

51
A11

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ

На правах рукописи

Г. И. АЛИМАРДАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ SrO , Cr_2O_3 и K_2CrO_4
НА СТАБИЛЬНОСТЬ Cr^{+6} И АКТИВНОСТЬ
ХРОМАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И ХРОМСТРОНЦИЙ-
СИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОЛЕФИНОВ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Издательство Академии наук Азербайджанской ССР
Баку—1964

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ

На правах рукописи

Г. И. АЛИМАРДАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ SrO , Cr_2O_3 и K_2CrO_4
НА СТАБИЛЬНОСТЬ Cr^{+6} И АКТИВНОСТЬ
ХРОМАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И ХРОМСТРОНЦИЙ-
СИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОЛЕФИНОВ

АВТОРЕФЕРАТ

*Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Научный руководитель — доктор
химических наук, профессор
З. Г. ЗУЛЬФУГАРОВ

Издательство Академии наук Азербайджанской ССР
Баку—1964

54
A11

УК

Работа выполнена в лаборатории физической химии Института химии Академии наук Азербайджанской ССР и в лаборатории полимеризации ВНИИ олефинов.

Защита диссертации состоится на заседании Объединенного Ученого совета Института химии и Института нефтехимических процессов Академии наук Азербайджанской ССР.

Адрес: Баку—25, ул. Тельнова, 34.

Автореферат разослан *12* *Июль* 1964 г.

237998
Центральная научная
библиотека
Академии наук Азербайджанской ССР

Развитие химии высокомолекулярных соединений и всестороннее расширение производства полимерных материалов за последние 20—25 лет связано с широким исследованием и бурно возрастающим внедрением в промышленность процессов каталитической полимеризации.

Эффективность каталитических процессов и селективность проводимых реакций главным образом зависят от катализаторов.

В настоящее время широко применяются окиснохромовые, молибденовые и другие твердые катализаторы, на которых был получен новый тип стереорегулярных полимеров, характеризующихся высокой кристалличностью, повышенной плотностью и высокой температурой плавления, большой жесткостью и механической прочностью и т. д.

В процессе полимеризации α -олефинов в твердые полимеры при средних давлениях наиболее эффективным катализатором является окись хрома на алюмосиликатном носителе, промотированная окисью стронция.

Несмотря на высокий технический уровень, достигнутый в практике каталитической полимеризации олефинов, вопросы теории, как научные основы синтеза и подбора катализаторов, так и химическая природа их действия и другие вопросы пока еще недостаточно изучены, что не позволяет предвидеть их каталитическую активность. В частности, благодаря недостаточности экспериментального материала, в особенности в области синтеза и применения окиснохромовых катализаторов, многие вопросы, связанные с условиями синтеза, химическим составом, природой активных центров, формированием активности и пористой структуры, а также роль носителей и стабилизаторов и пр. пока еще не ясны и требуют исследования.

Учитывая вышесказанное, свое исследование мы посвятили выяснению некоторых вопросов синтеза и применения окиснохромовых катализаторов полимеризации, а именно,

установлению возможных связей между активностью и соотношением Sr_2O_3 и SrO_3 в составе катализатора, изучению стабилизирующей способности и окислительно-восстановительной реакции окислов хрома и стронция в отношении к шестивалентному хрому в углеводородной и воздушной среде с участием и без участия влаги, выяснению возможности применения в качестве промотора хромата калия и созданию нового типа носителя и катализатора — хромстронцийсиликата и хромалюмостронцийсиликата, а также исследованию влияния частичного замещения катиона стронция в составе стронцийсиликатного гидрогеля на катион алюминия активатора, на пористую структуру и активность носителя и катализатора и т. д.

В качестве объекта исследования активности катализаторов мы выбрали реакцию полимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом и α -бутиленом при средних давлениях с участием растворителя. Опыты проводили в обычной лабораторной установке — автоклаве.

В исследованиях как катализаторов, так и полимеров, применялись комплексные методы — химический, каталитический, адсорбционный, термографический, физико-механический, электронномикроскопический и др.

Реферлируемая работа состоит из двух разделов литературного обзора и экспериментальной части с обсуждением полученных результатов.

Диссертация изложена в 5 главах, содержит 27 таблиц, 73 рисунка и графического материала, обсуждение результатов, выводы и библиографию из 162 названий.

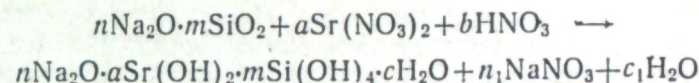
I-я глава представляет литературный обзор и посвящена критическому анализу опубликованных материалов по вопросам химии и механизма каталитической полимеризации и сополимеризации олефинов на окиснохромовых катализаторах и их носителях, а также природы их действия.

II-я глава посвящена разработке методики синтеза носителей и катализаторов и исследования их термограмм и химического состава.

Синтез носителей производился как методами совместного осаждения из соответствующих растворов солей, так и методом замещения, заключающимся в замене части катиона основного металлосиликатного гидрогеля на катион активатора. Однако с целью изучения влияния окиси алюминия в составе стронцийсиликатных носителей на их активность и структурные особенности, нами также синтезировалась серия носителей методом частичного замещения основного катиона стронция в составе стронцийсиликатных соединений на катион алюминия (активатора) с последующим дробным

осаждением окиси алюминия из адсорбированного активатора аммиаком в составе алюмостронцийсиликатного гидрогеля.

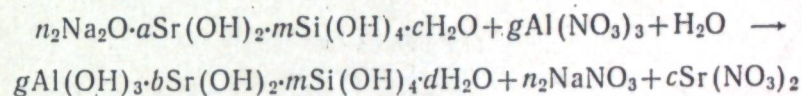
1. Стронцийсиликатные носители синтезировались методом совместного осаждения из соответствующих солей стронция и кремния при температуре 18°C и pH среды синтеза 8,85 согласно реакции:



Полученный стронцийсиликатный гидрогель промывался дистиллированной водой от ионов Na^+ и NO_3^- .

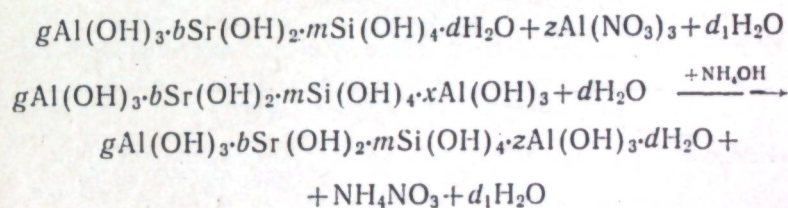
Таким образом, полученный гидрогель служил носителем для приготовления хромстронцийсиликатного катализатора и одновременно являлся исходным сырьем для синтеза алюмостронцийсиликатного носителя.

2. Синтез алюмостронцийсиликатного носителя производился методом частичного замещения стронция в составе стронцийсиликатного гидрогеля на катион Al^{+++} активатора азотнокислого алюминия согласно реакции.



При этом катион Al частично замещает катион Sr в составе решетки стронцийсиликатного гидрогеля.

3. Синтез алюмостронцийсиликатного носителя, обогащенного окисью алюминия, производился согласно реакции:



В данном случае в состав гидрогеля вводится дополнительное количество окиси алюминия путем осаждения аммиаком адсорбированных молекул активатора — азотнокислого алюминия.

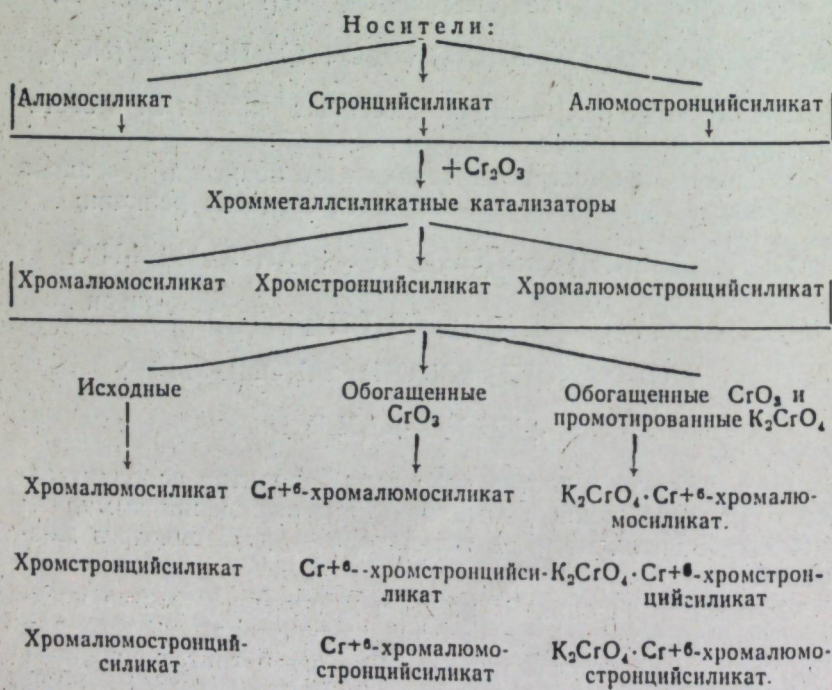
Степень замещения Sr на Al и химический состав носителей регулировались количеством активатора, взятого для обработки исходного гидрогеля. Для этого синтезированный стронцийсиликатный гидрогель обрабатывался 25%, 50%,

75%, 100% и 125% -ным количеством активатора — раствора 3%-ного азотнокислого алюминия.

Обработка гидрогелей раствором азотнокислого алюминия производилась методом ступенчатой декантации. Для этого стронцийсиликатный гидрогель два раза контактировался в кристаллизаторе перемешиванием раствора азотнокислого алюминия в течение 30 минут, после чего производили фильтрацию. Синтезированные алюмостронцийсиликатные гидрогели подвергались частичной промывке водой, затем их разделяли на две равные части. Одна часть синтезированного алюмостронцийсиликатного гидрогеля подвергалась обработке раствором аммиака, другая — не подвергалась обработке аммиаком.

4. В качестве носителя нами был применен также гидрогель алюмосиликатного катализатора крекинга, синтезированного на катализаторной фабрике.

5. Окиснохромовые катализаторы синтезировались на основе алюмосиликатных, стронцийсиликатных и алюмостронцийсиликатных гидрогелей в следующих вариантах по указанной схеме:



С целью выяснения влияния природы носителей на фазовый состав активных компонентов окиснохромовых катализаторов нами изучались термограммы катализаторов и их носителей, записанные установкой ФПК-55.

Термограммы исходных стронцийсиликатных и алюмостронцийсиликатных носителей до и после обработки аммиаком и не подвергнутых ступенчатой сушке независимо от их химического состава и условий обработки идентичны, обладают одним интенсивным эндотермическим эффектом, протекающим при повышенной температуре порядка 213—348° С.

Наименьшим значением температуры и интенсивности эндотермического эффекта обладает исходный стронцийсиликатный носитель, которому по мере вхождения и увеличения количества Al₂O₃ в составе носителей температура и интенсивность эндотермического эффекта резко повышаются.

После прокаливании указанных носителей температура и интенсивность эндотермического эффекта резко падает.

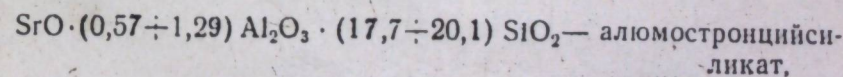
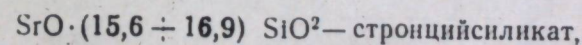
Такое резкое различие, по нашему мнению, можно объяснить тем, что до высокотемпературного прокаливания эндотермический эффект сопряжен не только с обезвоживанием гидрогелей, но также и с разложением адсорбированной части активатора — азотнокислого алюминия, а низкотемпературный эндотермический эффект, происходящий при температуре 171—189° С, сопряжен с уходом адсорбционной воды.

Термограммы хромостронцийсиликатных катализаторов показывают, что они, так же как и их носители, обладают одним эндотермическим эффектом, причем, по мере повышения содержания Cr₂O₃ в составе носителя температура и глубина эндотермического эффекта повышаются.

В случае обогащения и промотирования хромостронцийсиликатных носителей хромовым ангидридом и хроматом калия характер термограммы не изменяется.

Химический состав синтезированных носителей и катализаторов в молекулярных соотношениях показаны в табл. 1 и 2.

Полученные данные о химическом составе дают возможность написать среднюю химическую формулу для носителей в следующем виде:



а катализатор, синтезированный на их базе — в следующем виде:

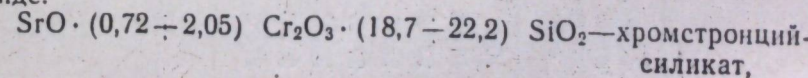


Таблица 1

Обозначение носителей	Носители				Обозначение катализаторов	Оксидохромовые катализаторы				
	Наименование носителей		SiO ₂	SrO		Наименование катализаторов		SiO ₂	SrO	Cr ₂ O ₃
	Стронцийсиликат	Стронцийсиликат	16,9	1,0		Хромстронцийсиликат	18,7	1,0	0,72	
16А	Стронцийсиликат	Стронцийсиликат	15,6	1,0	Хромстронцийсиликат	21,5	1,0	0,93		
23АБ	Алюмостронцийсиликат	Алюмостронцийсиликат	18,9	1,0	Хромстронцийсиликат	21,5	1,0	1,04		
25АБ	Алюмостронцийсиликат	Алюмостронцийсиликат	19,6	1,0	Хромстронцийсиликат	20,1	1,0	1,18		
27АБ	Алюмостронцийсиликат	Алюмостронцийсиликат	19,2	1,0	Хромстронцийсиликат	20,1	1,0	0,93		
23С	Алюмостронцийсиликат	Алюмостронцийсиликат	17,7	1,0	Хромстронцийсиликат	22,2	1,0	1,34		
25С	Алюмостронцийсиликат	Алюмостронцийсиликат	20,1	1,0	Хромстронцийсиликат	21,05	1,0	1,34		
27С	Алюмостронцийсиликат	Алюмостронцийсиликат	19,6	1,0	Хромстронцийсиликат	20,9	1,0	2,05		
					Хромстронцийсиликат	21,3	1,0	1,29		
					Хромстронцийсиликат	22,1	1,0	1,46		
					Хромстронцийсиликат	20,9	1,0	1,53		
					Хромстронцийсиликат	20,6	1,0	2,1		

$SrO \cdot (0,77 \div 0,89) Cr_2O_3 \cdot (0,61 \div 2,1) Al_2O_3 \cdot (17,0 \div 19,1) SiO_2$ — хромалюмостронцийсиликат.

III-я глава посвящена исследованию пористо-структурных особенностей синтезированных носителей и катализаторов, устанавливаемых по методу БЭТ и по методу определения истинной и кажущейся плотности.

Таблица 2

Обозначение катализатора	Наименование катализаторов	SiO ₂	SrO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
23 АА	Хромалюмостронцийсиликат	19,1	1,0	0,61	0,89
24 АА	Хромалюмостронцийсиликат	17,0	1,0	0,93	0,77
25 АА	Хромалюмостронцийсиликат	18,2	1,0	1,43	0,8
26 АА	Хромалюмостронцийсиликат	18,1	1,0	1,8	0,8
27 АА	Хромалюмостронцийсиликат	18,2	1,0	2,1	0,8

Нами изучено влияние условий синтеза и химического состава на удельную поверхность, распределение объемов пор по эффективным радиусам носителей и катализаторов, на их общие пористые характеристики.

Величины удельной поверхности по БЭТ и КК (S и S'), распределение объемов пор по эффективным радиусам синтезированных катализаторов и их носителей рассчитывались на основе изотермы адсорбции метилового спирта, которая приведена в табл. 3.

Из изотермы адсорбции метилового спирта стронцийсиликатного носителя, не обработанного (16А) и обработанного (16АА) аммиаком по характеру не отличаются друг от друга, но они отличаются по объему гистерезисной петли.

Изотермы адсорбции обоих образцов носителя при относительно больших давлениях (P/P_с = 0,75—0,9) круто поднимаются вверх, что свидетельствует об их крупнопористой структуре. Согласно номенклатуре А. В. Киселева они относятся ко второму структурному типу — однородно крупнопористому.

Характер распределения пор отличается тем, что носитель, обработанный аммиаком (16АА), обладает более узкопористой структурой, чем необработанный носитель (16А).

Важное значение константы Брунауэра стронцийсиликатного носителя, не обработанного аммиаком, (равно 1001,5), по-видимому, можно объяснить наличием химического взаимодействия между поверхностным соединением и метиловым спиртом с образованием эфиров, а резкое сокращение «С» у образцов, обработанных аммиаком, (равно 128,09) можно

Таблица 3

Структурные характеристики носителей и оксидохромовых катализаторов, рассчитанных на основе изотерм метилового спирта, снятых на высоковакуумной установке (БЭТ)

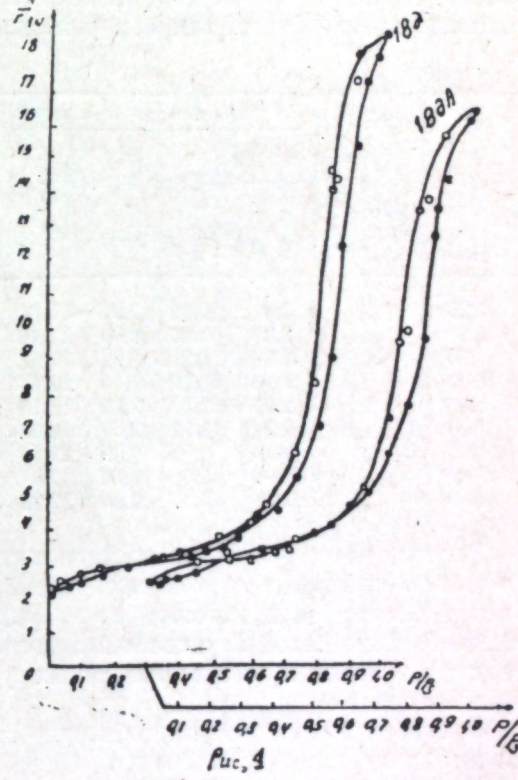
№№ пп	№№ носителей и катализаторов	БЭТ S, м ² /г	К. К. S', м ² /г	S'/S	общий объем пор, см ³ /г	мономолекулярный объем, см ³ /г	средний радиус пор r, ср., Å	S' константа Брунаура	Примечание о составе и приготовлении носителей и катализаторов
1	16Э	149,78	114,68	0,767	0,993	0,0405	45	1001,5	Стронцийсиликат (не обр. NH ₄ OH)
2	16ЭА	172,05	130,5	0,757	0,639	0,0556	30	128,09	Стронцийсиликат (обр. NH ₄ OH)
3	23ЭБ	160,5	109,0	1,67	0,517	0,0353	26	241	Стронцийсиликат + 25% Al(NO ₃) ₃ и обработ. NH ₄ OH
4	25ЭБ	239,25	180,98	0,756	0,700	0,0552	30	178,99	75%
5	27ЭБ	335,6	110,34	0,328	0,645	0,0575	28	63,92	125%
6	23ЭС	354	68,58	0,183	0,406	0,0304	30	62,343	Стронцийсиликат + 25% Al(NO ₃) ₃ и необработ. NH ₄ OH
7	25ЭС	90,7	90,80	1,41	0,772	0,0486	35	117,26	75%
8	27ЭС	238	163,15	0,36	0,702	0,0507	35	179,99	125%
9	18Э	348,42	190,1	0,574	0,738	0,0942	34	211	9% Cr ₂ O ₃ + Стронцийсиликат
10	18ЭА	322,5	142,9	0,443	0,668	0,0862	26	217,67	8,5% Cr ₂ O ₃ + Стронцийсиликат + Cr ₂ O ₃
11	18ЭАБ	373,35	118,74	0,318	0,610	0,101	36	401	8,4% Cr ₂ O ₃ + Стронцийсиликат + Cr ₂ O ₃ + K ₂ CrO ₄
12	23ЭА	38,265	13,13	0,343	0,0911	0,0103	32	25,057	8,4% Cr ₂ O ₃ + Стронцийсиликат + 25% Al(NO ₃) ₃ + Cr ₂ O ₃ + K ₂ CrO ₄
13	25ЭА	267,95	174,9	0,653	0,662	0,0723	28	280	75%
14	27ЭА	319,545	66,84	0,209	0,628	0,0863	32	52,11	125%
15	4КА	52,5	15,51	0,0133	0,074	0,0133	18	121	17,2% Cr ₂ O ₃ + Алумосиликат + Cr ₂ O ₃
16	4КАБ	240,0	29,44	0,123	0,307	0,050	20	164,45	17,2% Cr ₂ O ₃ + Алумосиликат + Cr ₂ O ₃ + K ₂ CrO ₄

объяснить нейтрализацией активных центров вследствие присоединения к ним аммиака.

Сравнение изменения химического состава стронцийсиликатных и алюмостронцийсиликатных носителей с их структурными показателями показывает, что по мере возрастания в составе носителей окислов алюминия величина удельной поверхности по БЭТ и количество узких пор увеличиваются, удельная поверхность по КК в начале увеличивается, затем уменьшается. Таким образом, катион алюминия, входя в состав стронцийсиликатных гидрогелей, в значительной степени улучшает их пористо-структурные показатели.

По характеру изотерм адсорбции хромостронцийсиликатных и хромостронцийсиликатных катализаторов, обогащенных хромовым ангидридом (см. рис. 1), в областях, соответствующих мономолекулярных и полимолекулярных адсорбций, лежат выше, чем десорбционные. Этот необратимый гистерезис, проявленный при относительно малых давлениях, объясняется наличием хемосорбции метилового спирта поверхностью катализатора.

Подобные явления обнаружены для силикагелей А. В. Киселевым с сотрудниками, для алюмосиликатов К. В. Топчиевой и А. П. Баллод, а для алюмомагнийсиликатов З. Г. Зульфугаровым, К. В. Топчиевой и А. В. Крыловой.



В работе показано, что структурные характеристики синтезированных окиснохромовых катализаторов зависят как от химического состава, так и от способа приготовления катализаторов и их носителей.

IV-я глава посвящена исследованию окислительно-восстановительной реакции окислов хрома, нанесенных на алюмосиликатные и стронцийсиликатные носители, промотированные K_2CrO_4 и стабилизированные SrO , Sr_2O_3 как в сухой углеводородной среде, так и в увлажненной.

Таблица 4

Продолжительность контакта, ч	Содержание Cr^{+6} в исходном кат-ре, %	В бензине		В <i>n</i> -гептане		В циклогексане		В бензоле	
		Cr^{+6} , вес. %	Преобразование Cr^{+6} , %	Cr^{+6} , вес. %	Преобразование Cr^{+6} , %	Cr^{+6} , вес. %	Преобразование Cr^{+6} , %	Cr^{+6} , вес. %	Преобразование Cr^{+6} , %
0,25	3,3	3,0	9,09	2,91	11,81	2,92	11,51	3,10	6,6
0,50		2,98	9,63	2,90	12,42	2,89	12,42	3,07	7,00
0,75		2,93	11,21	2,72	17,57	2,88	12,72	3,06	7,27
1,00		2,93	11,21	2,70	18,18	2,88	12,72	2,97	10,00
1,50		2,90	12,12	2,70	18,18	2,87	13,03	2,97	10,00
2,00		2,90	12,12	2,69	18,48	2,86	13,33	2,95	10,60
4,00		2,80	15,15	2,59	21,51	2,85	13,63	2,90	12,12
6,00		2,79	15,45	2,56	22,42	2,83	14,24	2,86	13,33
24,00		2,78	15,77	2,55	22,72	2,74	17,00	2,84	14,00

Восстановление Cr^{+6} в составе катализатора происходит не только под воздействием носителей, но эта реакция ускоряется благодаря действию растворителей и ядов (вода). Поэтому нами была изучена окислительно-восстановительная реакция окислов хрома в различных углеводородных и воздушных средах.

О стабилизирующей способности стабилизаторов судили по проценту восстановленного Cr^{+6} , а окисляющей — по проценту превращения Cr^{+3} в Cr^{+6} .

В качестве среды изучен бензин «Экстра» с концом кипения $82^\circ C$, бензол, циклогексан и *n*-гексан. Выбор углеводородов различных классов сделан с целью установления влияния природы растворителей на окислительно-восстановительные реакции.

В качестве отравляющего агента применялась дистиллированная вода, эмульгированная с растворителем.

В табл. 4 приведены данные по влиянию различных углеводородов на стабильность Cr^{+6} -хромалюмосиликатных катализаторов в зависимости от продолжительности контакта при комнатной температуре.

Из данных табл. 4 видно, что скорость восстановления Cr^{+6} в различной углеводородной среде различна. Наибольший процент восстановления Cr^{+6} имеет место в случае контакта катализатора с *n*-гексаном, а наименьший — с бензолом и бензином.

Циклогексан занимает среднее место. Эффективное восстановление шестивалентного хрома протекает в начале контакта, при дальнейшем увеличении продолжительности контакта процент превращения Cr^{+6} уменьшается. Наибольшую стабильность Cr^{+6} имеет в среде бензина и бензола, а равновесие практически достигается через 6 часов.

Таблица 5

Продолжительность контакта, ч	Содержание Cr^{+6} в исходном катализаторе, %	Концентрация воды в растворителе, г/мл	В бензине				В бензоле			
			без воды		с водой		без воды		с водой	
			Cr^{+6} , вес. %	Преобразование Cr^{+6} , %	Cr^{+6} , вес. %	Преобразование Cr^{+6} , %	Cr^{+6} , вес. %	Преобразование Cr^{+6} , %	Cr^{+6} , вес. %	Преобразование Cr^{+6} , %
1,0	3,3	0,00291	1,96	40,6	2,35	28,8	2,42	26,6	2,40	27,2
2,0	.	.	1,80	45,4	1,80	45,4	2,40	27,2	2,10	36,3
3,0	.	.	1,57	52,4	1,70	48,4	2,34	29,0	1,75	47,0
4,0	.	.	1,44	56,3	1,58	52,1	2,25	31,8	1,61	51,2
6,0	.	.	1,21	63,3	1,10	66,6	2,13	35,4	1,53	53,6

На основании этого дальнейшие опыты проводились с участием бензина и бензола в течение 6 часов, т. е. в условиях, отвечающих практическому осуществлению процесса полимеризации этилена.

Результаты влияния нагрева и влаги на стабильность Cr^{+6} -хромалюмосиликатного катализатора при кипении ($70-80^\circ C$) бензина и бензола с участием и без участия влаги приведены в табл. 5.

При сопоставлении данных табл. 4 и 5 видно, что независимо от углеводородного состава среды, нагрев в значительной степени увеличивает восстановление Cr^{+6} -хромалюмосиликатного катализатора. Причем, скорость превращения Cr^{+6} , входящего в состав катализатора, в среде бензина до 1,8 раза больше, чем в бензоле.

В случае наличия воды скорость превращения Cr^{+6} -катализатора в среде бензола увеличивается в 1,5 раза, в то время

Таблица 6

Продолжительность контакта, ч	Содержание Cr^{+6} в исходном катализаторе, %	Концентрация воды в растворе, г/мл	В бензине				В бензоле			
			безводный	Cr^{+6} , вес. %	увлажненный	Cr^{+6} , %	безводный	Cr^{+6} , вес. %	увлажненный	Cr^{+6} , %
1	3,2	0,00291	2,80	2,93	8,43	3,10	3,12	10,3	2,87	10,3
2	3,2	0,00291	2,80	2,80	12,5	2,78	13,12	14,6	2,75	14,6
3	3,2	0,00291	2,70	2,73	15,6	2,67	16,5	15,00	2,72	15,00
4	3,2	0,00291	2,48	2,58	22,5	2,60	18,7	16,50	2,67	16,50
6	3,2	0,00291	2,48	2,54	22,5	2,48	22,5	24,37	2,42	24,37
SrO-содержащие катализаторы										
1	2,74	0,00291	2,52	2,49	8,0	2,39	12,7	9,8	2,47	9,8
2	2,74	0,00291	1,45	2,29	37,5	1,72	37,2	27,0	2,0	27,0
3	2,74	0,00291	1,29	1,61	52,9	1,60	41,6	36,0	1,75	36,0
4	2,74	0,00291	1,28	1,40	53,2	1,27	53,6	45,2	1,50	45,2
6	2,74	0,00291	1,17	1,34	57,2	1,16	57,6	48,1	1,42	48,1
Cr_2O_3 -содержащие катализаторы										
1	2,74	0,00291	2,52	2,49	8,0	2,39	12,7	9,8	2,47	9,8
2	2,74	0,00291	1,45	2,29	37,5	1,72	37,2	27,0	2,0	27,0
3	2,74	0,00291	1,29	1,61	52,9	1,60	41,6	36,0	1,75	36,0
4	2,74	0,00291	1,28	1,40	53,2	1,27	53,6	45,2	1,50	45,2
6	2,74	0,00291	1,17	1,34	57,2	1,16	57,6	48,1	1,42	48,1

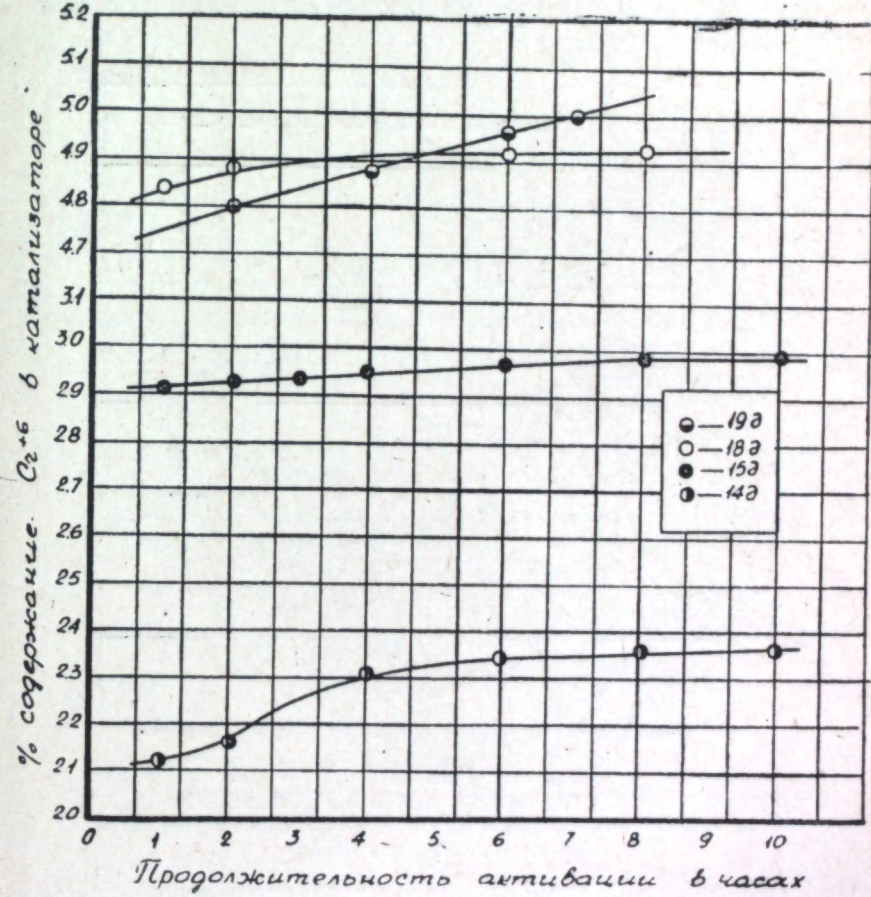


Рис. 2

Стронцийсиликатные катализаторы, содержащие в 14Э — 3,3%, 15Э — 6,2%, 18Э — 9% и в 19Э — 11,7% Cr_2O_3 , в гидрогелем состоянии

В таблице 6 показано влияние SrO и Cr_2O_3 на стабильность Cr^{+6} в составе хромалюмосиликатного катализатора. Из данных таблицы видно, что независимо от природы углеводородной среды и от присутствия влаги SrO в значи-

как скорость превращения Cr^{+6} в бензине остается почти без изменения.

Таким образом, чувствительность реакции восстановления Cr^{+6} -хромалюмосиликатного катализатора зависит как от нагрева, так и от природы углеводородной среды.

тельной степени стабилизирует шестивалентный хром хром-алюмосиликатного катализатора. Характерным является то обстоятельство, что окись стронция замедляет скорость превращения шестивалентного хрома в Cr^{+3} как в бензине, так и в бензоле с участием и без участия воды практически в одинаковой степени. А трехвалентный хром не показывает такой способности и в присутствии бензола даже ускоряет превращение Cr^{+6} в Cr^{+3} .

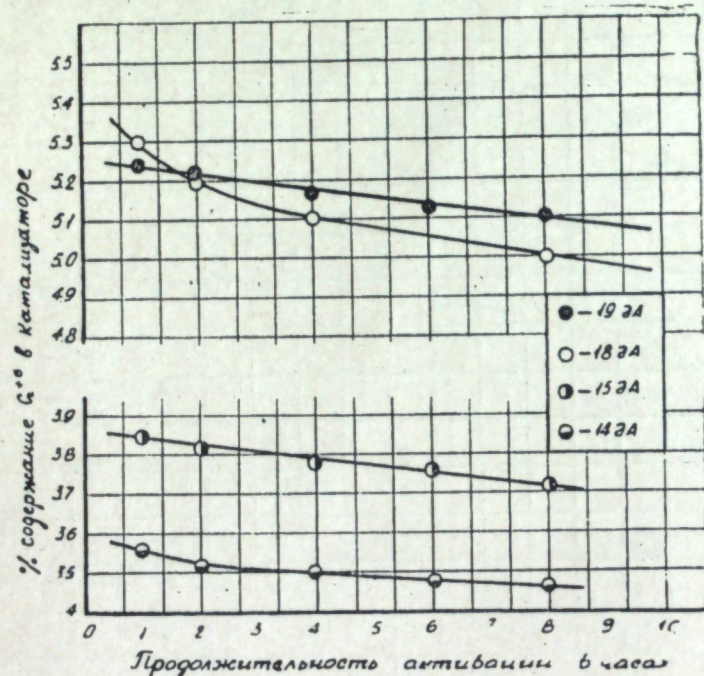


Рис. 3

Стронцийсиликатные катализаторы: 14 ЭА, 15 ЭА, 18 ЭА и 19 ЭА с вышеуказанным составом (рис. 2) и обогащенные одинаковыми количествами CrO_3

Таким образом, стабилизирующее действие окиси стронция, по-видимому, сводится к ослаблению скорости перехода Cr^{+6} в Cr^{+3} , к ограждению активных компонентов от вредных воздействий дезактиваторов.

Таким образом, SrO можно отнести к числу стабилизирующих, а окись трехвалентного хрома не стабилизирующих агентов.

Вопрос окислительно-восстановительных реакций окислов хрома на стронцийсиликатном носителе никем не изучен, поэтому этот вопрос нами исследовался подробно.

Для серии Cr^{+3} -стронцийсиликатных, обогащенных CrO_3 , Cr^{+3} -стронцийсиликатных, обогащенных CrO_3 и промотированных K_2CrO_4 , Cr^{+3} -стронцийсиликатных катализаторов, активированных кислородом воздуха при температуре 500°C в течение различного времени, изучалась кинетика превращения Cr^{+3} в Cr^{+6} . Количество шестивалентного хрома в составе катализатора определено через определенные промежутки времени. Полученные данные в виде кривых показаны на рис. 2, 3, 4.

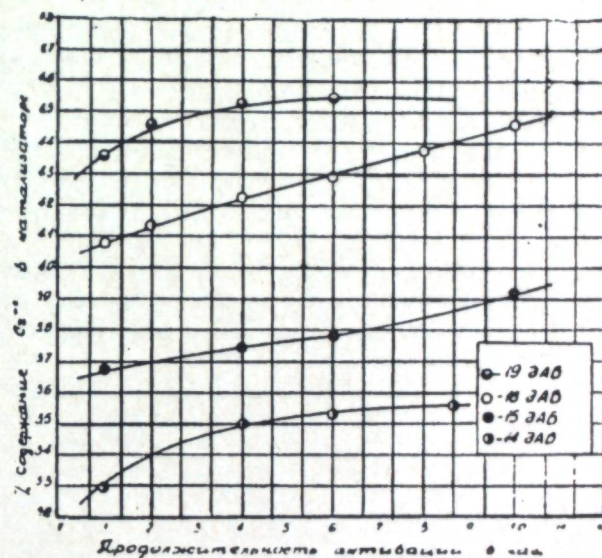


Рис. 4

Стронцийсиликатные катализаторы: 14 ЭАБ, 15 ЭАБ, 18 ЭАБ и 19 ЭАБ с вышеуказанным составом (рис. 3) и промотированные одинаковыми количествами K_2CrO_4

Из кривых рис. 2 видно, что по мере увеличения продолжительности активации (окисления) процентное содержание Cr^{+6} в составе хромстронцийсиликатных катализаторов увеличивается незначительно, в то время как при увеличении содержания трехвалентного хрома в составе катализатора процент окисления Cr^{+3} в Cr^{+6} увеличивается в значительной степени.

Причем, как следовало ожидать, чем больше содержание трехвалентного хрома в исходном катализаторе, тем выше процентное окисление хрома. Необходимо заметить, что в на-

чале процесса скорость окисления Cr^{+3} в Cr^{+6} растет, но затем, после достижения определенного значения, степень их окисления уже не зависит от продолжительности опыта, и в составе катализаторов содержание Cr^{+6} практически не меняется.

Таким образом, можно заключить, что стронцийсиликатный носитель ускоряет реакцию окисления Cr^{+3} в Cr^{+6} .

Причем, проведенные нами специальные опыты показали, что при прокалке хромстронцийсиликатных катализаторов в атмосферных условиях в печи без тока воздуха также имеет место переход значительного количества Cr^{+3} в Cr^{+6} .

Хромстронцийсиликатные катализаторы, промотированные хромовым ангидридом, как видно из данных кривых рис. 3, отрицательно действуют на окисление Cr^{+3} в Cr^{+6} . А именно, по мере увеличения продолжительности окисления содержание Cr^{+6} в катализаторе уменьшается. Этот факт объясняется нами повышением скорости комплексообразования шестивалентного хрома с носителем по сравнению со скоростью перехода Cr^{+3} в Cr^{+6} .

Совсем другая картина наблюдается при промотировании Cr^{+6} -хромстронцийсиликатных носителей хроматом калия.

Как видно из кривых рис. 4, K_2CrO_4 также вызывает увеличение скорости окисления Cr^{+3} в Cr^{+6} .

Если сопоставить данные кривых 2, 3, 4, то можно заметить, что наряду с реакцией окисления трехвалентного хрома (рис. 2) имеет место либо реакция восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный (рис. 3 и 4), либо же присоединение шестивалентного хрома к носителю с образованием нерастворимых соединений, причем, наибольшее снижение содержания шестивалентного хрома имеет место в начале процесса окисления катализаторов, промотированных хроматом калия.

В работе также даны окислительно-восстановительные реакции окиснохромовых катализаторов на алюмосиликатных носителях, и данные сопоставлены с данными, полученными для хромстронцийсиликатных катализаторов, и показано, что скорость реакции окисления Cr^{+3} в Cr^{+6} на стронцийсиликатном носителе больше, чем на алюмосиликатном носителе. Если на алюмосиликатном носителе имеет место восстановление Cr^{+6} в Cr^{+3} , то на стронцийсиликатном носителе имеет место с одной стороны стабилизация шестивалентного хрома, с другой стороны частичное окисление Cr^{+3} в Cr^{+6} .

Из приведенных данных можно заключить, что стронций в составе решетки силикатных соединений также проявляет стабилизирующее действие на Cr^{+6} , как и нанесенная окись

стронция на (в составе) хромалюмосиликатных катализаторах.

V глава посвящена исследованию активности синтезированных окиснохромовых катализаторов в реакции полимеризации этилена с пропиленом и α -бутиленом.

Каталитическая активность синтезированных катализаторов изучалась в двух типах установок:

1) в обычной лабораторной установке — автоклаве при $t=120^\circ\text{C}$ и давлении 35 атм, где газ и растворитель подвергались очистке и осушке только при помощи Al_2O_3 и (HAlSiO_4) . В данной установке изучалась реакция полимеризации этилена;

2) полимеризационная и сополимеризационная активность катализаторов более подробно исследовались в автоклаве усовершенствованного типа (установка ВНИИ олефинов), где растворитель и газы подвергались более тщательной очистке.

Активность катализаторов определялась как после активации кислородом воздуха при $480-510^\circ\text{C}$ и при объемной скорости последнего 400 об/об катализатора в час, так и после вакуумной активации.

Исследование влияния промотора K_2CrO_4 и дополнительного обогащения CrO_3 в составе хромалюмосиликатных и хромстронцийсиликатных катализаторов на их активность в реакции полимеризации этилена показало, что наивысшей активностью обладают катализаторы, промотированные K_2CrO_4 и обогащенные CrO_3 , наименьшей — не обогащенные и не промотированные хромметаллсиликатные катализаторы; только обогащенные CrO_3 обладают средней активностью.

Проведенные эксперименты подтвердили промотирующие способности K_2CrO_4 и показали возможность его применения в составе окиснохромовых катализаторов как промотора.

В табл. 7 показано влияние количества Cr_2O_3 в составе хромстронцийсиликатного катализатора, промотированного K_2CrO_4 и обогащенного CrO_3 , на их активность.

Как видно из данных табл. 7, по мере возрастания содержания трехвалентного хрома в составе носителя активность Cr^{+6} -хромстронцийсиликатного катализатора промотированного K_2CrO_4 , возрастает. Аналогичные результаты получены также для Cr^{+6} -хромалюмосиликатных катализаторов, промотированных K_2CrO_4 , но только лишь с той разницей, что в первом случае процесс протекает при значительно низкой температуре и выход полимера больше.

Резкое отличие между активностью указанных катализаторов, содержащих одинаковые количества Cr^{+3} , Cr^{+6} и K_2CrO_4 , можно объяснить различной природой их носителей. Обстоятельные исследования, проведенные различным путем,

приводят нас к заключению, что стронцийсиликатные носители являются более эффективными, чем алюмосиликатные.

Этот факт с одной стороны можно объяснить стабилизирующей способностью окиси стронция (как нами было показано выше), с другой стороны — высокой окисляющей и комплексообразующей способностью поверхности стронцийсили-

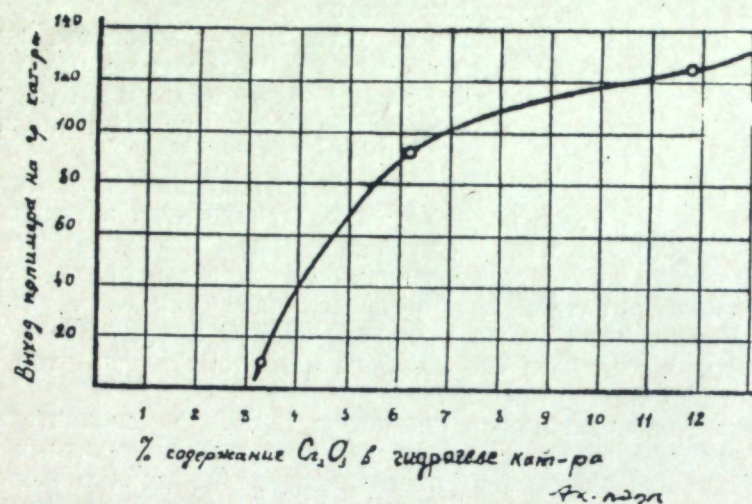


Рис. 5

катного соединения с окислами хрома. Сказанное хорошо подтверждается проявлением достаточной активности не активированных кислородом воздуха Cr^{+3} -стронцийсиликат-

Таблица 7

№ катализаторов	Показатели химического состава катализатора в гидрогелем состоянии, вес. %					Режим опытов		Выход поли-этилена на г катализатора
	носитель		Пропитка, обогащение и промотирование			$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{атм}$	
	SiO_2	SrO	Cr_2O_3	CrO_3	K_2CrO_4			
14 ЭАБ	90,80	9,20	2,5	4,9	1,6	60—100	35	154,6
15 ЭАБ	90,80	9,20	5,8	4,8	1,6	60—120	35	186
18 ЭАБ	90,80	9,20	8,4	4,7	1,5	60—93	35	213
19 ЭАБ	90,80	9,20	10,9	4,5	1,5	60—65	35	338

ных катализаторов, подвергнутых только вакуумной обработке при температуре 350°C , давлении 10^{-2} мм (см. рис. 5).

Каталитическая активность синтезированных катализаторов в реакции сополимеризации этилена с пропиленом и

α -бутиленом определялась в суспензионном режиме при $t=60-85^\circ$, давлении 30—35 атм. Концентрация катализатора 0,08% от веса растворителя, количество растворителя 798 г.

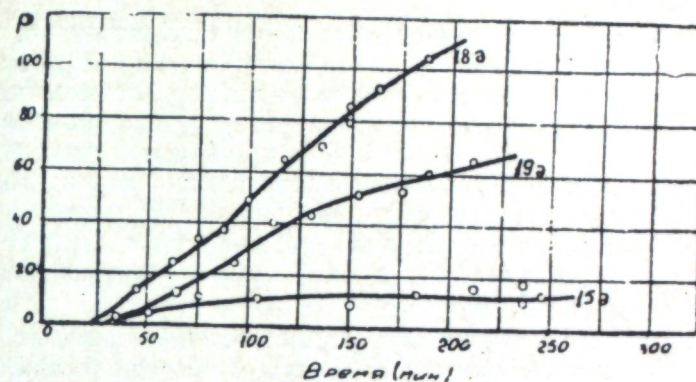


Рис. 6

На рис. 6 и 7 графически показаны активности хромстронцийсиликатных катализаторов различного химического состава в реакции сополимеризации этилена с пропиленом в смеси с соотношением 98 : 2.

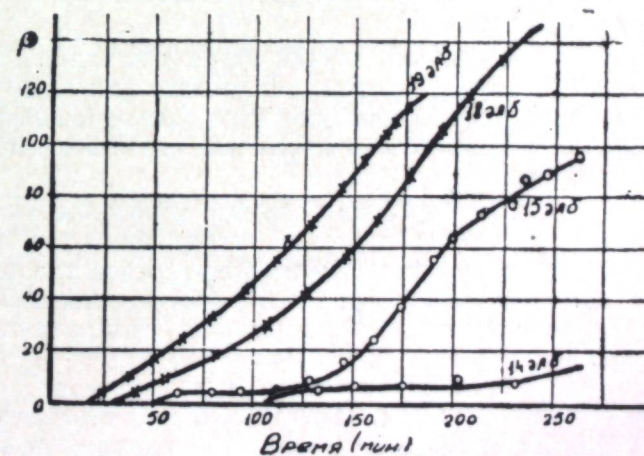


Рис. 7

Из кривых рис. 6 видно, что по мере повышения Cr_2O_3 в составе хромстронцийсиликатных катализаторов активность их до определенного предела увеличивается.

Наиболее активными катализаторами являются хром-стронцийсиликаты, содержащие 8,4% Cr_2O_3 . Обогащение этих катализаторов хромовым ангидридом в значительной степени способствует повышению их сополимеризующей активности.

Однако резкое повышение активности исследованных катализаторов наблюдается при промотировании их K_2CrO_4 . При этом нужно отметить, что связь между активностью и содержанием Cr_2O_3 в составе катализаторов, как промотированных K_2CrO_4 , так и обогащенных хромовым ангидридом, такая же, как и для хромалюмосиликатных катализаторов. Как явствует из кривых рис. 7, индукционный период действия хромостронцийсиликатных катализаторов растет с уменьшением содержания в их составе трехвалентного хрома.

Каталитическая активность хромостронцийсиликатных катализаторов, промотированных K_2CrO_4 и обогащенных Cr_2O_3 , исследовалась также в реакции сополимеризации этилена с α -бутиленом и показана их достаточная активность.

В реакции полимеризации и сополимеризации олефинов подробно исследовано влияние количества алюминия, внесенного в состав стронцийсиликатного носителя, на активность Cr^{+6} -хромостронцийсиликатных катализаторов, промотированных K_2CrO_4 , и показано, что по мере повышения содержания окиси алюминия в составе носителя активность катализатора увеличивается.

Максимальная активность катализатора достигается при содержании 7,5% окиси алюминия в составе их носителя. Дальнейшее увеличение количества окиси алюминия отрицательно действует на активность хромалюмоостронцийсиликатных катализаторов.

В реферируемой диссертации подробно изложены результаты электронномикроскопического исследования, инфракрасной спектроскопии, физико-механические свойства полученных полимеров и сополимеров и влияние на них химического состава катализатора. Некоторые из этих данных мы приводим здесь.

ИКС полученных нами полимеров и сополимеров с участием хромостронцийсиликатных катализаторов, обогащенных Cr_2O_3 и промотированных K_2CrO_4 (рис. 8), показали, что в области 1376—1384 CH_3 -групп у полиэтилена меньше, чем у полипропилена и сополимера этилена с пропиленом. Электронномикроскопические снимки полимеров и сополимеров показывают, что полиэтилен обладает большей кристаллическостью, а у полипропилена больше аморфности. Сополимеры

этилена с пропиленом и этилена с α -бутиленом состоят из смеси аморфной и кристаллической структур.

В табл. 8 даны некоторые физико-механические свойства сополимеров этилена с пропиленом и этилена с α -бутиленом.

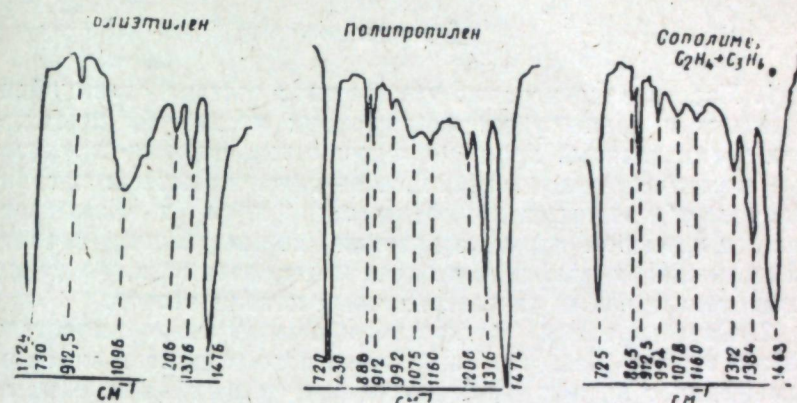


Рис. 8

Из табличных данных видно, что физико-механические свойства сополимеров, полученных на хромостронцийсиликатных катализаторах с различным содержанием Cr^{+6} практически одинаковы. Эти данные, а также обстоятельные

Таблица 8

Показатели	Сополимер $\text{C}_2 + \text{C}_3$			Сополимер $\text{C}_2 + \text{C}_4$
	Cr^{+6} , 3,8 %	Cr^{+6} , 5,56 %	Cr^{+6} , 6,33 %	Cr^{+6} , 4,88 %
Характеристическая вязкость	2,37	2,3	2,41	2,7
Температура плавления	157—159	154—157	146—148	157—160
Относительное удлинение, %	450—640	450—600	640—730	450—450
Предел прочности, кг/см^2	229	171—196	200—220	240—246
Индекс расплава	—	0,267	0,35	—

комплексные исследования различными методами химического состава носителей и катализаторов, формы окислов хрома, роли промоторов и стабилизаторов в окислительно-восстановительной реакции, активности и другие данные позволяют заключить, что природа активного комплекса, ответственного за каталитическую активность хромостронций-

силикатного катализатора для исследованных образцов одинакова, и, по-видимому, этим комплексом является поверхностное соединение, образующееся в результате взаимодействия между Cr^{+6} и стронцийсиликатным носителем.

Выводы

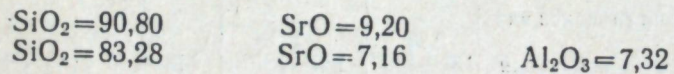
1. Исследовано влияние химического состава стронцийсиликатных и алюмостронцийсиликатных носителей, содержащих трехвалентный хром, на активность, пористо-структурные характеристики и стабильность окиснохромовых катализаторов, обогащенных хромовым ангидридом и промотированных хроматом калия, в реакции полимеризации и сополимеризации α -олефинов и определены связи между указанными показателями синтезированных катализаторов.

2. Синтезированы алюмостронцийсиликатные носители нового типа на базе стронцийсиликатного гидрогеля методом замещения с последующим частичным обогащением оксидами алюминия и показано, что:

а) вхождение первой порции окиси алюминия в состав стронцийсиликатных гидрогелей вызывает в значительной степени увеличение поверхности по БЭТ (S), уменьшение радиуса пор ($r_{\text{ср.}}$), удельной поверхности по К.К. (S') и насыпных весов;

б) дальнейшее увеличение в составе алюмостронцийсиликатного носителя окиси алюминия вызывает сокращение удельной поверхности по БЭТ и увеличение удельной поверхности по К.К., в то время как при обработке раствором аммиака имеет место обратное явление;

в) наилучшим носителем для окиснохромовых катализаторов является стронцийсиликатный и алюмостронцийсиликатный носители состава:



г) обработка аммиаком стронцийсиликатного носителя вызывает сильное уменьшение константы Брунауэра «С», что объясняется нейтрализацией активных центров, ответственных за образование эфиров.

3. Разработаны условия синтеза промотированных и непромотированных хроматом калия Cr^{+6} -хромстронцийсиликатных, Cr^{+6} -хромалюмосиликатных и Cr^{+6} -хромалюмостронцийсиликатных катализаторов на базе гидрогелей соответствующих носителей и исследована их активность в реакции полимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом и α -бутиленом. Показано, что;

а) наиболее активными катализаторами являются окиснохромовые катализаторы, синтезированные на базе хромстронцийсиликатных и хромалюмостронцийсиликатных катализаторов, обогащенных хромовым ангидридом и промотированных хроматом калия, а наименее активными — непромотированные и не обогащенные образцы;

б) наиболее активными являются катализаторы содержащие: 8,4% Cr_2O_3 ; 4,7% CrO_3 ; 1,5% K_2CrO_4 на стронцийсиликатном и алюмостронцийсиликатном носителях определенного химического состава.

4. Определено влияние количества Cr_2O_3 , Al_2O_3 , стабилизатора SrO , промотора хромата калия на окислительно-восстановительные реакции, протекающие на поверхности окиснохромовых катализаторов в различных углеводородных средах с участием и без участия влаги, а также в условиях активации воздухом.

Установлено, что:

а) состав углеводородной среды, нагрев и влага в значительной степени влияют на степень восстановления шестивалентного хрома в составе окиснохромовых катализаторов. Наибольшую стабильность шестивалентный хром проявляет в среде бензола и бензина, наименьшую — в *n*-гексане;

б) SrO в значительной степени увеличивает стабильность Cr^{+6} -хромалюмосиликатных катализаторов как в сухой, так и в увлажненной углеводородной среде, тогда как Cr_2O_3 не обладает стабилизирующей способностью;

в) хромат калия является эффективным промотором, способствующим увеличению как активности окиснохромовых катализаторов, так и скорости превращения Cr^{+3} в Cr^{+6} ;

г) при малом содержании в исходном гидрогеле Cr^{+3} , преобладает обратная реакция превращения Cr^{+6} в Cr^{+3} вследствие восстанавливающего воздействия носителя;

д) по мере возрастания количества окиси алюминия в составе хромалюмостронцийсиликатных катализаторов количество окисленного хрома увеличивается.

5. Установлена определенная зависимость между количеством Cr^{+6} и Cr^{+3} и активностью окиснохромовых катализаторов.

6. Впервые исследованы хромстронцийсиликатные и хромалюмостронцийсиликатные катализаторы и промотор хромат калия в реакции сополимеризации этилена с пропиленом и α -бутиленом и показана их достаточная активность.

7. Показано, что по мере возрастания содержания Cr_2O_3 в исходном гидрогеле активность хромстронцийсиликатных катализаторов, обогащенных хромовым ангидридом, как при

промотировании хроматом калия, так и без промотирования увеличивается, а индукционный период их уменьшается.

8. При помощи ИКС и электронномикроскопического анализа установлено, что полученные продукты в основном состоят из сополимера.

9. Физико-механические свойства полученных сополимеров с участием хромостронцийсникатных катализаторов удовлетворительны, и выход составляет 700 г на 1 г катализатора.

Список

работ автора по теме диссертации

1. Г. И. Алимарданов, З. С. Агамирзоева, З. Г. Зульфугаров. «ДАН Азерб. ССР», т. XVII, № 11, 1961.
2. З. Г. Зульфугаров, Г. И. Алимарданов, З. С. Агамирзоева. «Азерб. хим. журнал», № 3, 1962.
3. З. Г. Зульфугаров и Г. И. Алимарданов. «ДАН Азерб. ССР», т. XIX, № 7, 1963.
4. З. Г. Зульфугаров, А. А. Буният-заде, А. А. Бахшизаде, Г. И. Алимарданов. «Азерб. хим. журнал», № 1, 1964.
5. Г. И. Алимарданов. Материалы IX научной конференции аспирантов АН Азербайджанской ССР. Изд. АН Азерб. ССР, Баку, 1962, стр. 8.
6. З. Г. Зульфугаров, А. А. Бахшизаде, А. А. Буниятзаде, Г. И. Алимарданов. Автор. свид. СССР по заявке № 820198/23—4 (16 февраля 1963 г.). Утверждено 17 апреля 1964 г.

По содержанию диссертации сделаны доклады на:

1. IX научной конференции аспирантов Академии наук Азербайджанской ССР, Баку, 1962 г.
2. Всесоюзном совещании по вопросу подбора и производства катализаторов для промышленных процессов, Москва, декабрь 1962 г.
3. X научной конференции аспирантов и соискателей Академии наук Азерб. ССР, 7 июня 1963 г.

Подписано к печати 6/VI 1964 г. Уч.-изд. лист. 1,6. ФГ 05155. Заказ 268.
Тираж 200. Бесплатно.

Типография «Наука» Госкомитета по печати Совета Министров
Азерб. ССР, Баку, Рабочий проспект, 96.

2к
Баспа

АЗƏРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛƏР АКАДЕМИЈАСЫ
КИМЈА ИНСТИТУТУ

Əлјазмасы һуғуғундадыр

Һ. Н. ƏЛИМƏРДАНОВ

**ХРОМАЛУМОСИЛИКАТ ВƏ ХРОМСТРОНСИСИЛИКАТ
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫН ОЛЕФИНЛƏРИН
ПОЛИМЕРЛƏШМƏ ВƏ БИРКƏПОЛИМЕРЛƏШМƏ
РЕАКСИЈАСЫНДАҚЫ (АКТИВЛИЈИНƏ ВƏ Cr⁺⁶
СТАБИЛЛИЈИНƏ SrO, Cr₂O₃ ВƏ K₂CrO₄ ТƏ'СИРИНИН
ТƏДГИГИ**

*Кимја елмлери намизеди алимлик дәрәчәси алмаг
үчүн тәғдим едилмиш диссертасијанын*

АВТОРЕФЕРАТЫ

Азәрбајчан ССР Елмләр Академијасы Нәшријаты
Бақы — 1964