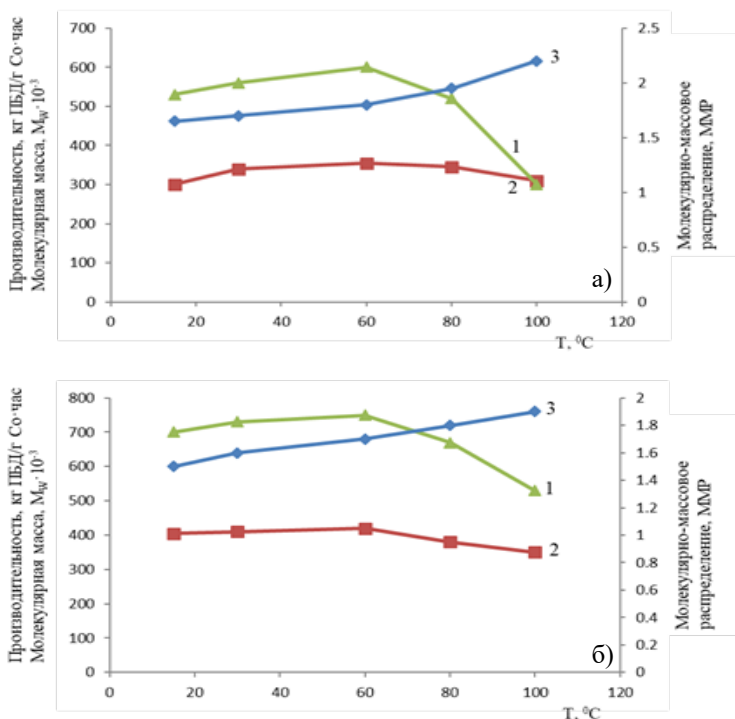


Рисунок 6. Влияние температуры реакции на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и ММР полибутадиена (3): а) СГ₂₀₀; б) СГ₆₀₀

-личивается в интервале 1,7-2,2, а содержание 1,4-цис-звеньев при этом существенно не меняется (93-95%). В присутствии Кат-24/0 (со силикагелем СГ₆₀₀) при повышении температуры в интервале 15-60°C незначительно увеличиваются как производительность катализатора от 700 до 750 кг ПБД/г Со-час, так и молекулярная масса полимера от 405000 до 420000. Дальнейшее повышение температуры до 100°C приводит к снижению как производительности 530 кг ПБД/г, так и молекулярной массы ПБД до 350000. В интервале температуры 15-100°C значения ММР увеличивается от 1,5 до 1,9, а содержание 1,4-цис-звеньев

практически не меняется (93-95%) (рис.6, б).

С учетом наилучших показателей процесса, после которой активность гетерогенизированного катализатора снижается из-за возможной дезактивации, нами выбрана оптимальная температура реакции 60°C.

Время полимеризации имеет особое значение на показателях процесса, как с экономической точки зрения, так и по свойствам полученного полибутадиена. При увеличении времени полимеризации от 10 до 60 мин в присутствии Кат-23/0 с силикагелем СГ₂₀₀ резко увеличивается производительность катализатора от 420 до 700 кг ПБД/г Со·час, которое снижается до 470 кг ПБД/г Со·час при дальнейшем увеличении времени полимеризации до 120 мин. В интервале времени 10-120 мин. молекулярная масса полученного полимера увеличивается в интервале $(275-350) \cdot 10^3$, при незначительных изменениях 1,4-цис-звеньев (93-95%) (рис.7, а). При использовании Кат-24/0 (с силикагелем СГ₆₀₀) также наблюдается аналогичная зависимость. С увеличением времени полимеризации от 10 до 60 мин увеличивается производительность катализатора от 550 до 800 кг ПБД/г Со·час, а при дальнейшем ее увеличении до 120 мин – снижается до 650 кг ПБД/г Со·час. В указанном интервале времени полимеризации 10-120 мин молекулярная масса увеличивается от 355000 до 435000, а ММР и содержание 1,4-цис-звеньев меняются незначительно – 1,6-1,8 и 94-96%, соответственно (рис.7, б). **Учитывая относительно высокую производительность и лучшие показатели по свойствам полученного полимера, мы выбрали оптимальным значением для времени полимеризации 90 мин.**

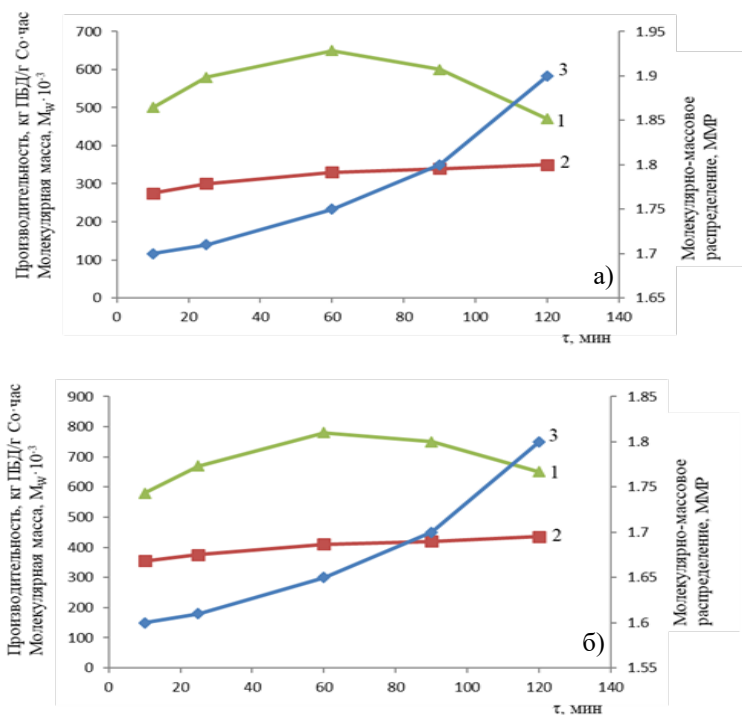


Рисунок 7. Влияние времени реакции на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и ММР полибутадиена (3): а) СГ₂₀₀; б) СГ₆₀₀

В результате проведенных исследований нами выбраны:

- силикагели СГ₂₀₀ и СГ₆₀₀ – оптимальные носители;
- ТЭА или МАО – оптимальные со-катализаторы при модифицировании силикагеля (при «предварительном алюминировании»);
- $[Co]=2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/г - оптимальная концентрация Со-ДТП при гетерогенизации;
- Al:Co=100:1 - оптимальное соотношение при гетерогенизации;
- Со-КТФ+ДИБАХ+БД (раствор в толуоле, бензоле, гекса-не, хлорбензоле) - оптимальный гомогенный каталитический комплекс при гетерогенизации;
- гетерогенизация «ковалентным связыванием с предваритель-

ным алюминированием» - оптимальный метод гетерогенизации;
 - $[Co]=1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г; Al:Co=100:1; $P_{БД}=1,0$ МПа; $T=60^{\circ}C$; $\tau=90$ мин - оптимальные условия для газофазной полимеризации БД.

С использованием оптимальных катализаторов Кат-23/0 и Кат-24/0 в оптимальных условиях получается высокомолекулярный 1,4-цис-ПБД с производительностью 600-750 кг ПБД/г Со·час, молекулярной массой 340000-420000, ММР 1,7-1,8 и содержанием 1,4-цис-звеньев 95-96%.

Эти оптимальные параметры использованы нами при испытании процесса газофазной полимеризации бутадиена на непрерывнодействующей укрупненной металлической лабораторной установке, схема которой показана на рис.8. Результаты испытания приведены на рис.9-10.

Как видно, при одновременном снижении времени достижения максимальной конверсии бутадиена в интервале 45-10 мин (рис.9). Производительность катализатора при этом снижается в интервале 975-520 кг ПБД/г Со·час (рис.10).

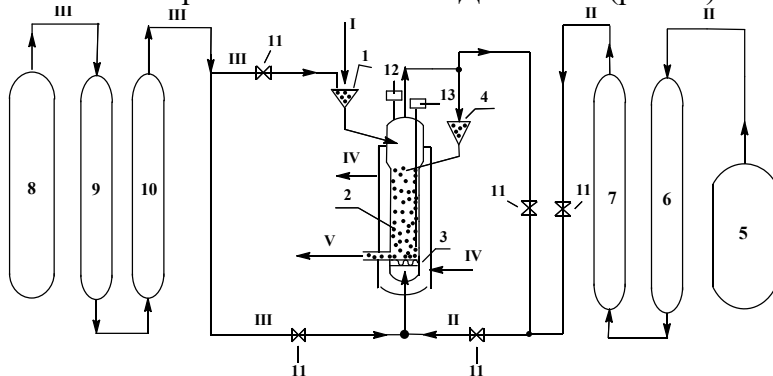


Рисунок 8. Схема непрерывнодействующей установки газофазной полимеризации бутадиена.

1-емкость для гетерогенного катализатора; 2- реактор; 3- фильршнек; 4- емкость для возвратного гетерогенного катализатора; 5- емкость для бутадиена; 6,7- осушительные колонки с оксидом алюминия и молекулярной ситой; 8- емкость для инертного газа (аргон или азот); 9, 10- осушительные колонки с оксидом алюминия и никель-хромовым катализатором; 11- вентили;

12- регулятор давления бутадиена; 13- регулятор температуры реактора; Потoki: I– свежеприготовленный гетерогенный катализатор; II– бутадиен; III– инертный газ; IV– охлаждающий-нагревающий агент (в частности, вода); V – полибутадиен.

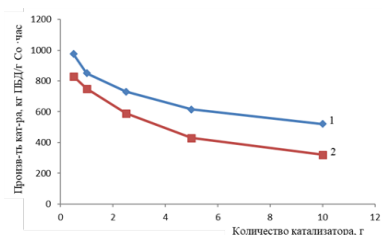
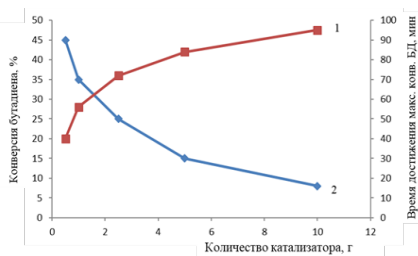


Рисунок 9. Зависимость конверсии (1) и времени достижения максимальной конверсии (2) от количества катализатора.

Рисунок 10. Зависимость производительности от количества катализатора на непрерывнодействующей (1) и полунепрерывной (2) установках .

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными при газофазной полимеризации бутадиена на полунепрерывной установке (рис.3 и 10).

Экспериментальные результаты показывают, что гетерогенизированные кобальтсодержащие каталитические дитиосистемы, как и их гомогенные аналоги, являются высокоэффективными катализаторами стереоспецифической полимеризации бутадиена. По эффективности действия эти гетерогенные системы значительно превосходят как свои гомогенные аналоги, так и другие каталитические системы, известные в настоящее время.

При газофазной полимеризации бутадиена все реакции протекают на поверхности и внутри частицы гетерогенного катализатора. В нашей модели мы умышленно игнорируем разницу между поверхностью и общей массой частицы катализатора, в котором эффективная концентрация мономера сохраняется при определенном значении благодаря постоянному давлению бутадиена в реакционной зоне. Их соотношение хорошо описывается законом Генри:

$$[M] = K \cdot P_{\text{Бд}} \dots (1)$$

где, $[M]$ - концентрация мономера, $P_{\text{Бд}}$ - давление мономера, K - константа Генри.

При моделировании процесса были учтены следующие элементарные стадии полимеризации бутадиена: обмен ацидолигандов; алкилирование; образование центров роста; рост цепи; передача цепи на мономер; бимолекулярная дезактивация и окислительно-восстановительное ограничение с участием АОС.

Число «потенциальных» активных центров C и общее число активных центров роста P^* вычисляются уравнениями:

$$C = C_0 \exp(-k_e M t) \dots (2) \quad \text{и} \quad P^* = \frac{k_e M C_0}{k_d - k_e M} [\exp(-k_e M t) - \exp(-k_d t)] \dots (3).$$

Скорость расхода мономера выражается как функция времени полимеризации:

$$R^* = k_e M C_0 \exp(-k_e M t) + \frac{k_p k_e M^2 C_0}{k_d - k_e M} [\exp(-k_e M t) - \exp(-k_d t)] \dots (4).$$

Выход полимера (Y) выражается уравнением:

$$Y = \frac{k_p M - k_e M + k_d}{k_d - k_e M} \cdot C_0 \cdot [1 - \exp(-k_e M t)] + \frac{k_p k_e M^2}{k_d (k_d - k_e M)} \cdot C_0 \cdot [1 - \exp(-k_d t)] \dots (5).$$

Среднечисленное и средневесовое молекулярные массы (M_n и M_w) и молекулярно-массовое распределение ($MMP = M_w / M_n$) могут быть описаны следующими формулами:

$$\bar{M}_n = \frac{M_w \sum_{n=1}^{\infty} n(P_n^* + P_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} (P_n^* + P_n)} \dots (6) \quad \bar{M}_n = \frac{M_w \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (P_n^* + P_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} n(P_n^* + P_n)} \dots (7) \quad \dots (8)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 (P_n^* + P_n) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (P_n^* + P_n)}{\left[\sum_{n=1}^{\infty} n(P_n^* + P_n) \right]^2}$$

где, M_w —средневесовая, а M_n - среднечисленная молекулярные массы полибутадиена.

Уравнения (1) - (8) дают возможность построить совершенно новую модель для газофазной полимеризации бутадиена с гетерогенизированными бифункциональными кобальтсодержащими каталитическими дитиосистемами. В этих уравнениях концентрация катализатора, общее число активных центров роста, скорость расхода мономера, выход полимера, число активных центров роста, концентрация конечной “мертвой” полимерной цепи, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение описываются как функции макроскопических

условий, таких как давление бута диена и время полимеризации. Процесс газофазной полимеризации бутадиена может быть хорошо смоделирована с использованием этих выражений.

Приведенная выше кинетическая модель может быть удовлетворительно использована для выяснения экспериментальных явлений и для прогнозирования скорости полимеризации. С использованием этой модели и с учетом конкретных условий могут быть удовлетворительно смоделированы эксперименты по газофазной полимеризации бутадиена. Предлагаемая модель может быть использована для прогнозирования значений молекулярной массы и молекулярно-массового распределения при газофазной полимеризации бутадиена.

ВЫВОДЫ

1. Гомогенные бифункциональные кобальтсодержащие каталитические дитиосистемы гетерогенизированы на различных носителях методами «физической адсорбции», «предварительного алюминирования» и «ковалентного связывания» [3;4;5;12;17;18].
2. Изучено влияние природы соединений кобальта и алюминия, а также растворителя, концентрации соединения кобальта и соотношении Al:Co при гетерогенизации, условий полимеризации (количество катализатора, давление бутадиена, температура и время реакции) на производительность катализатора, молекулярную массу и ММР полибутадиена на полунепрерывной укрупненной лабораторной установке по газофазной полимеризации бутадиена [1;2;3;5;6;7;8;9;12;13;14;15;16;17;18].
3. Определен оптимальный катализатор газофазной полимеризации бутадиена: Co-КТФ+ДИБАХ+БД на силикагеле, термообработанного при температуре 600°C и гетерогенизированного методом «ковалентного связывания с предварительным алюминированием» [5;9;10;11;16;17;18].
4. С использованием оптимального гетерогенного катализа-

тора установлены оптимальные условия газофазной полимеризации бутадиена: $[Co]=1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г носителя; Al:Co=100:1 (при гетерогенизации) и $P_{БД}=1,0$ МПа; $T=60^{\circ}C$; $\tau=90$ мин. (при полимеризации) [5;6;7;8;16;17;18].

5. При оптимальных условиях получен высокомолекулярный 1,4-цис полибутадиен с производительностью катализатора 600-750 кг ПБД/г Со·час, молекулярной массой 340000-420000, значениями молекулярно-массового распределения 1,7-1,8 и содержанием 1,4-цис-звеньев 95-96% [5;9;10;12;17;18].
6. С использованием оптимального гетерогенного катализатора и оптимальных условий на непрерывнодействующей лабораторной установке изучена кинетика газофазной полимеризации бутадиена и определены основные элементарные стадии процесса: обмен ацидолигандов, алкилирование, рост цепи, передача цепи на мономер, бимолекулярная дезактивация центров роста, окислительно-восстановительное ограничение с участием алюминийорганического соединения [9;10].
7. Определены значения энергий активации и коэффициентов скоростей элементарных стадий роста, передачи и дезактивации цепи: $E_p=35,7$ кДж/моль, $k_{p0}=19,5 \cdot 10^4$ л/моль·с; $E_d=41,7$ кДж/моль, $k_{d0}=4,4 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹; $E_{tr}=49,8$ кДж/моль, $k_{tr0}=52,2$ л/моль·с [9;10].
8. На основе кинетических исследований предложена предпологаемая модель полимеризации с использованием гетерогенизированных кобальтсодержащих каталитических дитиосистем, которая может быть использована для прогнозирования значений молекулярной массы и молекулярно-массового распределения при газофазной полимеризации бутадиена [10].
9. Рассматриваются возможные варианты образования полимерных частиц и свойства полибутадиеновых композитов, полученных полимеризацией *in situ* [15].
10. Предлагаемые в работе способы создания новых катализаторов дают возможность получать высокоактивные и вы-

сокоселективные гетерогенизированные металлокомплексные каталитические системы, которые могут быть использованы в газофазных процессах олигомеризации и полимеризации олефиновых и диеновых углеводородов для синтеза полимеров [5;17;18].

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Насиров, Ф.А., Новрузова, Ф.А., Салманов, С.С. Газофазная полимеризация бутадиена. // Тезисы докл. VI Бакинской Международной Мамедалиевской Нефтехимической Конференции, посвященной 100-летию акад. Ю.Г.Мамедалиева, – Баку, – 27-30 сентября, – 2005, – с.161.
2. Nasirov, F.A., Novruzova, F.M., Salmanov, S.S. Butadiene gas phase polymerization with cobalt-containing catalytic dithiosystems // XVII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-17, – Athens-Crete, Greece, – May 15-19, – 2006, – p.681-682.
3. Nasirov, F.A. Butadienin qaz fazada polimerləşməsi üsulu. Azərbaycan Respublikası patenti № 2006 0065 (2006) / Nasirov F.A., Novruzova F.M., Salmanov S.S. [və b.].
4. Bifunctional catalysts for production and stabilization of stereoregular polybutadienes. In the book: synthesis in the field of oil-refining, petrochemistry, organometallic and ionic-liquid catalysis (Collected papers of IPCP ANAS) / Azizov A.H. [et al.]. – Baku: “Elm”, – 2009. – p.335 -369.
5. Nasirov, F.A. Gas Phase Polymerization of Butadiene on Heterogenized Cobalt-containing Catalytic Dithiosystems / Nasirov F.A., Novruzova F.M., Salmanov S.S. [et al.] // Iranian Polymer Journal, – 2009. Vol.18, № 7, – p.521-533.

6. Nəsirov, F.Ə., Salmanov, S.S., Novruzova, F.M., Canibəyov, N.F. Butadienin heterogenləşdirilmiş kobalt katalitik ditiostemlər üzərində qaz fazada polimerləşməsi // VII Bakı Beyn. Məmmədəliyev Konfransı, – Bakı,– 29 sent. – 20kt. – 2009, – s. 270-271.
7. Salmanov, S.S., Nasirov, F.A., Janibayov, N.F. New heterogenized cobalt containing catalytic dithiosystems for gas phase polymerization of butadiene // Third International Caucasian symposium on polymers and advanced materials. – Georgia, Tbilisi,– 1-4 September, – 2013, – p.66.
8. Nasirov, F.A., Salmanov, S.S., Janibayov, N.F. Gas phase polymerization of butadiene on heterogenized cobalt containing catalytic dithiosystems // II Российско-Азерб. Симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», – Санкт-Петербург, Россия,– 17-19 сентября, – 2013, – с.50.
9. Salmanov, S.S. Novel Heterogenized Cobalt Containing Dithiosystems for Gas Phase polymerization of Butadiene. In: High-performance polymers for engine-ering-based composites / S.S.Salmanov, F.A.Nasirov, N.F.Janibayov // App.Acad.Press and CRC Press USA, – 2016. – p. 59-76.
10. Салманов, С.С. Газофазная полимеризация бутадиена в присутствии гетерогенизированной бифункциональной кобальтсодержащей каталитической дитиосистемы // – Баку: Научные труды Азербайджанского Технического Университета, – 2018. №2, – с. 143-147.
11. Nasirov, F.A., Taghiyeva, A.M., Salmanov, S.S., Taghizade, Z.Y., Rafiyeva, S.R., Janibayov, N.F. Kinetics optimization and mechanism confirmation of gas phase polymerization of 1,3-butadiene // Professor S.Ə.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Texniki Konfransı “Yanacaqlar, yanacaq komponentləri, xüsusi təyinatlı mayelər,

yağlar və aşqarlar”, Məruzələrin Tezisləri, – Bakı, – 3 oktyabr, – 2017, – s. 15.

12. Тагизаде, З.Я., Салманов, С.С., Гасанова, Г.Н., Тагиева, А.М., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Гетерогенизированные Кобальт-, Никель- и Неодимсодержащие и каталитические системы для газофазной полимеризации бутадиена // Sumqayıt Dövlət Universitetinin yaradılmasının 55 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfransın Materialları, – Sumqayıt, – 15-16 noyabr, – 2017, – s. 64-65.
13. Nasirov, F.A., Taghizade, Z.Y., Salmanov, S.S., Hasanov, G.N., Taghiyeva, A.M., Rafiyeva, S.R. Dienes polymerization by bifunctional cobalt-containing catalytic dithiosystems, supported on nanomaterials // Международная научно-практическая конференция, посвященная 110-летию академика В.С.Алиева, – Баку, – 9-10 октября, – 2018, – с.11-12.
14. Taghizade, Z.Y., Salmanov, S.S., Hasanova, G.N., Taghiyeva, A.M., Rafiyeva, S.R., Nasirov, F.A. Heterogenized bifunctional cobalt-containing catalytic dithiosystems for gas phase and slurry polymerisation of dienes // 7th Rostocker international conference. – Germany, – 26-27 July, – 2018, – p 99.
15. Salmanov, S.S. Heterogenization of bifunctional cobalt containing catalytic dithiosystems for gas phase polymerization of butadiene / S.S.Salmanov, Z.Y.Taghizade, A.M.Taghiyeva [et al.] // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, – 2019. Vol.20, № 1, – p.85-98.
16. Тагизаде, З.Я., Рафиева, С.Р., Тагиева, А.М., Салманов, С.С., Гасанова, Г.Н., Насиров, Ф.А. Гетерогенизированные на различных наночастицах никель- и кобальтсодержащие дитиосистемы – высокоэффективные катализаторы процессов растворной и газофазной

полимеризации бутадиена // Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti , Beynəlxalq Elmi Konfrans, – Gəncə, – 03-04 may, – 2019, – s.181-182.

17. Салманов, С.С. Влияние условий реакции на процесс газофазной полимеризации бутадиена в присутствии гетерогенизированных кобальтдитиофосфатных катализаторов // – Москва: Евразийский Союз ученых, Международный Научно-Исследовательский журнал, – 2019. № 9(66), – с. 37-44.
18. Salmanov, S.S. Influence of the reactions conditions on the gas-phase polymerization process of butadiene in the presence of heterogenized cobalt dithiophosphate catalysts // – Baku: Processes of petrochemistry and oil refining, – 2019. Vol.20, №4, – p.356-372.

Защита диссертации состоится 29 июня 2021-го года в 11⁰⁰ на заседании Диссертационного Совета ЕД 1.28 действующего на базе Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана.
Адрес: AZ 5004, Азербайджанская Республика, г.Сумгаит, пр. С.Вургуна, 124.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики.

Автореферат разослан по соответствующим адресам 26 мая 2021-го года

Подписано в печать: 21.05.2021

Формат бумаги: А5

Объем: 38723

Тираж: 70