

UNIVERSITATEA TEHNICA TIMISOARA

FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

Ing. Gheorghe Boncea

**CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA DE
INALTA PERFORMANTA PENTRU
OBTINEREA POLIETILENELOR LINIARE**

Teza de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducator stiintific:

Dr. ing. Dan Munteanu

- 1996 -

CUPRINS

1. INTRODUCERE

POLIMERIZAREA ETILENEI CU CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA.
STUDIU DE LITERATURA.

2. CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA PENTRU POLIETILENA

2.1. Aspecte generale.....	10
2.2. Catalizatori Ziegler-Natta clasici.....	12
2.3. Catalizatori Ziegler-Natta suportati.....	15
2.3.1. Suportul si modul de activare.....	15
2.3.2. Compusul de metal tranzitional.....	17
2.3.3. Adaosuri.....	19
2.3.4. Metode generale de preparare.....	20
2.3.5. Performante catalitice.....	22
2.4. Catalizatori metalocenici.....	25

3. MECANISME ÎN POLIMERIZAREA ETILENEI CU CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA

3.1. Initierea si cresterea catenei.....	27
3.1.1. Conceptul de centru activ.....	27
3.1.2. Modelul Cossée.....	28
3.1.3. Modelul Olivé.....	31
3.2. Intreruperea cresterii catenei.....	32
3.3. Cresterea particulei de polimer.....	34
3.3.1. Fenomenul de replicare.....	34
3.3.2. Morfologia catalizatorilor.....	34
3.3.3. Cresterea multigranulara (Modelul Hock).....	35

4. CINETICA POLIMERIZARII ETILENEI CU CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA

4.1. Curba vitezei de polimerizare.....	37
---	----

4.2. Scheme si modele cinetice.....	39
4.3. Factori cinetici operationali.....	42
4.4. Centrii activi si cinetica polimerizarii.....	45
5. TEHNOLOGII DE FABRICARE A POLIETILENELOR LINIARE	
5.1. Aspecte generale.....	50
5.2. Tehnologii de polimerizare în suspensie.....	51
5.2.1. Polimerizarea în reactoare tip autoclav.....	51
5.2.2. Polimerizarea în reactoare tip bucla.....	52
5.3. Tehnologii de polimerizare în solutie.....	53
5.4. Tehnologii de polimerizare în faza gazoasa.....	55
5.5. Tehnologii de polimerizare în masa.....	56
5.6. Privire comparativa asupra tehnologiilor de obtinere a polietilenelor liniare.....	57
6. STRUCTURA, PROPRIETATILE SI UTILIZARILE POLIETILENELOR LINIARE	
6.1. Structura polietilenelor.....	61
6.1.1. Structura moleculara.....	61
6.1.2. Structura supramoleculara.....	67
6.2. Proprietati generale.....	72
6.2.1. Topirea si proprietatile topiturii.....	73
6.2.2. Proprietati mecanice în stare solida.....	76
6.2.3. Alte proprietati.....	81
6.3. Tipuri de polietilene si domenii de utilizare.....	82
6.3.1. Clasificarea polietilenelor.....	83
6.3.2. Domenii de utilizare.....	86
7. SCOPUL LUCRARIII. PROGRAMUL DE CERCETARE	90

P A R T E A E X P E R I M E N T A L A

A. SINTEZA SI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR SUPPORTATI

8. SINTEZA CATALIZATORILOR SUPPORTATI

8.1. Introducere.....	96
8.2. Materiale utilizate.....	98
8.3. Aparatura. Modul de lucru.....	102
8.3.1. Activarea suportului catalitic.....	102
8.3.2. Sinteza alcoxiclorurilor de titan.....	103
8.3.3. Suportarea compusului de titan.....	103
8.3.4. Tratarea cu alchilul de aluminiu.....	104
8.4. Metode de caracterizare si testare.....	104
8.4.1. Caracterizarea suporturilor.....	104
8.4.2. Caracterizarea catalizatorilor.....	107
8.4.3. Testarea catalizatorilor în polimerizarea etilenei.....	108
8.4.4. Caracterizarea polimerului nascind.....	111
8.5. Studiul sintezei catalizatorilor suportati.....	112
8.5.1. Calitatea de componenta suport.....	112
8.5.1.1. Caracterizarea suporturilor.....	112
8.5.1.2. Testarea suporturilor.....	115
8.5.2. Natura alcoxiclorurilor de titan.....	117
8.5.3. Conditile de suportare.....	119
8.5.3.1. Proportia liganzilor la titan (raportul molar ROH/TiCl ₄).....	120
8.5.3.2. Raportul componentelor (compus de titan/ suport).....	121
8.5.3.3. Parametrii suportarii: temperatura si timpul.....	122
8.5.4. Discutii.....	125

9. INVESTIGATII ASUPRA STRUCTURII SUPTURILOR SI CATALIZATORI- LOR SUPPORTATI

9.1. Studii prin difractia razelor X.....	128
---	-----

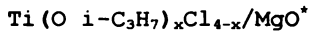
9.1.1. Studiul suporturilor.....	128
9.1.2. Studiul catalizatorilor suportati.....	131
9.2. Studii prin rezonanta paramagnetica electronica (RPE)...	135
9.3. Discutii.....	139
10. CONCLUZII	141

B. POLIMERIZAREA ETILENEI

11. STUDIUL POLIMERIZARII ETILENEI CU CATALIZATORI SUPORTATI DE TIPUL $Ti(OR)_xCl_{4-x}/MgO^*$	
11.1. Conditii experimentale.....	144
11.2. Studiul cinetic al polimerizarii etilenei cu catalizatorul de tip $Ti(Oi-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$	147
11.2.1. Curba vitezei de polimerizare.....	148
11.2.2. Efectul concentratiei de hidrogen.....	148
11.2.3. Efectul temperaturii.....	150
11.2.4. Efectul presiunii totale.....	152
11.2.5. Efectul concentratiei de cocatalizator.....	153
11.2.6. Corelatii intre proprietatile polimerului nascind.....	154
11.3. Discutii.....	156
12. POLIMERIZAREA ETILENEI CU ALTE TIPURI DE CATALIZATORI SUPORTATI	
12.1. Alte tipuri reprezentative de catalizatori suportati pe MgO^*	158
12.2. Aspecte cinetice în polimerizarea etilenei cu alti catalizatori suportati pe MgO^*	161
12.3. Performante comparative în polimerizarea cu catalizatorul de tip $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^*$ si cu catalizatori comerciali suportati pe $MgCl_2$	168
12.4. Discutii.....	170

C. APLICATII INDUSTRIALE

13. OBTINEREA CATALIZATORULUI SUPORTAT CTA DE TIPUL



13.1. Conditii experimentale.....	173
13.1.1. Activarea suportului.....	173
13.1.2. Sinteza componentei de titan.....	175
13.1.3. Prepararea catalizatorului suportat CTA.....	178
13.2. Rezultate si discutii.....	181

14. APLICAREA CATALIZATORULUI CTA ÎN FABRICATIA POLIETILENEI DE INALTA DENSITATE

14.1. Conditii de aplicare.....	187
14.2. Aplicarea pe instalatia "SOLVENTUL" Timisoara.....	189
14.3. Aplicarea pe instalatia "ARPECHIM" Pitesti.....	192

15. CONCLUZII GENERALE.....	196
-----------------------------	-----

16. BIBLIOGRAFIE.....	203
-----------------------	-----

1. INTRODUCERE

Poliiolefinele domina piata polimerilor termoplastici atat prin volumul capacitatilor de productie, cit si prin diversitatea sortimentelor obtinute. Calitatile deosebite ale acestor polimeri de mare tonaj (capacitate totala de productie 70 milioane tone în 1995) au determinat cresterea continua a ponderii poliolefinelor în ansamblul polimerilor termoplastici de la circa 50% în 1990 la circa 60% în 1995. Cei doi reprezentanti majori ai poliolefinelor, polietilena si polipropilena, ocupa o pozitie de exceptie în cadrul polimerilor termoplastici. Astfel, polietilena este polimerul cu cel mai mare tonaj din lume (circa 40 milioane tone productie în 1995), în timp ce polipropilena este polimerul cu cea mai mare rata de crestere (6,3% pe an în perioada 1989-1995).

Alaturi de aceasta impresionanta dezvoltare industrială, poliolefinele se disting printr-o diversitate de sortimente neatinsa de alti polimeri. Astfel, pornind de la monomerul cu cea mai simpla structura posibila, etilena, se obtine o larga varietate de polimeri avind cele mai diferite structuri, proprietati si domenii de utilizare.

Greutatea moleculara a homopolimerilor etilenei acopera domeniul cuprins între cîteva mii (ceruri de polietilena) si cîteva milioane (UHMWPE - polietilena cu greutatea moleculara ultraintalta). Distributia greutatilor moleculare variaza într-un spectru extins, avind ca limita inferioara distributiile cu caracter foarte îngust ($\overline{M}_w/\overline{M}_n=2$) specifice polimerizarii cu catalizatori metalocenici si ca limita superioara distributiile foarte largi ($\overline{M}_w/\overline{M}_n=15$) realizabile în polimerizarile conduse în stadii multiple sau în prezenta unor catalizatori speciali.

Structura moleculara si supramoleculara a polietilenelor se complica si se diversifica în cel mai înalt grad ca efect al prezentei ramificatiilor. În relatie cu tipul de ramificare si cu lungimea ramificatiilor se disting doua clase majore de structuri: structuri ramificate si structuri liniare. Polie-

tilenele cu structura ramificata, caracterizate prin prezenta de ramificatii cu lungime si distributie neuniforma se obtin prin polimerizarea radicalica la inalta presiune (HP-LDPE). Asociate cu valori ale densitatii situate sub nivelul de $0,930 \text{ g/cm}^3$, asemenea structuri se pot diversifica prin copolimerizarea cu monomeri vinilici sau prin aplicarea a diferite procedee de modificare chimica (grefare cu monomeri polari si reactivi, reticulare, oxidare controlata, sulfoclorurare, fluorinare, etc).

Polietilenele liniare au ca model de baza structura polietilenei de inalta densitate (HDPE), caracterizata prin extrem de putine ramificatii scurte si se obtin prin polimerizarea coordinativa. Copolimerizarea etilenei cu α -olefine $C_3 - C_8$ ofera posibilitatea introducerii controlate a ramificatiilor scurte cu lungime uniforma. În relatie cu natura, continutul si repartitia comonomerului inglobat, structura supramoleculara a polietilinelor liniare poate fi modificata astfel incit densitatea acestora devine controlabila intre limitele de $0,97 \text{ g/cm}^3$ (HDPE), respectiv $0,88 \text{ g/cm}^3$ (polietilena liniara cu densitate ultrajoasa: ULDPE).

Istoria poliolefinelor marcheaza un moment crucial, prin descoperirile realizate de Ziegler si Natta în anii 1953, respectiv 1954. Daca pentru obtinerea polietilinelor liniare cataliza Ziegler-Natta constituie o alternativa, dovedita ulterior a fi cea mai performanta, pentru poliolefinele izotactice si pentru copolimerii etilena-propilena, ea reprezinta inceputul. Apare astfel o noua clasa de catalizatori caracterizata de J. Boor Jr. prin termenii "unica si minunata" si se inaugureaza un capitol distinct în chimia si tehnologia polimerilor. Prin deschiderea acestui domeniu s-au promovat un extraordinar interes teoretic si practic si o considerabila implicare a cercetatorilor din intreaga lume. Mentinerea subiectului la aceleasi cote de interes timp de patru decenii este, de asemenea, un fapt iesit din comun. Ca efect, pe de o parte, s-au format adevarate scoli de investigare si dezvoltare în cadrul universitatilor si al institutelor publice sau în

jurul marilor firme producatoare de poliolefine, iar, pe de alta parte, s-a produs o acumulare exploziva si coplesitoare de fapte experimentale si de interpretari teoretice.

Din punct de vedere al compozitiei chimice, catalizatorii Ziegler-Natta sint definiti prin sistemul format din asocierea unei halogenuri de metal tranzitional apartinand grupelor IV-VIII, sau a unui derivat al acesteia, cu un alchil de metal bazic din grupele I-III. Direct legate de compozitie, conditiile specifice de puritate impuse in operatiile de preparare, manipulare si utilizare reprezinta o trasatura caracteristica a catalizatorilor Ziegler-Natta. Dincolo de acestea, afirmarea modelului de mecanism coordinativ in initierea si propagarea polimerizarii olefinelor reprezinta principala trasatura definitorie, simbolul si emblema acestor catalizatori.

Multitudinea sistemelor catalitice Ziegler-Natta are la baza asocierea de componente ce apartin unor clase extinse de compusi organici, anorganici si metal-organici. Luind in considerare faptul ca polimerizarea α -olefinelor este numai una dintre directiile importante de utilizare, se poate afirma ca versatilitatea exceptionala in aplicarea catalizatorilor este in primul rind datorata acestei diversitati. In acelasi timp, ea este unanim invocata drept handicapul major in elaborarea unor modele de mecanism si de cinetica general valabile.

In evolutia interpretarilor teoretice de fond, conceptul de centru activ imaginat de Cossée in anii 60-65 constituie momentul de referinta. Aflat si astazi la baza modelelor de mecanism si a tratarilor cinetice, el este practic singurul adevar fundamental cu valabilitate generala unanim acceptata. Conditiiile experimentale specifice polimerizarilor Ziegler-Natta, care presupun afirmarea unei multitudini de factori cinetici legati de evolutia in timp a compozitiei si structurii catalizatorului, a morfologiei particulei catalizator-polimer, cit si a proceselor de transfer termic si de masa, definesc imaginea unui sistem cinetic extrem de complicat. Intr-o apreciere globala, datele cinetice raportate reusesc sa argumenteze clar asupra individualitatii si senzitivitatii

sistemelor studiate si, numai în mica masura, asupra integrării într-un model comun. Stadiul actual al înțelegerii de profunzime în cataliza si polimerizarea Ziegler-Natta este, în acelasi timp, tributar balantei defavorabile între volumul lucrărilor cu caracter descriptiv si al celor care abordeaza problematicile de fond. Aceasta se datoreaza atât interesului practic deosebit, cât si existentei unei "cenzuri" care s-a afirmat îndeosebi începînd cu momentul descoperirii catalizatorilor de înalta performanta.

Sub aspect practic, evolutia istorica a domeniului releva o foarte strinsa interdependentă între cercetarea si dezvoltarea catalizatorilor, pe de o parte, si aplicabilitatea lor practica în fabricatia industrială a poliolefinelor, pe de alta parte. Astfel, dacă dezvoltarea initială a catalizatorilor a promovat o serie de tehnologii specifice, ulterior, cerintele de perfectionare a procedeelor respective si de imbunatatire a controlului asupra unor proprietati ale polimerului au determinat adaptarea în consecinta a catalizatorilor. În ultimul deceniu, fabricatia polietilenelor liniare este caracterizata prin aplicarea extinsa a catalizatorilor Ziegler-Natta de înalta performanta cunoscuti si sub denumirile de catalizatori pe baza de Ti suportat pe Mg sau catalizatori Ti-Mg. În afara productivitatilor de exceptie, situate în domeniul 100-1000 Kg/g.Ti, acestia realizeaza un excelent control asupra evolutiei cinetice a polimerizării si asupra unor caracteristici structurale si morfologice de finete ale polimerului nascînd. Alaturi de importante perfectionari aduse tehnologiilor, catalizatorii Ziegler-Natta de înalta performanta au promovat noi interpretari asupra termenului de "suportare" si noi imagini ale structurilor catalitice Ti-Mg.

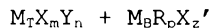
POLIMERIZAREA ETILENEI CU CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA. STUDIU DE LITERATURA.

Polimerizarea etilenei cu catalizatori. Ziegler-Natta implica un complex de factori interactivi care pot fi sistematizati în urmatoarele capitole: catalizatorii de polimerizare, mecanismul si cinetica polimerizarii, tehnologiile de obtinere a polietilenelor liniare si proprietatile si utilizarile acestora.

2. CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA PENTRU POLIETILENA

2.1. Aspecte generale

Descrierea catalizatorilor Ziegler-Natta are ca punct de plecare definirea acestora prin sistemul format din asocierea a cel puțin doua componente esentiale [1]: un compus de metal tranzitional (M_T) si un alchil de metal bazic (M_B):



M_T apartine grupelor IV-VIII ale sistemului periodic si are ca principali reprezentati Ti, Cr, V, Zr, Hf si Sc. Dintre liganzii M_T , halogenul (X) cel mai des utilizat este Cl, în timp ce Y poate fi reprezentat fie printr-un substituent hidrocarbonat sau printr-o grupare functionala de tipul -OR, -NR₂, -SR (unde R = radical alchil sau aril), fie printr-un compus organic cu proprietati electrodoanoare (ED = eter, ester, etc) în calitatea de participant la formarea unui complex stabil.

M_B este ales din grupele I-III, indeosebi din a doua si a treia, avind ca reprezentant principal Al si, în mai mica masura, Zn. R este în general un alchil saturat C₂ - C₈ iar X' este în special Cl, dar poate fi si o grupare OR sau un compus organic electrodonor complexat cu alchilul metalic. Coeficientii m, n, p si z pot avea valori cuprinse între 0 si valenta superioara a M_T , respectiv M_B .

În acord cu aceasta delimitare, catalizatorii pe baza de oxizi de crom sau de compusi organici ai M_T sint principal exclusi din domeniu [1]. Faptul ca acesti catalizatori nu implica în mod necesar prezența alchilului metalic asociat a determinat plasarea lor în categoria distincta a asa-zisilor MAF (metal-alkyl free) catalysts.

Starea fizica a catalizatorilor reprezinta principalul criteriu de clasificare [1], conform caruia acestia se incadreaza în trei categorii:

1. *Catalizatorii omogeni*, care se prezinta sub forma de solutii în mediu hidrocarbonat de polimerizare si pot fi exemplificati prin sistemele vechi $Cp_2TiCl_2/AlEt_2Cl$ (unde: Cp = π -ciclopentadienil, Et = C_2H_5), $VCl_4/AlEt_2Cl$, s.a.m.d. sau prin sistemul modern Cp_2ZrCl_2/MAC (unde MAC metilalumoxan) [2].
2. *Catalizatorii coloidali*, în care starea solida este dispersata în mediu la dimensiuni de particula submicronice, ca în urmatoarele sisteme: $Ti(OR)_4/AlR_3$, $TiCl_4/AlR_x(OR)_{3-x}$ sau $\beta-TiCl_3/AlEt_2Cl$.
3. *Catalizatorii heterogeni* reprezinta categoria cea mai importanta din punct de vedere practic în care se includ sistemele pe baza de $TiCl_3$ preformata si catalizatorii pe baza de Ti suportat.

O clasificare frecvent utilizata apeleaza concomitent la criteriul istoric si la criteriul performantelor catalitice [3]. În acord cu aceasta catalizatorii Ziegler-Natta se impart în:

- I. *Catalizatorii clasici* (generatia I), care includ sistemele propuse sau dezvoltate pina la nivelul anilor 65-70. Ei sint caracterizati prin productivitati maxime situate sub pragul de 1000 g.polimer/g.catalizator.
- II. *Catalizatorii cu activitate inalta* (generatia a II-a), propusi si dezvoltati în etapa imediat urmatoare, sint cunoscuti si sub denumirea de catalizatori depusi pe suport. Functie de conditiile de polimerizare, s-au realizat productivitati catalitice situate în domeniul 1-10 Kg/g.catalizator, ceea ce a permis simplificarea tehnologiilor de fabricatie a

polietilenei prin eliminarea fazelor de îndepărtare a resturilor de catalizatori.

III. *Catalizatorii de înaltă performanță* (generația a III-a), denumiți și catalizatori pe bază de Ti suportat pe Mg, care au polarizat interesul cercetării și dezvoltării tehnologice din ultimele două decenii.

Pe baza criteriului compoziției chimice, într-o clasificare uzitată în cercurile de specialiști [4], catalizatorii utilizați la obținerea polietilenelor liniare se grupează în:

- a. *Catalizatori de Ti* (de tip Ziegler sau Ziegler-Natta)
- b. *Catalizatori superactivi de Ti-Mg*
- c. *Catalizatori de Cr* (Phillips)
- d. *Catalizatori metalocenici* (Kaminsky)

2.2. Catalizatori Ziegler-Natta clasici

Lucrările aparținând primilor 15 ani din istoria catalizatorilor Ziegler-Natta constituie fundamentul definirii problematicele specifice ale domeniului. Între acestea, se menționează următoarele [1]:

1. *natura componentelor catalitice și a sistemelor catalizator/monomer;*
2. *metode de investigare pentru structurile catalitice și pentru structura poliolefinelor;*
3. *modele de structură a centrilor activi;*
4. *mecanismele pentru inițierea, creșterea și întreruperea lanțurilor polimerice;*
5. *mecanismele pentru controlul steric în propagarea lanțurilor de α -olefine;*
6. *modele pentru creșterea particulelor catalizator-polimer;*
7. *modele pentru cinetica polimerizării și copolimerizării α -olefinelor;*
8. *procedeele de fabricație industrială a poliolefinelor*
9. *tehnicile de prelucrare și domeniile de utilizare ale polimerilor obținuți.*

Importanta clasicismului nu se limiteaza la meritul istoric al abordarii si definirii acestor problematici. Faptul ca publicatiile din acest interval de timp sint incomparabil mai bogate sub aspectul densitatii de informatii cu valoare stiintifica si al confruntarilor de idei, fata de perioadele urmatoare, este larg recunoscut. Astfel, în ciuda faptului ca interesul practic pentru catalizatorii clasici a diminuat progresiv, nivelul actual atins în cunoasterea teoretica este în mare masura datorat contributiilor clasice [3].

Clasele mai importante de catalizatori clasici si aplicatiile lor în polimerizarea olefinelor sint prezentate în Tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Clase de catalizatori clasici [1]

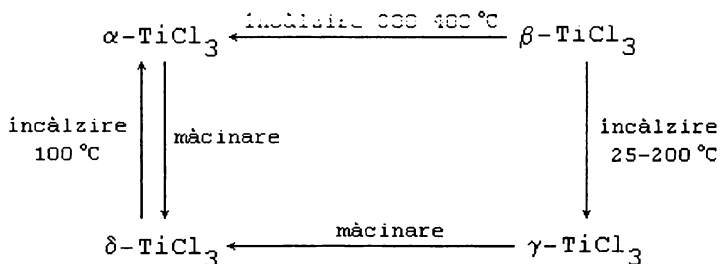
Nr. crt.	Compus M_T	Alchil de aluminiu	Aplicatii
1.	$TiCl_4$	AlR_3	polimerizare C_2H_4
2.	$TiCl_3 \cdot nAlCl_3$	AlR_3 , AlR_2Cl , sau $Al(OR)_xR_{3-x}$	polimerizare C_2H_4 si C_3H_6
3.	$TiCl_3 \cdot nAlCl_3$	$AlEt_2Cl$ + ED	polimerizare izospecifica C_3H_6
4.	Cp_2TiCl_2	$AlEt_xCl_{3-x}$	studii cinetice
5.	VCl_4	$AlEt_2Cl$	polimerizare sindiospecifica C_3H_6 ($-78^\circ C$)
6.	VCl_4 , $VOCl_3$ sau VAC^*	$AlEt_xCl_{3-x}$	Copolimeri statistici C_2-C_3

*Ac = acetilacetonat ED = compus electrodonor

Catalizatorii heterogeni aplicati la obtinerea polietilenei utilizeaza fie $TiCl_4$ asociat cu trialchili de Al (catalizatori de tip Ziegler), fie $TiCl_3$ preformata. $TiCl_3$ solida se poate prezenta sub forma a patru modificatii cristaline [5,6], dintre care α , γ si δ sint cunoscute si sub denumirea de forme violete, iar β sub denumirea de forma bruna. Formele cristaline violete

(α , γ și δ) prezintă o structură stratificată de tip "sandwich" în care fiecare strat de atomi de Ti este prins între două straturi de atomi de Cl. Formele α și γ se diferențiază prin faptul că ionii de Cl se distribuie diferit în jurul atomului de Ti provocând împachetarea acestuia într-un aranjament hexagonal (forma α) sau cubic (forma γ). Forma δ este cea mai slab organizată cristalin și prezintă caracteristici comune formelor α și γ .

Forma brună (β) are o structură de tip fibrilar (liniară). Trecerea unei forme cristaline în alta este ușor realizabilă [1] prin aplicarea de tratamente termice sau mecanice conform schemei:



TiCl_3 propriu-zisă (liberă) se obține prin reducerea TiCl_4 cu H_2 la temperaturi înalte. Când reducerea se face utilizând Al metallic, AlCl_3 sau alchili de Al se obțin specii cristaline asociate: $\text{TiCl}_3 \cdot n\text{AlCl}_3$ ($n = 0,2-0,7$), în care AlCl_3 este prezentă ca o soluție solidă în cristalit.

Formele stratificate de TiCl_3 realizează o foarte bună selectivitate în polimerizarea izospecifică a α -olefinelor. Forma β , deși mai puțin selectivă, este mai activă. Dintre formele violete, modificatia δ este cea mai performantă, iar speciile conținând AlCl_3 realizează productivități net superioare comparativ cu TiCl_3 liberă [1].

2.3. Catalizatori Ziegler-Natta suportati

Principiul de obtinere a catalizatorilor suportati presupune contactarea a cel puțin doua componente esentiale, respectiv suportul si compusul de metal tranzitional. Este usor de imaginat ca, procedind la modificari în natura celor doua componente, în conditiile de activare initiala a suporturilor si în conditiile de contactare, ori la adaosul initial, intermediar si final de componente ternare sau multiple, se poate imagina o infinitate de variante preparative. În acest sens, abundenta si diversitatea patentelor din ultimii douazeci si cinci de ani este semnificativa.

Inercarea de a sistematiza si condensa acest urias labirint faptic presupune aplicarea unor criterii de selectie care fiind în mare parte subiective, pot conduce la interpretari personale si echivoce. Astfel, catalizatorii Ziegler-Natta suportati pot fi sistematizati dupa urmatoarele criterii:

1. *Natura suportului si modul de activare*
2. *Natura compusului de metal tranzitional*
3. *Natura adaosurilor*
4. *Metode generale de preparare si*
5. *Performantele catalitice*

2.3.1. **Suportul si modul de activare**

Intr-o clasificare de principiu, se propune o impartire a suporturilor în trei categorii:

- Suporturi inerte (de dispersare)
- Suporturi de interactiune (de legare)
- Suporturi false (de precipitare sau de cristalizare).

A. Suporturi inerte (de dispersare)

Dintre aceste suporturi, cel mai des utilizate sint SiO_2 si Al_2O_3 . Intrucit suportarea componentei de titan este imaginata ca rezultat al proceselor de adsorbție fizica sau de legare prin

215/16
102 G

hidroxilii de suprafata, caracteristicile morfologice ale suporturilor sint esentiale [7,8].

Catalizatorii astfel obtinuti reprezinta singurul caz ce poate fi tratat în acord cu principiile generale ale suportarii în cataliza heterogena.

Cresterea productivitatii catalitice este asociata cu dispersarea M_T la suprafata externa si în interiorul porilor particulei de suport, ceea ce creaza o mai buna disponibilizare pentru contactul cu metalalchilul în procesul de formare a centrilor activi (C.A.). Performantele realizate sint relativ modeste si se accepta ideea ca, urmare a interactiunii cu alchilul de Al, Ti depus se desprinde rezultind o faza distincta de $TiCl_3$ fin dispersata [9].

B. Suporturi de interactiune (de legare)

Aceste suporturi se pot imparti la rindul lor în trei subgrupe:

1. *Speciile partial hidroxilate ale MgO si ale sarurilor de Mg cu acizi anorganici sau organici* [3]. Interactiunea cu compusul de M_T a fost tratata ca decurgind prin participarea gruparilor -OH provenite din umiditatea adsorbita fizic sau prezenta în structura de cristalizare, în acord cu modelul suporturilor de dispersare [10,11].
2. *Compusii hidroxilici ai Mg ca $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)Cl$ si carbonatii bazici de Mg* (vezi capitolul 7). Desi utilizarea suporturilor (1) si (2) a condus la obtinerea de productivitati destul de inalte, dar situate sub pragul de 10 kg/g.catalizator, interesul pentru utilizarea lor s-a diminuat dramatic spre sfirsitul deceniului opt. Ele au fost apoi abandonate impreuna cu interpretarile teoretice si cu performantele initiale raportate [4,12].
3. *$MgCl_2$ anhidra* este reprezentantul de marca al acestei categorii de suporturi [3,13]. Diversitatea metodelor de activare initiala si a variantelor de tratare ulterioara abordate au condus la acumularea unui volum impresionant de lucrari experimentale si teoretice si la "clasicizarea" definitiei de catalizator suportat pe $MgCl_2$.

Performantele realizate cu acesti catalizatori în polimerizarea etilenei si, mai ales, în polimerizarea izospecifica a propilenei sint exceptionale [14-17]. În acelasi timp, studiile intensive efectuate asupra suportului si asupra structurilor de interactiune Ti-suport au condus la depasirea interpretarilor bazate pe imaginea simplista a suportarii prin dispersare la suprafata [18,19].

C. Suporturi false

Acest titlu generic se refera la categoria de compusi ai magneziului pentru care utilizarea termenului de suport devine improprie. Intrucit structurile catalitice solide Ti-Mg sint rezultatul contactarii dintre doua componente lichide, insusi termenul de catalizator suportat devine impropriu.

Compusii de magneziu lichizi, utilizati în calitate de suporturi false, sint:

1. *Aductii lichizi ai $MgCl_2$ anhidre*, reprezentati în general prin complexii formati în exces de electrodonori alesi din clasele eterilor si compusilor carbonilici [20-22],
2. *Alchilii de magneziu cu formula generala MgR_xCl_{2-x}* în care R = alchil, aril, si x are valori între 1 si 2 [20-22]
3. *Alcoxizi de magneziu, cu formula generala $Mg(OR)_xCl_{2-x}$* [26-28].

2.3.2. **Compusul de metal tranzitional**

Tratarea suporturilor de compusi de metal tranzitional este etapa esentiala în formarea structurilor catalitice de inalta performanta. Acestia din urma pot fi grupati în urmatoarele categorii:

- *$TiCl_4$ si derivatii sai;*
- *Aductii lichizi ai $TiCl_3$ si*
- *Alte tipuri de compusi* [3,29].

A. $TiCl_4$ si derivatii sai

Compusii din această categorie sint cel mai larg utilizati în tratarea suporturilor [3]. Dintre derivatii de $TiCl_4$ trebuie mentionate subgrupele formate din:

1. *Tetraalcoxizii de titan*, între care, cei continând grupele C_2H_5 , n - si i - C_3H_7 , n - si i - C_4H_9 , 2 - C_2H_5 - C_6H_{12} , sînt cunoscuți ca produși comerciali [29].
2. *Alcoihalogenurile de titan* cu formula generală $Ti(OR)_xCl_{4-x}$ obținute prin reacțiile $TiCl_4 + ROH$, $Ti(OR)_4 + HCl$ și $Ti(OR)_4 + TiCl_4$, cit și
3. *Complecsii de coordonare octaedrală ai $TiCl_4$ cu liganzi electrodonori* avînd formula generală $TiCl_4 \cdot L$ sau $TiCl_4 \cdot 2L$, în care L este îndeosebi un eter sau un ester organic.

Compușii din subgrupele (1) și (2) prezintă, la fel ca $TiCl_4$, avantajul de a fi solubili în mediu de hidrocarburi, în timp ce compușii din subgrupa (3) sînt în general solubili numai în exces de electrodonor.

B. Aductii lichizi ai $TiCl_4$

Astfel de compusi se formează prin interacțiunea dintre $TiCl_3$ și diverși electrodonori din clasa eterilor și esterilor organici ca: dibutileter (Bu_2O), di-izoamileter ($i-Am_2O$), tetrahidrofuran (THF), acetat de etil (AcOEt), benzoat de etil (BzOEt), etc. Aductii se prezintă sub formă de soluție în exces de ligand [29].

C. Alți compusi de M_T

Cei mai utilizați compusi din această categorie pot fi exemplificați prin:

1. *compusi de V* ca VCl_4 , $VOCl_3$ sau complecsii de coordonare de tipul $VOCl_3 \cdot L_n$ și $VCl_3 \cdot L_n$, (L =compus electrodonor), fie prin
2. *Halogenuri de Zr, Hf sau Sc și derivați ai acestora* de tipul alcoxilor sau al complecsilor $M_TCl_x \cdot L_n$ [30]

Ca și în cazul suporturilor false, clasificarea componentelor de M este relativ arbitrară, întrucît, cu excepția $TiCl_4$ și a tetraalcoxizilor de Ti, ele sînt rareori revendicate sub formă de compusi preformați bine definiți structural [4].

2.3.3. Adaosuri

Compusii ce intervin în prepararea catalizatorilor suplimentar fata de cele doua componente esentiale sint de o larga diversitate. Clasificarea adaosurilor, în conditiile în care contributia acestora la constituirea sau la modificarea structurilor catalitice nu este bine precizata, este, pe cit de necesara, pe atit de subiectiva. Într-o astfel de incercare, adaosurile s-ar putea grupa dupa cum urmeaza:

A. Agenti de clorurare

Acesti compusi sint utilizati pentru a mari ponderea ligandului Cl fie în suportul activat, fie în structurile complexe intermediare sau finale. Ei sint exemplificati în special prin: Cl_2 , HCl, $SOCl_2$, $POCl_3$, alchil-cloruri (în care Cl este legat la un C activ), cloruri acide, etc. Trebuie mentionat ca în aceiasi categorie ar putea fi incluse si $AlCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$ si alchilii de Al clorurati [23-28].

B. Agentii cu caracter eletrodonor (ED)

Agentii electrodonori sau bazele Lewis (LB), intervin în majoritatea receptorilor prin potentialul recunoscut de a promova complecsi de coordinare la centrul de M_7 , la centrul de Mg sau la nivelul complecsilor bimetalici Ti-Mg [15,20,22,23]. Eterii alifatici, eterii ciclici si esterii aromatici sint reprezentantii de marca din categoria ED. Spre deosebire de agentii de coordinare, prezenta alcoolilor este în general asociata intentiei de a majora proportia liganzilor OR la Ti sau Mg.

C. Compusii de Al

Compusii de Al sint utilizati cu o asemenea frecventa incit ar putea fi considerati drept cea de-a treia componenta esentiala în obtinerea catalizatorilor suportati. Dintre acestia, alchilii de Al, recunoscuti prin capacitatea de reducere a Ti la starea trivalenta si de consolidare a structurilor morfologice finale, sint reprezentantii carac-

teristici [17,21,22,24]. De asemenea, sint mentionate frecvent utilizarile $AlCl_3$, alcoxizilor si alumoxanilor [16,28].

D. Compusii de Si

Compusii de Si sint reprezentati prin $SiCl_4$, silani (exemplu feniltrietilsilan = PTFS) sau siloxani [16,23,24,28].

Rolul acestora în constituirea structurilor catalitice este putin cunoscut. Participarea lor este în general asociata unor imbunatatiri ce se afirma fie prin consolidarea structurilor morfologice ale particulei de catalizator, fie prin cresterea selectivitatii.

Un caz cu totul aparte il prezinta SiO_2 , care aici indeplineste rolul de suport inert pentru structurile de Ti-Mg de precipitare sau de cristalizare. Astfel, se imbunatateste rezistenta la eroziune a particulelor de catalizator. se corecteaza densitatea acestora si se controleaza granulometria polimerului nascind [16,22,24,25,30].

E. Alte adaosuri

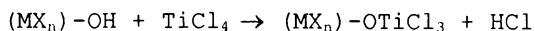
Avind, ca si în cazul silicei, contributii limitate la nivelul structurilor morfologice ale particulelor finale de catalizatori, acestea cuprind -spre exemplu- etilena sau 1-olefinele participante într-o faza finala de prepolimerizare [21,30,31] sau particulele de polietilena cu forma si dimensiuni bine controlate [22].

2.3.4. Metode generale de preparare

În recenziile din ultima perioada [3,32] se mentioneaza cinci metode principale pentru contactarea suporturilor cu compusul de metal tranzitional (M_T) în scopul obtinerii de structuri catalitice performante.

1. *Tratarea compusilor de M_T cu suporturi continind hidroxili de suprafata.*

Modelul general este redat prin schema conform careia legarea $TiCl_4$ se face prin puncti de oxigen [11]:



Componentele de Ti utilizate sînt deosebi $TiCl_4$, alcoxizii si alcoxilorurile de Ti. Metoda tipica de contactare este impregnarea suporturilor în exces de compus de Ti. După îndepărtarea excesului se procedează în general la o tratare finală cu alchili de Al (vezi capitolul 7).

2. Tratarea compusilor de M_T cu $MgCl_2$ anhidra

Metoda debutează cu tratamentele de activare ale suportului prin metoda macinării îndelungate cu $TiCl_4$, cu $Ti(OR)_4$ sau cu amestecuri ale acestora. Starea activă a $MgCl_2$ este datorată, după unii autori, trecerii într-o formă cristalină slab organizată, foarte asemănătoare cu cea caracteristică modificăției $\delta-TiCl_3$. În acest fel se facilitează interacțiunea dintre ionii Mg și îi avînd ca rezultat formarea de legături de tipul punților duble de Cl sau a complexilor ionici de tipul K_2TiCl_6 . $MgCl_2$ astfel activată se tratează apoi cu exces de compusi de Ti conform modelului din metoda (1).

3. Tratarea $TiCl_4$ cu aductii $MgCl_2$ -baze Lewis

Aductii formați la suprafața particulelor de $MgCl_2$ sau soluțiile acestora în exces de donator de electroni se tratează cu $TiCl_4$ avînd ca rezultat formarea de complecși bimetalici de suprafața, respectiv a complexilor de precipitare sau cristalizare.

4. Tratarea alcoxizilor de Mg cu compusi de Ti

Metoda a fost dezvoltată în numeroase variante preparative prin participarea adaosurilor.

5. Tratarea compusilor de Ti cu alchili de Mg

Ca și metoda precedentă, aceasta este o cale de sinteză dezvoltată cu deosebire în ultimul deceniu. Productivitatea foarte înaltă realizată de acești catalizatori este explicată prin numărul foarte mare de centrii activi, aceștia reprezentînd 60% din Ti total. În numeroase variante preparative din ultimul

timp se regasesc elemente comune ale metodelor generale enumerate [14-17,20-28].

2.3.5. Performante catalitice

Utilizarea catalizatorilor în fabricatia industrială modernă a poliolefinelor presupune acoperirea unui set de cerințe esențiale prin care se definește și se apreciază nivelul global de performanță [32].

A. Productivitatea catalitică nu are încă o exprimare unică și nu este rezultatul unui test de polimerizare executat în condiții standard. Diversitatea exprimarilor, a parametrilor cinetici și a procedurilor aplicate, a nivelului purității materiilor prime și auxiliare utilizate, cât și a proprietăților de bază ale polimerului rezultat, reprezintă obstacole majore pentru o evaluare comparativă corectă a performanțelor raportate. În ultimul timp, majoritatea specialiștilor susțin ideea că testul de productivitate în laborator trebuie executat în condiții cât mai apropiate de practica industrială. Astfel, se poate aprecia că cele mai înalte productivități realizate în obținerea polietilenelor liniare uzuale se situează în domeniul 20 - 100 Kg PE/g.catalizator.

B. Controlul morfologiei polimerului născind este de o importanță majoră pentru procedurile de polimerizare în suspensie și în fază gazoasă. Cheia acestui control este afirmarea fenomenului de replicare, prin care particulele de polimer devin o copie la scară 10:1 - 100:1 a morfologiei catalizatorilor heterogeni Ziegler-Natta [1].

Pentru tehnologiile de polimerizare în suspensie, dimensiunile de particule situate în domeniul 100-400 μm și valorile densității în vrac mai mari de 0,30 g/cm^3 asigură o bună funcționalitate a sistemelor de inginerie. Obținerea de particule cu forma sferică, cu dimensiuni de peste 800 μm și

avind densitatea vrac peste $0,40 \text{ g/cm}^3$, face posibila eliminarea fazei energofage de granulare a pulberii de polimer [32].

C. Controlul greutatilor moleculare în polimerizarea etilenei implica utilizarea H_2 ca agent de intrerupere a cresterii lantului. În acelasi timp, prezenta H_2 exercita o influenta cinetica complexa, care se manifesta prin modificarea alurii curbelor cinetice si printr-un efect inhibitor unanim recunoscut. În acest context, performantele inalte sint asociate, pe de o parte, unei eficiente cit mai ridicate la intreruperea cu H_2 (exprimata prin dependenta indice de fluiditate cu concentratie de H_2) iar, pe de alta parte, unei pierderi cit mai mici de productivitate catalitica [3,13].

D. Controlul densitatii nominale la polietilenele liniare se realizeaza prin introducerea de ramificatii scurte în lantul polimeric, ceea ce implica abilitatea sistemului catalitic de a realiza insertia de unitati comonomere din categoria α -olefinelor C_3 - C_8 .

Ratiile de copolimerizare nefavorabile au limitat, pentru o lunga perioada, sortimentatia de polietilene la domeniul de densitati cuprinse între $0,940$ - $0,970 \text{ g/cm}^3$. Obtinerea la scara industrială a polietilenelor liniare de joasa densitate (LLDPE: $0,910$ - $0,940 \text{ g/cm}^3$) si de foarte mica densitate (VLDPE "very low density polyethylene" $0,900$ - $0,915 \text{ g/cm}^3$ si ULDPPE "ultra low density polyethylene" $0,880$ - $0,900 \text{ g/cm}^3$) reprezinta un succes realizat atit prin contributia catalizatorilor cit si a parametrilor tehnologici [12].

Despre controlul lungimii si distributiei secventelor ramificate din lantul poliolefinic este evident ca nu se poate discuta decit în legatura cu structurile de centri activi, respectiv cu selectivitatea acestora fata de actul insertiei unitatilor comonomere.

E. Controlul distributiei greutatilor moleculare (DGM) în sensul largirii presupune existenta unei heterogenitati de structuri de centri activi diferentiati între ei prin comportamentul fata de

intreruperea cresterii lantului, adica prin alura dependentei dintre greutatea moleculara (estimata în practica prin ICT) si concentratia hidrogenului [33].

Cînd reglarea DGM este orientata în sensul îngustarii, este necesara utilizarea de catalizatori cu structuri unice de centri activi. Ori, în cataliza Ziegler-Natta heterogena, atingerea acestui deziderat a fost greu realizabila. Abia în ultimii ani, prin suportarea sistemelor omogene de înalta performanta metaloceni/MAO (Kaminsky), s-a creat posibilitatea dezvoltarii si aplicarii unei noi si promitatoarea generatii de catalizatori [34].

F. Selectivitatea catalizatorilor la polimerizarea etilenei poate fi apreciata prin abilitatile anterior mentionate de a controla DGM si microstructura polietilenelor cu densitate microrata.

În polimerizarea propilenei, 1-butenei si 4-metil-1-pentenei, selectivitatea este definita prin capacitatea de a conferi stereoregularitate de tip izotactic, apreciata prin indicele de izotacticitate.

G. Adaptabilitatea. Aplicarea catalizatorului suportat în fabricatia industrială a poliolefinelor presupune abilitatea acestuia de se afirma în conditii specifice procedului de polimerizare considerat. Pornind de la aceasta necesitate, se poate afirma ca o cale preparativa viabila ofera, în general, vaste posibilitati pentru modificarea si adaptarea comportarii cinetice în functie de cele mai diverse conditii de aplicare (vezi capitolul 5).

Deseori, la lansarea unui nou catalizator comercial, firma producatoare mentioneaza potentialul acestuia de a inlocui, fara nici o modificare majora a tehnologiei, vechiul catalizator ("drop-in potential").

H. Economicitatea. În domeniul catalizatorilor suportati de înalta performanta, economicitatea poate fi abordata în relatie cu doua aspecte distincte. Astfel, atunci cînd performantele

tehnice sînt conditionate de restrictii severe sau drastice asupra conținutului de impurități-otrăvuri, costul purificării suplimentare a materiilor prime și auxiliare afectează în modul cel mai direct economicitatea aplicării acestuia.

Pe de altă parte, prețurile de comercializare ale catalizatorilor propriu-zisi sînt caracteristice produselor de sinteză fînă ce înglobează apreciable cheltuieli de cercetare și dezvoltare și se situează peste nivelul minim de 200 \$/Kg. În plus, prețurile practicate sînt considerabil augumentate ca efect al utilizării unor materiale costisitoare și pretentioase, așa cum sînt, de exemplu, suporturile pe baza de $MgCl_2$ anhidra sau alchilii de magneziu.

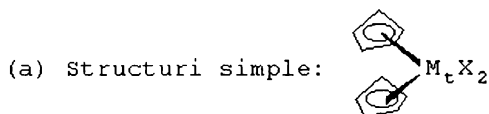
În compararea economicității a doi catalizatori comerciali criteriul de bază aplicat este raportul productivitate/preț de cost. respectiv ponderea cheltuielilor cu catalizatorul în costul de producție al unei tone de polimer.

2.4. Catalizatori metalocenici

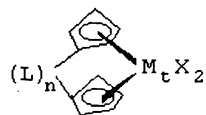
Compusii metalocenici ai metalelor tranzitionale avînd ca reprezentant tipic bis-ciclopentadienil-titan-diclorura (Cp_2TiCl_2) sînt cunoscuți încă din perioada descoperirii și definirii sistemelor catalitice Ziegler-Natta [1]. Cu toate acestea, datorită performanțelor modeste, utilizarea lor în asociere cu alchilii de aluminiu de tipul AlR_xCl_{4-x} s-a limitat la studiile de cinetică și de mecanism ale polimerizării olefinelor în sistem omogen. La începutul anilor 80, profesorul W. Kaminsky [2] a descoperit că, prin asocierea Cp_2ZrCl_2 cu un alchil de aluminiu particular (denumit metilaluminoxan și simbolizat MAO), se obține un sistem catalitic cu performanțe excepționale în polimerizarea etilenei. În afara de structura MAO asociat, sistemele metalocenice se diferențiază de sistemele heterogene Ziegler-Natta prin structura moleculară definită (unică) a centrilor activi de polimerizare. Unicitatea structurilor de centrul activi conferă acestor sisteme abilități excepționale în

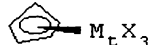
controlul structurii moleculare a homopolimerilor si a copolimerilor rezultati [2a, 2b].

Dintre metalele tranzitionale (M_t), Zr, Hf si Ti sint cele mai utilizate, iar dintre liganzii ciclici ai acestora sint preferate inelele pe baza de ciclopentadiena, inden si fluoren. În general, se disting trei tipuri principale de structuri metalocenice:



(b) Structuri stereorigide (cu punte) in care L este centru de C sau de Si substituit, iar $n = 1-5$:



(c) Structuri semimetalocenice: 

Este usor de inteles ca, modificind natura M_t , natura ciclurilor, a punctilor si a substituentilor X, s-a ajuns la o diversitate extrema de structuri metalocenice simetrice sau asimetrice (inele de natura diferita, sau de aceiasi natura dar substituite diferit). Atit metilaluminoxanul, cit si compusii metalocenici, sint produsi de sinteza fina care se obtin aplicind cai preparative laborioase si extrem de pretentioase. Faptul ca dezvoltarea acestora este actualmente limitata la nivel de laborator sau pilot contribuie, pe de alta parte, la ridicarea preturilor de comercializare spre valori situate spre domeniul sutelor, respectiv miilor de \$/Kg.

3. MECANISME ÎN POLIMERIZAREA ETILENEI CU CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA

Evoluția interpretărilor în problema mecanismelor ce caracterizează polimerizarea Ziegler-Natta a înregistrat o acută și o îndelungată dezbateră de idei și de modele inițiale. O mare parte dintre acestea au fost abandonate pe măsura ce s-au dovedit a fi în contradicție cu acumulările de date experimentale.

Intrucât abilitatea catalizatorilor Ziegler-Natta nu se limitează la actele inițierii și creșterii lanțurilor olefinice, abordarea problemelor de mecanisme trebuie extinsă cel puțin asupra procesului de întrerupere și asupra modelelor de creștere a particulei catalizator-polimer [1].

3.1. Inițierea și creșterea lanțului

3.1.1. Conceptul de centru activ

Descoperirea catalizatorilor Ziegler-Natta a atras după sine introducerea unei nomenclaturi legate de structura speciilor considerate a fi participante la actele inițierii și creșterii lanțului olefinic. Într-o asemenea abordare, termenii "monometalic" și "bimetalic" au fost frecvent utilizați atât pentru descrierea catalizatorilor cât și definirea mecanismului de creștere [9]. Evitând delimitarea conceptelor esențiale de structură a centrului activ și de mecanism al propagării, ea a condus la neclarități și confuzii. Astfel, printr-o arbitrare extinsă, s-ar ajunge la situația absurdă prin care fiecare dintre nenumăratele structuri de centri activi propuse în decursul timpului (incluzând participarea suporturilor, liganzilor, donozilor de electroni complexați, etc) ar defini un mecanism propriu.

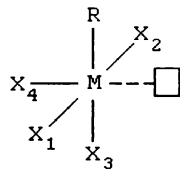
În acord cu interpretările lui Boor [1], discuția mecanismelor de polimerizare trebuie să aibă la bază o unitate conceptuală de centru activ definită prin delimitarea strictă a locului unde se produce actul propagării. Aceasta poate fi un

radical, un anion, legatura M_B-C sau legatura M_T-C (unde M_B = metal bazic si M_T = metal tranzitional).

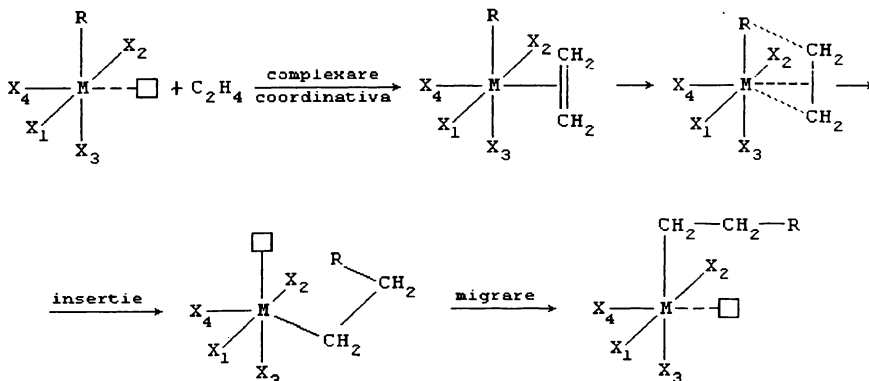
Mecanismele de tip radicalic [32-39] si cele de tip anionic [40] au fost rapid abandonate pe baza aplicarii unor cunoscute teste de diagnoza [41-44]. Mecanismele de crestere la legatura M_B-C [45-51] au pornit de la modelul impus initial de Natta [45] si au fost sustinute prin studiile cinetice care au evidentiat efectele exercitate de structura metal-alchilului [42,52-54].

3.1.2. Modelul Cossée

Pornind de la propunerile anterioare ale lui Ludlum si Carrik [55,56] referitoare la catalizatorii heterogeni si ale lui Breslow si Newburg [57] la sistemul $Cp_2TiCl_2/AlEt_2Cl$, Cossée a dezvoltat cel mai elaborat si convingator model de crestere la legatura M_T-C . El are la baza o structura de centru activ in care centrul de M_T se afla intr-o configuratie octaedrica avind o pozitie devenita vacanta prin pierderea unui ligand [58]:



in care R = alchil provenit de la componenta metalalchilica sau lantul de polimer in crestere. Actul cresterii este imaginat ca decurgind dupa urmatoarea succesiune:



De asemenea, pe baza calculelor de orbitali moleculari, Cossée a sugerat existenta unei forte conducatoare a procesului de polimerizare [58-61]. Intr-o reprezentare de principiu, în Figura 3-1 complexul $RTiCl_4$ -etilena este redat prin imaginea orbitalilor participanti.

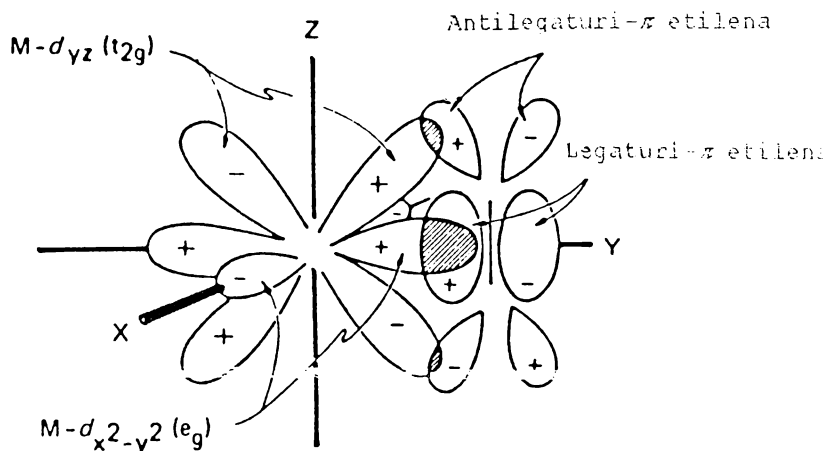


Figura 3-1. Aranjamentul spatial al orbitalilor principali în complexul $RTiCl_4$ -etilena

Olefina coordoneaza în pozitia vacanta a centrului octaedral prin orbitalii π . Diagrama de energie a orbitalilor moleculari ofera o alta reprezentare a complexului (Figura 3-2.).

Legatura $Ti-R$, reprezentata prin nivelul ϕ_{RM} , este suficient de stabila în $RTiCl_4-\square$ intrucit ΔE - energia necesara excitarii unui electron din legatura pentru labilizarea acesteia - este suficient de mare pentru a constitui o bariera energetica. Cind olefina devine coordonata, la centrul de Ti se formeaza un nou nivel energetic Ψ_2 (d_{yz}) rezultat din intrepatrunderea orbitalilor d ai Ti cu orbitalii π de antilegatura (π^*) ai etilenei. Acesta fiind situat sub nivelul energetic al orbitalilor originali 3 d , devine favorabil excitarii unui e^- din legatura $Ti - C$. Daca $\Delta E'$ se afla sub pragul critic de energie necesara, atunci legatura $Ti - R$ se rupe si gruparea alchil se elibereaza în stare radicalica. Acest radical se

ataseaza la atomul de C olefinic vecin, în timp ce carbonul opus al olefinei se ataseaza simultan la Ti.

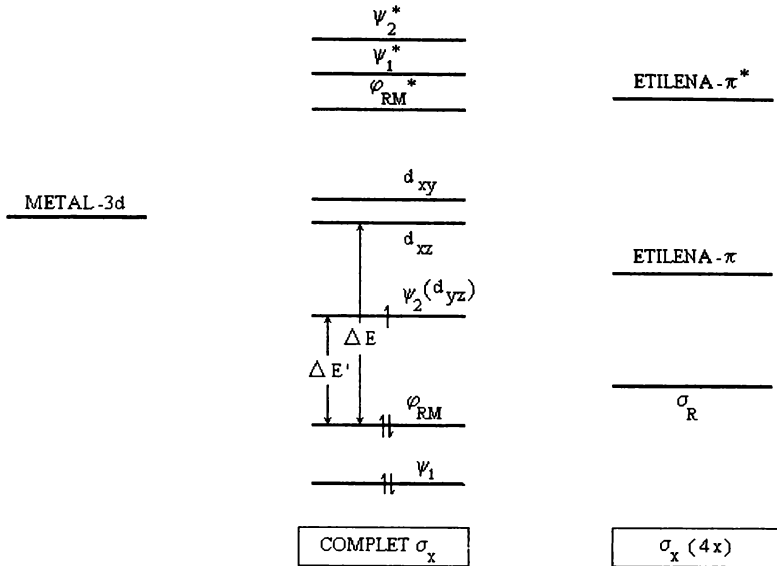


Figura 3-2. Diagrama de energie a orbitalilor moleculari în complexul $RTiCl_4$ -etilena

Asadar, în viziunea lui Cossée, întrepătrunderea orbitalilor metalici și olefinici este procesul prin care se realizează micșorarea energiei de activare necesară rearanjărilor de structură prin care gruparea R migrează de la M_T spre atomul de carbon vecin aparținând olefinei complexate. Astfel, stabilitatea legăturii $M_T - C$ devine cheia de apreciere a eficienței unui centru activ de tip Ziegler-Natta. Pe de o parte, ea trebuie să fie stabilă în absența olefinei și, în acest sens, electronegativitatea ionului metalic trebuie să fie suficient de joasă. Pe de altă parte, este necesar ca legătura $M_T - C$ să poată fi suficient destabilizată atunci când olefina devine coordonată în poziția vacantă a centrului de M_T . În același timp, întrucât orbitalul $\psi_2(d_{yz})$ nu trebuie să fie complet ocupat, rezultă că atomii de M_T cu 1-3 electroni nepereche sunt cei mai activi.

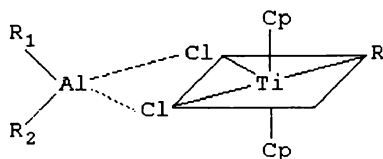
Puternic susținut prin argumente teoretice [62,63] și, îndeosebi, prin argumentele experimentale oferite de

polimerizarile cu catalizatori fara componenta metal-alchilica (MAF) [64-67], de studiul reactiilor de alchilare a compusilor de M_T [68-71] si de studiile cinetice ale polimerizarii cu catalizatori Ziegler-Natta heterogeni, modelul Cossée devine adevarul teoretic fundamental în cataliza Ziegler-Natta.

3.1.3. Modelul Olivé

În modelul Cossée, posibilitatea participării metal-alchilului în calitate de specie complexata la centrul de M_T este ignorata. De altfel, majoritatea interpretarilor ulterioare converg asupra ideii ca, în cataliza heterogena, apartenenta la rețeaua cristalina confera un plus de stabilitate legaturii $M-C$ astfel încît o contribuție suplimentară atribuită metal-alchilului complexat nu este necesară [1,13].

La catalizatorii Ziegler-Natta omogeni, integrarea legaturii $M_T - C$, într-o structură de complex bimetalic este larg acceptată. În cazul sistemului $Cp_2TiCl_2/AlEt_2Cl$, Dyachkovskii și colab. [72-74] au susținut formarea unui complex cu pronunțat caracter ionic, de tipul $[Cp_2TiEt]^+[AlEtCl_3]^-$. Pentru același sistem, Henrici-Olivé și Olivé au propus un centru activ cu o structură de complex octaedral avînd alchilul de aluminiu asociat prin punți de Cl [75].



Pe baza unor studii cinetice extinse [76-78], ei au evidențiat sensibilitatea excesivă a sistemului față de descompunerea reductoare asistată de olefine nepolimerizabile și față de intreruperea polimerizării etilenei prin transfer de β -H. Pentru a explica influența liganzilor, Henrici-Olivé și Olivé convin, în acord cu modelul Cossée, asupra abilității

acestora de a modifica densitate electronica la centrul de Ti. Ei atribuie acestor modificari potentiale urmatoarele efecte:

- (1) modificarea stabilitatii legaturii $M_T - R$ spre un nivel cit mai favorabil obtinerii maximului de performante,
- (2) modificarea activitatii legaturii $M_T - C$ în raport cu transferul de $\beta -H$,
- (3) modificarea capacitatii de coordinare a olefinelor si
- (4) modificarea simetriei complexului de M_T în ideea ca centrul activ trebuie sa aibe o pozitie deschisa (vacanta) pentru coordinarea olefinei.

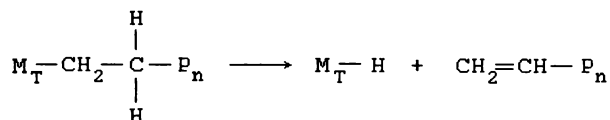
Performantele de exceptie prin aplicarea sistemelor omogene moderne de tipul metaloceni/MAO [2,79], explicate prin abilitatea acestui metal-alchil particular de a conferi legaturii $M_T - C$ o stabilitate optima, reprezinta noi confirmari ale valabilitatii modelului Cossee si Olivé.

3.2. Intreruperea cresterii catenei

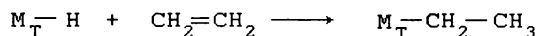
Controlul cinetic al intreruperii cresterii catenei poliolefinice este o necesitate majora intrucit acestea devin prelucrabile numai sub un nivel limita al greutatilor moleculare. În acest sens, terminarea poate fi realizata prin doua mijloace principale: disocierea termica a legaturii centru activ-polimer si reactiile de transfer cu agenti specifici. Cu toate ca aria compusilor care pot cauza intreruperea este extrem de extinsa, exista numai citeva exemple în care acestia se comporta ca adevarati agenti de transfer [1]. Ei trebuie sa indeplineasca doua conditii esentiale si anume:

- (1) actul intreruperii sa nu presupuna distrugerea concomitenta a centrului activ, si
- (2) procesul sa aiba loc la nivelul legaturii $M_T - C$ si nu ca efect al reactiei cu metal-alchilul.

A) *Terminarea prin disociere termica* decurge prin transferul de $\beta -H$ între capatul catenei în crestere si centrul de M_T , conform schemei [80]:

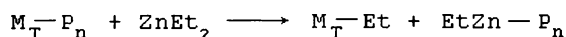


Centrul activ se reface prin aditia de monomer:



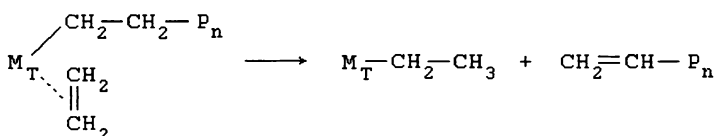
În polimerizarile cu catalizatori Ziegler-Natta heterogeni disocierea spontana este aparent nesemnificativa la temperaturi de lucru sub 100 °C [81].

B) *Terminarea cu metal-alchilii*, evidentiata inca din studiile cinetice vechi [44,48,82,83] decurge conform schemei:



în favoarea careia pledeaza prin determinarile radiochimice ale grupelor etil marcate (Et^{*}) în polimer.

C) *Terminarea cu monomerul* presupune transferul de β-H de la capatul lantului în crestere la olefina coordinata la centrul activ [80]:

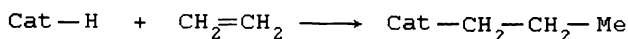
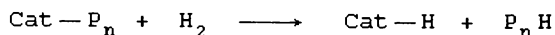


Argumentul experimental cel mai convingator în favoarea afirmarii acestui mecanism, usor confundabil cu disocierea termica, este oferit de lucrarile prin care Henrici-Olivé si Olivé au descris participarea olefinelor superioare la dezactivarea reducatoare a centrilor activi în polimerizarea etilenei cu sistemul Cp₂TiEtCl/AlEtCl₂ [75].

D) *Terminarea cu hidrogen* este una dintre trasaturile definitorii ale polimerizarilor Ziegler-Natta. Faptul ca H₂

actioneaza ca agent de transfer veritabil si deosebit de eficace (caruia I se adauga avantajele ce decurg din operabilitate, din lipsa reziduurilor si din pretul scazut) a fost evidentiat incepind cu cele mai vechi lucrari [84-86].

Mecanismul propus are la baza hidrogenoliza legaturii M_T-C , urmata de refacerea centrului activ prin aditie de olefina, conform schemelor [86]:



În acelasi timp, prezenta H_2 exercita efecte cinetice extrem de complicate (vezi capitolul 4.3.).

3.3. Cresterea particulei de polimer

3.3.1. Fenomenul de replicare.

În polimerizarile Ziegler-Natta cu catalizatori heterogeni prin procedeele în suspensie si faza gazoasa, imaginea procesului se complica în cel mai înalt grad prin aparitia si dezvoltarea concomitenta a structurilor morfologice ce caracterizeaza si compun particula de polimer nascind [1].

Replicarea este fenomenul prin care particulele de polimer nascind devin o copie, la scara marita de citeva ori sau de citeva zeci de ori, a particulelor solide de catalizator. El a fost evidentiat incepind cu lucrarile vechi [87-89], care au relevat trei directii caracteristice de afirmare si apreciere: forma particulelor, distributia dimensiunilor particulelor si compactitatea particulelor. Un prim pas în intelegerea mecanismelor replicarii il constituie aprofundarea morfologiei particulei de catalizator solid.

3.3.2. Morfologia catalizatorilor

În studiile initiale, morfologia particulelor de $\alpha-TiCl_3$ a fost investigata prin aplicarea microscopiei optice la monocristalele obtinute prin reducerea $TiCl_4$ cu H_2 [90] sau prin

tehnici de sublimare [91,92]. Utilizarea tehnicii microscopiei electronice de baleiaj (SEM) i-a permis lui Hock [87] sa demonstreze pentru prima data ca particulele secundare mari de δ - TiCl_3 (20-40 μm) sint aglomerate constituite din particule primare de forma globulara avind diametrul de 300-400 Å. Structuri morfologice similare au fost raportate apoi în cazul formelor γ - TiCl_3 [93-94] si β - TiCl_3 [95]. Relatia directa dintre conditiile de obtinere, dimensiunea particulelor secundare de TiCl_3 si granulometria polimerului nascind devine un subiect larg invocat în literatura de patente [96,97].

În cazul catalizatorilor suportati, posibilitatile de a conduce procesul de sinteza spre obtinerea de structuri morfologice controlate sint practic nelimitate. Exemplul tipic de suport utilizat ca matrice pentru arhitectura particulelor de polimer este SiO_2 [7,8,98-100].

La catalizatorii obtinuti prin utilizarea suporturilor de interactiune pe baza de MgO [101-103] si -indeosebi- de MgCl_2 anhidra [18,19,104,105], structurile finale se constituie în procese care presupun o drastica degradare a morfologiei initiale. Catalizatorii Ti-Mg preparati prin tehnicile precipitarii, atomizarii sau cristalizarii solutiilor de complexi bimetalici în exces de baze Lewis ofera cele mai largi posibilitati de reglare a morfologiei structurilor solide finale [32,106]

3.3.3. Cresterea multigranulara (Modelul Hock)

Schimbarile grosiere ce insotesc cresterea particulei de polimer în jurul simbului de catalizator solid sint consecinta afirmarii fenomenului de fragmentare a structurilor morfologice secundare [1]. În cazul polimerizarilor cu α - TiCl_3 , fragmentarea decurge prin spargerea cristalelor mari si prin defolierea lamelelor [107,108]. La formele uzuale de TiCl_3 (β , γ si δ) fragmentarea particulelor de catalizator este privita ca rezultat al separarii particulelor primare [87,88]. Fragmentarea particulei de catalizator este cauzata de tensiunile exercitate de polimerul în crestere. În conformitate cu modelul Hock [87]

centrii activi sint distribuiti la suprafata particulelor primare. Polimerul format le separa (fragmentarea) dar, în acelasi timp, actioneaza ca un liant ce le mentine în aglomeratul final. Astfel, în cazul ca nu au loc dezintegrari ale acestuia, particulele primare de catalizator devin finalmente uniform distribuite în masa particulei de polimer nascind. Cresterea multigranulara este discutata în relatie cu o serie de fenomene asociate, cum ar fi: cristalizarea lanturilor si supraincalzirile locale [94], efectele induse prin disponibilizarea de noi centrii activi si prin imbunatatirea difuziei metal-alchilului si a monomerului, în timp ce replicarea poate fi privita ca rezultat al balantei dintre fragmentare si dezintegrare [98-100].

Morfologia polimerului nascind a fost caracterizata de Wristers [95] prin urmatoarele structuri succesive:

- (1) fibrila cu diametre în jur de 400 Å constituita prin asocierea structurilor cristaline de tipul lamelelor din lanturi pliate si a filamentelor din lanturi intinse,
- (2) fibra cu dimensiuni de 0,2 - 2,0 μm , considerata ca fiind unitatea constitutiva a morfologiei polimerului,
- (3) subparticulele (substructurile) cu dimensiuni între 20 - 70 μm si particula de polimer nascind (aglomeratul).

Asamblarea structurilor incipiente (fibrila) în fibre este un proces extrem de complicat, care decurge prin participarea fortelor de polimerizare si de cristalizare, a transferului termic si a transferului de masa [109].

Morfologia de suprafata a particulelor de polietilena liniara este caracterizata prin structuri tipice pinza de paianjen ("cobweb") evidentiate prin SEM. Printr-o dezvoltare abila a modelului Hock, Graff si colaboratorii [110] au propus o imagine, conform careia polimerizarea decurge initial cu viteze foarte mari la exterior, dupa care, situatia se inverseza în favoarea zonelor interne.

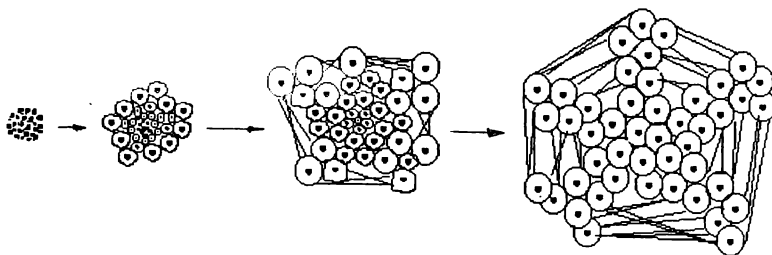


Figura 3-3. Formarea structurilor morfologice de tip "cobweb" în particula de polietilena

4. CINETICA POLIMERIZARII ETILENEI CU CATALIZATORI ZIEGLER-NATTA

Investigatiile cinetice reprezinta instrumentul principal utilizat în argumentarea interpretarilor teoretice legate de cataliza Ziegler-Natta. În acelasi timp, delimitarea parametrilor cinetici de baza si elucidarea influentei exercitate de fiecare în parte sint conditii esentiale pentru intelegerea originii curbelor vitezei de polimerizare si a structurii polimerilor formati [1]. Din pacate, complexitatea si diversitatea sistemelor Ziegler-Natta, pe de-o parte, si existenta unor dificultati experimentale greu rezolvabile, pe de alta parte, s-au dovedit a fi obstacole insurmontabile în calea elaborarii unui model cinetic general valabil [13,111].

În plus, amploarea si diversitatea lucrarilor din perioada moderna si contemporana, concentrate indeosebi asupra particularitatilor cinetice relevate în polimerizarile cu diversi catalizatori suportati, face ca interpretarile cu un anumit grad de generalitate sa devina practic imposibile.

4.1. Curba vitezei de polimerizare

Evolutia în timp a consumului de monomer în conformitate cu relatia $R_p = f(\tau)$ este caracterizata prin doua tipuri distincte de curbe cinetice: (a) curbe cu viteza constanta si (b) curbe cu

viteza descrescatoare [111]. Un al treilea tip de curbe (c) prezinta trasaturi comune intre (a) si (b) (Figura 4-1). Cu toate ca aceste tipuri de curbe ofera o acoperire generala, incadrarea dependentelor raportate in cadrul fiecareia dintre ele este extrem de nuantata [1,111].

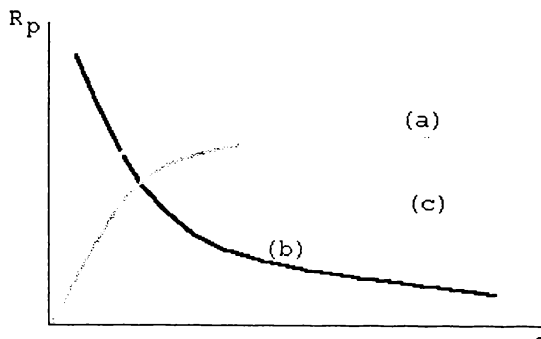


Figura 4-1. Tipuri de curbe cinetice (variatia vitezei R_p cu timpul de polimerizare τ)

Perioada initiala de crestere rapida (exploziva) a vitezei de polimerizare se poate extinde, functie de sistemul catalitic si de parametrii operationali, intre citeva minute si citeva ore. Fenomenele asociate perioadei de inductie sint urmatoarele: (1) formarea centrilor activi; (2) difuzia olefinii gazoase in faza lichida si, in interiorul acesteia, spre centrii activi de polimerizare; (3) polimerizarea si (4) fragmentarea particulelor de catalizator heterogen cu expunere de noi suprafete si formarea de noi centri activi, etc [13,94,95,98-100,111].

Existenta unui palier extins de viteza maxima a fost constatata la catalizatorii pe baza de α - $TiCl_3$ nemacinata [44], la unii catalizatori suportati [32,100] si in mod deosebit la catalizatorii omogeni metaloceni/MAO [2,79]. Asemenea comportari se explica prin atingerea unui echilibru in care numarul de centrii activi efectivi ramine constant, sau prin existenta unui singur tip de centru activ cu efectivitate constanta.

Perioada de descrestere insoteste majoritatea evolutiilor raportate in polimerizarea cu catalizatori heterogeni [13,111].

În general, viteza de descreștere se atenuează în timp, sistemele tinzind spre un palier de viteza minimă finală (R_{∞}). Descreșterea vitezei R_p este asociată cu: (1) micșorarea numărului de centrii activi, (2) micșorarea reactivității centrilor activi ca efect al degradării acestora și (3) limitarea difuziei monomerului spre centrii activi prin efectul de barieră exercitat de polimerul format.

4.2. Scheme și modele cinetice

Una dintre cele mai complete scheme cinetice pentru polimerizarea cu catalizatori heterogeni a fost propusă de Böhm [176] și este reprezentată în Figura 4-2.

Primele tratări cinetice în polimerizarea cu catalizatorii heterogeni s-au dezvoltat pe baza aplicării modelelor de adsorbție fizică la suprafața solidă și a mecanismelor de creștere la legătura M_B-C [111,113].

A) *Modelul Rideal* se bazează pe ipoteza că etapa determinanta de viteza este reacția de suprafață dintre metal-alchilul adsorbit și monomer:

$$\boxed{R = k_s P \theta_A} \quad \text{sau} \quad R = k_s [M] \frac{K_A [A]}{1 + K_A [A]}$$

unde: k_s = constanta vitezei de polimerizare;

p = presiunea parțială a etilenei;

$[M]$ = concentrația etilenei;

K_A = constanta de echilibru a adsorbției metal-alchilului la suprafața catalizatorului;

$[A]$ = concentrația metal-alchilului;

θ_A = gradul de acoperire a suprafeței cu metal-alchilul

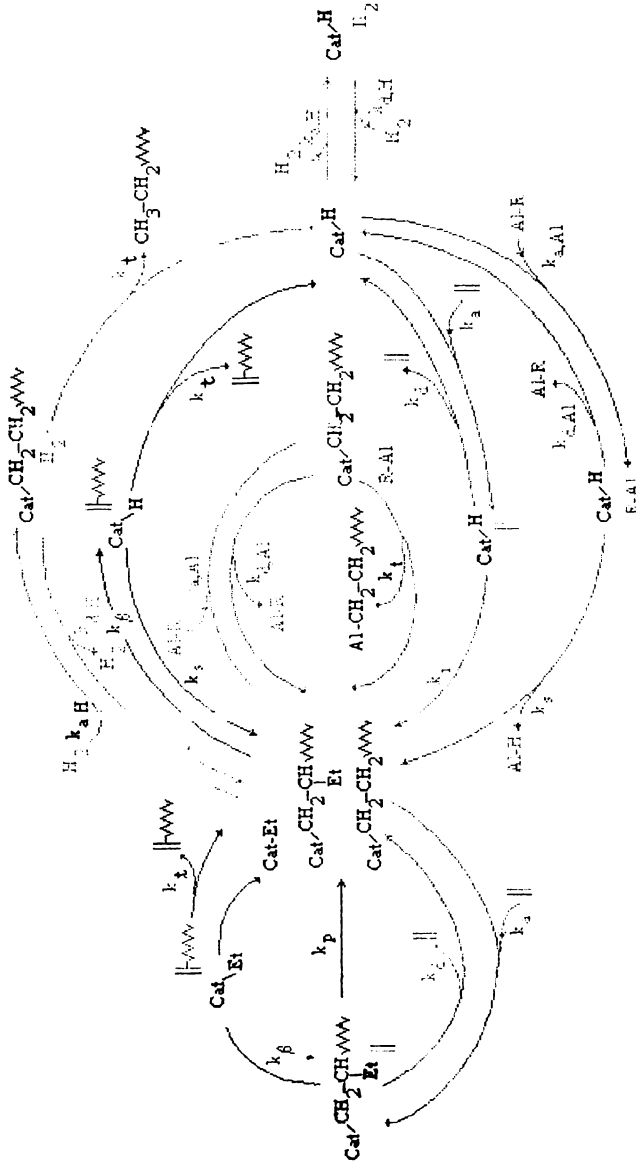


Figura 4-2. Schema proceselor cinetice in polimerizarea etilenei cu catalizatori Ziegler-Natta heterogeni

Semnificatia indicilor constantei de viteza k :

p = polimerizare, a = adsorbție, d = desorbție

β = transfer de β -H, t = terminare, s = schimb și i = inserție

B) Modelul Langmuir-Hinshelwood se deosebeste de modelul Rideal prin faptul ca, nu numai metal-alchilul, cit si monomerul participa la reactie în calitate de specie moleculara adsorbita la suprafata solida [111], astfel incit:

$$\theta_A = \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A] + K_M[M]} \quad \text{si} \quad \theta_M = \frac{K_M[M]}{1 + K_A[A] + K_M[M]}$$

$$\text{si} \quad \boxed{R = k_s \theta_A \theta_M} \quad \text{sau} \quad R = k_s \frac{K_A K_M [A][M]}{(1 + K_A + K_M [M])^2}$$

Construite pe o baza teoretica falsa, aceste modele reprezinta o etapa istorica ale carei merite se restring la relevarea unor aspecte de detaliu ale procesului.

C) Modelul Burfield-Tait a introdus pentru prima data termenul de concentratie a centrilor activi (C_t^*) în legatura cu speciile de M_T alchilat [114] ($C_t^* = C^*$ la timpul t):

$$\boxed{R_p = k_p \theta_A \theta_M C_t^*}$$

El este legat de tratarile anterioare prin termenul θ_M .

D) Modelul Keii ia în considerare si efectul adsorbției metal-alchilului, conform ecuatiei [115]:

$$\boxed{R_p = k_p \theta_A \theta_M C_t^*}$$

Aplicind modelul Burfield-Tait în polimerizarea etenei cu catalizatori suportati Ti-Mg, Böhm [112] propune ecuatia:

$$R_p = \frac{1}{M} \frac{dY}{dt} = \frac{k_p k_a [M]_0}{k_p + k_d + k_a [M]_0} \cdot \frac{C_p^*}{1 + \frac{b}{a} + \frac{c}{a}}$$

unde: Y = productivitatea catalitica;

M = greutatea moleculara a olefinei;

C_p^* = raportul molar centru activ/Ti total;

$1/(1 + b/a + c/a)$ = factor reprezentind influenta adsorbției metal-alchilului la suprafata catalizatorului.

4.3. Factori cinetici operationali

Factorii ce influenteaza, intr-o masura mai mare sau mai mica, cinetica polimerizarii se refera fie la sistemul catalitic utilizat, fie la conditiile de lucru.

A. Natura catalizatorului solid este factorul primordial pentru comportamentul cinetic al sistemului. Astfel, modificari dramatice in alura curbelor de polimerizare au fost raportate in legatura cu compozitia triclorurilor de Ti [116], cu datele morfologice ale suportului de silice [7,8,100], cu raportul molar Mg/Ti sau cu continutul de donator de electroni in faza solida [117,118].

B. Componenta metal-amilica poate influenta alura curbelor cinetice prin variatia naturii radicalului R din AlR_3 utilizati [119] sau prin asocierea AlR_3 cu baze Lewis (L.B.) externe [120-123]. Pe de alta parte, efectul concentratiei relative a componentelor, exprimata ca raport molar Al/Ti, a fost evidentiat incepind cu sistemele heterogene clasice [107]. La catalizatorii suportati, raportul Al/Ti are valori exagerate (cuprinse intre 100-500) si raportarea la acest parametru se face in general prin nivelul concentratiei in mediul de polimerizare [3,13,124], de exemplu 0,5-1,5 mmoli Al/l.hexan.

C. Stabilitatea catalizatorului reprezinta factorul complex prin care se defineste, sub aspect cinetic, calitatea de parametru cinetic operational a catalizatorului. Intrucit procesul generarii centrilor activi este extrem de complicat stabilitatea catalizatorului se poate aprecia in raport cu evolutiile cinetice legate de conditiile de contactare dintre componentele catalitice [41,125,126]. In polimerizarile Ziegler-Natta, cazul de extrema stabilitate este reprezentat de sistemul omogen metaloceni/MAO [2,79].

D. Concentratia monomerului influenteaza direct proportional valorile vitezei de polimerizare in conditii stationare, atit la

catalizatorii clasici [107,127] cit și la cei suportati [132,103], ceea ce sustine interpretarile conform carora acest parametru nu afecteaza direct numarul centrilor activi și stabilitatea acestora în timp. Indirect inasa, prin stimularea fenomenelor de fragmentare și dezintegrare, curbele cinetice pot fi apreciabil modificate în sensul micșorării perioadei de inductie și a evoluției spre tipul puternic descrescator [3,32,128].

E. Eficiența agitației intervine asupra cineticii de polimerizare prin abilitatea de a controla viteza transferului de masă din faza gazoasă în faza lichidă, eficiența transferului termic în mediul de polimerizare, prevenirea și spargerea aglomeratelor [111,128,129].

F. Temperatura exercită influențe cinetice complexe chiar și în cazul cînd variația acestui parametru se discută pe domenii foarte restrinse. Astfel, chiar și în lucrările vechi [111,130], încercările de a limita tratările cinetice la dependența de tip Arrhenius $k_p = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ au relevat apariția de discontinuități care nu pot fi explicate decît în relație cu evoluția numărului și stabilității centrilor activi [32, 103,124,128].

În același timp, micșorarea greutateii moleculare a polietilenei după o dependență liniarizată $\lg M_w = f(T_p)$ este asociată cu creșterea ponderii reacțiilor de transfer [32,103,111,124]. Efectul de îngustare a DGM cu creșterea T_p se discută în relație cu micșorarea heterogenității structurilor de centri activi [33].

G. Efectul hidrogenului în polimerizarea etilenei se afirmă în special prin micșorarea drastică a vitezei de polimerizare. Amploarea fenomenului depășește cu mult pierderile atribuite participării H_2 la adsorpția competitivă cu monomerul și cu metal-alchilul [35]. Acest efect inhibitor se manifestă diferențiat chiar și în cadrul aceleiași familii de catalizatori [32]. La majoritatea catalizatorilor suportati [32,103],

prezenta H_2 modifica alura curbelor cinetice de la tipul accelerat sau usor decelerat spre cel puternic descrescator, concomitent cu micșorarea perioadei de inducție.

Eficiența H_2 în calitate de agent de transfer este net superioară la catalizatorii suportati Ti-Mg fata de catalizatorii heterogeni clasici [131,132-134]. În expresie logaritmică, productivitatea (Y) și greutatea moleculară (M_v) prezinta dependente liniare cu concentrația H_2 .

H. Adaosul de comonomer ales din rindul α -olefinelor C_3-C_8 are drept scop introducerea de ramificații scurte în lanțul de polietilena liniară.

La catalizatorii heterogeni valorile r_1 și r_2 sînt defavorabile incorporării unui continut substantial de unitati comonomere [133,135]. În același timp valabilitatea datelor cinetice este puternic marcată de existența unei diversități de centrii activi.[135]. Continutul de comonomer inserat poate fi majorat fie prin evitarea suprareducerii Ti la speciile bivalente [136-140], fie prin creșterea raportului molar α -olefina/etilena [141] sau a temperaturii [128].

Ca și în cazul H_2 , prezenta α -olefinelor produce modificari spectaculoase în cinetica polimerizării. Creșterea apreciabilă a productivității [100,141,142] este asociată atit cu afirmarea unui efect de creștere a reactivității centrilor activi cit și cu intensificarea fenomenului de fragmentare. Modificarea curbelor cinetice spre tipul puternic descrescator este explicată prin efectul de bariera la difuzie exercitat de un polimer cu cristalinitate micșorată.

I. Limita de producție este o caracteristică a fiecarui sistem de polimerizare și reprezintă momentul cînd transferul termic și de masă devin factori limitativi ai vitezei de polimerizare R_p [1]. În concordanță cu interpretările lui Begley [143], lucrările moderne converg asupra ideii că efectele de bariera pot fi minimalizate (de ex., prin eficiența agitației, controlul morfologiei particulelor, diluție marită) în raport cu

modificarile ce au loc la nivelul structurilor de centrui activi [144-147]. La sistemele industriale, unde polimerizarea este condusa deliberat în conditiile de compromis ale limitei de productie, fenomenele de difuzie exercita un efect cinetic important [128,120].

4.4. CENTRII ACTIVII SI CINETICA POLIMERIZARII

Constituirea si evolutia în timp a structurilor de centrui activi este o problematica esentiala în cinetica polimerizarilor Ziegler-Natta. Din pacate, abordarea tratarilor cinetice în legatura cu acest subiect porneste de la determinari discutabile si de la modele ipotetice.

A. Formarea centrilor activi

Centrii activi de propagare se formeaza prin interactiunea dintre componenta de M_T si alchilul metalic. În cazul catalizatorilor clasici binari, aceasta reactie este larg investigata [9] si destul de bine aprofundata [111]. Dintre catalizatorii suportati Ti-Mg, cei obtinuti prin utilizarea $MgCl_2$ anhidre si destinati polimerizarii izospecifice a propilenei sint cel mai bine studiatii [13].

Interactiunea cu metal-alchilul în conditiile sistemului de polimerizare determina o apreciabila reducere în starea de oxidare a M_T . În cazul tratarii catalizatorului de tipul $Ti(OMe)Cl_3/MgCl_2$ cu $AlEt_3$ la 70 °C si raport molar Al/Ti =150-200, 90 % din Ti^{4+} se reduce, din care 85 % în starea Ti^{3+} si 15 % în Ti^{2+} [148]. La rindul lor, centrui de Ti^{3+} , investigatii prin tehnica rezonantei paramagnetice electronice (RPE), prezinta mai multe tipuri de semnale atribuite unor structuri ipotetice diferite prin simetrie si starile de coordinare [149,150].

Schimbarile în compozitia chimica a catalizatorului solid sint determinate de urmatoarele fenomene:

(1) extragerea bazei Lewis (LB) interne din complexul $TiCl_4/LB/MgCl_2$ de catre AlR_3 [126,149,151];

- (2) adsorbția bazei Lewis externe pe catalizatorul $TiCl_4/MgCl_2$ când acesta este tratat cu amestecul $AlR_3 + LB$ [149,151];
- (3) introducerea (sau creșterea) Al în structura catalizatorului solid [126].

B. Structuri și tipuri de centrii activi

Structurile de centrii activi se formează în etapa finală de contactare a componentei de M_T cu cocatalizatorul, ca rezultat al proceselor de reducere și de alchilare. La catalizatorii heterogeni de înaltă performanță, prezența suporturilor și a adaosurilor complică și mai mult imaginea acestor structuri, astfel încât ele nu pot fi determinate direct prin aplicarea metodelor analitice [13]. În investigarea structurii centrilor activi se mai utilizează studiile cinetice cuplate cu determinări ale masei moleculare medii numerice (M_n), ale distribuției greutateilor moleculare (DGM) și ale microstructurii polimerilor, spectroscopia în infraroșu și rezonanța paramagnetică electronică, cit și calculele teoretice asupra modelelor de structuri ipotetice.

Natura legăturilor dintre compusul de M_T și suport constituie un subiect principal în discuția structurilor catalitice moderne. La catalizatorii pe baza de $MgCl_2$, alchili și alcoxizi de Mg sunt acreditate două structuri ipotetice: soluții solide de $MgCl_2$ și $TiCl_4$ cu punți duble de Cl între atomii metalici și complecși ionici bimetalici [13]. Prezența ambelor structuri și ponderea dintre acestea este legată de metodele și de condițiile de preparare utilizate [118]. Prezența Mg^{2+} în structurile de centrii activi, în calitate de ligand din sfera a doua de coordonare a Ti, este susținută pe baza asocierii cu următoarele efecte cinetice:

- (1) stabilizarea centrilor activi față de procesele de dezactivare [152];
- (2) creșterea frecvenței transferului cu H_2 [153];
- (3) exercitarea unui efect donator de electroni având drept consecință creșterea constantei vitezei de polimerizare [154].

Participarea donatorilor de electroni, introdusi ca adaosuri în sinteza catalizatorilor suportati, la constituirea

structurilor de centrul activi este o problema larg dezbătută în legătură cu selectivitatea acestora la polimerizarea izospecifică. Astfel, în cazul sistemului $TiCl_4/EB/MgCl_2-AlEt_3$ (unde EB=benzoat de etil), există interpretări favorabile structurilor cu ester asociat [155-157] și interpretări ce exclud prezența acestora [158-160].

Existența mai multor tipuri de centrul activi, diferențiați prin potențialul stereospecific, este o realitate susținută în special prin separarea polipropilenei născute în fracții cu tacticități diferite [13,19,160,161]. Pe baza studiilor de polimerizare stereoselectivă a α -olefinelor racemice 4-Me-1-hexena [120,162], Pino și Rotzinger au propus șase clase de centrul activi [163].

Prezența de centrul activi diferențiați prin capacitatea de a insera unități comonomere α -olefinice este discutată în relație cu nivelul de aciditate Lewis al centrul activi [163], cu nivelul de împiedicare sterică, sau cu starea de oxidare a centrul de Ti [136,139]. În homopolimerizarea etilenei cu catalizatori de tipul $TiCl_4/Mg(OEt)_2-AlEt_3$, Böhm [112] susține existența a cel puțin două tipuri de centrul activi net diferențiați prin valorile constantei vitezei de polimerizare. Cea mai importantă evidență experimentală în favoarea existenței unei multitudini de tipuri de centrul activi în raport cu comportarea față de reacțiile de transfer este oferit de caracterul largit al distribuției greutateilor moleculare [33].

C. Concentrația centrul activi și valorile constantei vitezei de polimerizare k_p

În abordarea traturilor cinetice conform modelului Burfield-Tait, determinarea exactă a concentrației de centrul activi (C_p^*) este o cerință esențială. Din păcate, metodele aplicate pînă în prezent nu răspund acestui deziderat, fiind utilizate mai mult în calitate de mijloace de investigare comparativă. După Mejzlik [164] ele se grupează astfel:

(1) Metoda cinetica (N-method) apeleaza la determinari de masa moleculara medie numerica (\overline{M}_n), pe baza careia se calculeaza numarul de lanturi (N) in functie de timp (τ) sau de productivitate (Y). Extrapolarea la τ_0 sau la Y_0 conduce la valorile C_p^* conform ecuatiei:

$$N = Y/\overline{M}_n = (1 + k_{tr} [H_2]\tau)C_p^*$$

(2) Determinarea numarului de legaturi metal-polimer (MPB-method) se aplica prin utilizarea agentilor de marcare izotopica de tipul alcoolilor tritiati (ROT) si determinarea continutului de T in polimerul spalat.

(3) Marcarea selectiva (Select Stopper-method) apeleaza la tehnica blocarii cresterii lanturilor cu agenti selectivi de tipul ^{14}CO si CS_2 . Speciile propagative sint echivalate apoi prin continutul de stopperi inserati in lanturile polimerice

(4) Consumul de otravuri (Consumption Data-method) se bazeaza pe dependenta directa dintre descresterea vitezei de polimerizare (R_p) si concentratia unor agenti introdusi in sistem in calitatea de otravuri eficiente, cum ar fi CO si alenele. Consumul maxim de otravuri necesar pentru stoparea reactiei este considerat o masura a numarului de centrui activi efectivi.

Concentratia centrilor activi se afla intr-o strinsa dependenta cu factorii operationali referitori la catalizatori si la conditiile de polimerizare. Astfel, descresterea dramatica a numarului de centrui activi efectivi (C_p^*) in relatie cu cresterea continutului total de Ti in catalizatorii Ti-Mg este asociata de cercetatorii din scoala rusa cu faptul ca suprafata specifica a suportului este insuficienta pentru legarea Ti in pozitii active [133,165].

Alti autori discuta posibilitatile blocarii partiale a Ti in interiorul particulei [166], impiedicarii procesului de fragmentare [122] sau formarii de structuri inactive [13]. Tratarea efectului temperaturii in relatie cu C_p^* a fost sustinuta prin studiile cinetice efectuate de Boucher [124] si Böhm [128].

Efectul concentratiei de AlR_3 este discutat in foarte putine lucrari, iar efectul H_2 nu a fost abordat. Ca urmare, verificarea experimentală a modelelor cinetice ce presupun adsorptia competitiva a olefinei, metal-alkilului si H_2 pe suprafata catalizatorului [114,115] nu poate fi discutata [13].

Pentru curbele cinetice nestationare, evolutia vitezei de polimerizare a fost definitiv legata de modificarea valorilor C_p^* [115,133,167].

Existenta unei diversitati de centrii activi sub aspectul valorilor constantei vitezei de polimerizare implica recunoasterea evidentei ca valorile acestui parametru, calculate pe baza evaluarilor numarului de centrii activi totali, reprezinta de fapt valori medii.

Datele publicate [112,132,133,165] sint adesea contradictorii si dificil de interpretat comparativ, circumspectia fiind necesara chiar si in cazul cind se utilizeaza aceiasi metoda de evaluare a C_p^* . Singura evidenta larg acceptata este ca, in cazul catalizatorilor suportati, numarul de centrii activi este net superior fata de catalizatorii clasici [13,128,164].

5. TEHNOLOGII DE OBTINERE A POLIETILENELOR LINIARE

5.1. Aspecte generale

În 1939 polietilena de joasă densitate (HP-LDPE) s-a comercializat pentru prima dată prin aplicarea industrială a procedurii de polimerizare la presiuni și temperaturi înalte dezvoltată de I.C.I. [4]. Prin polimerizarea radicalică a unităților etilenice se formează o structură caracterizată prin prezența ramificațiilor lungi.

Descoperirea concomitentă a catalizatorilor PHILLIPS și ZIEGLER în anii 1953-1954 (vezi capitolul 2) a condus la afirmarea și dezvoltarea polietilenei de înaltă densitate (HDPE) caracterizată prin structură tipică liniară a lanțului polimeric [4,168]. Din acest moment, întreaga industrie și cercetarea competitivă se promovează și se dezvoltă patru tipuri de tehnologii, respectiv: suspensie, soluție, fază gazoasă și masă. În același timp, utilizarea acestor catalizatori a permis inserția de unități comonomere aparținând α -olefinelor C_3-C_6 , ceea ce a condus la micșorarea valorilor densității și la dezvoltarea polietilenei liniare de joasă densitate (LLDPE).

Indiferent de tipul de tehnologie, fabricația polietilenelor liniare este un proces continuu în care se succed faze tehnologice comune, respectiv: preparare catalizatori → polimerizare → separare → aditivare → granulare [168,169]. Procedeele aplicate trebuie să rezolve următoarele cerințe specifice principale:

- 1) preluarea eficientă a căldurii de polimerizare (25,4 Kcal/mol),
- 2) funcționalitatea îndelungată de ansamblu,
- 3) controlul eficient asupra proprietăților produsului,
- 4) aplicabilitatea în obținerea unei cit mai largi game de sortimente, și
- 5) economicitatea.

În evoluția istorică a procedurilor de fabricație și a dezvoltării polietilenelor liniare s-au afirmat trei direcții

principale de progres tehnic: performantele catalitice, aprofundările cinetice (vezi dezvoltarea LLDPE și a polietilenelor speciale) și ingineria proceselor. Contribuția firmelor și școlilor europene s-a exercitat îndeosebi în primele două direcții, în timp ce SUA și Japonia s-au impus în ingineria și dezvoltarea tehnologică.

5.2. Tehnologii de polimerizare în suspensie

Procedeele de acest tip realizează conversia totală a etilenei prin utilizarea catalizatorilor heterogeni și a hidrocarburilor saturate ca mediu de polimerizare. În raport cu aceste criterii și cu tipul de reactor folosit, procedeele în suspensie se împart în două categorii distincte și anume:

- polimerizarea în reactor tip autoclav
- polimerizarea în reactor de tip buclă

5.2.1. Polimerizarea în reactoare de tip autoclav

La licențierea brevetului de obținere a polietilenelor liniare Ziegler a apărut doar un manual de laborator de circa 100 de pagini, neexistând date obținute macar pe o instalație pilot. Ca urmare fiecare firmă care și-a achiziționat licența a fost nevoită să-și dezvolte propriul proces tehnologic, ceea ce a dus la o mare diversitate de soluții constructive. Principalii licențiatori ai acestor tehnologii sunt firmele MITSUI PETROCHEMICALS (circa 1.700.000 t/an capacitatea mondială) și HOECHST (1.100.000 t/an). Alte procedee (MONTEDISON, NIPPON PETROCHEMICAL, CHISSO) au o pondere mult mai mică în producția industrială [169a].

Sistemul catalitic tipic este format din catalizatori suportați Ti-Mg în asocieră cu $AlEt_3$ (sau $Al\ i-Bu_3$, iar mediul de polimerizare este în general o fracție hexanică saturată. Polimerizarea este condusă la temperaturi de 75-85 °C, presiuni de 4-8 bar, timpi de staționare de 2-3 ore și concentrații de polimer între 350-400 g/l hexan. În reactoarele de tip autoclav

cu volum total de 80-100 m³ caldura de polimerizare se preia prin mai multe mijloace, ca: mantaua externa (circa 25%), schimbatoare interioare (MONTEDISON), reciclu extern de gaze si reciclu extern de suspensie (MITSUI si HOECHST). Eficienta agitarii, slefuirea suprafetei interne si indeosebi controlul morfologiei polimerului nascind, sunt mijloacele utilizate in prevenirea depunerilor si aglomerarilor. Fluxul tehnologic continua cu centrifugarea suspensiei si uscarea turtei de polimer. Solventul se recupereaza prin parcurgerea operatiilor de extractie cu apa si distilare finala. Cresterea performantelor catalitice permite reducerea ponderii fazei de recuperare prin recircularea partiala a solventului centrifugat (circa 50%) si eliminarea extractiei cu apa.

Controlul greutatilor moleculare pe un domeniu foarte extins (indici de fluiditate de 0.01 la 100 α /10min.) se realizeaza prin concentratia H₂. Adaosul de α -olefine C₃-C₄ permite modificarea densitatii in domeniul 0,945-0,968 g/cm³ specific HDPE.

In anumite conditii (catalizator, comonomer 4-metil-1-pentena) se poate obtine si polietilena de medie densitate (MDPE; 0,926-0,940 g/cm³) dar procedeul nu este tipic acestui polimer (formarea de polimer cu masa moleculara mica, solubil in mediu de polimerizare, creste cu scaderea densitatii).

Distributia greutatilor moleculare (DGM) se regleaza in domeniul ingust-meniu pe seama catalizatorilor si se extinde la domeniul mediu-foarte larg (inclusiv bimodal) prin conducerea polimerizarii in reactoare paralele sau inseriate [168,169a].

5.2.2. Polimerizarea in reactoare tip bucla

Acest procedeu, dezvoltat pe baza licentelor firmei PHILLIPS, utilizeaza catalizatorii "metal-alkyl free" (MAF) pe baza de CrO₃ suportat pe silice [4,168,170] si izobutanul ca mediu de polimerizare. Spre deosebire de Ziegler, firma PHILLIPS a licentiat procedeul pe baza datelor obtinute intr-o instalatie pilot astfel ca instalatiile construite de-a lungul timpului pe baza acestei licente au adoptat aceiasi solutie constructiva. In

instalatiile licenta PHILLIPS se produc circa 4.500.000 t/an [169a]. Procesul este condus la temperaturi de 100-110 °C, la presiuni totale de 30-40 bar si timp de stationare de 1-2 ore. Conditiiile de puritate pentru materiile prime specifice pentru polimerizarile cu catalizatori de Cr, impun restrictii drastice la continutul de impuritati otravuri.

Reactorul in forma de bucla simpla sau dubla are raportul L/D in domeniul 100-200:1. Gratie unei asemenea geometrii, el indeplineste si functia de schimbator de caldura tip teava-in-teava, realizind preluarea integrala a caldurii de polimerizare prin mantaua externa. Alimentarea catalizatorului si evacuarea suspensiei sint realizate prin sisteme originale de finete. O turbina de mare eficienta asigura un regim de turbulenta caracterizat prin viteze de 5-10 m/s si, prin aceasta, stationaritatea parametrilor si prevenirea depunerilor. Separarea polimerului se face prin degazarea si purjarea suspensiei, iar recuperarea solventului se limiteaza la o distilare simpla.

Tehnologia acopera domeniul de indice de fluiditate corespunzator greutatilor moleculare inalte si medii (prin adaos de 1-hexena) si distributii ale greutatilor moleculare intre medii si largi. Aplicarea catalizatorilor suportati Ti-Mg a permis largirea controlului asupra greutatilor moleculare spre indici de fluiditate mari, iar polimerizarea in stadii duble a oferit posibilitatea obtinerii de distributii ale maselor moleculare medii, foarte largi sau cu alura bimodala [171].

5.3. Tehnologii de polimerizare in solutie

Tehnologiile de polimerizare in solutie au fost dezvoltate de firmele DU PONT Canada (procedeul SCLAIRTECH), DOW (procedeul DOWLEX), DSM si MITSUI [4,168,169,169a], primele doua procedee avind cea mai mare pondere. Cel mai frecvent utilizat este procedeul SCLAIRTECH. Desi mai putin extins, procedeul DOWLEX este capabil ca, utilizind 1-octena drept comonomer, sa realizeze sortimente de LLDP de inalta performanta in domeniul filmelor extruse.

Deși bazate pe aceleași principii, tehnologiile de polimerizare în soluție se grupează, după criteriul presiunii de lucru, în următoarele categorii:

- polimerizare la medie presiune: procedeul SCLAIRTECH
- polimerizare la joasă presiune cu reactor racit: procedeul DOWLEX.
- polimerizare la joasă presiune cu reactor adiabatic: procedeul DSM.

Inițial, catalizatorii omogeni ZIEGLER-NATTA și catalizatorii PHILLIPS și apoi catalizatorii heterogeni Ti-Mg se utilizează în mediu de hidrocarburi (în special ciclohexan) la presiuni între 50-100 bar. Datorită temperaturilor înalte, cuprinse între 200-300 °C, polimerul se află în stare de topitură și utilizarea termenului soluție este relativ improprie.

Fata de procedeul suspensie PHILLIPS, fluxul cuprinde o etapă inițială de adsorbție a etilenei în solvent. Separarea se realizează prin degazare în două trepte succesive, conduse în condițiile menținerii polietilenei în stare topită.

Treapta I de degazare este însoțită de recircularea parțială a soluției iar amestecul gazos etilena-solvent este condensat și reintrodus în polimerizare.

În reactoarele de tip autoclav căldura de polimerizare se preia parțial pe seama vitezei mari de circulație (timp de staționare 5-10 minute) și parțial prin recircularea fazei gazoase. După primul stadiu de degazare concentrația polimerului atinge valori similare cu procedeele suspensie.

Reglarea indicelui de fluiditate în prezența H_2 se realizează în special pe domeniul $> 1,0$ g/10min., corespunzător greutăților moleculare medii spre foarte mici. Datorită limitării solubilității polimerului în mediul de polimerizare, aceste instalații nu sunt tipice pentru fabricarea polietilenelor de înaltă densitate cu masă moleculară mare (HMW-HDPE). Densitatea este acoperită pe un domeniu largit, dar în mod deosebit în gama LLDPE și VLDPE unde aceste tehnologii au detinut prioritatea [168,172]. Comonomerii utilizați sunt 1-butena și, mai ales, 1-octena. Distribuția greutăților moleculare foarte îngustă este specifică procedeelor soluție, la

care, mijlocul principal de control in sensul largirii ramine polimerizarea in stadii duble. Instalatiile de polimerizare in solutie pot produce alternativ atat polietilena de inalta densitate cit si polietilena liniara de joasa densitate ("swing plants").

Recent, procedeul de polimerizare in solutie a inceput sa utilizeze si catalizatori metallocenici. Firma DOW a elaborat procedeul INSITE in care prin copolimerizarea etilenei cu cantitati anormal de mari de 1-octena, in prezenta unor catalizatori proprii (CGC-"constrained geometry catalysts"), se micsoreaza foarte mult densitatea polimerului obtinindu-se sortimente speciale ce extind gama uzuala de utilizare a polietilenelor:

- plastomeri polietilenici (AFFINITY): < 20 % C₁; d = 0,88 - 0,95 g/cm³
- elastomeri polietilenici (ENGAGE): 20-45 % C₁; d = 0,86 - 0,88 g/cm³.

5.4. Tehnologii de polimerizare in faza gazosa

Promovate prin eforturile sustinute initial (1968) de UNION CARBIDE si mai tirziu (1975) de BRITISH PETROLEUM in cercetarea si dezvoltarea ingineriei patului fluidizat, aceste procedee au realizat pentru prima data dezideratul major al excluderii mediului de polimerizare hidrocarbonat [4,168,169]. Catalizatorii utilizati, de tipul PHILLIPS (UNION CARBIDE) sau Ti-Mg (BRITISH PETROLEUM), sint cei mai elaborati sub aspectul morfologiei particulelor si comportamentului cinetic intr-un regim caracterizat prin temperaturi de 80-100 °C, presiuni de 20-25 bar, timp de stationare 1-3 ore si prin absenta solventului ca moderator al concentratiei de monomer la nivelul cresterii particulei in crestere. Pentru a satisface aceste deziderate, tehnologia BRITISH PETROLEUM introduce o etapa de prepolimerizare initiala.

Reactorul vertical in pat fluidizat prezinta o zona inferioara de reactie in care alimentarea catalizatorului si evacuarea polimerului se realizeaza prin utilizarea unor sisteme

originale. Pentru a limita antrenarile de polimer, zona superioara, numita si zona de linistire, are o sectiune marita [169]. Reciclul de gaze trece printr-un ciclon si prin racitoare externe. Controlul strict al temperaturii, al inaltimei si densitatii stratului fluidizat, al frecventei descarcarilor si al morfologiei polimerului sint principalele mijloace utilizate in prevenirea depunerilor si a aglomerarilor. Recircularea totala a gazelor din fazele polimerizare si degazare asigura mentinerea stratului, omogenitatea acestuia si preluarea caldurii.

Procedeele in faza gazoasa realizeaza acoperirea integrala a domeniilor de greutate moleculare (catalizator sau concentratia H_2) corespunzatoare unor indici de fluiditate cuprinsi intre 0,01 si 100 g/10 min. Utilizind adaosul de 1-butena, 1-hexena sau 4-metil-1-pentena, densitatea poate fi reglata pe intervalul extins intre 0,90 si 0,97 g/cm³.

Procedeul UNIPOL (UNION CARBIDE) regleaza distributia maselor moleculare in domeniul de la ingust spre larg pe seama catalizatorului utilizat, in timp ce procedeul BRITISH PETROLEUM se limiteaza la distributii de mase moleculare inguste.

Utilizarea reactoarelor paralele si a catalizatorilor cu structuri unice (SSC - "single site catalysts") confera acestor tehnologii o aplicabilitate atotcuprinzatoare [173, 174]. In plus, progresele recente in controlul morfologiei polimerului nascind fac posibila eliminarea in premiera a unei faze oneroase sub aspectul consumului energetic, respectiv granularea finala [175].

5.5. Tehnologii de polimerizare in masa

La finele anilor 70, firma CdF CHEMIE a reusit adaptarea procedului autoclav de fabricare a HP-LDPE, caracterizat prin temperaturi si presiuni inalte (200-300 °C si 800-1500 bar), la exigentele utilizarii catalizatorilor Ziegler-Natta clasici in scopul fabricarii HDPE [4]. Tehnologia de polimerizare in masa s-a extins intr-o oarecare masura indeosebi dupa aplicarea ei la fabricarea LLDPE si dupa licentierea de catre ENICHEM a

convertirii procedeului cu reactor tubular [168] la utilizarea catalizatorilor suportati Ti-Mg. Pentru controlul indicelui de fluiditate in domeniul corespunzator greutatilor moleculare medii si mici se apeleaza la introducerea H_2 . Prin adaos de 1-butena sau 1-hexena se realizeaza o excelenta acoperire a domeniilor de mica si foarte mica densitate (LLDPE si VLDPE). Spre deosebire de acestea, fabricarea HDPE $0,94-0,97 \text{ g/cm}^3$ nu este specifica procedeelor de polimerizare in masa fiind posibila doar la varianta cu reactor tubular. Posibilitatea adaptarii relativ facile a capacitatilor existente de HP-LDPE si simplitatea fluxului reprezinta insa singurele avantaje ale procedeului [176]. Considerentele economice (cost mare al investitiei, consum energetic mare, etc) precum si gama mai redusa de sortimente de polietilena ce se pot obtine prin procedeul de polimerizare in masa au impiedicat extinderea acestuia pe scara larga. Defavorizat in cazul unei noi investitii, procedeul ramine competitiv in cazul deciziei de transformare a unei instalatii de polietilena de joasa densitate clasica (HD-LDPE) pentru producerea polietilenelor liniare.

Dezvoltarea exploziva a LLDPE, care a inghitit rapid numeroase domenii de utilizare a HD-LDPE, a justificat convertirea unor instalatii de polimerizare la inalta presiune pentru acoperirea rapida a necesarului crescind de polietilene liniare [169a]. Datorita unor avantaje specifice (lipsa solventului, insensibilitatea la modificarile de densitate si punct de topire) procedeul de polimerizare in masa cu reactor tubular (adiabatic) a fost utilizat de firma EXXON pentru producerea polietilenelor liniare cu catalizatori metalocenici (procedeul EXXPOL).

5.6. Privire comparativa asupra tehnologiilor de obtinere a polietilenelor liniare

Diferitele procese tehnologice de fabricatie a polietilenelor trebuie examinate in primul rind prin prisma sortimentelor de polietilena accesibile. Se face o distinctie neta intre polietilena de joasa densitate si inalta presiune (HP-LDPE) si polietilenele liniare: polietilena de inalta

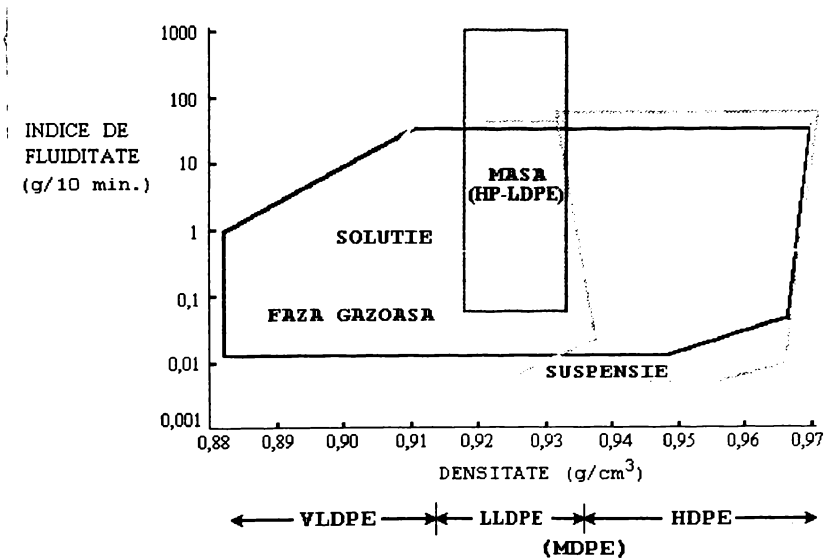
densitate (HDPE, ce include si sortimente speciale ca HMW-HDPE si UHMWPE) si polietilena liniara de joasa densitate (LLDPE ce include si MDPE si ULDPE). Tabelul 5.1. si Figura 5-1 prezinta abilitatea diferitelor tehnologii de polimerizare de a produce diferite tipuri de polietilena.

Tabelul 5.1. Aplicabilitatea tehnologiilor de polimerizare

PROCEDEU/ POLIETILENA	MASA		SUSPENSIE	FAZA GAZOASA	SOLUTIE
	autoclav	tubular			
HP-LDPE	+	+	-	-	-
<i>PE liniare</i>					
HDPE	0	-	+	+	+
HMW-HDPE	-	-	+	+	-
UHMWPE	-	-	+	-	0
LLDPE	+	+	U	+	+
VLDPE/ULDPE	+	+	-	+	+

+ aplicabilitate usoara; 0 aplicabilitate limitata; - neaplicabil

Fig.5-1. Domenii de aplicare a tehnologiilor de polimerizare



In domeniul polietilenelor liniare, procedeele de polimerizare in solutie si faza gazoasa pot fi aplicate, in egala masura, atat la fabricarea HDPE cit si a LLDPE. Procedeele de polimerizare in suspensie se utilizeaza preferential in fabricatia HDPE, in timp ce, procedeele de polimerizare in masa le revine o pondere foarte mica de LLDPE.

Dupa cum se observa in Tabelul 5.2., in 1992 capacitatea mondiala de productie a tuturor polietilenelor era de circa 42 milioane t/an.[176a].

Tabelul 5.2. Ponderea tehnologiilor de fabricatie in productia de polietilene pe plan mondial

Procedeu	MASA		SUSPENSIE		FAZA	SOLUTIE	TOTAL
	autoclav	tubular	autoclav	bucla	GAZOASA		
Capacitate de productie (x 10 ⁶ t)	8,82	8,40	12,6		9,24	2,94	42,0
Pondere procedeu (%)	21	20	30		22	7	100
Capacitati adaugate in 1992-1997 (x 10 ⁶ t)	0,40	0,80	3,7		7,40	1,90	14,2
Crestere capacitate in 1992-1997 (%)	4	9	30		78	65	34
Capacitate unitara (x 10 ³ t/an)	100	100	100	225	225	150	-
Cost total productie (unit. rel.)	116,5	117,3	115,7	103,2	100	111,1	-

Procedeele de polimerizare la inalta presiune pentru producerea HD-LDPE se situeaza pe primul loc (41%), cu o impartire egala intre reactoarele tubulare si autoclave. Aproximativ 50% din polietilenele liniare sint fabricate prin procedeele suspensie, urmate de procedeele faza gazoasa si

solutie. In perioada 1992-1997 se estimeaza o crestere cu 34% a capacitatii mondiale de productie dar cu o repartitie foarte diferentiata intre procedee. Procedeele masa inregistreaza o crestere minora, atai datorita inlocuirii din ce in ce mai accentuate a HP-LDPE cu LLDPE, cit si datorita costurilor mari de productie.

La polietilenele liniare, procedeele faza gazoasa cunosc cea mai mare dezvoltare. Economicitatea, posibilitatea de obtinere facila a LLDPE si HDPE pe acelasi reactor si capacitatea unitara mare explica aceasta dezvoltare spectaculoasa. Cresterea semnificativa a procedeeilor solutie se explica prin capacitatea acestora de a realiza sortimentele ultraperformante de LLDPE cu comonomer 1-octena. Procedeele suspensie ocupa o pozitie intermediara.

In privinta costului de fabricatie cele mai scumbe sint procedeele masa pentru productia de HP-LDPE. La polietilenele liniare, cele mai ieftine sint procedeele faza gazoasa, in timp ce la cealalta extrema se situeaza procedeele de polimerizare in suspensie cu reactor autoclav.

Din compararea procedeeilor de fabricatie a polietilenelor liniare se poate concluziona ca:

- nu exista un procedeu perfect de fabricatie, care sa poata realiza toata gama de sortimente si cel mai scazut pret,
- + toate procedeele sint capabile sa acopere circa 75% din intreaga gama de sortimente,
- fiecare procedeu ofera avantaje specifice, tehnologice sau economice, in fabricarea anumitor sortimente de polietilena.

6. STRUCTURA, PROPRIETATILE SI DOMENIILE DE UTILIZARE ALE POLIOLEFINELOR LINIARE.

Fabricatia polietilenelor liniare este realizata prin utilizarea unei diversitati de sisteme catalitice, de procedee si de conditii de polimerizare, ceea ce conduce la obtinerea unor structuri polimerice diferite. In acelasi timp, diferentele de structura se reflecta intr-o diversitate de proprietati pe baza careia s-a constituit o larga paleta de sortimente si de domenii de utilizare [4,12,168].

2

6.1. Structura polietilenelor

1

La nivelul molecular, polietilenele sint caracterizate prin trei elemente esentiale: structura catenei, greutatea moleculara medie si distributia greutatilor moleculare [1,35,177].

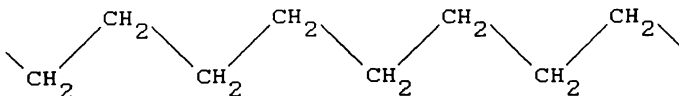
Starea solida este constituita ca rezultat al organizarii supramoleculare in structuri morfologice caracterizate prin corelatia existenta intre cele doua proprietati definitorii: cristalinitatea si densitatea [177].

1

6.1.1. Structura moleculara

A. Structura catenei

Prin analogie cu structura n-parafinelor, catena homopolimerului etilenic ideal este caracterizata de repetitia unitatilor formate din doua grupe metilen si de conformatia tip zig-zag planara [1,35,177], fara contractie helicoidala:



În realitate, la polietilenele comerciale structura catenei se abate de la acest model idealizat. La originea abaterilor (defectelor) de structura se afla atât influența sistemului catalitic utilizat, cât și prezenta accidentală sau intenționată a α -olefinelor comonomere [1].

Prezența ramificațiilor este cel mai important detaliu de structură moleculară. În Figura 6-1 sunt prezentate schematic structurile caracteristice celor trei clase principale de polietilene comerciale [12].

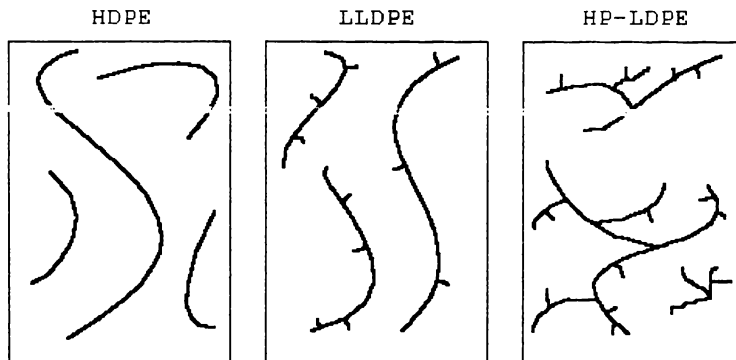


Figura 6-1. Tipuri de structuri moleculare la polietilenele comerciale

Dintre acestea, lanțurile de polietilena de înaltă densitate (HDPE) sunt practic lipsite de ramificații și, prin aceasta, similare catenelor idealizate de polimetilena.

Polietilena liniară de joasă densitate (LLDPE) are ramificații scurte cu dimensiune constantă și distribuție statistică în catena polimerică. La nivel intermolecular, se acceptă existența unei corelații inverse între conținutul de ramificații și lungimea catenei [178]. Din acest motiv, în obținerea LLDPE sunt preferați catalizatorii și condițiile de polimerizare capabile să confere o distribuție de greutate moleculară cât mai îngustă.

În cazul polietilenei de joasă densitate (HP-LDPE), afirmarea mecanismelor de tip radicalic conduce la formarea de lanțuri cu o structură particulară, caracterizată de prezența ramificațiilor lungi și neuniforme atât prin dimensiuni, cât și prin localizare. La rîndul lor, acestea conțin ramificații scurte de lungime diferită în care, totuși, grupările etil și butil sînt majoritare [168].

La polietilenele liniare, gradul de ramificare este termenul prin care se caracterizează catena polimerică atît sub aspectul dimensiunii ramificațiilor (natura comonomerului), cât și sub aspectul numărului de ramificații (conținutul de comonomer). La rîndul său, gradul de ramificare se raportează fie la polimerul total, fie la fracțiuni separate prin solubilizare diferențiată [178a]. Numărul de ramificații se exprimă ca număr de grupe metil/1000 atomi C și se determină, în special, prin interpretarea spectrelor IR înregistrate pe filme de polietilena [35,168,178,179].

Pentru clasa HDPE, gradul de ramificare este caracterizat de valori cuprinse între 0 și 3 $-CH_3/1000$ atomi C [1], în timp ce, pentru domeniul LLDPE este preferată exprimarea sub formă de conținut de comonomer [178].

Distribuția ramificațiilor scurte, respectiv a conținutului de comonomer, în polimerul total este o caracteristică importantă în structura LLDPE. Fractionarea polimerului după criteriul conținutului de unități comonomere are la bază dependența dintre solubilitate și gradul de cristalinitate și se realizează prin aplicarea a două tehnici moderne: eluția pe coloană cu gradient de temperatură (TREF) și cristalizarea fracționată (CRYSTAF) [179 a].

La nivel intramolecular, posibilitatea existenței unor secvențe bloc de unități comonomere complică în cel mai înalt grad caracterizarea structurală a LLDPE. În investigarea unor asemenea detalii se apelează la tehnici pretentioase ca spectroscopia NMR și calorimetria diferențială cu compensarea puterii (DSC).

Afirmarea mecanismului de intrerupere a cresterii catenei prin transfer de β -hidrogen (vezi capitolul 3.2.) conduce la aparitia nesaturarilor terminale [1] care pot fi de tip vinil sau de tip viniliden.

Cind polietilene liniare se obtin in procedee ce utilizeaza catalizatori Ziegler-Natta heterogeni si H_2 ca agent de reglare a greutatilor moleculare prezenta nesaturarilor se minimalizeaza. In procedeele ce utilizeaza catalizatori de tip PHILLIPS intreruperea prin transfer de β -hidrogen este majoritara. Ca urmare, gradul de nesaturare al polietilenelor obtinute se situeaza in domeniul 1,0-1,6 nesaturari/1000 C [179 b], depasind semnificativ nivelul maxim de 0,3 nesaturari/1000 C inregistrat la polimerii anterior mentionati.

B. Greutatea moleculara medie

Indiferent de procedeul de obtinere, polietilenele se incadreaza in categoria polimerilor polidispersi. Gradul de polimerizare mediu si, mai ales, greutatea moleculara medie sint proprietatile prin care se caracterizeaza in sens global dimensiunea medie a lantului de polimer [168,178a]. In relatie cu modul de exprimare si cu metodele de determinare utilizate, greutatea moleculara medie poate fi raportata sub diferite denumiri.

Astfel, daca se noteaza cu n_i numarul de macromolecule cu greutatea moleculara M_i si cu $w_i = n_i M_i$ ponderea gravimetrica a macromoleculelor cu greutatea moleculara M_i , se pot defini:

greutatea moleculara medie numerica (\overline{M}_n), prin relatia:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{si}$$

greutatea moleculara medie gravimetrica (\overline{M}_w), prin relatia:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$$

In afara acestora, se utilizeaza larg denumirea de greutate moleculara medie viscozimetrica (\overline{M}_v).

Ca efect al caracterului polidispers, in cazul polietilenelor liniare valorile acestor greutati moleculare medii se afla in urmatorul raport relativ:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$$

iar ratiile $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, $\overline{M}_w/\overline{M}_v$ si $\overline{M}_v/\overline{M}_n$ pot fi utilizate drept criterii pentru aprecierea largimii distributiei de greutati moleculare [33,168].

Metodele absolute de analiza se bazeaza pe determinarea unor parametri ai solutiilor direct legati de greutatea moleculara a polietilenei dizolvate. Dintre acestea, cele mai des utilizate sint metoda osmometriei cu membrana semipermeabila pentru determinarea \overline{M}_n , si difuzia luminii pentru determinarea \overline{M}_w [168,178a].

Desi este o metoda relativa, viscozimetria cunoaste cea mai larga aplicare in determinarile de greutate moleculara. Principiul metodei consta in masurarea timpului de curgere a solutiei diluate, in decalina la 135 ° C, printr-o capilara calibrata. Viscositatea intrinseca, $[\eta]$, reprezinta valoarea limita a raportului dintre viscositatea specifica (η_{sp}) si concentratia solutiei (c):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} [(t/t_0 - 1)/c]$$

in care: t = timpul de curgere al solutiei de concentratie c

t₀ = timpul de curgere al solventului pur

Ea se leaga de valoarea \overline{M}_v prin relatia Mark-Kuhn-Houwink:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha$$

in care K si α sint constante alese in relatie cu detaliile de microstructura ale catenei [179c].

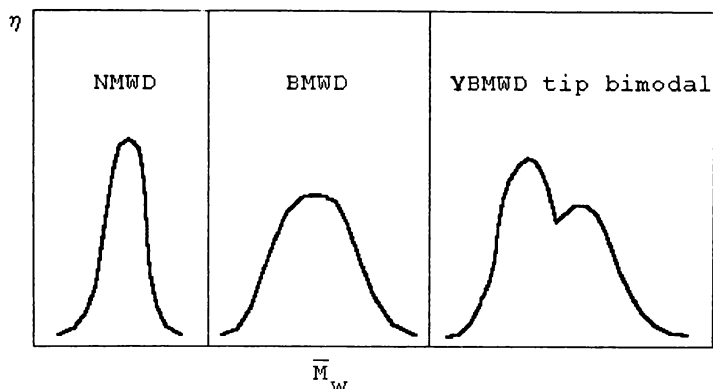
C. Distributia greutatilor moleculare (DGM)

Cea de-a treia caracteristica fundamentala a structurii moleculare a polietilenelor poate fi discutata in relatie cu largimea DGM sau gradul de polidispersie, pe de-o parte, si cu forma (alura) curbelor de distributie, pe de alta parte [33]. Evaluarea largimii DGM prin raportul a doua greutati moleculare este utila, dar nu suficienta, intrucit o caracterizare completa presupune cunoasterea alurii curbelor de distributie.

Fractionarea polietilenei in raport cu greutatea moleculara se poate realiza prin metode bazate pe dependenta solubilitatii cu dimensiunile catenei, cum sint precipitarea fractionata si elutia pe coloana [168]. Cea mai des utilizata metoda, superioara celorlalte prin simplitate, acuratete si versatilitate, este cromatografia de gel permeabil (GPC), denumita si cromatografie de excluziune sterica (SEC) [12,35,168]. Prin interpretarea cromatogramelor se calculeaza atit curbele diferentiale DGM, cit si valorile \overline{M}_w , \overline{M}_n si \overline{M}_v .

Raportul $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, denumit si indice de polidispersitate, este utilizat frecvent in evaluarea numerica a largimii DGM. Pentru polietilenele liniare, curbele diferentiale DGM se caracterizeaza prin alura Gaussiana asimetrica cu caracter ingust (NMWD) sau largit (BMWD). Alaturi de acestea, in Figura 6-2 este prezentat si cazul particular al DGM cu caracter foarte larg (VBMWD) de tip bimodal [179 d].

Figura 6-2. Curbe diferentiale MWD la probele de HDPE de tip unimodal si bimodal



6.1.2. Structura supramoleculara

Capacitatea de a se organiza in structuri cristaline este o consecinta fundamentala a caracteristicilor ce definesc structura moleculara. Ca urmare, existenta unei fractii considerabile de faza cristalina constituie trasatura esentiala a morfologiei polietilenelor [180.180a]. Intrucit subiectul este extrem de vast si de complicat, s-a preferat o abordare orientata asupra corelatiilor existente intre structura moleculara si structura supramoleculara.

A. Gradul de cristalinitate si densitatea.

Deoarece faza cristalina este constituita din cristale imperfecte, iar faza amorfa nu este total dezorganizata morfologic, polietilena nu arata o discontinuitate neta in valorile parametrilor fizici utilizati ca mijloace de determinare a raportului de faze. Din acest motiv, valorile gradului de cristalinitate sint influentate atit de natura parametrului masurat cit si de metoda de lucru [180b].

In spectrele de difractie a razelor X, picurile inalte si inguste atribuite fazei cristaline se suprapun peste un halou atribuit fazei amorse. Utilizand ariile acestor semnale, notate cu A_c si respectiv A_a , gradul de cristalinitate (f_c) rezulta din relatia:

$$f_c = \frac{1}{1 + K \frac{A_a}{A_c}}$$

Metoda bazata pe determinarea caldurii de topire, utilizand tehnicile analizei termice diferentiale (DTA) sau calorimetriei diferentiale (DSC), utilizeaza relatia de calcul:

$$C = \Delta H / \Delta H_c$$

in care gradul de cristalinitate (C) rezulta din caldura de topire a probei (ΔH) si caldura de topire a etalonului total cristalin (ΔH_c) [168].

La o temperatura data, densitatea (sau, volumul specific) reprezinta o reflectare directa a nivelului de organizare a structurilor morfologice existente in proba de polimer. Intrucit starea cristalina realizeaza cel mai inalt grad de compactitate intermoleculara, tehnicile simple si exacte, utilizate curent in determinarea densitatii (D), devin aplicabile pentru evaluarea gradului de cristalinitate (C) conform relatiei:

$$C = \frac{D_c(D - D_a)}{D(D_c - D_a)}$$

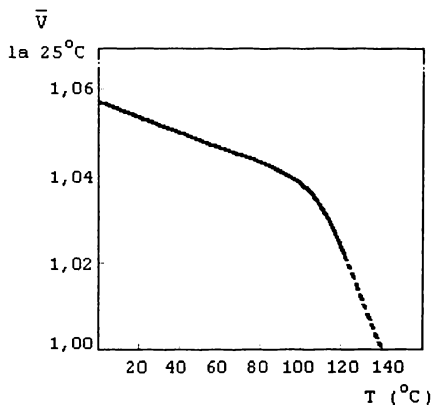
in care D_c si D_a sint densitatile polimerului total cristalin, respectiv total amorf, determinate la aceiasi temperatura cu D [168].

Astfel, cu toate ca densitatea este o consecinta a existentei unui anumit nivel de organizare cristalina, ea substituie gradul de cristalinitate in practica tehnica si comerciala si devine principalul criteriu de clasificare a polietilenelor liniare.

Cu toate ca o regularitate perfecta a structurii moleculare (ca, de exemplu, polimetilena monodispersa) confera polietilenelor abilitatea teoretica de a cristaliza in totalitate, acest deziderat este practic irealizabil [180c]. Cristalizarea polietilenelor din topitura este un proces extrem de delicat, astfel incit, realizarea conditiilor ideale pentru atingerea cristalinitatii de echilibru devine imposibila.

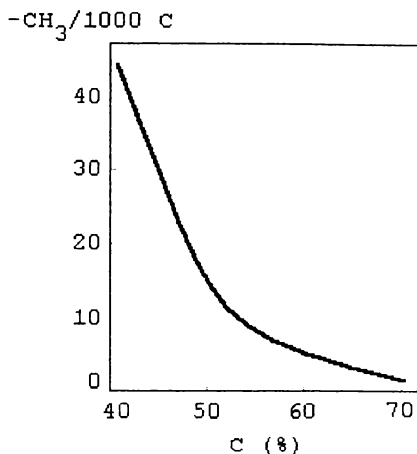
Istoria termica a transformarii de faza topitura - solid rece poate influenta gradul de cristalinitate pe domenii foarte largi. Efectul exercitat de viteza de cristalizare asupra gradului de cristalinitate este exemplificat prin reprezentarea din Figura 6-3 [168] a datelor experimentale obtinute in cristalizarea izoterma la diferite temperaturi a unei probe de polietilena liniara nefractionata.

Figura 6-3. Dependenta cristalinitatii, exprimata ca volum specific, de temperatura de cristalizare izoterma



Dintre caracteristicile de structura moleculara ale polietilenelor liniare, gradul de ramificare exercita o influenta considerabila. Astfel, reprezentarea din Figura 6-4 arata ca variatia numarului de ramificatii scurte pe domeniul 1-30 grupe $-\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ conduce la o evolutie in care valorile gradului de cristalinitate scad de la 75 % la 45 % [168].

Figura 6-4. Dependenta dintre numarul de ramificatii scurte si gradul de cristalinitate



Efectul lungimii ramificatiilor scurte, exemplificat prin datele din Tabelul 6.1., arata ca micșorarea cristalinitatii cu creșterea lungimii ramificatiei se evidentiaza indeosebi prin trecerea de la grupa metil (exemplul 2) la grupa etil (exemplul 3) [180d].

Tabelul 6.1. Dependenta dintre gradul de cristalinitate si lungimea ramificatiilor la LLDPE

Nr. crt.	Comonomer	Continut de comonomer (%)	Cristalinitate (%)	
			RX	DSC
1.	-	0	60	58
2.	C ₃ H ₆	5,4	41	36
3.	1-C ₄ H ₈	6,4	26	28
4.	1-C ₆ H ₁₂	6,6	20	26

Descresterea monotona a gradului de cristalinitate cu creșterea greutatii moleculare medii este ilustrata prin datele din Tabelul 6.2. [168].

Tabelul 6.2. Influenta \overline{M}_v asupra densitatii la HDPE

\overline{M}_v	D (g/cm ³)
38.000	0,993
45.000	0,983
170.000	0,981
250.000	0,975

B. Structura cristalina

Prin analogie cu omologii n-parafinici, polietilenei cristaline i se atribuie o celula elementara de tip ortorombic avind dimensiunile $a = 7,40 \text{ \AA}$; $b = 4,93 \text{ \AA}$ si $c = 2,53 \text{ \AA}$ [180]. Abaterile de la aceste dimensiuni de retea sint in mod deosebit legate de numarul si lungimea ramificatiilor scurte . Pe de alta parte, aparitia unor modificatii cristaline atribuite unor retele diverse (ortorombic deformat, pseudohexagonal, triclinic sau monoclinic) a fost pusa in legatura cu aplicarea diferitelor tratamente mecano-termice [35]. Elementul constitutiv al fazei cristaline este cristalul sub forma de placuta constituit prin plierea lanturilor polimerice [180c]. In reprezentarea din Figura 6-5, cristalul este caracterizat printr-o grosime data de inaltimea pliului ($l = 100 - 250 \text{ \AA}$) si prin faptul ca tipul predominant de pliere presupune reintrarea segmentului succesiv intr-o pozitie adiacenta la fata cristalului.

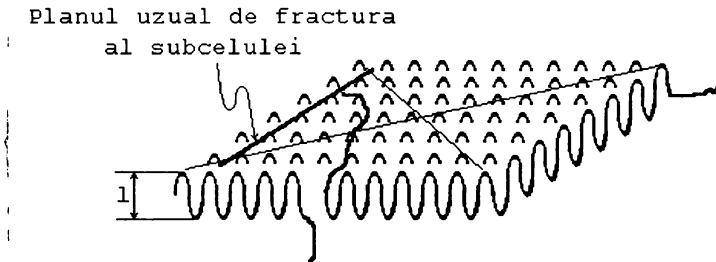


Figura 6-5. Monocristal de polietilena constituit prin plierea lanturilor

La polietilenele cristalizate din topitura, cristalele lamelare se asociaza in agregate de forma sferulitica. Intr-o astfel de structura, redată schematic in Figura 6-6, lamelele sint dispuse radial fata de un punct central si se compun spatial intr-o forma sferica gratie abilitatii acestora de a se ramifica [180].

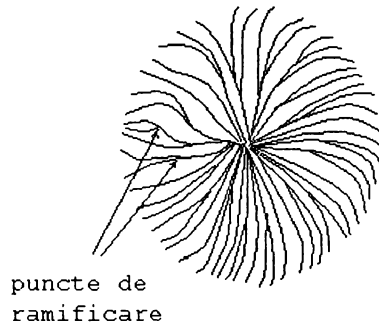


Fig. 6-6. Schema structurii sferulitice a polietilenei.

Intrucit in polietilenele liniare nu exista specii moleculare necristalizabile, prezenta masiva a fazei amorfe in cadrul structurilor morfologice globale a fost localizata in straturile interlamelare [180c]. O astfel de tratare este insa simplificata prin scoaterea din discutie a defectelor de cristal existente in interiorul placutelor. Pe de alta parte, studiile mai recente efectuate prin tehnicile spectroscopiei NMR si RAMAN au aratat ca insasi denumirea de faza amorfa, aplicata materialului din zonele interfaciale, este relativ fortata, termenul cvasiamorf fiind mai apropiat de starea termodinamica a speciilor si secventelor moleculare localizate aici [181.181a].

6.2. Proprietati generale

In afara considerentelor economice, utilizarea practica a polietilenelor presupune un ansamblu de calitati tehnice in care se disting trei directii principale de abordare:

(1) topirea si proprietatile reologice in topitura, (2) proprietatile mecanice in starea solida si (3) proprietatile de rezistenta fata de factorii de mediu.

6.2.1. Topirea si proprietatile topiturii

Una dintre consecintele majore ale integrării polietilenei în categoria polimerilor semicristalini constă în faptul că topirea sa decurge într-un interval mai mult sau mai puțin largit de temperatură [168,177].

A. Temperatura (intervalul) de topire

Topirea polietilenei este investigată prin utilizarea tehnicilor microscopiei optice, dilatometriei, analizei termice diferențiale (DTA) și calorimetriei diferențiale (DSC).

Pentru a elimina influența istoriei termice, încălzirea probei se face cu viteze foarte mici, ceea ce se asociază cu afirmarea unor procese de reordonare a structurilor morfologice [35,168]. În aceste condiții, picul de topire se îngustează iar valoarea sa finală (temperatura de topire) este mai înaltă.

Temperatura finală de topire (T_t) crește cu creșterea greutății moleculare numai pe domeniul $\overline{M}_v < 5000$, în timp ce lățimea DGM se asociază intervalului de topire [35,177]. În domeniul uzual de greutăți moleculare, intervalul de topire pentru HDPE este cuprins între 130 și 136 °C.

Prezența ramificațiilor în polietilenele liniare determină micșorarea considerabilă a valorilor T_t . În datele prezentate în tabelul 6.3., valorile T_t de calcul sînt obținute prin aplicarea ecuației lui Flory [168].

$$1/T_t - 1/T_t^\circ = -(R/\Delta H_u) \ln N_a$$

unde: T_t = temperatura de topire a polimerului ramificat;
 T_t° = temperatura de topire a polimerului perfect liniar;
 R = constanta gazelor;
 ΔH_u = căldura de topire pentru unitatea care se repeta;
 N_a = fracția molară de unități cristalizabile (grupe metilenice).

Tabelul 6.3. Dependenta T_t cu gradul de ramificare la polietilenele liniare

Proba	CH ₃ /1000 C	T _t masurata (°C)	T _t calculata (°C)
1.	0	132	137
2.	0,8	123	130
3.	2,8	113	116
4.	2,8	108	116
5.	8,7	105	96

Distributia statistica a unitatilor comonomere in LLDPE se asociaza cu micșorarea accentuata a T_t , in timp ce, o distributie regulata provoaca o largire a intervalului de topire [180d].

B. Proprietati reologice in topitura

Comportamentul pseudoplastic al topiturii de polietilena este caracterizat prin curbe de curgere in care dependenta dintre tensiunea de forfecare (τ) si viteza de forfecare ($\dot{\gamma}$) prezinta alura tipica din Figura 6-7 [168,181b].

Aceasta dependenta este descri-
sa de ecuatia Ostwald-de-Waele,
denumita si legea puterii:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n = (K \dot{\gamma}^{n-1}) \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}$$

in care termenul $K \dot{\gamma}^{n-1}$ reprezinta viscozitatea (η) iar exponentul n semnifica devierea de la comportamentul newtonian.

Domeniul pseudoplastic propriu-zis este incadrat, la valorile extreme ale $\dot{\gamma}$, de domeniile newtoniene inferior (caracterizat prin η_0) si superior (caracterizat prin η_∞).

Reologia topiturii de polietilena se studiaza in regim static sau in regim dinamic utilizind reometre de diverse tipuri

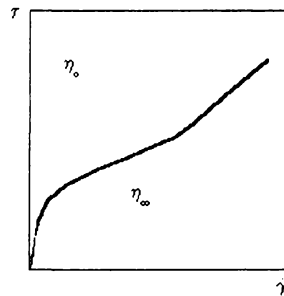


Fig. 6-7. Curba tipica de curgere pentru topitura de polimer

[177,181b]. Dintre parametrii reologici cei mai des utilizati se mentioneaza urmatorii:

- (1) *Viscozitatea aparenta a topiturii* (η) exprimata in Pa.s,
- (2) *Indicele de fluiditate* (ICT) reprezinta viteza volumica de curgere a topiturii sub actiunea unei tensiuni constante.

Se exprima in g/10 min si este invers proportional cu η .

- (3) *Rezistenta topiturii* (R_t) reprezinta un indice de curgere determinat la tensiuni de forfecare foarte mici si exprima capacitatea topiturii de a-si suporta propria greutate.

- (4) *Revenirea topiturii* sau *ratia de umflare a extrudatului* (SR) dupa iesirea din capilara este o masura a elasticitatii topiturii.

- (5) *Ratia de curgere* (MFR) este calculata ca raport intre ICT determinat la tensiune mare si ICT standard.

- (6) *Indicele de newtonietate* (NNI) este raportul intre valorile $\dot{\gamma}$ determinate la tensiuni extreme. Are aceeasi semnificatie cu MFR.

Pina la o valoare a greutatii moleculare \overline{M}_v de cca 5000, denumita si greutate moleculara critica, viscozitatea topiturii creste direct proportional cu \overline{M}_v [168]. Dincolo de \overline{M}_v critica, viscozitatea evolueaza dupa ecuatia exponentiala:

$$\eta = K M^a$$

in care valorile K depind numai de temperatura si de tipul de viscozitate, in timp ce exponentul a prezinta valori in intervalul 3-4.

Largimea DGM este determinanta pentru alura curbelor de curgere [177]. Acest efect este reprezentat calitativ in Figura 6-8. In acelasi timp, largirea DGM se afla in corelatie directa cu valorile

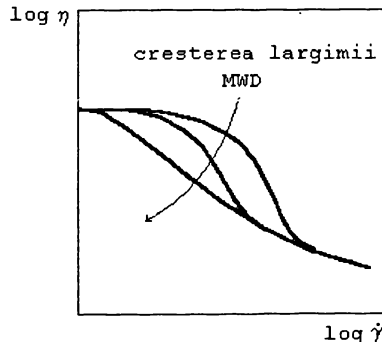


Fig. 6-8. Efectul largimii DGM asupra alurii curbelor de polietilena liniara

MFR si NNI, acesti parametri reologici fiind larg utilizati in evaluarea largimii DGM [33].

Prezenta ramificatiilor este un factor puternic de influenta asupra reologiei topiturii de polietilena [168]. Astfel, in cazul HP-LDPE, ramificatiile lungi pot depasi dimensiunile corespunzatoare \overline{M}_v critice, ceea ce se asociaza cu cresterea η . Comparativ cu aceasta, prezenta ramificatiilor scurte in LLDPE conduce la micșorarea η datorita caracterului ingust al DGM, valorile η sint mai putin influentate la viteze de forfecare marite (Figura 6-9).

Efectul lungimii ramificatiilor scurte, respectiv al naturii comonomerului, este relevat prin evolutia valorilor ICT redată in

Figura 6-10 [168].

Figura 6-10. Efectul lungimii ramificatiilor scurte asupra valorilor ICT

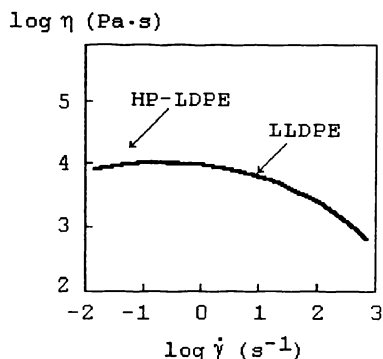


Fig. 6-9. Dependenta dintre viscozitate si viteza de forfecare la HP-LDPE si LLDPE [12]

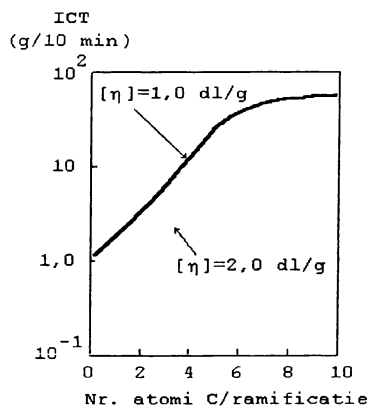


Figura 6-10. Efectul lungimii ramificatiilor scurte asupra valorilor ICT

6.2.2. Proprietatile mecanice in stare solida

Proprietatile mecanice ale polietilenelor sint in mare parte datorate faptului ca natura semicristalina le confera rigiditate pe un domeniu extins de temperatura [35,168,177].

Obiectivul principal al determinării acestor proprietăți îl constituie testarea potențialului de utilizare al polietilenelor. Metodele utilizate sînt diverse și numeroase iar corelațiile dintre tensiune, timp, temperatură și deformare sînt extrem de complexe [182]. Din aceste motive, testarea se execută în condiții standardizate.

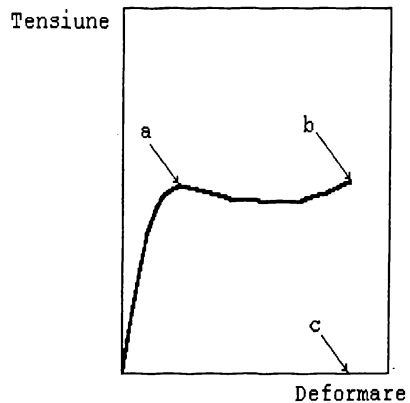
Intr-o tratare de principiu, subiectul va fi abordat în legătură cu următoarele aspecte: (1) testarea la tracțiune, (2) testarea la impact, și (3) corelații între structură și proprietăți mecanice.

A. Testarea la tracțiune

Inercarea la tracțiune este testul pe baza căruia se trasează curba tensiune-alungire reprezentată schematic în Figura 6-11. Curba evidențiază trei repere distincte, caracteristice pentru următoarele proprietăți:

- (a) limita de curgere,
- (b) rezistența la rupere,
- (c) alungirea la rupere.

Figura 6-11. Curba schematică tensiune - alungire pentru polietilene [168]



Limita de curgere este rezistența elastică maximă, caracteristică momentului de discontinuitate în care alungirea continuă să crească fără creșterea tensiunii. Rezistența la rupere este tensiunea ce marchează momentul ruperii epruvetei iar alungirea la rupere exprimă raportul dintre ultima dimensiune și dimensiunea inițială.

De asemenea, testul de alungire oferă posibilitatea determinării modulului de elasticitate, cunoscut și sub denumirea de rigiditate [182]. Rigiditatea reprezintă tensiunea

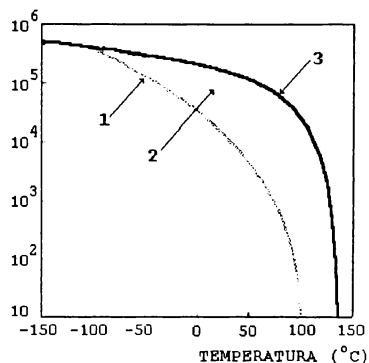
necesara pentru a realiza o alungire de 1% la o viteza de tractiune de 0,1 L/min. (L = lungimea initiala). Ea evolueaza cu cresterea temperaturii conform dependentelor din Figura 6-12 RIGIDITATE (p.s.i.) [168].

Figura 6-12. Variatia rigiditatii cu temperatura la polietilene cu densitati diferite

1: $d = 0,895 \text{ g/cm}^3$

2: $d = 0,918 \text{ g/cm}^3$

3: $d = 0,968 \text{ g/cm}^3$



B. Testarea la impact

Inercarea la impact are ca obiectiv determinarea energiei de impact unitare ce poate fi suportata de materialul supus la o tensiune aplicata in regim de viteza inalta (soc). Testul de impact utilizeaza tehnica traditionala a pendulului cu ciocan si epruvete cu dimensiuni sever standardizate.[177]. In functie de modul de fixare al epruvetei si de punctul in care se aplica lovitura de soc se disting trei tipuri de determinari: impactul CHARPY, impactul IZOD si impactul de alungire.

In mod arbitrar, rezistenta la soc este considerata a reprezenta aria de sub curba tensiune-alungire din Figura.6-12, fiind deci produsul dintre tensiune si deformare [168].In acord cu aceasta interpretare, cresterea rezistentei la impact este in mod direct corelata cu cresterea greutatei moleculare si cu ingustarea DGM.

C. Corelatii intre structura si proprietatile mecanice

Faptul ca intre proprietatile moleculare si proprietatile mecanice se interpune structura supramoleculara a starii solide constituie o complicatie majora in tabloul acestor corelatii. La rindul lor, structurile morfologice ale polietilenelor sint atit

de complicate incit, pentru o abordare completa, este necesar sa se ia in considerare o multime de detalii (vezi capitolul 6.1.3) La nivelul acestor detalii, cele mai mari diferente se observa intre trei mari clase de polietilene si anume: homopolimerul liniar (HDPE), homopolimerul ramificat (HP-LPDE) si copolimerii liniari (LLDPE).

Cu toate ca existenta unor corelatii generale, cu valabilitate extinsa pe intregul domeniu al polietilenelor, nu poate fi sustinuta, exista studii de mare intindere si acuratete care evidentiaza citeva trasaturi generale [180a].

Astfel, dependenta liniara dintre limita de curgere si densitate, reprezentata in Figura 6-13, se afirma pe intregul spectru al polietilenelor.

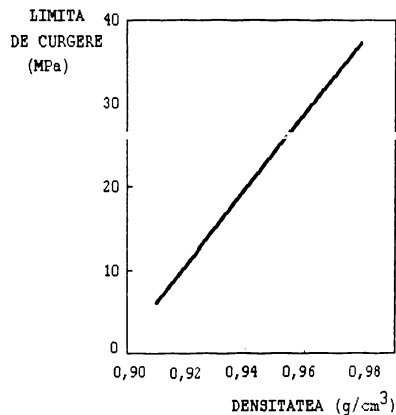


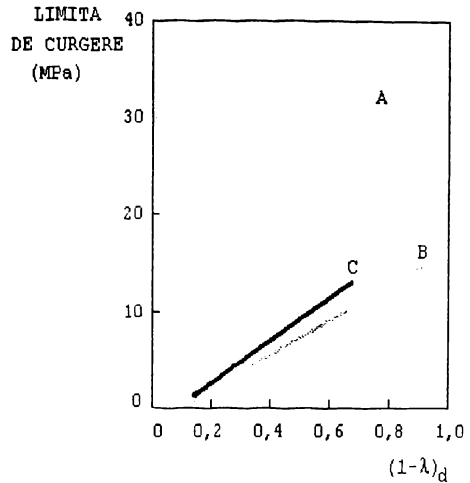
Figura 6-13. Dependenta limita de curgere -densitate la polietilena

Daca reprezentarea se face in raport cu gradul de cristalinitate calculat pe baza densitatii, $(1-\lambda)_d$, se observa ca HDPE si LDPE se inscriu in dependente distincte (Figura 6-14).

Unul dintre cele mai importante detalii este considerat a fi grosimea medie a lamelei cristaline (L_R).

Figura 6-14. Dependenta limita de curgere - cristalinitate la polietilena;

A,B: HDPE (A la 25°C, B la 75°C)
C: HP-LDPE



CONFORM reprezentarii din Figura 6-15, cresterea liniara a limitei de curgere se extinde pe intregul domeniu de valori ale L_R .

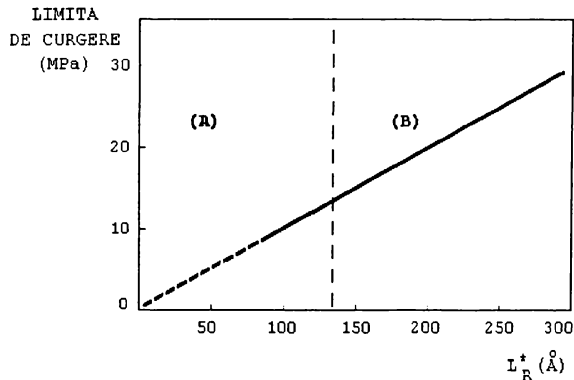
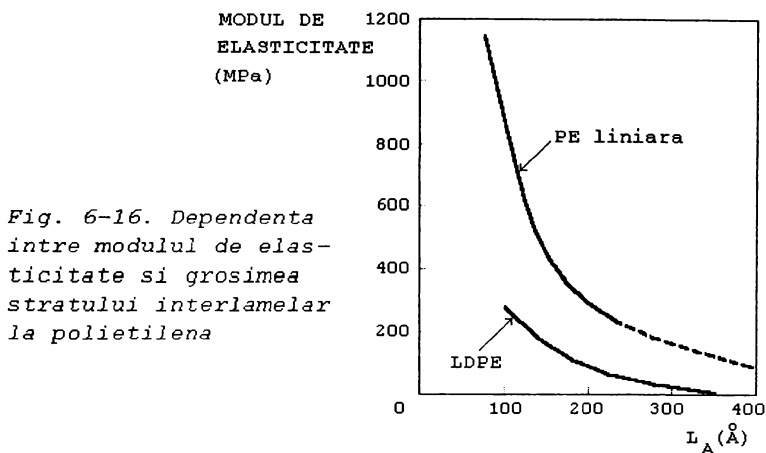


Fig. 6-15. Dependenta limita de curgere - grosimea medie de cristalit (L_R^*) pentru polietilena ramificata (A) si liniara (B)

Pentru modulul de elasticitate, reprezentarea cea mai relevanta s-a observat in dependenta fata de grosimea stratului interlamelar (L_A) calculata din gradul de cristalinitate (Figura 6-16).



6.2.3. Alte proprietati

Extinderea si diversitatea utilizarilor practice ale polietilenelor sint sustinute in buna masura de comportamentul remarcabil al acestora in raport cu factorii generali si specifici de mediu [12,168,177].

Cu toate ca, prin structura sa moleculara, polietilena este relativ inerta fata de oxidarea directa, degradarea oxidativa se considera a fi principala cale de depreciere a calitatilor de utilizare. In acest sens, aplicarea unui sistem eficient de stabilizare/antioxidare este de importanta primordiala [182a]. Vulnerabilitatea fata de oxidare este amplificata de prezenta ramificatiilor si a nesaturarilor, cit si de micșorarea gradului de cristalinitate.

Polietilena liniara este insolubila sub temperatura de 60°C iar, peste aceasta limita, se observa o solubilitate semnificativa in hidrocarburi aromatice si solventi clorurati. Pe de alta parte, intr-o serie larga de solventi, se produce o gonflare asociata cu deteriorarea proprietatilor mecanice [12,35,177]. Absenta ramificatiilor, greutatea moleculara inalta si cristalinitatea ridicata sint considerate a sustine direct cresterea rezistentei la solventi.

Sub forma de film, polietilena are excelente proprietati de bariera fata de substantele gazoase cu molecula mica.

Coeficientul de permeabilitate al vaporilor de apa, oxigenului si bioxidului de carbon este puternic influentat de gradul de cristalinitate, respectiv de valorile densitatii [168].

Rezistenta polietilenelor la atacul chimic direct este exceptionala [12]. Exceptie fac acidul azotic fumans si solutia de permanganat de potasiu in acid sulfuric, al caror atac se localizeaza in special in zonele amorfe [177].

Multiplele utilizari ale polietilenelor in domeniul electrotehnic sint sustinute de proprietatile sale izolante apreciate prin valorile permitivitatii, pierderilor in dielectric si rezistivitatii de volum [168]. La tensiuni mari, valorile rigiditatii dielectrice (rezistenta la strapungere) sint puternic afectate de prezenta impuritatilor de orice fel, si a metalelor in special. Din acest motiv, HP-LDPE este preferata polietilenelor liniare.

In incheierea acestui capitol, in Tabelul 6.3. se prezinta valori pentru proprietatile generale ale unor tipuri reprezentative de polietilene selectate din sortimentatia firmelor REPSOL, HOECHST si BRITISH PETROLEUM (BP) dupa criteriul greutatilor moleculare medii [12].

6.3. Tipuri de polietilene si domenii de utilizare

Incadrarea polietilenelor in cele trei clase principale, respectiv HP-LDPE, HDPE si LLDPE, este detaliata in clasificari secundare dupa criteriul caracteristicilor de structura.

Utilizarile polietilenelor sint de o exceptionala diversitate si intindere. Luind in considerare si criteriul tehnicilor de prelucrare, aplicatiile se incadreaza in proportie de 75% in cinci domenii principale. Realizarea compromisului optim intre prelucrabilitate, calitatile de utilizare si costuri reprezinta cheia evolutiei si a diversificarii aplicatiilor in cadrele fiecaruia dintre domenii [176a].

Tabelul. 6.3. Proprietati generale ale polietilenelor comerciale

Sortiment	HP-LDPE	HDPE	LLDPE	
PROPRIETATE (U/M)	REPSOL PE 077/A	HOECHST GD-4755	B. P. LL 0209	Metoda
MI (g/10 min)	1,1	1,1	0,85	190°C; 2,16 Kg
HLMI (g/10 min)	57,9	50,3	24,8	190°C; 21,6 Kg
Ratia de umflare (SR)	1,43	1,46	1,11	
Densitate (g/cm ³)	0,924	0,961	0,922	usor condit.
Cristalinitate (%)	40	67	40	DSC
Temp. de topire (°C)	110	131	122	DSC
Temp. VICAT (°C)	93	127	101	5°C/min.
Grad de ramificare (CH ₂ /1.000C)	23	1,2	26	IR
M _w	87.000	96.000	96.000	SEC
M _n	17.000	18.000	23.000	SEC
Comonomer		1-C ₄ H ₈	1-C ₃ H ₆	RMN
Limita de curgere (MPa)	12,4	26,5	10,3	50 mm/min
Rezist. la rupere (MPa)	12,0	21,1	25,3	
Modul elasticitate (MPa)	240	885	199	flexare
Energie impact (KJ/m ²)	-crestat -necrestat	61 74	5 187	63 72
Permeabilitate la 1 MHz	2,28			
Tangenta pierderi	10 ⁻⁴			
Rezist. vol. (Ohm m)	10 ¹⁶			
Rezist. strapungere (KV/m)	20			

valori calculate fara corectiile pentru lungimea ramificatiilor de catena

6.3.1. Clasificarea polietilenelor

Dupa criteriul densitatii, polietilenele se impart in urmatoarele grupe si subgrupe:

(1) HP-LDPE = polietilena de inalta presiune si joasa densitate:

0,910-0,925 g/cm³

(2) HDPE = polietilena de inalta densitate: 0,940-0,970 g/cm³

(3) LDPE = polietilena liniara de joasa densitate cu urmatoarele subgrupe:

- MDPE = poliétilena de medie densitate: 0,925 - 0,940 g/cm³

- LDLPE = polietilena de joasa densitate liniara:

0,910-0,925 g/cm³

- VLDPE = polietilena liniara de foarte joasa densitate:

0,900-0,915 g/cm³ si

- ULDPE = polietilena liniara cu densitate extrem de joasa:

0,880-0,900 g/cm³

In cadrul polietilenelor liniare, aceeasi clasificare poate fi corelata cu continutul de comonomer, ca in Figura 6-17 sau cu valorile rigiditatii, ca in Figura 6-18 [176a].

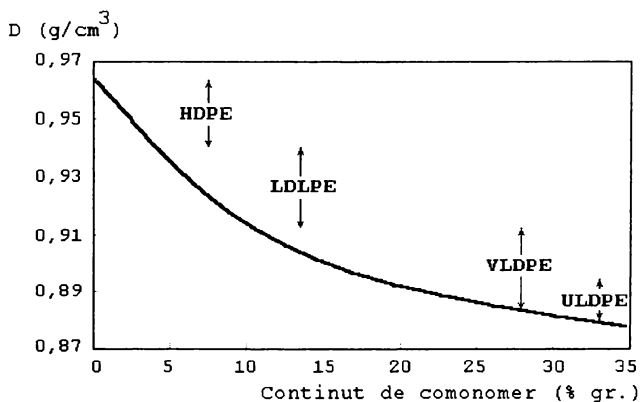


Figura 6-17. Densitatea si continutul de comonomer in polietilenele liniare (comonomer \geq 1-C₄H₈)

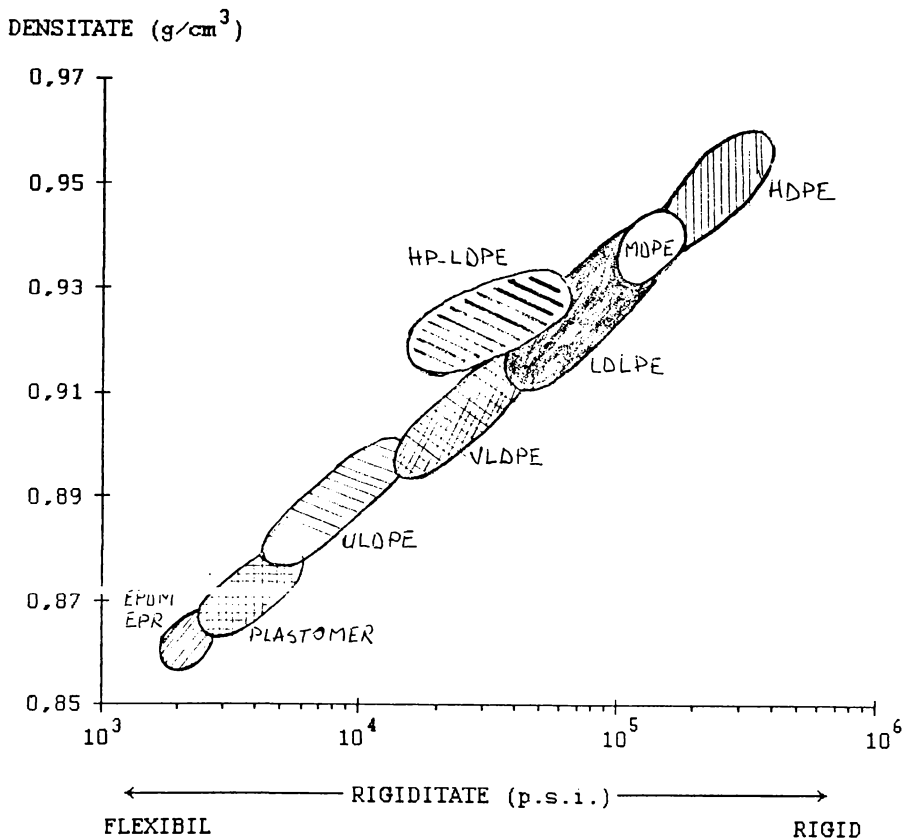


Figura 6-18. Densitatea si rigiditatea polietilenelor

In raport cu natura comonomerului, clasa LLDPE se poate imparti in: copolimeri cu propilena, cu 1-butena, cu 4-metil-1-pentena, cu 1-hexena si cu 1-octena.

De asemenea, in relatie cu repartitia unitatilor comonomere in polimerul total, sint mentionati copolimerii cu repartitie heterogena a ramificatiilor scurte si copolimeri cu repartitie omogena a ramificatiilor scurte [179a].

Asa cum s-a aratat in capitolul 6.1.1., lungimea medie a catenei de polimer se poate evalua prin greutatea moleculara medie \bar{M} , prin viscozitatea intrinseca a solutiilor diluate $[\eta]$, si mai ales, prin valorile indicelui de fluiditate ICT.[12]. In relatie cu domeniile de valori ale acestor parametri, polietilenele liniare se pot clasifica in:

- (1) LMWPE = polietilene cu greutate moleculara mica;
ICT > 100 g/10 min.
- (2) MMWPE = polietilene cu greutate moleculara intermediara
ICT = 0,1-100 g/10 min.
- (3) HMWPE = polietilene cu greutate moleculara inalta;
ICT = 0,01-0,1 g/10 min.
- (4) UHMWPE = polietilene cu greutate moleculara ultrainalta
 $[\eta] > 10 \text{ dl/g}$, $\overline{M}_v \geq 10^6$.

Clasificarea polietilenelor liniare dupa criteriul distributiei de greutati moleculare (DGM) se face in raport cu valorile parametrilor utilizati pentru evaluarea largimii DGM si cu alura curbelor de distributie [33,176a], dupa cum urmeaza:

- (1) NMWDPE = polietilene cu DGM ingusta; $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 5$,
MFR (ICT_{0,1} / ICT₁₀₀) < 30, NNI < 20.
- (2) BMWDPE = polietilene cu DGM larga; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 5-15$,
MFR = 30-80, NNI = 20-50.
- (3) VBMWD = polietilene cu DGM foarte larga; $\overline{M}_w/\overline{M}_n > 15$,
MFR > 80, NNI > 50.
- (4) Polietilena unimodala = polietilena cu DGM de tip Gaussian
- (5) Polietilena bimodala.

6.3.2. Domenii de utilizare

Aplicatiile finale reprezinta, din punctul de vedere al prelucratorilor si al utilizatorilor, un criteriu de clasificare conform caruia polietilenele se distribuie in urmatoarele domenii majore:

- 1) filme si placi
 - 2) corpuri suflate
 - 3) corpuri injectate
 - 4) tevi si conducte
 - 5) fire si cabluri
- alte utilizari

Repartitia consumului de polietilene si ponderea fiecărei clase in cadrul acestor domenii la nivel mondial, in anul 1992, este prezentata in Figura 6-19 [176a].

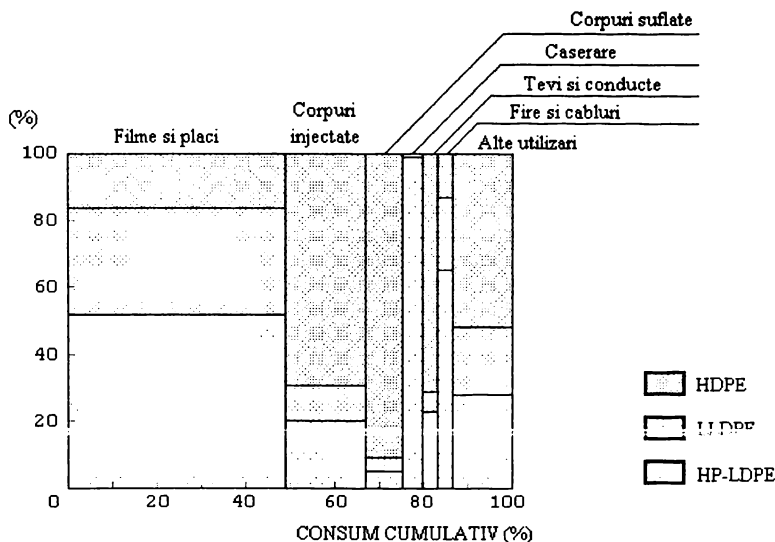


Figura 6-19. Repartitia consumului global de polietilene pe domenii de utilizare si clase de polimer

A. Filme si placi

Acest domeniu este marcat de competitia acerba dintre LLDPE si HP-LDPE, in care primele se impun prin rezistentele superioare la impact si la sfisiere [183]. Intrucit prelucrarea LLDPE in film suflat este mult mai dificila, solutia utilizarii amestecurilor LLDPE/HP-LDPE cunoaste o larga extindere [183a,183b].

LLDPE utilizate in acest domeniu apartin grupelor LDL, NMWD si MMW (cu valori ICT intre 0,5 si 2,5 g/10 min.).

HDPE este aplicata in special pentru domeniul de film subtire caruia ii confera o rezistenta mecanica excelenta. Sortimentatia specifica se incadreaza in grupele HMW si VBMWD (de preferinta cu alura bimodala) [179d,183c].

B. Corpuri suflate

Containerele pentru lichide, formate prin procedeul extrudere-suflare, reprezinta un domeniu in care HDPE acopera circa 90% din totalul utilizarilor. Alegerea este sustinuta indeosebi de rigiditatea inalta si de rezistenta la fisurare in mediu ce caracterizeaza grupele HD si MD, BMWD si MMW (pe domeniul ICT = 0,1-0,5 g/10 min.) [12,168,176a].

Pentru containerele de mare capacitate sint preferate HDPE din grupele HMW si VBMWD.

C. Corpuri injectate

Aproximativ 15% din totalul polietilenelor este utilizat in domeniul reperelor formate prin procedeul injectiei. Polietilenele liniare din grupele HD si MD, NMWD si MMW (valori ICT intre 2-25 g/10 min.) ofera cel mai bun compromis intre rigiditate, curgerea in matrita si uniformitatea de suprafata a corpului injectat [12,168].

Citeva tipuri de LDPE din grupele LDL, NMWD si MMW (cu valori ICT > 10 g/10 min.) sint utilizate preferential in anumite repere [12,183].

D. Tevi si conducte

Acest domeniu cu pondere mica in consumul total reprezinta una dintre putinele aplicatii ingineresti ale polietilenelor. Pentru utilizarea in retelele de distributie locala a apei si a gazelor naturale se prefera conducte cu diametre intre 50 si 350 mm confectionate prin extruderea HDPE sau MDPE (comonomer 1-butena sau 1-hexena), grupele HMW si BMWD [184,184a,184b].

E. Fire si cabluri

In acest domeniu, polietilenele se utilizeaza ca material de acoperire cu rol de protectie (cabluri si fire telefonice) sau cu rol de electroizolator [12,168]. In proportie de 70% aplicatiile sint acoperite de HP-LDPE [176a]. Introducerea si extinderea utilizarii polietilenelor liniare din grupa LDL [184c] este sustinuta de rezistenta exceptionala la fisurarea in mediu.

7. SCOPUL LUCRĂRII. PROGRAMUL DE CERCETARE.

Cercetarea și dezvoltarea prin eforturi proprii a catalizatorilor Ziegler-Natta suportati a fost abordată avându-se în vedere ideea modernizării tehnologiei de fabricație a HDPE aplicată la S.C. ARPECHIM Pitești (licența MITSUI cu catalizatori pe baza de $TiCl_3$), prin înlocuirea catalizatorilor clasici cu catalizatori suportati.

Ulterior, la acest motiv s-a adăugat dezideratul eliminării importului de catalizator necesar capacităților de fabricare a HDPE (licența MITSUI cu catalizator suportat pe baza de $MgCl_2$) dezvoltate la S.C. SOLVENTUL Timișoara, S.C. PETROLUL Teleajen și S.C. PETROMIDIA Constanța.

Asa cum s-a arătat în capitolul 2.3., există o diversitate de metode generale și o infinitate de variante preparative pentru sinteza catalizatorilor suportati. Aceasta situație a complicat în cel mai înalt grad orientarea spre o abordare experimentală cât mai adecvată la posibilitățile existente și la scopul propus. Într-un astfel de context, opțiunea pentru utilizarea suporturilor de interacțiune pe baza de MgO , $Mg(OH)_2$, și saruri de Mg ale acizilor anorganici se sprijină pe o serie de avantaje ca:

- (1) materiale ușor accesibile
- (2) compusi stabili chimic, ușor manipulabili
- (3) tratamente de activare în condiții moderate
- (4) metoda preparativă caracterizată prin simplitatea operațiilor și prin moderata parametrilor de lucru.

Din punct de vedere descriptiv, metoda preparativă susmenționată este relevată în literatura de patente aparținând perioadei 1965-1975. Într-o încercare de sistematizare, catalizatorii revendicați sunt grupați după criteriul compoziției de Mg prezent ca fază majoritară în suportul utilizat.

Utilizarea MgO este în general asociată cu tratamente de activare ce urmăresc modificarea structurii chimice de suprafață. Astfel, sunt revendicate fluidizarea cu azot umed [185] și tratarea cu $t-C_4H_9Cl$ [186] sau CH_3OH [187], urmate de evaporare și

uscare la vid. De asemenea, se mentioneaza utilizarea MgO asociat cu o faza minoritara hidrocarbonata [188] sau trecerea, prin reactia cu $TiCl_4$ si acetat de etil, in complexi solubili de tipul $MgTiOCl_4 \cdot 2ED$ [189].

$Mg(OH)Cl$, unul dintre primele suporturi de interactiune cu rezultate notabile, se obtine pornind de la $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ [190] sau de la solutii apoase rezultate din amestecarea $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ cu $Mg(OH)_2$ [191] prin aplicarea unor tratamente termice elaborate si riguros controlate.

$Mg(OH)_2$ anhidru se utilizeaza dupa o activare termica in conditii moderate [192,193] sau intr-un regim mai energetic asociat cu transformarea partiala in MgO [194]. Macinarea amestecurilor cu $AlCl_3$ este un tratament de activare promovat si continuat de firme japoneze [195].

Dintre carbonatii bazici de magneziu, hidromagnezita (HM) cu formula generala $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ sau $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$ este cel mai des intilnita. Se utilizeaza ca atare [193] sau modificata prin tratare termica la $500^\circ C$ in curent de azot uscat [196] sau azot umed. Suporturile pe baza de $MgCO_3$ [197] si $Mg(OCOCl_3)_2$ [198] sint activate prin macinare in amestec cu $AlCl_3$ urmata de tratari termice, in timp ce tratamentele similare ale $Mg(OCOCH_3)_2$ se fac in absenta $AlCl_3$ [199].

Metoda generala de preparare a catalizatorilor consta in impregnarea suporturilor cu $TiCl_4$ sau derivatii acesteia, urmata de indepartarea Ti nelegat prin spalari succesive cu hidrocarburi saturate (hexan, ciclohexan, heptan). Astfel, impregnarea poate fi condusa fie in $TiCl_4$ la $130-140^\circ C$ [186, 190, 192, 194, 196, 200], fie in solutii hidrocarbonate de $TiCl_4$ [195, 197, 201] sau de alcoxicloruri de titan [185, 188, 191, 193, 198, 202, 203]. O tratare finala suplimentara cu alchili de aluminiu clorurati este mentionata in legatura cu imbunatatirea morfologiei polimerului nascind [195].

Intrucit performantele raportate sint obtinute in conditii de polimerizare diferite (vezi si capitolul 2.3.5), discutia lor comparativa este foarte delicata. O exemplificare in acest sens a catalizatorilor considerati a fi cei mai performanti este prezentata in Tabelul 7-1. Daca se are in vedere un regim de

Tabelul 7.1. Catalizatori o btinuti prin utilizarea suporturilor de interactiune

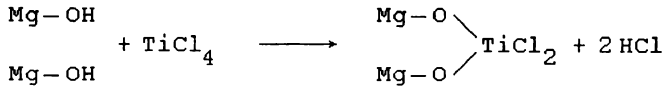
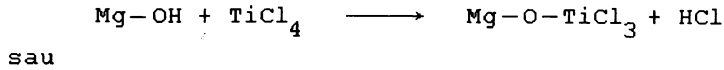
Nr. crt.	FIRMA	Anul inreg	Tip catalizator	POLIMERIZAR :					PERFORMANTE				Ref.
				H ₂ (MPa,%)	Pr (MPa)	T (°C)	τ (h)	Y (Kg/g.)	ICT (g/10')	[η] (dl/g)	D _v (g/cm ³)		
1.	SOLVAY	1965	TiCl ₄ /Mg(OH)Cl	1,0	2,2	9	2	1,5	-	1,2	-	-	[190]
2.	HOECHST	1968	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /Mg(OH)Cl	30	0,7	8	7	4,5	-	2,1	-	-	[191]
3.	SOLVAY	1968	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /Mg(OH) ₂	0,2	0,4	8	2	2,0	3,0	-	-	-	[192]
4.	HOECHST	1968	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /Mg(OH) ₂	30	0,7	8	7	6,0	-	1,8	-	-	[193]
5.	MONTEDISON	1968	TiCl ₄ /Mg(OH) ₂	0,5	1,0	8	7	5,5	-	2,0	>0,35	-	[194]
6.	CHISSO	1979	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /Mg(OH) ₂ + AlCl ₃	1,8	3,5	8	1	25,0	0,3	-	0,37	-	[195]
7.	ARPECHIM	1977	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /Mg(OCOME) ₂	0,4	0,8	8	2	4,0	5,0	-	>0,35	-	[199]
8.	SOLVAY	1968	TiCl ₄ /HM	0,4	1,0	8	1	2,5	0,2	-	-	-	[200]
9.	HOECHST	1968	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /MgO	25	0,7	8	7	4,0	-	2,1	-	-	[185]
10.	B.P.	1975	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /MgO	0,4	4,0	9	1	5,5	3,0	-	-	-	[203]
11.	ARCO	1979	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /MgO	0,3	1,5	9	2	4,5	3,5	-	>0,38	-	[187]
12.	ARPECHIM	1981	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /MgO	0,3	0,8	8	2	5,0	4,5	-	>0,30	-	[188]
13*	MONTEDISON	1969	Ti(OR) _x Cl _{4-x} /MgCl ₂ -anhidra*	0,5	1,5	8	8	≈70	-	1,8	0,40	-	[204]

* Catalizator obtinut prin macinarea componentelor timp de 20 ore.

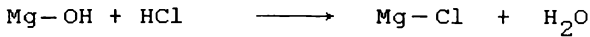
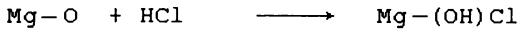
polimerizare caracterizat prin presiune totala intre 0,5 si 1,0 MPa, temperaturi intre 80-90 °C si timp de polimerizare intre 2 si 3 ore, se poate afirma ca productivitatile obtinute sint comparabile pe intreaga serie de exemple 1-12. Ele se situeaza la un nivel cuprins intre 1 si 5 Kg/g, in timp ce polimerul prezinta valori ale indicelui de fluiditate intre 0,1 si 10 g/10min. Comparativ cu acestia, catalizatorul din aceiasi promotie (exemplul 13), obtinut prin macinarea indelungata a $MgCl_2$ anhidre cu alcoxicloruri de Ti, realizeaza productivitati apreciate a se afla (in conditii similare) in jur de 10 Kg/g_{cat} [204].

Investigatiile de fond asupra procesului de interactiune dintre suporturile mentionate si compusii de Ti si asupra structurilor catalitice astfel formate sint extrem de restrinse. Intre acestea, studiile efectuate de Anderson [10] si de Eley [11] asupra catalizatorilor de tipul $TiCl_4/MgO$ constituie fundamentul pentru formularea si acreditarea modelului conform caruia legarea Ti este imaginata ca decurgind prin participarea grupelor OH superficiale. Acesti autori au constatat ca in spectrele de absorbtie IR ale MgO obtinut prin descompunerea $Mg(OH)_2$ in vid la 400 °C exista doua benzi de absorbtie diferite ale grupelor OH, atribuite astfel: (A) grupe OH situate pe suprafata cationilor (la 3770 cm^{-1}), respectiv, (B) grupe OH intre suprafetele cationilor (la 3640 cm^{-1}). In spectrul produsului de interactiune $TiCl_4/MgO$, disparitia benzii (A) si transformarea benzii (B) intr-un semnal largit care apare la 3650 cm^{-1} sint considerate argumente in favoarea ideii ca grupele OH de tip (A) reactioneaza usor cu $TiCl_4$, in timp ce grupele (B) sint mult mai putin accesibile. Cuplind investigatiile cu determinari microgravimetrice si extinzind studiile asupra reactiei produsului de impregnare cu $AlEt_3$, pe de o parte si asupra interactiunilor dintre MgO activat si D_2O , $SiCl_4$ sau HCl , pe de alta parte, ei au propus un mecanism descris prin urmatoarele procese chimice de suprafata:

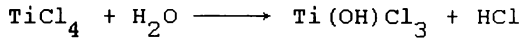
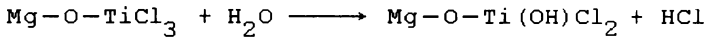
(1) reactia dintre hidroxiilii de suprafata si $TiCl_4$:



(2) reactiile HCl degajat cu grupele hidroxiil si ionii de oxigen superficiali:



(3) reactia dintre H_2O formata cu grupele $TiCl_3$ "legate" sau cu $TiCl_4$ adsorbit fizic la suprafata suportului:



Dupa cum s-a aratat in capitolul 2.3, scaderea interesului pentru metoda preparativa discutata s-a produs ca efect al performantelor de exceptie realizate concomitent de catalizatorii preparati prin utilizarea $MgCl_2$ anhidra, a alchililor sau alcoxiizilor de Mg. Ca urmare, eforturile de investigare stiintifica s-au orientat exclusiv in aceasta directie considerata a fi esentiala atat pentru formarea cit si pentru intelegerea structurilor catalitice heterogene de inalta performanta. Astfel, in ciuda avantajelor potentiale anterior mentionate, catalizatorii obtinuti prin utilizarea suporturilor de interactiune au fost practic abandonati la finele anilor 70. In continuare, discutia acestora s-a facut in asociere cu modelul Anderson-Eley si cu performantele initiale.

Intr-o prima etapa, lucrarile experimentale abordate de cercetarea romaneasca au condus spre catalizatorul de succes obtinut prin aplicarea acetatului de magneziu in calitate de suport [199]. In plus, lucrarile din aceasta perioada au meritul de a fi rezolvat problemele legate de tehnica experimentală

pentru obtinerea si utilizarea catalizatorilor suportati de la faza laborator pina la faza industriala [205], cit si al abordarii investigatiilor structurale prin aplicarea urmatoarelor tehnici: analiza termica diferentiala (DTA), difractia razelor X, microscopia electronica [101, 206]. Incercarile initiale de a utiliza MgO comercial in calitate de suport au condus la catalizatori lipsiti de interes. Un experiment accidental, in care MgO expus contactului indelungat cu aerul atmosferic s-a activat prin fluidizare in azot cald, va schimba complet aceasta situatie. Pornind de aici, s-a initiat o noua abordare experimentală care, pe baza acumulării unui apreciabil volum de lucrări se va finaliza prin definirea unei familii de catalizatori suportati originali [102,103,188, 207,208,209]. Faptul ca performantele realizate se situeaza la nivelul catalizatorilor comerciali moderni este o realitate deja probata in practica, atat prin dezvoltarea unui reprezentant al familiei, cit si prin utilizarea sa cu succes in fabricatia curenta a polietilenei de inalta densitate.

In paralel cu acestea, rezultatele obtinute prin investigarea structurilor catalitice si prin studiul polimerizării etilenei constituie inca un punct de sprijin in favoarea unor interpretari teoretice ce depasesc cadrul ingust al modelului Anderson-Eley [102,209].

Pe baza selectionarii experimentelor si investigatiilor considerate a fi cele mai relevante, lucrarea de fata isi propune o prezentare si o tratare a rezultatelor in sensul abordarii urmatoarelor problematici: calitatea de suport a MgO, interactiunea dintre suport si alcoxiclorurile de Ti, structurile catalitice formate si cinetica polimerizării etilenei. In plus, se face o trecere in revista a etapelor prin care unul dintre reprezentantii familiei de catalizatori originali a fost dezvoltat la scara industriala si aplicat in fabricatia polietilenei de inalta densitate.

PARTEA EXPERIMENTALA

A. SINTEZA SI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR SUPORTATI

8. SINTEZA CATALIZATORILOR SUPORTATI

8.1. Introducere

Lucrarile experimentale au fost abordate in scopul elaborarii unei variante preparative caracterizata in principal prin utilizarea suporturilor pe baza de MgO industrial. In acelasi timp, ele sint subordonate imperativului major al obtinerii celor mai bune performante catalitice. Dincolo de aceste consideratii, plasarea "ab initio" a interesului teoretic in planul secund reprezinta o necesitate obiectiva. Ea decurge din faptul ca nivelul modest al intelegerii si cunoasterii structurilor de centrii activi este o realitate apasatoare in cataliza heterogena Ziegler-Natta. In asemenea conditii, performantele devin singurul criteriu viabil, atit in aprecierea calitatii, cit si in definirea termenului de structura catalitica efectiva. Astfel, eforturile de investigare experimentala si de interpretare teoretica legate de sinteza catalizatorilor devin tributare scopului de a gasi explicatii asupra comportamentului cinetic observat. Pe de alta parte, fiecare act experimental implica parcurgerea intregului ciclu de etape cuprinse intre obtinerea suportului si testarea catalizatorului in polimerizarea etilenei si anume:

- activarea suportului catalitic;
- sinteza alcoxilor de Ti (compusul de Ti) prin reactia $TiCl_4$ cu alcooli C_3-C_6 ;
- suportarea compusului de Ti;
- tratarea cu alchilul de Al;

Natura suporturilor este investigata in domeniul amestecurilor de faze ce rezulta in procesul industrial de

transformare a hidromagnezitei in MgO. Calitatea de suport poate fi abordata in relatie cu trei modele ipotetice:

- (1) modelul clasic, bazat pe datele fizice ale particulei solide
- (2) modelul Anderson-Eley (vezi capitolul 7) si
- (3) modelul structurilor complexe de interactiune, atribuite, in special, catalizatorilor suportati pe MgCl₂.

Modul in care natura liganzilor la Ti influenteaza interactiunea cu suportul si, prin aceasta, calitatea structurilor catalitice finale este discutat pe baza unei serii de experimente raportate la etapa prepararii solutiei de compus de Ti. Astfel, alcoxiclorurile de Ti cu formula generala Ti(OR)_xCl_{4-x}, formate in reactia dintre TiCl₄ si alcooli alifatici C₃-C₆, sint utilizate in sinteze comparative de catalizatori suportati.

Conditiiile de contactare intre componenta suport si compusul de Ti reprezinta factorul complex in care se reflecta o delicata intrepatrundere a influentelor exercitate de o serie de parametri ca: raportul molar ROH/TiCl₄; raportul compus de Ti/suport, temperatura si timpul. Efectele sint investigate si discutate pe baza seriilor de experimente in care componenta de Ti utilizata este produsul de reactie dintre TiCl₄ si alcoolul izoamilic. Aparitia si dezvoltarea unor modificari spectaculoase ale structurilor morfologice initiale a condus la introducerea determinarilor prin care gradul de compactitate al structurilor solide este apreciat la nivel macroscopic pe baza comportarii in testul de sedimentare.

Studiul suporturilor prin metoda difractiei razelor X ofera o interesanta baza de abordare in interpretarea calitatii si conditiei de componenta suport. In plus, relevanta acestor investigatii in definirea fazei ce reprezinta produsul de interactiune dintre suport si componenta de Ti este remarcabila.

Aplicarea tehnicii rezonantei paramagnetice electronice in studiul structurilor catalitice solide evidentiaza semnalele speciilor de Ti⁺³ formate in etapa finala a tratarii catalizatorului suportat cu sesquiclorura de etil aluminiu. Prezenta diferitelor tipuri de semnale atribuite speciilor de Ti⁺³, adica surselor potentiale de centrii activi efectivi,

permite abordarea unor evaluari in relatie cu productivitatea catalitica si a unor discutii comparative intre spectrele diferitilor catalizatori suportati.

8.2. Materiale utilizate

1) Hidromagnezita (HM), sau carbonatul bazic de Mg, furnizat de UPSOM S.A. Ocna-Mures conform STAS 4996-80, caracterizata prin:

- formula generala: $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- greutate moleculara: 363,28
- pierderi la calcinare: $54 \div 60\%$, MgO = min. 40%
- impuritati limita: $\text{SiO}_2 = 0,2\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,09\%$; sulfati (SO_4^{-2}) = 0,1%; CaO = 0,28%; Cu = 0,002%; Mn = 0,002%
- rest pe sita cu ochiuri de 0,1 mm: max. 0,1%

2) Oxidul de magneziu (MgO) furnizat de UPSOM S.A. conform STAS 4995-80, caracterizat prin:

- pierderi la calcinare: max. 6 %; MgO = min. 93%
- impuritati limita: $\text{SiO}_2 = 0,4\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,3\%$; sulfati (SO_4^{-2}) = 0,3%; CaO = 0,7%; Cu = 0,002%; Mn = 0,003%, umiditate = 0,8%
- rest pe sita cu ochiuri de 0,1 mm: max. 0,1%

3) Oxid de magneziu suport catalitic (MgO^*) livrat de UPSOM S.A. conform Caietului de sarcini nr. 14/84, cu urmatoarele caracteristici:

- pierderi la calcinare: $12 \div 14\%$; MgO = $80 \div 85\%$
- impuritati limita: idem MgO STAS 4995-80
- rest pe sita de 0,1 mm: max. 0,1%

4) Tetraclorura de titan (TiCl_4)

- greutate moleculara: 189,73
- $D^{15} = 1,726 \text{ g/cm}^3$
- $T_f = 136 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_c = -36 \text{ }^\circ\text{C}$
- calitate: reactiv p.a. (CARLO ERBA - Italia)

5) Alcool izopropilic $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$

- greutate moleculara: 60,09

- $D^{20} = 0,785 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 81 \div 81,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (min. 95% vol.)

- calitate: reactiv p.a. (CHIMOPAR - Bucuresti)

6) Alcool n-propilic $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

- greutate moleculara: 60,09

- $D^{20} = 0,803 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 97,2 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (MERCK - Germania)

7) Alcool n-butilic $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

- greutate moleculara: 74,12

- $D^{20} = 0,810 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 117,7 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (CHIMOPAR - Bucuresti)

8) Alcool izobutilic $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$

- greutate moleculara: 74,12

- $D^{20} = 0,802 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 108 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (SCHUCHARDT - Elvetia)

9) Alcool n-amilic $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

- greutate moleculara: 88,15

- $D^{20} = 0,818 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 138,2 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (B.D.H. CHEM - Germania)

10) Alcool izoamilic $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

- greutate moleculara: 88,15

- $D^{25} = 0,813 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 131,9 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (SCHUCHARDT - Elvetia)

11) Alcool n-hexilic $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

- greutate moleculara: 102,17

- $D^{20} = 0,820 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 157,5 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (LOBA CHEM - Elvetia)

12) Alcool izohexilic $i\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_2\text{-OH}$

- greutate moleculara: 102,17

- $D^{20} = 0,835 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 144 + 148 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (SCHUCHARDT - Elvetia)

13) Alcool n-octilic $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_2\text{-OH}$

- greutate moleculara: 130,22

- $D^{20} = 0,825 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 195,3 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (MERCK - Germania)

14) Alcool 2-octilic $2\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$

- greutate moleculara: 130,22

- $D^{20} = 0,822 \text{ g/cm}^3$

- $T_f = 179 + 180 \text{ }^\circ\text{C}$

- calitate: reactiv p.a. (MERCK - Germania)

15) Sesquiclorura de etil-aluminiu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2,5\text{Cl}_{1,5}$

- greutate moleculara: 123,57

- $D^{20} = 1,085 \text{ g/cm}^3$

- $T_t = - 20 \text{ }^\circ\text{C}$

- puritate min. 98% (SCHERING - Germania)

16) Trietilaluminiu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

- greutate moleculara: 114,17

- $D^{20} = 0,834 \text{ g/cm}^3$

- $T_t = - 50 \text{ }^\circ\text{C}$

- puritate min. 98% (SCHERING - Germania)

17) Hexan C_6H_{14} , produs tehnic furnizat de VEGA S.A. Ploiesti, cu urmatoarele caracteristici:

- $D^{20} = 0,665 \pm 0,677 \text{ g/cm}^3$
- interval de distilare: $67 \pm 69 \text{ }^\circ\text{C}$ (min. 95% vol.)
- impuritati limita : $H_2O = 0,02\%$; nevolatile = $0,001\%$;
aciditate = lipsa; sulfuri = lipsa.

Observatie: s-a utilizat dupa purificarea suplimentara prin distilare simpla in intervalul $67 - 69 \text{ }^\circ\text{C}$ si trecere prin turnuri cu site moleculare de 3Å. Astfel continutul de umiditate se situeaza sub 15 p.p.m.

18) Azot, N_2 , din reseaua ARPECHIM S.A. Pitesti, caracterizat prin:

- puritate: min. 99,8%
- impuritati limita: $O_2 = 10 \text{ p.p.m.}$; $CO = 5 \text{ p.p.m.}$; $CO_2 = 50 \text{ p.p.m.}$;
 $H_2O = 10 \text{ p.p.m.}$

Observatie: utilizat dupa purificarea suplimentara prin trecerea pe un sistem de turnuri cu umpluturi active de: site moleculare 3Å, catalizator de dezoxigenare tip BTS si ANHIDRON (P_2O_5)

19) Etilena, C_2H_4 , provenienta ARPECHIM S.A. Pitesti. Calitate: conform STAS 11112-79:

- puritate = min. 99,90%.
- impuritati limita: hidrocarburi $C_1+C_4 = 0,1\% \text{ vol.}$;
 $C_2H_2 = 10 \text{ p.p.m.}$; $CO + CO_2 = 20 \text{ p.p.m.}$; $H_2 = 10 \text{ p.p.m.}$,
 $NH_3 = 5 \text{ p.p.m.}$; S total = 5 p.p.m. ; $H_2O = 10 \text{ p.p.m.}$; $O_2 = 5 \text{ p.p.m.}$

Observatie: utilizata in testele de poliemrizare dupa purificarea suplimentara prin trecerea pe un sistem de turnuri cu umpluturi active de: KOH in rotulis, site moleculare 3Å si catalizator de dezoxigenare tip BTS.

20) Hidrogen, H_2 provenienta S.C.ARPECHIM S.A. Pitesti. Calitate: conform Specificatiei tehnice 517/86:

- puritate = min. 93%
- impuritati limita: $CH_4 = 7\% \text{ (vol.)}$; $CO_2 = 50 \text{ p.p.m.}$; $CO = 5 \text{ p.p.m.}$

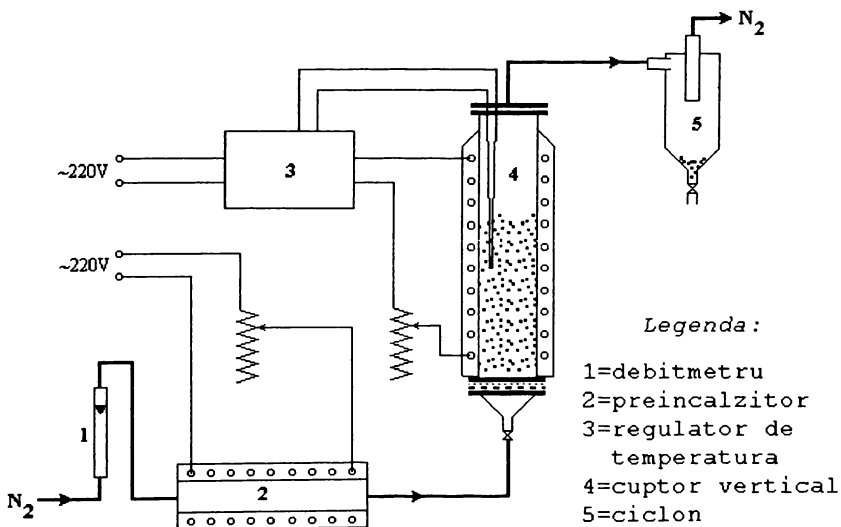
8.3. Aparatura si modul de lucru

O sintaza de catalizator suportat implica parcurgerea unui traseu experimental laborios si complex, caracterizat prin urmatoarea succesiune de faze si operatii:

8.3.1. Activarea suportului catalitic

Activarea termica a suporturilor pe baza de MgO s-a efectuat intr-o instalatie de laborator formata dintr-un cuptor metalic vertical cu diametrul de 40 mm si inaltime de 480 mm, completat cu: preincalzitor de azot, rezistenta electrica si ciclone pentru retinerea urmelor de suport antrenat in cursul activarii. La rindul sau, cuptorul de activare este dotat cu urmatoarele echipamente: rezistenta electrica exterioara partii cilindrice, sita cu ochiuri de 40 μm montata pe placa perforata dintre partea cilindrica si partea conica inferioara, termocuplu si debitmetru pentru azot (Figura 8-1).

Figura 8-1. Schema instalatiei de laborator pentru activarea suporturilor



Se inertizeaza instalatia prin purjare continua cu azot timp de 30 minute. Se demonteaza flansa capac a cuptorului si, sub curent slab de azot, se introduc 50 g de suport. Se monteaza flansa-capac si se ridica debitul de azot rece la 150 l/h.

Modificind valorile tensiunii la rezistentele preincalzitorului si cuptorului se regleaza viteza de incalzire a stratului mobil la nivel de 5 °C/min. Se fixeaza reglarea automata a temperaturii in stratul mobil la valoarea constanta dorita.

Se intrerupe alimentarea rezistentelor electrice si, dupa racirea la temperatura camerei, se descarca continutul cuptorului intr-o fiola de sticla uscata si inertizata.

8.3.2. Sinteza alcoxiclorurilor de titan

Obtinerea catalizatorilor suportati s-a efectuat intr-o instalatie formata dintr-un reactor de sticla de capacitate totala 750 ml prevazut cu: agitator cu ax flexibil si turatie reglabila, refrigerent de reflux, termometru, sifon de golire sub perna de azot, capison de incalzire cu rezistenta electrica reglabila (sau baie de racire cu etanol legata la recircularea criostatului) si pilnie de dozare in picaturi.

Reactia dintre $TiCl_4$ si alcoolul alifatic este o etapa a prepararii caracterizata prin urmatoarele operatii:

(1) inertizarea instalatiei prin purjare cu azot timp de 60 minute, (2) introducerea hexanului, (3) dozarea $TiCl_4$, (4) incalzire la reflux de solvent, (5) dozarea alcoolului si (6) maturare la reflux timp de 60 minute.

8.3.3. Suportarea compusului de titan

In solutia hexanica de alcoxiclorura de titan se introduc 10-12 g suport activat, se aduce amestecul la temperatura dorita si se mentine astfel pe intreaga durata a etapei de impregnare.

Se raceste suspensia la 30-40 °C si se intrerupe agitarea. Se urmareste sedimentarea fazei solide pina cind interfata se mentine la nivel constant. Stratul superior de lichid limpede se evacueaza prin sifonare.

Pentru indepartarea excesului de compus de titan se executa cinci cicluri de spalare a suspensiei de catalizator suportat. Un ciclu de spalare cuprinde urmatoarele operatii:

- (1) alimentare cu 250 ml hexan, (2) agitare, (3) sedimentare,
- (4) evacuare strat superior limpede.

Dupa ultima evacuare se adauga 200 ml hexan proaspat.

8.3.4. Tratarea cu alchilul de aluminiu

Suspensia de catalizator suportat se raceste la 0 °C si, mentinind aceasta temperatura timp de 60 minute, se dozeaza 50 ml solutie hexanica continind 60-80 mmol sesquiclorura de etilaluminii. Suspensia se incalzeste la 65 °C timp de 60 minute si apoi se mentine la reflux de solvent timp de inca 60 minute.

Pentru indepartarea excesului de alchilaluminii se executa cinci cicluri de spalari finale conform procedurii din etapa anterioara. Dupa ultima evacuare se adauga 100 ml hexan si se transfera suspensia de catalizator intr-o fiola de sticla uscata si inertizata.

8.4. Metode de caracterizare si testare

8.4.1. Caracterizarea suporturilor

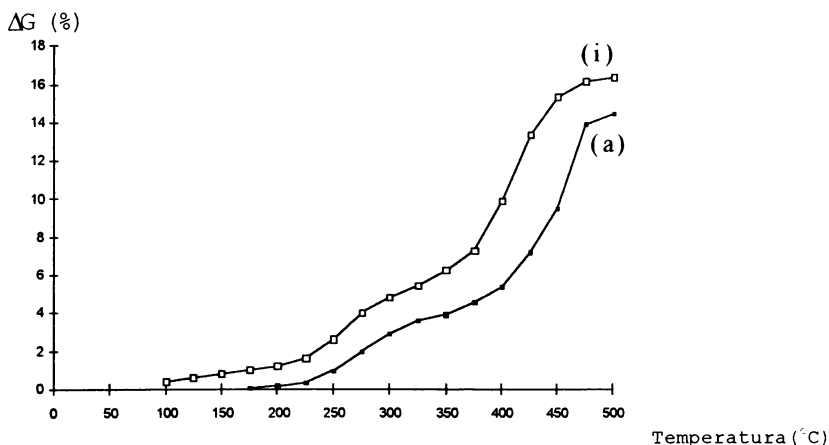
A) Pierderile in greutate reprezinta o masura a ponderii H₂O si CO₂ in compozitia suporturilor. In functie de regimul termic aplicat si de aparatura utilizata s-au determinat: pierderea totala in greutate si evolutia pierderilor in greutate functie de temperatura.

1. *Pierderea totala in greutate* determinata prin calcinarea timp de 30 minute, a 1 g proba, la 1000 °C, intr-un cuptor de calcinare, conform STAS 4995-80, se utilizeaza curent in

controlul fabricatiei si in receptia suporturilor de tip MgO, HM si MgO^{*}. Rezultatul reprezinta continutul total de apa si CO₂, exprimat sub forma de procent gravimetric.

2. *Evolutia pierderilor in greutate functie de temperatura* s-a determinat prin termogravimetrie, utilizind o termobalanta METTLER 810 in urmatoarele conditii: 50-100 mg proba, viteza de incalzire 6 °C/min., incalzire pina la temperatura max. de 500 °C in curent de azot. Termograma rezultata permite determinarea pierderilor in greutate la diferite temperaturi in domeniul 100-500 °C. Pierdere in greutate a probei la sfirsitul domeniului de incalzire (500 °C) a fost notata cu TG₅₀₀. In Figura 8.2 este prezentat un exemplu de termograma a MgO^{*} initial (I) si activat (a)

Figura 8-2. Termograma suportului de MgO^{*}



B) Suprafata specifica (σ_s) reprezinta rezultatul masuratorilor efectuate pe un aparat de tip MICROMETRICS model 210 A conform metodei BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Prelevarea probelor de suporturi (sau catalizatori uscati) cuprinde urmatoarele operatii:

- (1) inertizarea cu argon a celulelor de masura,
- (2) citarirea celulelor goale,
- (3) introducerea probelor in celulele de masura,
- (4) cintarirea celulelor cu proba si

(5) introducerea celulelor in aparat.

Tratamentul termic si degazarea probei s-a realizat in patru etape: (1) degazare fara incalzire timp de 30 minute, (2) degazare cu incalzire progresiva la 150 °C timp de 60 minute, (3) degazare cu mentinere la 150 °C timp de 30 minute si (4) racire si degazare la temperatura camerei timp de 30 minute. In timpul degazarii vidul realizat evolueaza intre 10^{-1} si $2 \cdot 10^{-2}$ torr.

Adsorbtiia azotului gazos s-a efectuat la temperatura azotului lichid.

C) Continutul de grupe OH superficiale a fost evaluat prin examinarea spectrelor de absorbtie in infrarosu obtinute in inregistrările efectuate pe un aparat PERKIN ELMER 325.

Probele de suport s-au pregatit prin pastilarea amestecului omogen suport/KBr pe intervalul $3200-4000 \text{ cm}^{-1}$ considerat a fi domeniul in care se evidentiaza benzile de absorbtie caracteristice grupelor OH.

In acord cu datele de literatura [10,11], banda de absorbtie ingusta de la 3700 cm^{-1} este atribuita grupelor OH izolate, localizate la suprafata suportului. Extinctia acestei benzi (E_{3700}) este considerata a fi direct proportionala cu continutul grupelor OH mentionate si se utilizeaza ca expresie numerica in evaluarea acestuia.

D) Distributia granulometrica a particulelor de suport s-a determinat prin metoda sedimentarii. Masuratorile s-au efectuat cu o balanta de sedimentare de tip SARTORIUS 4601.

Sedimentările s-au efectuat in mediu de decalina, sub protectie de azot, la temperatura de 20 °C si inaltimea coloanei de lichid de 200 mm. Aparatul inregistreaza automat curba de sedimentare in pasi de 2 mg sediment.

8.4.2. Caracterizarea catalizatorilor

A) Gradul de compactitate al particulelor de catalizator, respectiv nivelul de "afinare" al structurilor morfologice solide, este apreciat prin determinari in care se urmareste comportarea suspensiei finale in testul de sedimentare: timpul de sedimentare si densitatea suspensiei depuse (sedimentului, slamului).

O fiola de 25 ml, etalonata cu precizie de 0,2 ml se usuca, se inertizeaza cu azot si se cintareste la balanta analitica. Se introduce un volum de cca 20 ml suspensie omogena si se lasa sa se sedimenteze.

1) *Timpul de sedimentare* (τ_s) reprezinta intervalul dintre momentul initial si momentul in care interfata hexan limpede-slam atinge nivelul minim ce corespunde, in general, la un volum de suspensie depusa (V_s) intre 5 si 10 ml.

Se decanteaza stratul superior de hexan si se usuca slamul prin evaporarea hexanului in baia termostata la 75 °C, sub circulatie de azot purificat. Evaporarea solventului se continua pina la greutate constanta.

2) *Densitatea suspensiei depuse* (D_s) se calculeaza dupa formula:

$$D_s = \frac{G - G_0}{V_s} \quad (\text{g/ml})$$

unde: G = greutatea fiolei cu catalizator uscat (g)

G_0 = Greutatea fiolei goale (g)

B) Suprafata specifica (σ_s) a catalizatorilor suportati s-a determinat conform metodei aplicate in caracterizarea suporturilor (vezi capitolul 4.4.1. metoda B)

C) Continutul de Ti in catalizatorul uscat se determina prin fotocolorimetrie, utilizind solutia apoasa rezultata ca produs al degradarii chimice a structurilor solide.

O cantitate de 0,1-0,2 g catalizator uscat este supusa dezagregarii in amestecul alcalin Na_2CO_3 -borax, intr-un creuzet de platina. Topitura obtinuta se raceste, se dizolva in solutie de H_2SO_4 2N si se trece cantitativ intr-un balon cotat de 200 ml. O cota parte din acest balon se transfera intr-un balon cotat de 100 ml si se adauga 5 ml H_2O_2 3%. Solutia galbena rezultata se aduce la semn completind cu solutie H_2SO_4 2N.

Determinarile de absorbtie s-au efectuat la un spectrofotometru prevazut cu celule de masura avind grosimea 1 cm. Proba de referinta se obtine din amestec alcalin, H_2O_2 3% si solutie H_2SO_4 2N. Continutul total de Ti se calculeaza utilizind o curba de calibrare si relatia:

$$T_i = \frac{C_E \times D}{G} \times 100 \quad (\% \text{ gravimetrice})$$

unde: C_E = continutul de Ti corespunzator extinctiei probei si curbei de etalonare

D = dilutia probei

G = cantitatea de catalizator solid luata initial in lucru

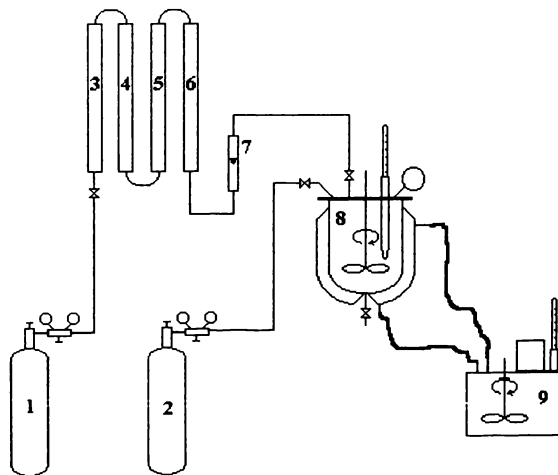
D) Distributia granulometrica a particulelor de catalizator suportat s-a determinat prin metoda stabilirii echilibrului de viteza al sedimentarii. Masuratorile s-au efectuat cu o balanta de sedimentare de tip SARTORIUS 4.601. Sedimentarile s-au efectuat in mediu de decalina, sub protectie de azot, la temperatura de 20 °C si inaltimea coloanei de lichid de 200 mm. Aparatul inregistreaza automat curba de sedimentare in pasi de 2 mg sediment.

8.4.3. Testarea catalizatorilor in polimerizarea etilenei

Instalatia de polimerizare utilizata in testarea catalizatorilor suportati (Figura 8-3) este constituita dintr-un sistem de agitare cu magnet permanent, echipat cu o autoclava metalica avind capacitatea totala de 2 litri.

In plus, sint utilizate urmatoarele dotari: agitator tip Impeller actionat la turatia de 900 RPM; ventile pentru introducere etilena si hidrogen, pentru degazare si pentru golire suspensie; teaca pentru termometru si priza pentru manometru; termostat cu recirculare legat la mantaua autoclavei; sistem de inertizare, anhidrizare si stocare hexan; prize pentru azot purificat de mica presiune (0,2 bar) si prize pentru azot de retea (2 - 4 bar). Se monteaza autoclava, se verifica etanseitatea si se inertizeaza prin purjari repetate cu azot de retea, urmate de purjarea continua timp de 60 minute cu azot purificat. Se introduce un litru de hexan si se porneste agitarea. Se introduc componentele sistemului catalitic in ordinea (1) alchil de aluminiu, (2) suspensie catalizator.

Figura 8-3. Schema instalatiei de laborator pentru polimerizarea etilenei



Legenda:

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1 - butelie etilena | 6 - turn cu BTS |
| 2 - butelie hidrogen | 7 - indicator de debit |
| 3 - turn cu KOH rotulis | 8 - autoclava |
| 4 - turn cu carbune activ | 9 - ultratermostat |
| 5 - turn cu site moleculare | |

Trietilaluminiiu, sub forma de solutie hexanica avind concentratia 1-2 mmol/g, se dozeaza prin cintarire in capilara cu bula. Catalizatorul suportat se dozeaza prin masurarea volumului de suspensie depusa intr-o seringă de 1 ml.

Se executa doua purjari succesive cu cite 0,15 MPa H₂ si se incalzeste continutul autoclavei mentinind aerisirea deschisa pina la temperatura de 60 °C. Se inchide ventilul de aerisire si se introduce hidrogen la presiunea partiala dorita. Testarea catalizatorilor se poate executa si in polimerizari efectuate in absenta hidrogenului. In aceasta situatie, operatiile ce presupun introducerea H₂ in mediul de polimerizare sint excluse.

Se continua incalzirea pina la atingerea temperaturii de 70 °C si se incepe alimentarea etilenei pina la presiunea totala de 0,8 MPa. Se mentin constante valorile temperaturii la 80 °C si presiunii la 0,8 MPa timp de 2 ore.

Se intrerupe alimentarea cu etilena, se raceste la temperatura camerei si se depresurizeaza sistemul. Suspensia se filtreaza iar turta de polimer separata se usuca in etuva, sub curent de azot, la 80 °C, timp de 3 ore.

Productivitatea catalitica (Y) se poate exprima prin raportarea la cantitatea de catalizator solid (Y_c) sau la cantitatea de Ti din catalizatorul solid (Y_{Ti}) in acord cu urmatoarele formule de calcul:

$$Y_c = \frac{G}{g_c} \quad (\text{Kg/g}_c)$$

unde: G = cantitatea totala de polimer uscat

g_c = cantitatea de catalizator suportat solid, respectiv:

$$Y_{Ti} = \frac{G}{g_c \times \frac{T_i}{100}} \quad (\text{Kg/g}_{Ti})$$

unde: T_i = continutul de Ti in catalizatorul suportat (% gravimetric).

Observatie: un test de polimerizare este considerat a fi concludent sub aspectul productivitatii atunci cind concentratia finala de polimer obtinut se situeaza intre 300 si 400 g/l hexan.

8.4.4. Caracterizarea polimerului nascind

A) Densitatea in vrac (D_v) a pulberii de polimer uscat s-a determinat conform ASTM D 1895-67 (respectiv ISO R 60) si reprezinta un criteriu de evaluare a compactitatii si uniformitatii particulelor.

B) Indicele de fluiditate al topiturii (ICT) are semnificatia descrisa in cap. 6.2, fiind utilizat drept criteriu de evaluare a greutatii moleculare. Determinarile s-au efectuat conform ASTM D 1238-65T (respectiv ISO R 292).

C) Viscozitatea intrinseca $[\eta]$ si greutatea moleculara medie viscozimetrica (M_v) sint caracteristici determinate conform ASTM D 1601-61 pe baza masurarii timpului de curgere in capilara a solutiilor diluate de polimer.

D) Distributia dimensiunii particulelor (D.P.P.) s-a determinat prin utilizarea a doua tehnici distincte:

(1) *Microscopia optica* s-a aplicat utilizind un aparat de tip MC-5A (IOR Bucuresti). Imaginile fotografiate s-au prelucrat apoi pe un aparat de tip OPTON TGZ-3 obtinindu-se datele primare ale corelatiei dintre numarul si dimensiunile particulelor. Acetea s-au introdus intr-un program de calcul din care au rezultat curbele de distributie numerica si diametrul mediu numeric (D_N).

(2) *Separarea pulberii prin sitare* s-a realizat utilizind un dispozitiv de vibrare automata echipat cu un set de sase site cu dimensiunea ochiurilor in domeniul 40-800 μm . Regimul de lucru este caracterizat prin incarcatura initiala totala de 100 g pulbere si timp de vibrare de 15 minute. Rezultatele se prezinta ca retineri pe sita (% gravimetrice) sau grafic, sub forma de histograme.

8.5. Studiul sintezei catalizatorilor suportati

8.5.1. Calitatea de componenta suport

Suporturile utilizate in studiul experimental sint mostre prelevate in etapa industrială finală a calcinării hidromagnezitei (HM). Intrucit aceasta operatie porneste de la un produs bine definit calitativ (vezi cap. 8.2.), accesul asupra unor suporturi net diferite sub aspectul caracteristicilor morfologice initiale este relativ limitat. Pe de alta parte, aceleasi conditii ofera excelente posibilitati pentru abordarea calitatii de suport in relatie cu gradul de transformare al HM in MgO. Astfel, nivelul initial de pierderi la calcinare, sau pierderi TG₅₀₀, devine criteriul prioritar de clasificare a suporturilor utilizate.

8.5.1.1. Caracterizarea suporturilor

Rezultatele obtinute in caracterizarea suporturilor pe baza de MgO in stare initiala si in starea activata sint prezentate in Tabelul 8.1. Suporturile sint grupate in relatie cu incadrarea in trei categorii distincte:

- suporturi pe baza de MgO tehnic (ex. 1-3)
- suporturi pe baza de produsi de tranzitie intre HM si MgO, simbolizate prin abrevierea MgO^{*} (ex. 4-11) si
- suporturi pe baza de HM (ex. 12). Exemplul 11 prezinta suportul catalitic MgO^{*} etalon, furnizat ca lot industrial si activat intr-o instalatie pilot cu capacitatea de 15 kg/sarja. In cadrul suporturilor de tip MgO, diferentele existente intre valorile E₃₇₀₀ sint rezultatul unui tratament initial de fluidizare a probelor de MgO in curent de azot saturat cu umiditate prin barbotare in apa distilata (executat conform modului de lucru din cap. 8.3.1., la 150 °C, timp de 3-8 ore).

La suporturile de tip MgO^{*} valorile σ_s sint practic duble, atit fata de MgO, cit si fata de HM.

Tabelul 8.1. Caracteristicile suporturilor pe baza de MgO

Nr. crt	PROBA	SUPPORT INITIAL			SUPPORT ACTIVAT		
		TG ₅₀₀	σ_s	E _{3.700}	TG ₅₀₀	σ_s	E _{3.700}
		(%)	(m ² /g)		(%)	(m ² /g)	
1.	MgO	3,4	17,8	0,101	3,2	18,3	0,056
2.	MgO-I	3,0	16,3	0,220	2,8	14,6	0,204
3.	MgO-II	3,9	19,4	0,358	3,2	21,7	0,334
4.	MgO'-I	7,5	28,7	0,105	7,2	30,1	0,085
5.	MgO'-II	10,8	27,3	0,143	8,6	29,1	0,109
6.	MgO'-III	14,0	34,2	0,165	9,7	32,8	0,146
7.	MgO'-IV	13,1	29,6	0,200	12,6	31,7	0,160
8.	MgO'-V	16,7	35,4	0,187	13,2	36,1	0,160
9.	MgO'-VI	19,2	32,1	0,210	15,0	30,0	0,100
10.	MgO'-VII	29,1	40,3	0,188	26,9	38,0	0,206
11.	MgO'-e	17,3	31,7	0,154	15,7	32,5	0,138
12.	HM	52,7	18,5	0,218	46,8	1,4	0,197

MgO'-e = suport etalon, obtinut prin activarea MgO-suport catalitic
in instalatia pilot

In cadrul seriei, valorile σ_s si E₃₇₀₀ nu se coreleaza vizibil cu cresterea progresiva a pierderilor TG₅₀₀ in domeniul 7,5-27 %.

Aplicarea regimului de activare termica in strat mobil nu aduce modificari importante in caracteristicile suporturilor initiale, indiferent de tipul acestora. Astfel, o micșorare sensibilă a pierderilor TG₅₀₀ este mai bine evidentiata in seria suporturilor de tip MgO', in timp ce, la nivelul global al experimentelor, suprafetele specifice sint practic nemodificate iar valorile E₃₇₀₀ se micșoreaza sensibil.

Evolutia pierderilor in greutate in intervalul de temperatura 250-500 °C a probelor de suporturi MgO' initiale(i) si activate (a), este prezentat in Figura 8-4.

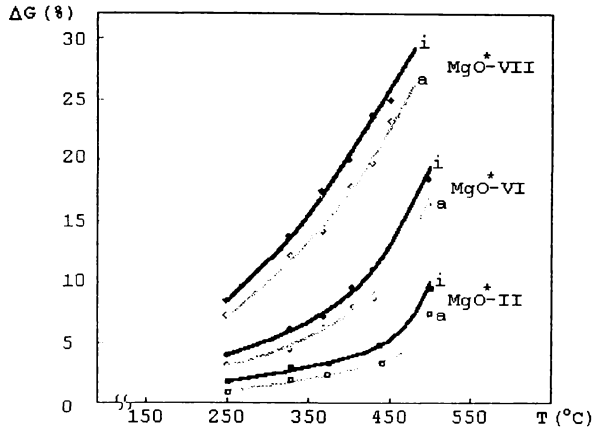


Figura 8-4. Dependenta de temperatura a pierderilor in greutate la suporturile de tip MgO^{+}

Activarea in conditii de laborator nu modifica alura dependentei de temperatura a pierderilor in greutate, aceasta inregistrind pe intervalul dintre 250 si 500 $^{\circ}\text{C}$ o evolutie paralela cu cea a probei initiale. De asemenea, se observa o evidenta tendinta de accelerare a pierderilor in domeniul de temperaturi 400-450 $^{\circ}\text{C}$. Aceleasi consideratii sint valabile si pentru suportul MgO^{+} etalon activat la nivel de pilot (Fig. 8-5).

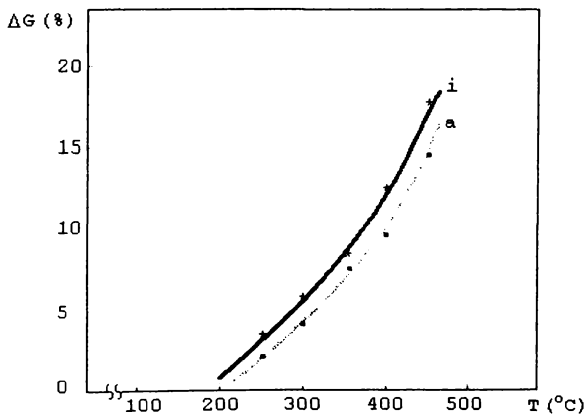


Figura 8-5. Dependenta de temperatura a pierderilor de greutate a suportului MgO^{+} etalon

Distributia marimii particulelor de suport, reprezentata in Figura 8-6, este un exemplu tipic pentru suporturile de tip MgO^* la care domeniul de dimensiuni cuprins intre 2 si 25 μm acopera peste 80% din totalul probei. In acelasi timp, distributiile sint caracterizate printr-un maxim bine evidenciat la diametrul de 8 μm .

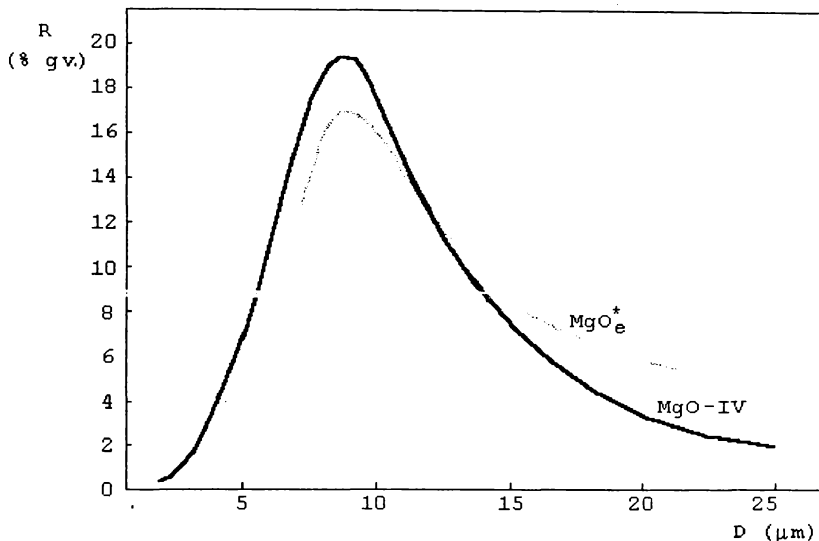


Figura 8-6. Distributia marimii particulelor de suport MgO^*

8.5.1.2. Testarea suporturilor

Suporturile activate prezentate in tabelul 8.1 s-au utilizat in experimentari de preparare a catalizatorilor efectuate conform metodologiei din cap. 8.3.2.-8.3.5. Aplicand conditii constante la prepararea catalizatorilor performantele acestora vor evidenciat dependenta de natura suportului utilizat. Regimul de parametri este caracterizat prin: volum initial de hexan = 300 ml; $TiCl_4$ = 200 mmol; ROH = $i-C_3H_7OH$; $ROH/TiCl_4$ = 2,28 mol/mol; comp.Ti/suport = 13,5 mmol Ti/g; comp.Al/suport = 4-5 mmol Al/g.

Testul de polimerizare s-a efectuat in absenta hidrogenului utilizand $AlEt_3$ la concentratia de 4-5 mmol/l si

catalizator suportat la concentratii cuprinse intre 0,01 si 0,15 g/l hexan.

Caracteristicile catalizatorilor obtinuti si rezultatele testului de polimerizare sint prezentate in Tabelul 8.2.

Tabelul 8.2. Catalizatori obtinuti prin utilizarea suporturilor pe baza de MgO

Nr. crt	Suport activat	CATALIZATOR			POLIMERIZARE	
		Ti	D _s	σ _s	Y _{ri}	Y _c
		(%)	(g/ml)	(m ² /g)	(Kg/g)	(Kg/g)
1.	MgO	1,7	0,250	32,5	135	2,3
2.	MgO-I	2,3	0,238	36,2	157	3,6
3.	MgO-II	1,9	0,165	52,4	162	5,1
4.	MgO ⁺ -I	4,1	0,221	78	380	12,3
5.	MgO ⁺ -II	5,0	0,164	94	440	22,0
6.	MgO ⁺ -III	4,6	0,124	86	470	21,6
7.	MgO ⁺ -IV	7,8	0,143	113	430	33,5
8.	MgO ⁺ -V	5,3	0,131	88	510	27,0
9.	MgO ⁺ -VI	7,0	0,133	69	480	33,6
10.	MgO ⁺ -VII	3,8	0,162	74	280	10,6
11.	MgO ⁺ -e	6,1	0,152	81	520	31,7
12.	HM	3,6	0,204	62	220	7,9

Alaturind acestor date caracteristicile suporturilor activate din Tabelul 8.1 se pot face urmatoarele consideratii:

La catalizatorii suportati pe MgO cu diferita grade de "hidroxilare" (vezi valorile E₃₇₆₀) nu se observa modificari semnificative in caracteristici si performante.

Productivitatea catalitica se situeaza la nivelul modest al datelor de literatura mentionate in capitolul 7 (doar citeva Kg PE/g.cat).

Utilizarea suporturilor de tip MgO⁺ conduce la obtinerea unor structuri catalitice in care continutul de Ti "legat" este considerabil marit fata de seria precedenta. In acelasi timp,

datorita unui fenomen de afinare a structurilor morfologice se constata o scadere a densitatii suspensiei (valorile D_s fiind cuprinse între 0,12 si 0,16 g/ml)

Productivitatea acestor catalizatori, situata in domeniul 400-500 Kg/g.Ti, este cu totul remarcabila. Mai mult, in exprimarea raportata la catalizatorul solid (considerata a fi mai relevanta in aprecierile comparative) valorile productivitatii sint cu un ordin de marime superioare celor observate la catalizatorii suportati pe MgO (zeci de KgPE/g.cat).

Dupa criteriul pierderilor in greutate, seria de catalizatori suportati pe MgO⁺ evidentiaza existenta unui domeniu de omogenitate al caracteristicilor si performantelor, corespunzator suporturilor cu pierderi in greutate TG₃₀₀ cuprinse între 9 si 16 % (exemplele 6+9 si 11). La ambele capete ale domeniului se observa micsorarea continutului de Ti, cresterea compactitatii morfologice si diminuarea productivitatilor. Catalizatorul suportat pe HM (exemplul 12) poate fi considerat ca o prelungire extrema a exemplului 10 in care suportul MgO⁺ este cel mai apropiat de HM.

La nivel global, rezultatele arata ca "legarea" Ti conduce la structuri solide avind suprafata specifica σ_s de 2-3 ori mai mare ca a suporturilor utilizate. Rezultatele experimentale obtinute demonstreaza ca nu exista nici o corelatie între proprietatile si performantele catalizatorilor pe de o parte, si suprafata specifica σ_s si continutul in grupe hidroxil superficiale (E_{3700}) ale suporturilor, pe de alta parte.

8.5.2. Natura alcoxiclorurilor de titan

Investigarea efectelor exercitate de natura alcoxiclorurii de Ti a fost abordata experimental prin utilizarea diferitilor alcooli $C_3 - C_8$ in etapa prepararii componentei de metal tranzitional, conform reactiei:



Procedind astfel, natura liganzilor titanului in compusul cu formula generala $Ti(OR)_xCl_{4-x}$ se modifica la nivelul gruparii OR.

Experimentarile de preparare a catalizatorilor suportati s-au efectuat utilizind MgO^* etalon in calitate de suport (Tabelul 8.1 exemplul 11) si un regim de parametri caracterizat prin: volum initial de hexan = 300 ml; $TiCl_4$ = 200 mmol; raport molar ROH/ $TiCl_4$ = 2,0; raport compus de Ti/MgO^* = 15,4 mmol/g; temperatura = $60 \pm 0,5$ °C; timp = 5 ore.

Catacteristicile catalizatorilor obtinuti si rezultatele testului de polimerizare, efectuat in prezenta unei presiuni partiale de hidrogen de 0,35 MPa (vezi capitolul 8.4.3.), sint prezentate in Tabelul 8.3.

Tabelul 8.3. Efectul naturii alcoolilor utilizati in sinteza alcoxilorurilor de titan

Nr. crt	ALCOOL (ROH)	CATALIZATOR			POLIMERIZARE	
		τ_s (min)	D_s (g/ml)	Ti (%)	Y_c (Kg/g)	D_v (g/cm ³)
1.	n-C ₃ H ₇ OH	20	0,142	2,1	2,4	0,30
2.	n-C ₄ H ₉ OH	15	0,156	0,8	2,6	0,33
3.	n-C ₅ H ₁₁ OH	10	0,181	0,4	2,5	0,32
4.	n-C ₆ H ₁₃ OH	15	0,143	0,9	4,4	0,31
5.	n-C ₈ H ₁₇ OH	5	0,145	0,8	3,7	0,26
6.	i-C ₃ H ₇ OH	45	0,178	6,0	4,6	0,31
7.	i-C ₄ H ₉ OH	30	0,132	1,6	1,5	0,28
8.	i-C ₅ H ₁₁ OH	15	0,083	1,9	7,1	0,33
9.	i-C ₆ H ₁₃ OH	10	0,142	0,2	2,0	0,30
10.	2-C ₈ H ₁₇ OH	20	0,086	1,8	4,4	0,20

Catalizatorii obtinuti prin tratarea MgO^* cu alcoxiloruri pe baza de alcooli normali (exemplele 1 + 5) sint relativ asemanatori. Structurile morfologice se caracterizeaza prin sedimentare rapida (τ_s = 5-20 min.) si prin nivel de compactitate mediu. Cu exceptia exemplului 1, continutul de Ti legat se

situeaza sub nivelul de 1%, in timp ce productivitatea este semnificativ majorata la catalizatorii pe baza de n-hexanol si n-octanol.

In seria izoalcoolilor (exemplele 6 + 9), catalizatorii pe baza de izopropanol si de alcool izoamilic se disting prin continutul de Ti legat si prin nivelul productivitatii. In plus, catalizatorul obtinut prin utilizarea alcoolului izoamilic prezinta cel mai avansat nivel de afinare al structurilor morfologice (cea mai mica densitate a suspensiei, $D_s = 0,083$ g/ml).

Catalizatorul din exemplul 10 reprezinta un caz particular, in care par sa se medieze efectele ce decurg din structura de alcool secundar (comparativ cu izopropanolul) si din lungimea restului hidrocarbonat (comparabil cu alcoolul izoamilic).

Un aspect experimental de mare importanta in utilizarea diferitelor alcoxicloruri de Ti este legat de solubilitatea acestora in mediul de reactie. Solubilitatea compusului de Ti in mediul de reactie este un factor decisiv in tehnologia de preparare a catalizatorilor. In seria investigata, alcoxiclorurile pe baza de n-propanol si, mai ales, de izopropanol manifesta o puternica tendinta de cristalizare. Fenomenul este influentat de concentratia componentei, de raportul ROH/TiCl₄ si, indeosebi, de temperatura. Intrucit toate celelalte alcoxicloruri sint complet solubile, pentru studiul influentei conditiilor de suportare s-au ales alcoxiclorurile de Ti pe baza de alcool izoamilic.

8.5.3. Conditiiile de suportare

Interactiunea dintre componenta suport si componenta de Ti a fost investigata in relatie cu efectele exercitate de conditiile specifice acestei etape. In cadrul studiului experimental, componenta suport este MgO' etalon, iar componenta de Ti este produsul de reactie dintre TiCl₄ si alcoolul izoamilic.

8.5.3.1. Proportia liganzilor la titan (raportul molar ROH/TiCl₄)

Condusa in absenta unui agent de "blocare" a HCl eliberat, reactia dintre TiCl₄ si alcoolii alifatici decurge cu formarea unui amestec complex de alcoxicloruri de tipul Ti(OR)_xCl_{4-x}. Valoarea medie a coeficientului x se coreleaza direct cu raportul molar ROH/ TiCl₄ numai pe un domeniu restrins cuprins in general intre 0 si 2 mol/mol. Dincolo de acesta formarea complexilor de tipul Ti(OR)_xCl_{4-x}·ROH devine foarte probabila [29].

Catalizatorii obtinuti in seria de experimente efectuate la diferite rapoarte molare ROH/TiCl₄ sint prezentati in Tabelul 8.4

Tabelul 8.4. Efectul raportului molar ROH/TiCl₄

Nr crt	ROH/TiCl ₄ (mol/mol)	CATALIZATOR				POLIMERIZARE	
		τ _s (min)	D _s (g/ml)	Ti (%)	Culoare	Y _c (Kg/g)	D _v (g/cm ³)
1.	1,00	10	0,181	2,2	kaki	0,4	0,08
2.	1,50	10	0,184	0,3	caramiziu	0,6	0,15
3.	2,00	10	0,143	1,4	maron	6,3	0,32
4.	2,15	10	0,105	0,8	gri-maron	8,2	0,37
5.	2,30	gel	-	-	-	-	-

Conditiiile de sinteza mentinute constante sint: volum initial de hexan = 300 ml; TiCl₄ = 300 mmol; raport compus Ti/MgO = 25,0 mmol Ti/g; temperatura = 66 - 68 °C; timp = 5 ore.

Prin cresterea raportului ROH/TiCl₄ in domeniul 1,0-2,2 structurile catalitice evolueaza spre o morfologie din ce in ce mai afinata, evidentiata prin scaderea continua a densitatii suspensiei de catalizator (D_s) si spre o coloratie mai "inchisa". Performantele catalitice devin considerabile numai in intervalul valorilor ROH/TiCl₄ = 2,0 - 2,15 (productivitate peste 6 Kg polietilena/g si densitatea in vrac a pulberii peste 0,3 g/cm³). Dincolo de aceasta limita, procesul de degradare a structurilor morfologice duce la formarea unor dispersii nesedimentabile cu aspect asemanator sistemelor coloidale.

8.5.3.2. Raportul componentelor (compus de Ti/suport)

Datele prezentate în Tabelul 8.5. caracterizează experimentele prin care caracteristicile și performanțele catalizatorilor suportati sunt raportate la variația parametrului compus de Ti/suport pe domeniul 4,0-60 mmol Ti/g MgO⁺

Tabelul 8.5. Efectul raportului compus de Ti/suport

Nr crt	Ti/MgO ⁺ (mmol/g)	CATALIZATOR			POLIMERIZARE		DOMENII "CRITICE" (mmolTi/MgO ⁺)
		τ_s (min)	D _s (g/ml)	Ti (%)	Y _c (Kg/g)	D _v (g/cm ³)	
1.	4,2	gel	-	-	-	-	4,0-10,0
2.	7,5	gel	-	-	-	-	
3.	9,9	70	0,05	2,1	2,0	0,20	
4.	10,9	10	0,11	0,8	4,0	0,34	15,0-21,0
5.	15,8	75	0,05	1,7	17,8	0,28	
6.	17,5	gel	-	1,5	-	-	
7.	20,8	45	0,06	1,1	8,8	0,30	
8.	21,1	10	0,13	0,8	6,4	0,31	
9.	24,6	15	0,10	1,3	8,2	0,37	
10.	29,2	10	0,12	1,7	9,5	0,37	
11.	32,5	5	0,13	1,5	12,0	0,33	36,0-40,0
12.	35,9	40	0,08	-	21,4	0,32	
13.	38,1	gel	-	1,5	-	-	
14.	40,3	10	0,10	1,5	17,5	0,37	
15.	60,0	15	0,11	2,5	24,6	0,38	

Condițiile de sinteză menținute constante au fost următoarele: volum inițial de hexan = 300 ml; raport molar ROH/TiCl₄ = 2,15; suport MgO⁺ = 12 g; temperatura = 66-68 °C; timp = 5 ore.

Ca și în cazul precedent, prin modificarea acestui parametru se creează posibilitatea apariției fenomenului de "afinare" a structurilor morfologice urmata de evoluția acestora spre dispersiile cu aspect de gel. Faptul că acest fenomen se afirmă în interiorul a trei domenii "critice", delimitate între

4,0 - 10,0 (exemplele 1-3), 15,0 - 21,0 (exemplele 5-7) și 36 - 40 mmol Ti/g MgO^{*} (exemplele 12-13) este surprinzător și inexplicabil. La limitele unui domeniu "critic" (exemplele 3,5,7,12) se formează structuri catalitice cu sedimentare foarte greoaie, caracterizate prin valori τ_s mai mari de 45 min și valori D_s sub 0,08 g/ml. La acești catalizatori conținutul de Ti este relativ mare față de structurile normale. În testele de polimerizare se obțin productivități considerabile, în timp ce polimerul născind prezintă valori D_v sensibil micșorate (sub 0,30 g/cm³).

În afara zonelor "critice", creșterea raportului Ti/MgO^{*} pe domeniul 10 - 60 mmol/g conduce pe de-o parte, la modificări ușoare ale conținutului de Ti legat și, pe de altă parte, la îmbunătățirea performanțelor catalitice. Astfel, la rapoarturi Ti/MgO^{*} în domeniul 40 - 60 mmol Ti/g MgO^{*} se ating valori mari ale productivității catalizatorilor (până la 25 Kg poli-etilena/g) și o foarte bună morfologie a particulelor de polimer ($D_v = 0,37-0,38$ g/cm³).

8.5.3.3. Parametrii suportării: temperatura și timpul

Experimentele prin care se evidențiază efectele exercitate de modificarea temperaturii de "suportare" în domeniul 50 - 90 °C și ale timpului în domeniul 1 - 9 ore asupra caracteristicilor catalizatorilor sunt prezentate în Tabelul 8.6.

Condițiile de sinteză constante au fost următoarele: volum de hexan = 300 ml; raport molar ROH/TiCl₄ = 2,15; raport compus de Ti/suport = 25,0 mmolTi/g.MgO^{*}.

Prin creșterea temperaturii structurile morfologice evoluează în sensul creșterii progresive a nivelului de "afinare", astfel încât la 85 °C și la 90 °C (exemplele 5-6), valorile D_s și τ_s definesc un sistem greu sedimentabil. Productivitatea catalitică arată o evoluție ascendentă continuă, în timp ce, densitatea în vrac a particulelor de polimer născind crește numai în domeniul 50 - 70 °C.

Tabelul 8.6. Efectele temperaturii si timpului de
"suportare"

Nr. crt	T (° C)	τ (ore)	CATALIZATOR			POLIMERIZARE	
			Ti (%)	D _s (g/ml)	τ _s (min)	Y _c (Kg/g)	D _v (g/cm ³)
1.	50	5	0,7	0,15	5	3,5	0,22
2.	60	5	0,8	0,10	15	7,4	0,30
3.	70	5	1,9	0,10	10	9,3	0,36
4.	75	5	1,6	0,08	30	9,7	0,35
5.	85	5	1,2	0,07	60	10,9	0,35
6.	90	5	3,1	0,07	60	12,3	0,37
7.	66-68	1	0,4	0,13	5	3,7	0,33
8.	66-68	3	0,8	0,13	5	4,3	0,36
9.	66-68	5	0,8	0,10	10	8,2	0,37
10.	66-68	7	0,9	0,10	10	9,1	0,37
11.	66-68	8	1,3	0,11	10	9,3	0,37
12.	66-68	9	1,7	0,07	60	11,0	0,36

Cresterea timpului de contactare a compusului de titan cu suportul MgO⁺ este insotita de cresterea progresiva a Ti legat si a productivitatii catalitice. Fenomenele de afinare a structurilor morfologice se accelereaza evident numai la sfirsitul domeniului, respectiv la timp de contactare de noua ore (exemplul 12).

Distributia dimensiunilor de particule la catalizatorii suportati prezentati in Tabelul 8-6 la pozitiile nr. 2 si nr. 6 sint redete in Figura 8-7 respectiv 8-8.

Comparativ cu spectrul suportului MgO⁺ (vezi si Figura 8-6), in care 84 % din pulbere este distribuita in domeniul 3-25 μm, la catalizatorii suportati, aceeasi pondere este acoperita intr-un interval extrem de ingust cuprins intre 3 si 10 μm.

Gradul de "afinare" diferit al catalizatorilor nu influenteaza dimensiunile medii de particule, care se situeaza

in jur de $5,5 \mu\text{m}$ atit la catalizatorul mai compact (Figura 8-7) cit si la cel mai afinat (Figura 8-8).

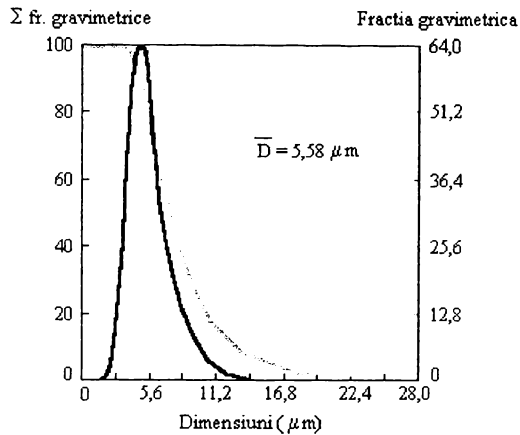


Figura 8-7. Distributia dimensiunilor de particule (D) la un catalizator cu structura compacta (Tabelul 8.6., Exemplul 2)

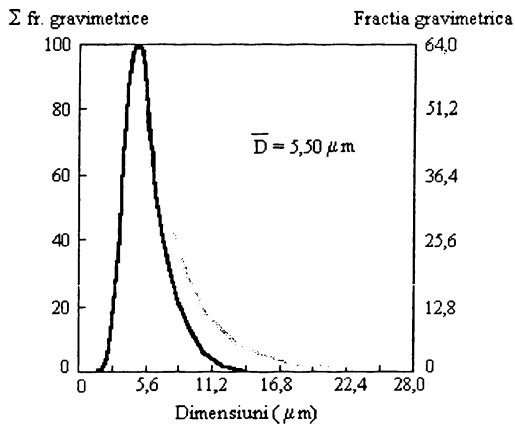


Figura 8-8. Distributia dimensiunilor de particule (D) la un catalizator cu structura afinata (Tabelul 8.6., Exemplul 6)

8.5.4. Discutii

Ideea de fond a variantei preparative studiate este utilizarea unei componente suport pe baza de produse tehnici accesibili in procesul industrial de transformare a hidromagnetitei (HM) in MgO. Posibilitatile de control asupra unor date fizice ale suporturilor (cum ar fi distributia granulometrica, suprafata specifica, volumul si dimensiunea porilor) fiind in mod obiectiv limitate, suporturile au fost clasificate in functie de valoarea pierderilor in greutate TG_{500} in trei categorii:

- (a) suporturi de tip MgO;
- (b) suporturi de tip HM;
- (c) suporturi intermediare de tip MgO^{*}

Aplicarea unui regim moderat de activare termica in pat mobil, sub curent de azot, nu produce modificari semnificative ale caracteristicilor initiale ale suporturilor. In general, se poate aprecia ca rolul activarii se limiteaza in a realiza o inertizare eficienta ca efect a indepartarii componentilor oxigenati din aerul adsorbit in particulele de suport.

Reactivitatea suporturilor fata de alcoxiclorura cu formula $Ti(O-iC_3H_7)_xCl_{4-x}$ este in primul rind relevata prin continutul de Ti "legat". In dezacord cu modelul Anderson-Eley, reactivitatea nu se coreleaza cu continutul de grupe OH superficiale din suporturile de tip MgO. Suporturile de tip MgO^{*}, avind pierderile TG_{500} cuprinse in domeniul 8-16 %, se disting prin cea mai ridicata eficienta in "legarea" titanului.

Pe de alta parte, reactivitatea suporturilor poate fi evaluata prin efectul degradarii structurilor morfologice initiale. Apreciat prin cresterea nivelului de afinare a slamului sedimentat si a valorilor suprafetei specifice, acest fenomen este evidentiat cu deosebire la structurile de interactiune obtinute prin utilizarea suporturilor de tip MgO^{*} sumentionate.

Abordarea calitatii de suport in relatie cu performantele catalizatorilor ofera cele mai relevante argumente in favoarea

suporturilor de tip MgO . In plus, nivelul de exceptie al productivitatilei obtinute constituie dovada faptului ca acest produs tehnic intruneste la cel mai inalt nivel caracteristicile necesare unui suport eficient.

Formarea structurilor catalitice ca rezultat al suportarii este puternic influentata de natura alcoxiclorurilor de titan aflate in interactiune cu suportul MgO etalon. Astfel, utilizand alcooli alifatici din seria C_3-C_8 in etapa de preparare a componentei de Ti, se evidentiaza modificari considerabile in reactivitatea chimica, in morfologia fazei solide si in performantele catalitice.

In cazul catalizatorilor de tipul $Ti(Oi-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO$, modificarea proportiei dintre liganzii titanului prin variatia raportului molar $ROH/TiCl_4$ pe domeniul 1,0-2,2 mol/mol se dovedeste a fi un parametru esential in controlul morfologiei si al performantelor catalizatorilor. Dintre parametri suportarii propriu-zise, temperatura si timpul exercita efecte ce se coreleaza normal cu nivelul de dezvoltare al noilor structuri. Prin modificarea raportului dintre $Ti(Oi-C_5H_{11})_xCl_{4-x}$ si MgO se evidentiaza evolutii morfologice contradictorii si inexplicabile.

Sensibilitatea exceptionala a sistemului heterogen investigat caracterizeaza existenta unui echilibru extrem de fragil intre starea de solid suspendat si starea dispersa de tip coloidal. Conducind actul preparativ spre limita dintre cele doua stari se obtin structurile catalitice de maxima eficienta. In acest sens, utilizarea parametrilor legati de natura componentei de Ti si de conditiile de "suportare" ofera multiple posibilitati de control.

Tabloul general al datelor experimentale obtinute arata ca interactiunile ce au loc la nivelul particulei de suport definesc un proces foarte complex. Este destul de probabil ca etapele initiale sa decurga prin fenomenul adsorbției fizice a compusului de Ti la suprafata suportului. De asemenea, in acord cu modelul Anderson-Eley, reactivitatea suportului in legarea chimica a Ti ar putea fi tratata in relatie cu prezenta si cu

localizarea grupelor OH superficiale. Astfel, limitind implicarea suportului la participarea hidroxililor de suprafata, imaginea Ti "legat" se asociaza cu aparitia unui invelis monoatomic alcatuit din centri de Ti dispersat si/sau din formatiuni de tip "cluster". Din pacate, aceasta reprezentare simpla este complet depasita de amploarea si complexitatea fenomenelor observate la nivelul structurilor morfologice ale suportului initial.

Prin urmare, procesul "suportarii" titanului in cazul variantei preparative investigate trebuie tratat intr-o interpretare mai elaborata. In acest sens se sugereaza urmatoarele trei directii potentiale de abordare: (1) "suportarea" este un atac chimic complicat care implica distrugerea partiala a structurilor morfologice si a fazelor cristaline din suportul initial, (2) produsul de interactiune este constituit din structuri de complecsi bimetalici Ti-Mg capabile sa se organizeze intr-o faza cristalina distincta si (3) formarea complecsilor, organizarea lor intr-o faza ordonata, si integrarea acestei faze in structura morfologica a particulei de catalizator suportat sint procese care se desfasoara intr-o pelicula lichida de interfata dupa urmatoarea succesiune:

- (1) dislocarea magneziului din retea solidă,
- (2) formarea structurilor complexe si
- (3) precipitarea/cristalizarea acestora la suprafata "simburelui" de suport nereactiv.

Aceste supozitii sint inspirate si din modelele propuse pentru suportarea $TiCl_4$ pe $MgCl_2$ anhidra in prezenta donozilor de electroni [32]. Alaturi de nivelul performantelor obtinute de catalizatorii suportati pe MgO^* , orice argument adus in favoarea afirmarii unui astfel de model ar deveni o punte de legatura intre cele doua tipuri de catalizatori suportati. Investigatiile efectuate asupra structurii cristaline prin metoda difractiei razelor X si asupra structurilor de centrii Ti^{3+} prin tehnica RPE sint in primul rind dedicate acestui obiectiv.

9. INVESTIGATII ASUPRA STRUCTURII SUPORTURILOR SI CATALIZATORILOR SUPORTATI.

9.1. Studii prin difractia razelor X

Structura cristalina a suporturilor si a catalizatorilor a fost investigata utilizind un aparat de difractie "DPOH-2", intr-o geometrie de difractie de inalta rezolutie cu monocromotor de grafit pentru radiatia $Cu_{K\alpha}$. Pentru investigarea pulberilor de catalizatori suportati a fost necesara adaptarea tehnicii de lucru in scopul rezolvarii a doua imperative majore: (1) protectia probelor impotriva degradarii prin contactul cu atmosfera si (2) eliminarea influentei semnalelor date de pelicula protectoare tip "MYLAR" in spectrul de difractie. In acest sens, s-a considerat ca perfectionarea celulei de proba si a metodologiei de lucru s-a rezolvat satisfactor in momentul cind s-a reusit o foarte buna reproducere a spectrelor etaloanelor de β si δ -TiCl₃ [209].

Tehnica permite investigarea in doua regimuri distincte: (1) inregistrarea continua (normala) si (2) inregistrarea "pas-cu-pas". Aceasta din urma, mai laborioasa si conditionata de o stabilitate corespunzatoare a probelor in timp, ofera un castig apreciabil in acuratete.

9.1.1. Studiul suporturilor

Spectrul de difractie al suportului de tip hidromagnezita (HM), prezentat in Figura 9-1 evidentiaza cu claritate semnalele caracteristice fazei $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$. Prezenta unor urme de MgO , format ca efect al activarii, ar putea fi atribuita semnalelor extrem de slabe de la unghiurile $2\theta = 37^\circ$ si 43° . Fondul ridicat al spectrului arata ca o fractie importanta de material se afla in forma de cristalite cu dimensiuni foarte mici. Ca urmare, o evaluare concludenta a dimensiunii medii de cristalit devine practic imposibila.

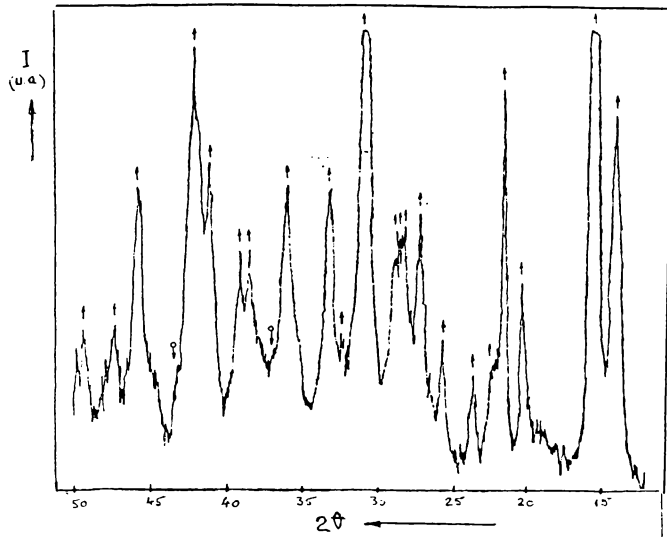


Figura 9-1. Spectrul de difracție al suportului hidromagnezita (HM) ↓ MgO; ↑ $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$

Figura de difracție a suportului MgO -VII (Figura 9-2) arată ca, prin semnalele specifice MgO de la $2\theta = 37^\circ$ și de la $2\theta = 42-44^\circ$, ponderea fazei MgO este considerabilă. Suportul etalon MgO (Figura 9-3) prezintă o figură de difracție evident asemănătoare.

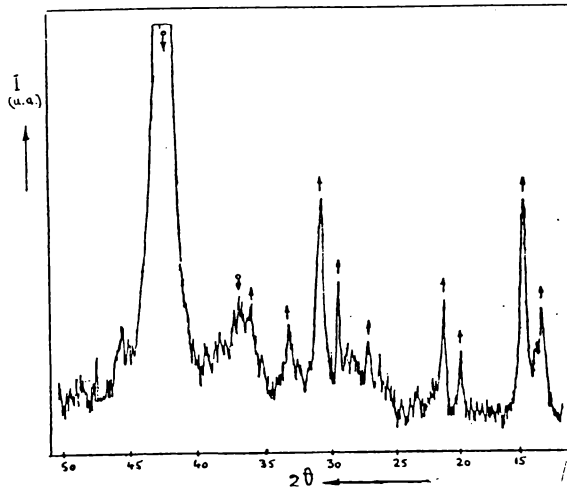


Figura 9-2. Spectrul de difracție al suportului MgO -VII (Tabelul 4 - 1) ↓ MgO; ↑ $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$

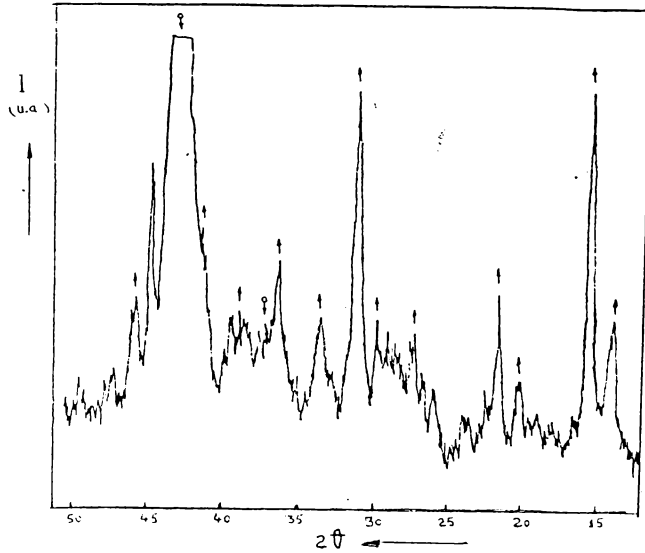


Figura 9-3. Spectrul de difracție al suportului MgO -etalon
 ↓ MgO ; ↑ $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$

Intr-o înregistrare "pas cu pas", spectrul suportului MgO se prezintă sub formă apreciabil clarificată (Figura 9-4). Dimensiunea medie de cristalit a MgO , calculată pentru picul de la $2\theta = 62,5^\circ$ la valoarea de 325 \AA , trebuie privită cu rezerva ce decurge din considerațiile anterioare.

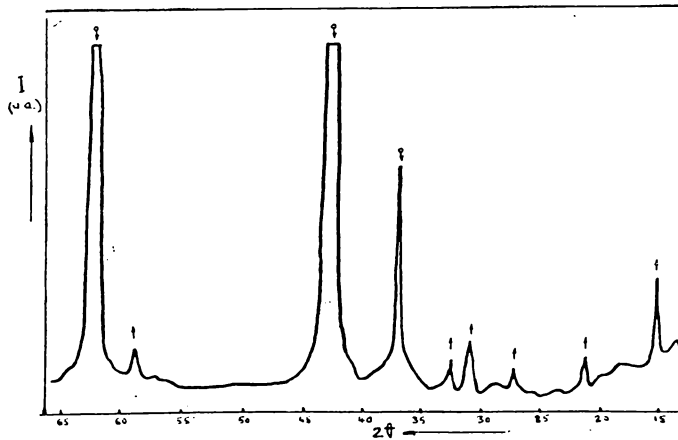


Figura 9-4. Spectrul de difracție al suportului MgO - înregistrare "pas cu pas". ↓ MgO ; ↑ $4MgO \cdot 3CO_2 \cdot 4H_2O$

9.1.2. Studiul catalizatorilor suportati

In Figura 9-5, spectrul de difractie al catalizatorului de tipul $Ti(O-iC_3H_7)_xCl_{4-x}/HM$ (vezi Tabelul 8.2, exemplul 12) evidentiaza atenuarea drastica a semnalelor hidromagnezitei (vezi si Figura 9-1). In acelasi timp, semnalele largi si difuze localizate in zonele unghiulare din jurul valorilor $2\theta = 15^\circ$, 32° si 51° , pot fi atribuite aparitiei unei faze noi, slab organizata cristalin si greu observabila in fondul spectrului.

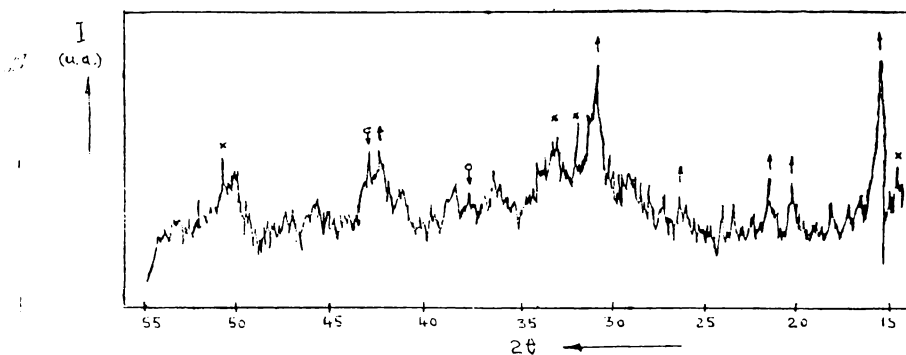


Figura 9-5. Spectrul de difractie al unui catalizator de tipul $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/HM$; \ddagger MgO ; \dagger HM ; $*$ faza de interactiune

Un spectru tipic pentru catalizatorii de tipul $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^*$ este prezentat in Figura 9-6.

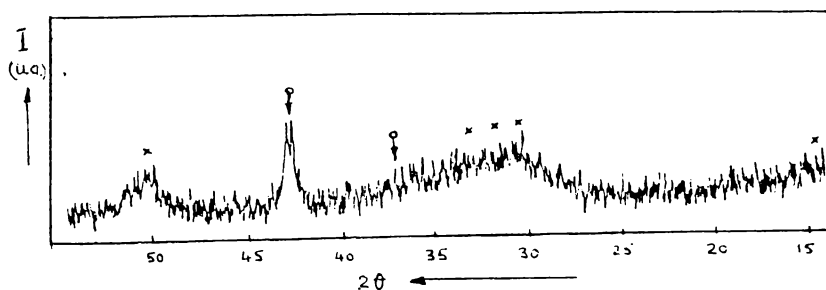


Figura 9-6. Spectrul de difractie al al unui catalizator de tipul $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^*$. \ddagger MgO ; $*$ faza de interactiune

Comparativ cu figura de difracție a suportului MgO^* (Figura 9-3 și 9-4) se observă trei modificări majore: (1) dispariția completă a picurilor atribuite hidromagnezitei, (2) micșorarea dramatică sau stergerea parțială a semnalelor caracteristice MgO și (3) apariția semnalelor difuze, atribuite unei faze de interacțiune nou creată și localizate în zonele $2\theta = 15^\circ$, 32° și 51° .

Figura de difracție caracteristică pentru catalizatorii de tip $Ti(Oi-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$ (Figura 9-7) arată o vizibilă asemănare cu spectrul precedent. În același timp, atât semnalele MgO cât și ale fazei de interacțiune sunt mai clar evidențiate.

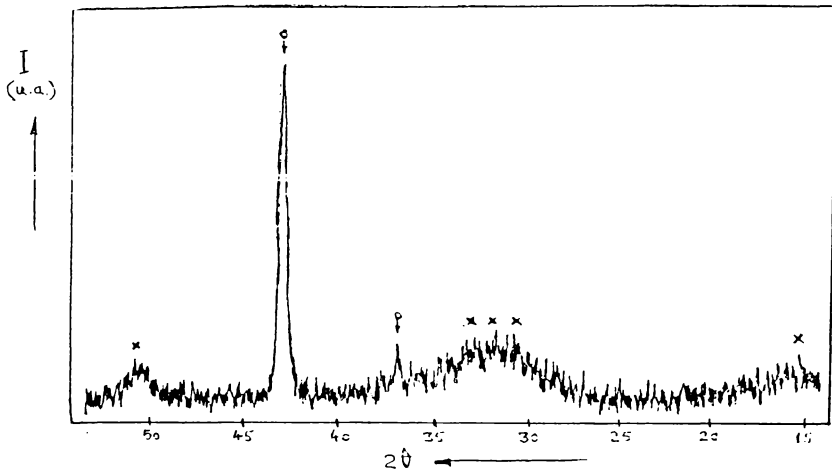


Figura 9-7. Spectrul de difracție al unui catalizator de tipul $Ti(O-i-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$. \circ MgO ; x faza de interacțiune

Același spectru, dar obținut printr-o înregistrare "pas-cu-pas" este prezentat în Figura 9-8. Semnalele atribuite fazei cvasicristaline, formată prin interacțiunea dintre suport și compusul de Ti , sunt aici clar evidențiate nu numai prin localizare ci și prin formă.

În ideea de a mări rezoluția metodei și gradul de concludență al interpretărilor s-au executat înregistrări "pas-cu-pas" pentru încă trei catalizatori preparați în condiții identice. Figura obținută prin medierea acestora pe calculator (Figura 9-9) reprezintă, cu un cistig important de claritate și netezime, spectrul reprezentativ al catalizatorului investigat.

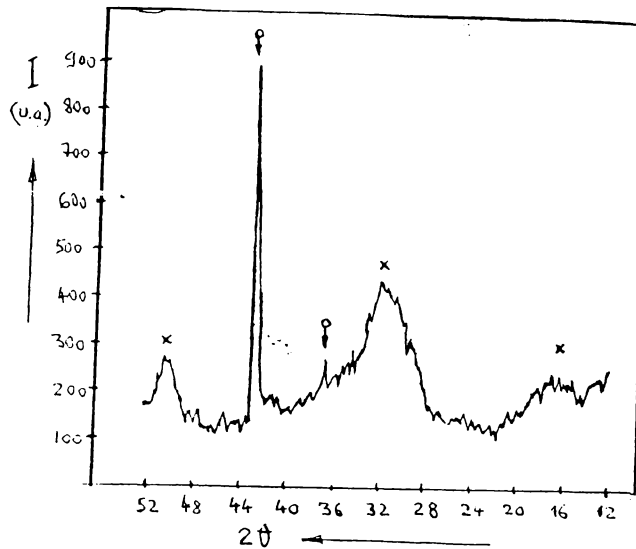


Figura 9-8. Spectrul de difracție al unui catalizator de tipul $Ti(O-i-C_2H_5)_xCl_{4-x}/MgO$ - înregistrare "pas cu pas"
 ○ MgO ; × faza de interacțiune Ti, Mg, Cl .

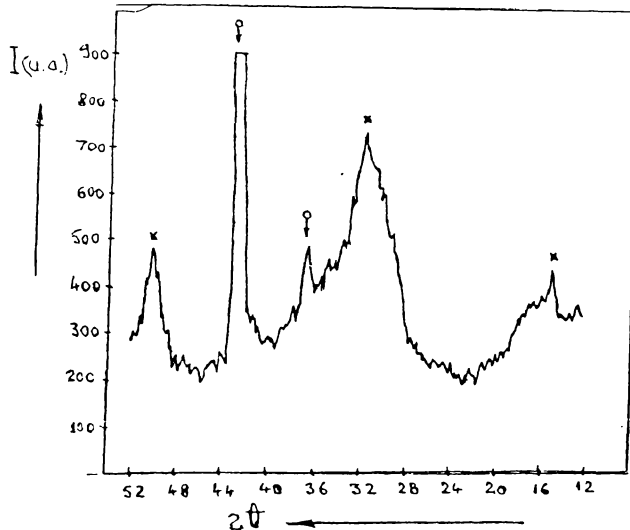


Figura 9-9. Spectrul de difracție al unui catalizator de tip $Ti(O-i-C_2H_5)_xCl_{4-x}/MgO$. ○ MgO ; × faza de interacțiune

În Figura 9-10, acest spectru mediat, din care s-au exclus semnalele fazei MgO (a), este prezentat alături de înregistrarea

"pas-cu-pas" a unui catalizator comercial pe baza de $MgCl_2$ (b) si cu spectrul de difractie raportat in literatura [126] pentru produsul rezultat in studiile de macinare indelungata a $MgCl_2$ anhidra cu $TiCl_4$ (c).

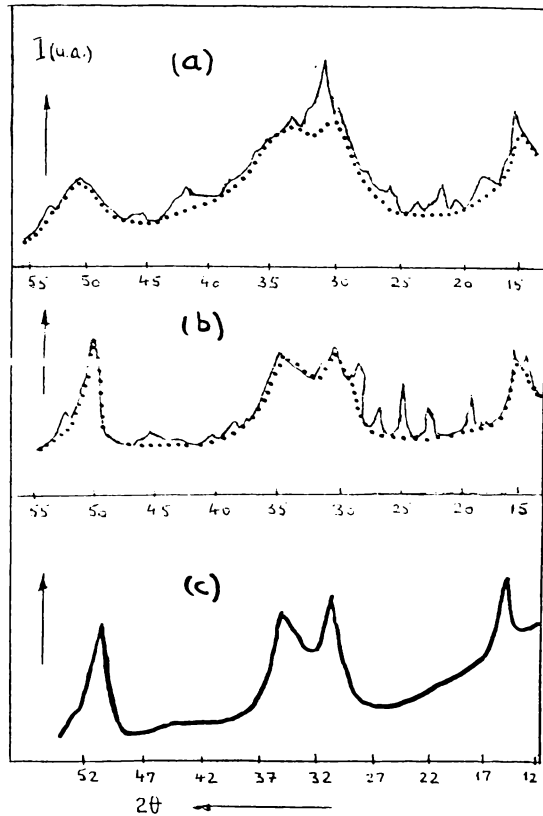


Figura 9-10. Spectrele de difractie inregistrate "pas cu pas" a trei catalizatori suportati:

- (a) catalizator $Ti(O-i-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$
- (b) catalizator comercial suportat pe $MgCl_2$
- (c) catalizator din $MgCl_2$ anhidra, macinata cu $TiCl_4$, [126]

Daca in spectrele (a) si (b) nu se considera semnalele neidentificate, in ideea ca acestea pot fi atribuite unor impuritati din suporturile tehnice utilizate, asemanarea dintre

cele trei figuri devine evidenta atat prin localizarea, cit si prin forma semnalelor de la zonele $2\theta = 15^\circ$, $30-35^\circ$ si 51° .

9.2. Studii prin rezonanta paramagnetica electronica (RPE)

In acord cu interpretarile moderne, centrul activi efectivi se formeaza ca rezultat al contactarii catalizatorului solid cu componenta de alchilaluminu asociata acestuia la constituirea sistemului catalitic de tip Ziegler-Natta. De asemenea, se accepta ca in structurile de centrul activi astfel formate, titanul se afla in stari de valenta inferioare (Ti^{3+} si Ti^{2+}) caracterizate prin proprietati paramagnetice. Utilizarea RPE pentru studiul procesului de interactiune dintre catalizatorii suportati si trietilaluminu presupune insa dificultati experimentale greu rezolvabile. Ca urmare, investigatiile prin RPE au fost limitate la studiul speciilor paramagnetice din catalizatorul solid formate in etapa finala a tratarii cu sesquiclorura de etilaluminu. Astfel, ceea ce se evidentiaza in spectrele RPE sint semnalele unor centrul de Ti^{3+} avind calitatea de surse (precursori) potentiale de centrul activi efectivi.

Adaptarea tehnicii de lucru la pretentiile impuse de catalizatorii Ziegler-Natta s-a finalizat in momentul cind inregistrarea unei probe de $\delta-TiCl_3$ etalon a relevat spectrul raportat in literatura, cu evidentierea clara a semnalului centrulilor Ti^{3+} de la factorul $g = 1,93$ [111]. Masuratorile s-au efectuat pe un spectrometru RPE standard "JEOL" tip JES-3ME-X in urmatoarele conditii: temperatura = $-150^\circ C$ si/sau $20^\circ C$; frecventa microunde = $(9,136 \pm 0,002)$ GHz; modulatie (100 Khz) = 4 Gs putere microunde = 20 mW; cimp magnetic = (3400 ± 500) Gs/min; constanta de timp = 0,1 s; marker de cimp magnetic = DPPH ($g = 2,0036$) si/sau a patra linie a Mn^{2+} ($g = 1,979$).

In spectrele catalizatorilor sintetizati se constata patru tipuri de semnale simetrice, atribuite centrulilor Ti^{3+} (Figura 9-11), localizati la urmatoarele valori ale factorului g : 1,968 (g_1) si 1,937 (g) pentru centrul de tip I; 1,944 (valoarea efectiva) pentru centrul de tip II; 1,930 pentru centrul de tip

III și 1,894 pentru centrul de tip IV. Spectrul compus al catalizatorului rezulta din suprapunerea cu diferite ponderi a liniilor celor patru tipuri de centri.

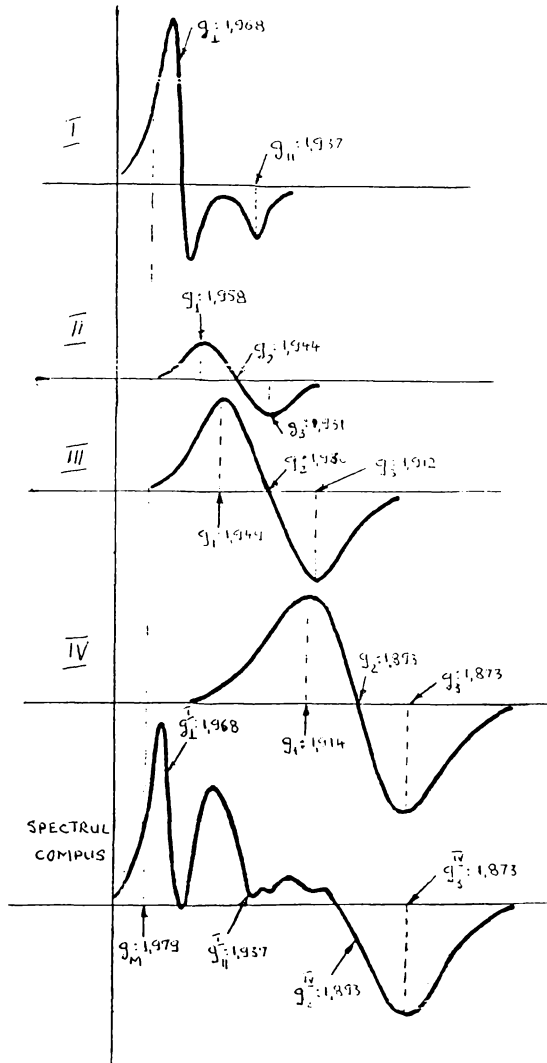


Figura 9-11. Semnale RPE caracteristice tipurilor de centrul Ti^{3+} din catalizatorii suportati pe MgO

Spectrul unui catalizator de tipul $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^+$ prezentat in Figura 9-12 arata localizarea liniilor atribuite centrilor paramagnetici sus mentionati. Pe baza intensitatii acestor linii s-a facut o evaluare in unitati arbitrare relative a concentratiei centrilor. Incercarile de corelare a productivitatii catalitice cu aceste valori au condus la o functie de merit RPE avind valabilitate acceptabila, dar limitata in cadrul aceluiasi tip de catalizator [209].

Notata cu F_{RPE} , functia este descrisa prin relatia:

$$K_{RPE} = \frac{I_{III} + I_{IV}}{I_I + I_{II}}$$

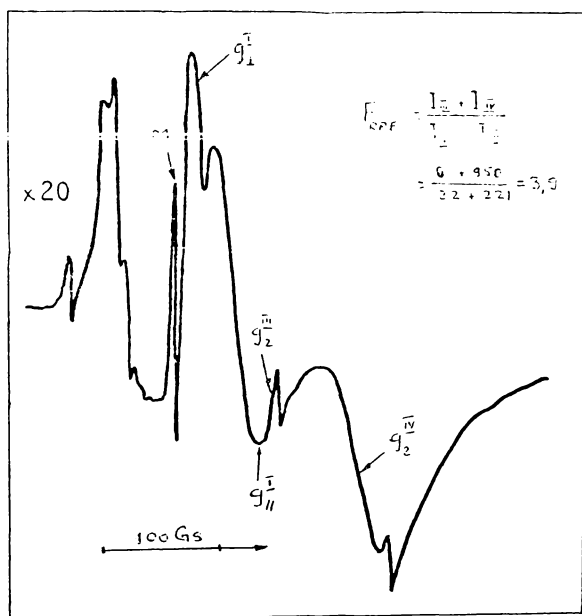


Figura 9-12. Spectrul RPE al unui catalizator de tipul $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^+$

Functia F_{RPE} deriva din interpretarea conform careia speciile de tip III si IV sint considerate a fi surse de centrii activi efectivi, in timp ce speciile I si II conduc la formarea de structuri ce exercita un efect de "bariera" asupra centrilor efectivi.

Catalizatorul de tipul $Ti(O-iC_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$ este prezentat in Figura 9-13 prin spectrele inregistrate la temperatura camerei si la $-150^\circ C$. Desi foarte asemanatoare cu spectrul catalizatorului de tip $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^*$, aceste spectre sint mult mai slabe in intensitate (vezi factorul de amplificare). Pe de alta parte, datorita ponderii majoritare a centrilor activi de tip III si IV, valoarea F_{RPE} este net superioara, ceea ce se afla in concordanta cu sensul datelor experimentale prezentate in Tabelul 8.3.

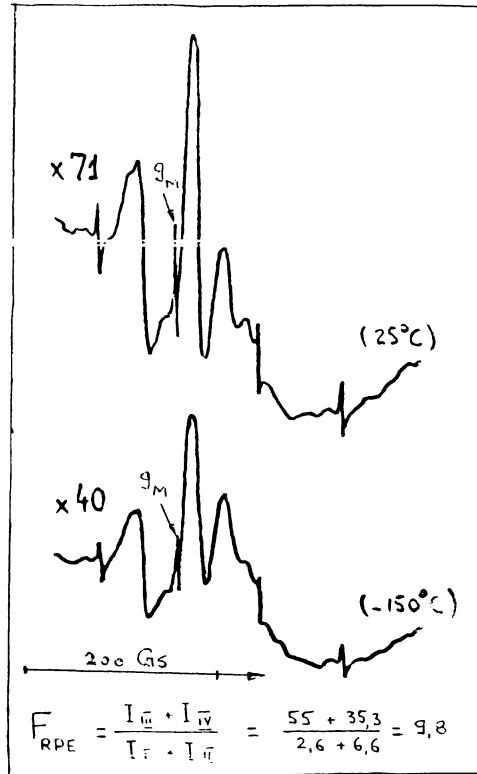


Figura 9-13. Spectrul RPE al unui catalizator de tipul $Ti(O-i-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$

Spectrul RPE al catalizatorului comercial suportat pe $MgCl_2$ este asemanator prin forma (Figura 9-14) cu cele caracteristice catalizatorilor originali si diferit de acestea prin intensitatea deosebita a semnalelor. In acelasi timp, datorita ponderii apreciabile a centrilor de tipul II, valoarea F_{RPE} este

comparabila cu catalizatorul de tip $Ti(O-iC_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^*$, fapt aflat de asemenea in acord cu datele experimentale prezentate in capitolul 12.3. (Tabelul 12.2.).

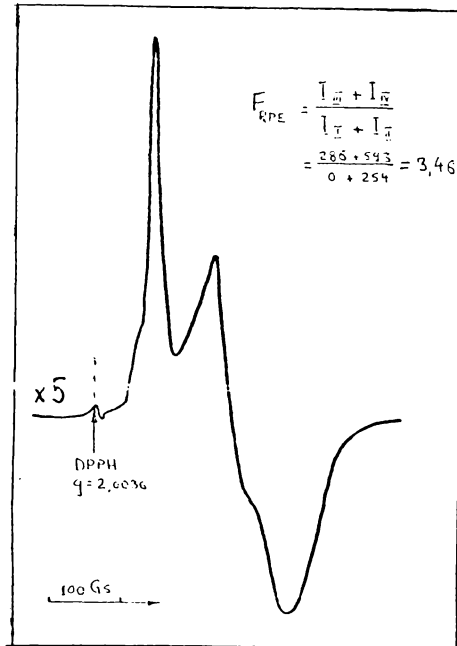


Figura 9-14. Spectrul RPE al unui catalizator comercial suportat pe $MgCl_2$

9.3. Discutii

Spectrele de difracție a razelor X demonstrează ca suporturile de tip MgO^* se caracterizează prin prezența a două faze cristaline distincte, respectiv MgO și hidromegnezita (HM). Datorită provenienței tehnice (industriale) a suporturilor, spectrele de difracție a razelor X au un fond ridicat, ceea ce se datorează atât existenței unei fracțiuni importante de cristalite mici, cât și semnalelor date de impurități.

Ordinea cristalină a suporturilor este dramatic modificată prin actul suportării alcoxiclorurilor de Ti. Efectul de atenuare a semnalelor celor două faze inițiale este pronunțat în cazul HM ale cărei semnale dispar în catalizatorii suportati pe MgO . În același timp, apariția unei faze noi, slab organizată cristalin, este evidențiată în toate structurile catalitice sintetizate.

Separată din spectrul global al catalizatorului, această fază atribuită structurilor de interacțiune compus de Ti - suport, se constituie din semnale a căror localizare și formă arată o vizibilă și surprinzătoare asemănare cu spectrele comunicate în literatură în studiile asupra macinării $MgCl_2$ anhidre cu $TiCl_4$. Identificarea unor spectre similare la catalizatorii comerciali suportati pe $MgCl_2$ reprezintă un argument suplimentar în favoarea ideii că formarea și organizarea structurilor complexe Ti-Mg de mare eficiență poate avea loc și în cazul suporturilor utilizate în lucrare (HM, MgO) și nu numai la suporturile de $MgCl_2$.

Investigarea catalizatorilor prin tehnica RPE pune în evidență prezenta a patru tipuri de structuri conținând Ti trivalent. Diferențiate probabil prin proporția și dispoziția liganzilor, cit și prin localizarea în fază quasicristalină susmenționată, aceste specii se regăsesc într-o pondere relativă vizibil influențată de condițiile preparării catalizatorului suportat.

Încercările de corelare a productivității catalitice cu intensitatea semnalelor atribuite speciilor Ti^{+3} , considerate a fi surse de formare a structurilor de centrii activi efectivi, susțin utilitatea unei funcții de merit RPE. Semnificația relației respective se bazează pe ipoteza că speciile de Ti^{+3} observate ar avea comportări antagonice puțin plauzibile. Întrucât din totalul speciilor de Ti^{+3} numai 30% dau semnale RPE, interpretările de nuanță trebuie privite cu multă circumspecție. Dincolo de aceasta, investigațiile demonstrează cu claritate că, în cadrul fazei de interacțiune, Ti^{+3} se organizează într-o heterogeneitate de structuri complexe și că numai o parte dintre

acestea sint adevaratele surse de centrii activi efectivi in polimerizarea etilenei.

10. CONCLUZII

Prin experimentarile de preparare, testele de polimerizare si investigatiile structurale efectuate s-a demonstrat posibilitatea obtinerii catalizatorilor suportati de mare productivitate ca rezultat al contactarii suporturilor pe baza de MgO tehnic cu alcoxicloruri de Ti. Intr-o tratare generala, rezultatele prezente evidentiaza urmatoarele aspecte principale:

1) Caracteristica esentiala a suporturilor utilizate este raportul dintre fazele cristaline MgO si hidromagnezita (HM). Exprimat prin pierderile de greutate TG-500, acesta constituie criteriul de clasificare al suporturilor in urmatoarele trei categorii: tip MgO, tip HM si tip MgO^{*} (amestec de faze). Originea tehnica a suporturilor este raspunzatoare pentru morfologia particulelor, pentru existenta unei fractii importante de cristale cu dimensiuni mici si pentru prezenta impuritatilor.

2) Calitatea de suport este definita prin reactivitatea fata de componenta de titan, pe de o parte, si prin performantele structurilor catalitice obtinute, pe de alta parte. Suporturile de tip MgO caracterizate prin pierderi TG-500 intre 8 si 16 % intrunesc aceste conditii la cel mai inalt nivel de eficienta.

3) Reactivitatea si eficienta alcoxiclorurilor de Ti aflate in interactiune cu suportul MgO^{*} sint puternic influentate de structura acestora. Modificarile in natura grupelor OR si in proportia liganzilor OR/Cl, accesibile in etapa prepararii Ti(OR)_xCl_{4-x}, s-au dovedit a fi parametri esentiali in controlul morfologiei si al performantelor catalizatorilor suportati. In domeniul investigat, utilizarea alcoolilor izopropilic sau izoamilic si a raportului molar ROH/TiCl₄ = 2,0 - 2,2 asigura cele mai bune rezultate.

4) In etapa suportarii propriu-zise, investigata in cazul tratarii MgO^{*} cu alcoxiclorura pe baza de alcool izoamilic, temperatura si timpul exercita efecte ce se coreleaza normal cu

dezvoltarea progresiva a modificarilor in compozitia si morfologia fazei solide. Evolutia structurilor morfologice in functie de raportul dintre cele doua componente este extrem de complexa si de contradictorie. Dincolo de aceste consideratii, aplicarea unui regim moderat de tratare (temperatura 65 - 70 °C, timp = 5 - 7 ore si raport $Ti/MgO^* = 20 - 40$ mmol/g) conduce la formarea unor structuri catalitice de inalta performanta.

5) Degradarea spectaculoasa a morfologiei fazei solide este o trasatura esentiala in actul suportarii. Ea se evidentiaza clar prin cresterea suprafetei specifice, prin modificari in dimensiunile particulelor si prin cresterea nivelului de afinare a slamului sedimentat. In plus, tendinta de a evolua spre starea dispersa de tip coloidal este un argument decisiv pentru sensibilitatea de exceptie a sistemului heterogen investigat. Complexitatea si amploarea acestor transformari depasesc posibilitatile de interpretare prin modelul Anderson-Eley.

6) Propunind tratarea actului suportarii intr-o interpretare mai elaborata, se sugereaza urmatoarele directii de abordare: (1) Interactiunea dintre componente este un proces chimic complicat de tip acid-baza in care participarea suportului este in principal datorata fazei HM; reactivitatea acestei faze este potentata de prezenta cristalelor de MgO in conglomerat. (2) Produsul de interactiune este constituit din structuri de complecsi bimetalici cu caracter partial ionic si organizare cristalina proprie. (3) Procesul se desfasoara intr-o pelicula de interfata dupa urmatoarea succesiune: dislocarea Mg din retea solidă, formarea structurilor complexe si precipitarea/cristalizarea complecsilor la suprafata "simburelui" de suport nereactiv, concomitent cu reorganizarea structurilor morfologice ale aglomeratului.

7) Aparitia unei faze quasicristaline noi, atribuita complecsilor Ti - Mg, se evidentiaza in figurile spectrelor de difractie de raze X pe fondul degradarii ordinii cristaline a suportului initial. Extrase din spectrul global, semnalele acestei faze arata, atat prin forma cit si prin localizare, o surprinzatoare asemanare cu figura de difractie raportata in

studiile de macinare a $MgCl_2$ cu $TiCl_4$ si cu spectrele catalizatorilor comerciali suportati pe $MgCl_2$ anhidra.

8) Existenta unei largi heterogenitati la nivelul structurilor complexe Ti - Mg este sustinuta prin prezenta in spectrele RPE a semnalelor ce caracterizeaza patru specii distincte de Ti^{+3} . Numai o parte dintre aceste structuri indeplinesc calitatea de precursori ai centrilor activi efectivi.

9) O varianta preparativa simpla, bazata pe utilizarea unui suport accesibil in fabricatia industrială a MgO , conduce la obtinerea de catalizatori de inalta performanta in polimerizarea etilenei. Rezultatele obtinute constituie o baza pentru reconsiderarea interpretarilor teoretice si a valentelor practice legate de o metoda prematur abandonata.

B. POLIMERIZAREA ETILENEI

11. STUDIUL POLIMERIZARII ETILENEI CU CATALIZATORI SUPTORATI DE TIPUL $Ti(OR)_xCl_{4-x}/MgO^*$

Studiul polimerizarii etilenei are ca obiectiv principal stabilirea comportamentului cinetic al sistemului catalitic format din catalizatorul de tip $Ti(OR)_xCl_{4-x}/MgO^*$ si cocatalizatorul trietilaluminu. Cinetica polimerizarii este caracterizata prin alura curbelor vitezei de reactie si prin influenta exercitata de principalii factori operationali. Experimentarile sint conduse in cadrul domeniului de parametri caracteristici procedeeelor de polimerizare in suspensie cu reactor de tip autoclav (vezi capitolul 5.2.1.).

11.1. Conditii experimentale

Materialele utilizate sint caracterizate prin datele prezentate in capitolul 8.2. referitor la provenienta si caracteristicile urmatoarelor produse: hexan (Hx), azot, trietilaluminu (TEA), etilena (C_2) si hidrogen.

Faptul ca performantele catalitice si comportamentul cinetic sunt puternic influentate de calitatea materiilor prime si auxiliare utilizate, constituie o trasatura caracteristica a polimerizarilor Ziegler-Natta (vezi capitolul 2.1.). In cazul catalizatorilor suportati restrictiile asupra continutului limita de impuritati-otravuri devin deosebit de severe, astfel incit, scoaterea totala a sistemului cinetic de sub incidenta acestor efecte este un deziderat greu realizabil.

Privite din punctul de vedere al calitatii materiilor prime, conditiile de lucru aplicate obiectiv in experimente sunt comparate cu datele recomandate pentru testarea catalizatorilor comerciali (Tabelul 11.1.).

Tab.11.1. Specificatii de calitate ale materiilor prime utilizate si ale celor recomandate in testarea catalizatorilor comerciali.

MATERII PRIME SPECIFICATIE	U/M	ETILENA		HIDROGEN	
		Utilizat	Recom.	Utilizat	Recom.
1. Puritate	% total	99,9	99,5	93,0	99,0
2. CH ₄ + C ₂ H ₆	% vol.	0,1	0,5	7,0	1,0
3. C ₂ H ₂	ppm mol	10,0	5,0	-	-
4. H ₂ O	ppm mol	10,0	10,0	-	-
5. S total	ppm gr.	5,0	1,0	-	-
6. O ₂	ppm mol	5,0	5,0	-	20,0
7. CO	ppm mol	-	0,5	5,0	5,0
8. CO ₂	ppm mol	-	10,0	50,0	10,0
9. CO + CO ₂	ppm mol	20,0	-	-	-
10. COS	ppm mol	-	0,5	-	-

Se observa ca in etilena utilizata, continutul de C₂H₂, de S total si de oxizi de C se situeaza la valori limita apreciabil marite fata de valorile limita recomandate.

Aceiasi situatie este valabila si pentru continutul de CO₂ in hidrogen.

In ciuda introducerii unui tren de purificare suplimentara a etilenei (vezi capitolul 8.2.), se poate aprecia ca datele cinetice cantitative sint influentate de efectele prezentei acestor otravuri si ca ele trebuie privite cu circumspectie. Cu toate aceste dificultati, numarul mare de teste de polimerizare efectuate permite indicarea corecta a comportarii catalizatorului intr-un anumit ansamblu de conditii de polimerizare.

Catalizatorul utilizat in experimentarile de polimerizare a fost obtinut conform descrierii din capitolul 8.3., in urmatoarele conditii specifice:

- suport MgO⁺ = 12g;
- ROH = i-C₅H₁₁OH, raport molar ROH/TiCl₄ = 2,15;
- raport compus Ti/MgO⁺ = 50 mmol/g;

- temperatura = 66 - 68 °C;
- timp = 5 ore.

Catalizatorul, notat CTB, este caracterizat prin:

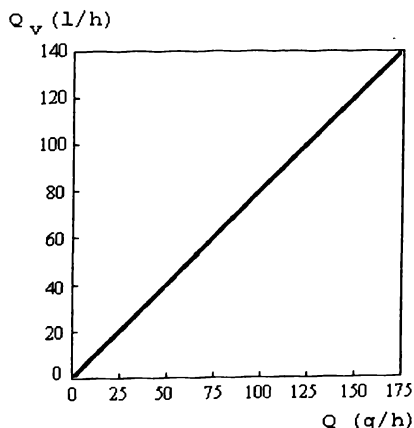
- continut de titan : 2,45 % gr.Ti
- timp de sedimentare $\tau_s = 15$ min.
- densitate slam, $D_s = 0,110$ g/cm³
- productivitate, $Y = 18,5$ kg/g (test de polimerizare conform cap.8.4.3.; presiune partiala hidrogen, $p_{H_2} = 0,35$ MPa)

Experimentele de polimerizare s-au efectuat in conformitate cu metodologia de testare a catalizatorilor descrisa in capitolul 8.4.3. Sistemul de polimerizare utilizat a fost modificat prin inlocuirea autoclavei de 2 litri cu o autoclava de 5 litri capacitate totala. In plus, traseul de alimentare cu etilena a fost completat prin introducerea unui debitmetru cu ajutorul caruia s-a urmarit evolutia consumului de monomer in timpul polimerizarii.

Debitul volumetric de etilena consumata, Q_v (l/h), este transformat in expresie gravimetrica, Q (g/h), utilizind diagrama de calibrare din Figura 11 - 1 .

Fig. 11-1. Diagrama de calibrare a debitului de etilena

Temperatura = 25 °C
Presiune = 0,1 MPa



Viteza de polimerizare, R_p , se determina utilizind relatia:

$$R_p = \frac{Q \cdot P_t}{g_c \cdot P_{C_2}} \cdot 10^{-2} \quad (\text{Kg/g}_c \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$$

in care: p_t = presiunea totala (MPa)

g_c = cantitatea de catalizator suportat (g)

$$p_{C_2} = p_t - (p_{H_2} + p_{Hx})$$

p_{Hx} = presiunea partiala a hexanului la temperatura de polimerizare T_p ,

Conditiiile de polimerizare sint caracterizate prin urmatorul tablou general de parametri:

- volum de hexan (Hx) = 2,5 l;
- concentratia TEA = 3-9 mmol/l Hx;
- concentratia CTB = 0,015-0,030 g/l Hx;
- presiunea partiala a H_2 (p_{H_2}) = 0,2-0,6 MPa;
- presiunea partiala a C_2 (p_{C_2}) = 0,1-0,5 MPa;
- presiunea totala (p_t) = 0,5-1,0 MPa;
- temperatura de polimerizare (T_p) = 65-95 °C;
- timp de polimerizare (τ_p) = 2-3 ore;
- concentratia finala a suspensiei = 300-400 g/l Hx.

11.2. Studiul cinetic al polimerizarii etilenei cu catalizatorul de tip $Ti(O-i-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$

Dupa cum s-a aratat in capitolul 4, polimerizarea Ziegler-Natta in mediu heterogen reprezinta un sistem cinetic extrem de complicat si de sensibil. Obtinerea unui nivel corespunzator al reproductibilitatii este conditionata de asigurarea controlului asupra calitatii materialelor utilizate si de acuratetea in operare. Ori, in conditiile de lucru mentionate in Tabelul 11.1., realizarea primului deziderat devine foarte problematica. Dificultatii obiective care decurg din aceasta situatie au fost partial compensate printr-o exagerata extindere a volumului de experimente.

Intrucit polimerizarile considerate concludente provin dintr-o laborioasa actiune de selectie (circa cinci polimerizari pentru fiecare set de conditii de lucru) se apreciaza ca dependentele cinetice obtinute sint reprezentative.

In acelasi timp, precaritatea conditiilor de lucru face ca evaluarea performantelor catalitice si indeosebi a productivitatii sa se situeze cu mult sub posibilitatile reale ale catalizatorilor.

11.2.1. Curba vitezei de polimerizare.

Dependentele viteza de polimerizare (R_p) - timp, prezentate in Figura 11-2, se incadreaza in tipul de evolutie caracteristic polimerizarii etilenei in prezenta catalizatorilor Ziegler-Natta suportati (vezi capitolul 4.1.).

Fig. 11-2. Curbele vitezei de polimerizare (R_p) a etilenei cu sistemul catalitic CTB/TEA

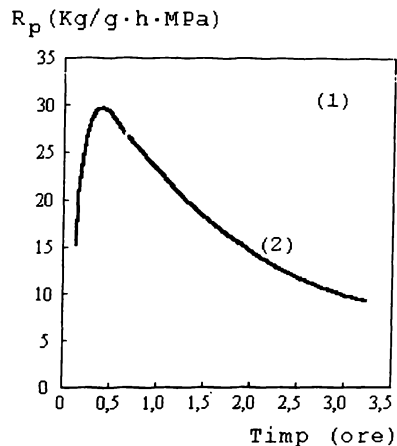
$$p_t = 0,8 \text{ MPa}; T = 80 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$\text{TEA} = 4,0 \text{ mmol/l}$$

$$(1) p_{H_2} = 0$$

$$(2) p_{H_2} = 0,32 \text{ MPa},$$

$$p_{H_2} / (p_{H_2} + p_{C_2}) = 0,46$$



Alura acestor dependente este puternic influentata de prezenta H_2 in mediul de polimerizare. Astfel, in prezenta H_2 , perioadele de accelerare si de viteza maxima se restring la un interval de 20 min. (curba 2) fata de 1,5 h in absenta H_2 (curba 1). In acelasi timp, descresterea vitezei de polimerizare devine extrem de rapida in perioada imediat urmatoare atingerii valorii maxime.

11.2.2. Efectul concentratiei de hidrogen

Modificarea alurii curbei cinetice este unul dintre efectele ce caracterizeaza senzitivitatea sistemului catalitic

fata de prezenta hidrogenului in sistemul de polimerizare. Evolutiile cinetice prezentate in Figura 11-3 arata ca acest efect devine vizibil cind concentratia hidrogenului in faza gazoasa se modifica in domeniul 33-73 % mol. Cresterea treptata a concentratii H_2 este insotita de o micșorare neta in partea curbei de descresterea R_p , astfel incit la cea mai mare concentratie de H_2 (73 % mol, curba 3) palierul de viteza finala se atinge dupa numai doua ore de la debutul polimerizarii.

Efectul concentratiei de hidrogen asupra productivitatii catalitice si asupra greutateii moleculare (exprimata ca viscozitate intrinseca) este relevat prin dependentele liniare din Figura 11-4. Pe domeniul investigat, productivitatea catalitica (Y_c) scade de la 24 la 10 kg/g, in timp ce viscozitatea $[\eta]$ scade de la 2,1 la 1,0 dl/g. Ambele evolutii sint tipice pentru comportamentul general al catalizatorilor suportati Ti-Mg (vezi capitolul 4.3).

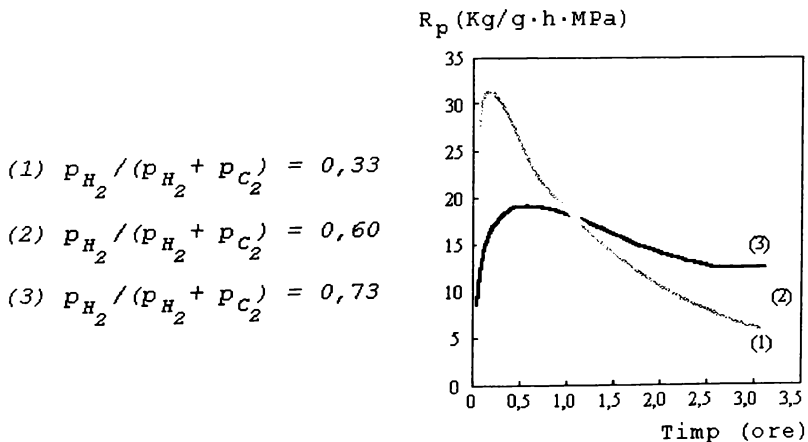


Figura 11-3. Curbe cinetice in polimerizarea la diferite concentratii de hidrogen

Sistem catalitic = CTB/TEA; $p_c = 0,8$ MPa;

TEA = 4,0 mmol/l Hx; $T_p = 80$ °C

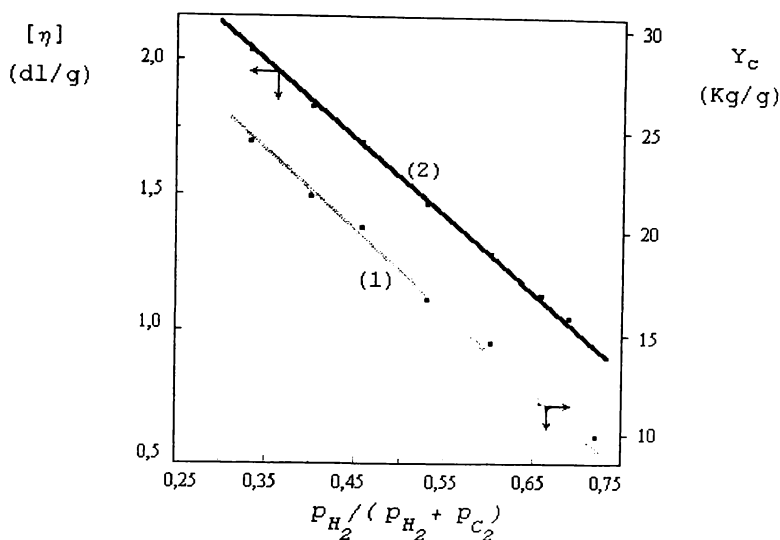


Figura 11-4. Productivitatea catalitica (1) si viscozitatea intrinseca (2) functie de concentratia H.

Sistem catalitic = CTB/TEA; $p = 0,8$ Mpa; TEA = 4,0 mmol/l; $T_p = 80$ °C; $\tau_p = 3$ ore

11.2.3. Efectul temperaturii

Modificarea alurii curbelor de descrestere a vitezei de polimerizare prin cresterea temperaturii in treptele 65, 80 si 90 °C este redada prin reprezentarile din Figura 11-5. Ele arata ca atit viteza maxima initiala, cit si viteza de descrestere, se amplifica prin cresterea temperaturii de polimerizare. La 65 si 80 °C curbele tind spre un palier tipic de viteza maxima finala. Descresterea vitezei este dramatica la 90 °C, astfel incit, dupa prima ora, se atinge valoarea finala din curba de 65 °C, iar la doua ore polimerizarea inceteaza.

Productivitatea catalitica creste normal cu temperatura pe intervalul 65-80 °C (Figura 11-6). Evolutia este urmata de o descrestere accentuata intre 85 si 90 °C si se termina printr-o cadere dramatica in finalul domeniului investigat. Cresterea continua a eficientei reactiilor de intrerupere cu hidrogenul

este ilustrata prin scaderea liniara a valorilor viscozitatii intrinseci $[\eta]$ de la 1,9 la 1,2 dl/g.

R_p (Kg/g·h)

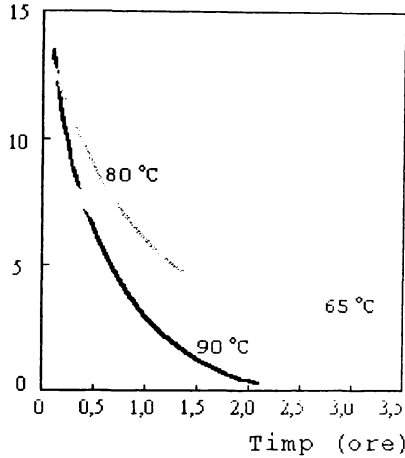


Figura 11-5. Curbe cinetice in polimerizarea la diferite temperaturi. Sistem catalitic = CTB/TEA; $p_c = 0,8$ MPa; $P_{H_2} = 0,35$ MPa; TEA = 4,0 mmol/l Hx

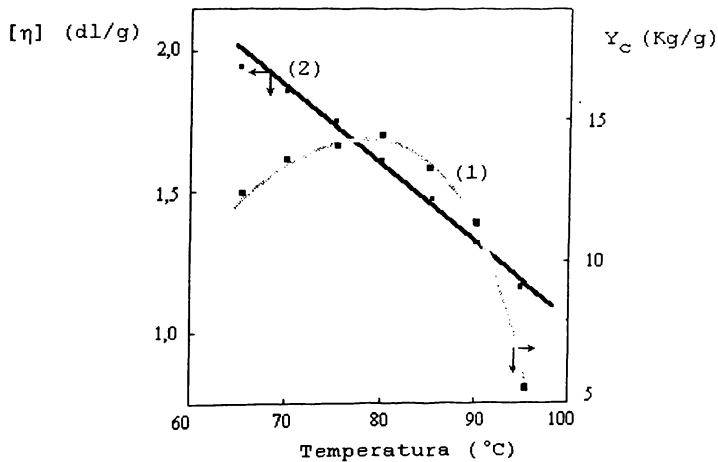


Figura 11-6. Productivitatea catalitica (1) si viscozitatea intrinseca (2) functie de temperatura de polimerizare. Sistem catalitic = CTB/TEA; $p_c = 0,8$ MPa; $P_{H_2} = 0,35$ MPa; TEA = 4,0 mmol/l Hx; $\tau_p = 2$ ore

In acord cu interpretarile moderne (vezi cap. 4.3. si 4.4), sensibilitatea sistemului catalitic fata de modificarile de temperatura depinde de formarea si evolutia structurilor de centrii activi. Intrucit cresterea temperaturii accelereaza procesul de generare a centrilor activi, maximul initial de viteza creste in consecinta. La temperaturi mici, atat generarea centrilor activi cit si degradarea acestora sint procese mai lente si extinse in timp. La temperaturi mai mari de 80 °C, degradarea termica a structurilor active devine procesul cinetic predominant iar la temperaturi de peste 95 °C stabilitatea centrilor activi este practic compromisa.

Existenta unei multitudini de structuri de centrii activi diferentiati prin stabilitatea termica este foarte plauzibila (vezi capitolul 9.3.). In acelasi timp, contributia fenomenelor de difuzie, de adsorptie-desorptie si de fragmentare-dezintegrare a conglomeratului catalizator-polimer este indiscutabil legata de regimul termic al polimerizarii. Fara a minimaliza ponderea acestor efecte se apreciaza ca influenta temperaturii asupra comportamentului cinetic depinde in primul rind de modificarile in concentratia si in structura centrilor activi.

11.2.4. Efectul presiunii totale

Pe domeniul de presiune totala cuprins intre 0,5 si 1,0 MPa, cresterea corespunzatoare a presiunii partiale a monomerului este insotita de cresterea liniara a productivitatii intre 10 si 18 kg PE/g catalizator (Figura 11-7).

In acord cu interpretarile cinetice cunoscute, aceasta evolutie este in principal legata de cresterea corespunzatoare a concentratiei de etilena in mediul de polimerizare.

Intrucit raportul molar $p_{H_2}/(p_{C_2} + p_{H_2})$ s-a mentinut la nivelul constant de 0,48 si valorile viscozitatii intrinseci se mentin intr-un domeniu extrem de ingust, se poate afirma ca modificarea presiunii totale nu afecteaza semnificativ greutatea moleculara a polimerului.

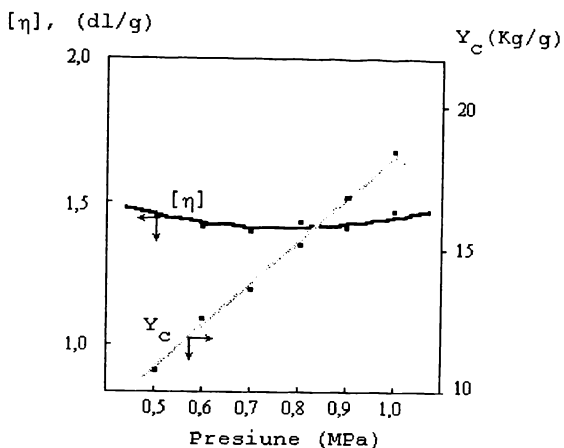


Figura 11-7. Productivitatea catalitica si viscozitatea intrinseca functie de presiunea totala
 Sistem catalitic = CTB/TEA; $p_t = 0,8 \text{ Mpa}$; $T_p = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
 $P_{H_2}/(P_{H_2}+P_{CO_2}) = 0,48$; TEA = 4,0 mmol/l Hx; $\tau_p = 2 \text{ ore}$

11.2.5. Efectul concentratiei de cocatalizator

In experimentarile de laborator, exercitarea functiei de blocare a impuritatilor-otravuri s-a evidentiat prin faptul ca, la concentratii de trietilaluminu sub 3 mmol/l, polimerizarile devin neconcludente. Dincolo de acest prag, productivitatea catalitica inregistreaza o crestere sensibila care, dupa atingerea unui maxim corespunzator domeniului 5-6 mmol/l, se continua cu o tendinta usor descrescatoare (Figura 11-8).

Daca evolutia productivitatii este asemanatoare dependentelor raportate in polimerizarile cu catalizatori suportati pe $MgCl_2$ [32], localizarea sa in domeniul 3 - 10 mmol/l nu poate fi disociata de calitatea materialelor utilizate (vezi capitolul 11.1.).

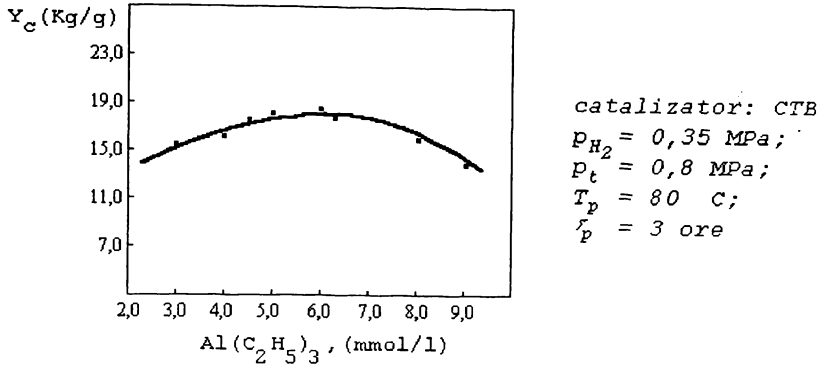


Figura 11-8. Productivitatea catalitica functie de concentratia de TEA

11.2.6. Corelatii intre proprietatile polimerului nascind

Reprezentarea liniarizata a relatiei dintre viscozitatea intrinseca si indicele de curgere al topiturii (ICT; 190 C; 2,16 Kg) este redata in Figura 11-9.

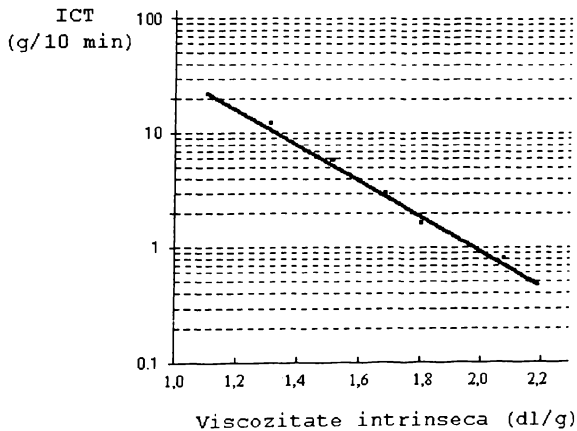


Figura 11-9. Dependenta dintre indicele de fluiditate (ICT) si viscozitatea intrinseca $[\eta]$ la polietilena obtinuta prin polimerizarea cu sistemul catalitic CTA/TEA;
 $p_t = 0,8 \text{ Mpa}$; TEA = 4,0 mmol/l; $T_p = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau_p = 3 \text{ ore}$

Determinarile sînt efectuate pe probele de polimer in seria de polimerizari la diferite concentratii de hidrogen .

Modificînd valorile $[\eta]$ in intervalul 1,1 - 2,2 dl/g se realizeaza si controlul ICT pe domeniul de larga utilizare dintre 0,5 si 20 g/10 min.

Dintre caracteristicile morfologice ale polimerului nascînd, densitatea in vrac (D_v) si diametrul mediu numeric (\overline{D}_N) sînt in aparenta puternic influentate de greutatea moleculara (Figura 11-10).

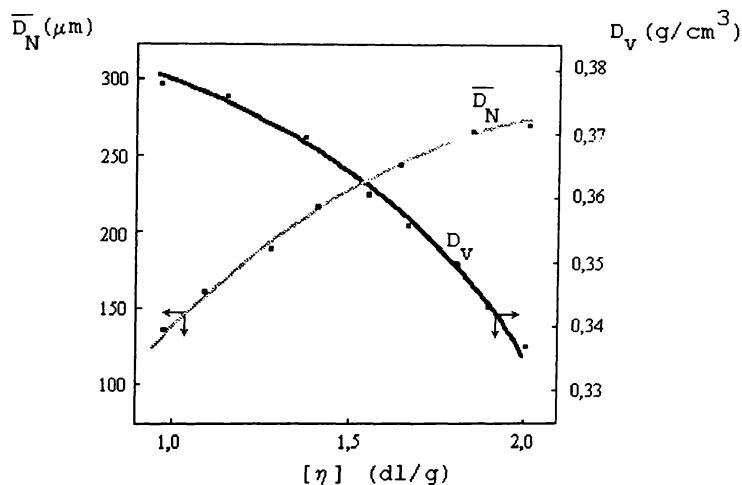


Figura 11-10. Dependenta densitatii in vrac (D_v) si a diametrului mediu numeric (\overline{D}_N) de viscozitatea intrinseca a polimerilor $[\eta]$

Astfel, pe domeniul de valori $[\eta]$ dintre 1,0 si 2,0 dl/g, D_v scade de la 0,38 la 0,34 g/cm^3 iar \overline{D}_N creste de la 130 la 260 μm . Intrucit este dificil a se explica asemenea modificari in relatie cu lungimea lanturilor, existenta acestor corelatii trebuie discutata in legatura cu efectele cinetice exercitate de parametrii prin care se controleaza valorile $[\eta]$. Modificarile apreciabile ce apar in alura curbelor cinetice sub influenta concentratiei de hidrogen (Figura 11-3) sau a temperaturii de polimerizare (Figura 11-5) pot fi considerate drept cauza

principala a diferentierilor ce se afirma in morfologia polimerului nascind (vezi capitolul 3.3.).

11.3. Discutii

Comportamentul cinetic al sistemului catalitic format din catalizatorul suportat de tipul $Ti(O-i-C_2H_5)_2Cl_2/MgO$ si trietilaluminu, simbolizat prin notatia CTB/TEA, a fost investigat in experimentari de polimerizare a etilenei executate pe o autoclava de laborator in regim discontinuu.

Sub aspect cantitativ, datele cinetice sint afectate de conditiile de puritate ale materialelor utilizate.

In absenta hidrogenului, cinetica polimerizarii este caracterizata printr-o evolutie in care atat perioada de crestere, cit si perioada de descrestere a vitezei de polimerizare, sint relativ extinse in timp. In prezenta hidrogenului se constata o cinetica tipic descrescatoare.

Concentratia hidrogenului in faza gazeasa este un factor cu efecte cinetice complexe si contradictorii.

Prin cresterea concentratiei de hidrogen curbele cinetice evolueaza treptat de la tipul puternic descrescator spre o alura apropiata de polimerizarea in absenta hidrogenului.

Intre productivitate si concentratia hidrogenului se observa o dependenta ce argumenteaza in favoarea afirmarii unui efect moderat de inhibitor al polimerizarii. In acelasi timp, eficienta hidrogenului ca agent de transfer este sustinuta printr-o corelatie neta si directa cu valorile viscozitatii intrinseci.

Generarea structurilor de centrii activi si degradarea termica a acestora sunt fenomene concurente care se evidentiaza prin modificarea alurii curbelor cinetice in functie de temperatura de polimerizare. In plus, aceasta interpretare este sustinuta prin faptul ca, incepind cu intervalul 80-85 C, cresterea productivitatii cu temperatura inregistreaza o discontinuitate dramatica. Pe de alta parte, transferul cu

hidrogen se intensifica puternic prin cresterea temperaturii de polimerizare.

Intrucit presiunea totala s-a investigat pe un domeniu foarte ingust, singurul efect cinetic evidentiat este corelatia directa cu productivitatea catalitica. In conditiile de lucru practicate, influenta concentratiei de trietilaluminu poate fi discutata numai in legatura cu rolul de agent de blocare a urmelor de impuritati-otravuri din mediul de polimerizare.

Caracteristicile morfologice ale polimerului nascind se afla intr-o dependenta sensibila cu modificarile de nuanta ce apar in alura curbelor cinetice ca efect al modificarii parametrilor ce controleaza direct greutatele moleculare, respectiv concentratia hidrogenului sau temperatura de polimerizare.

Prin trasaturile cinetice evidentiata, polimerizarea cu sistemul catalitic CZE-TEA se incadreaza in comportamentul general al sistemelor pe baza de catalizatori suportati Ti-Mg. Existenta unei diversitati de structuri de centrii activi si senzitivitatea diferentiata a acestora in raport cu parametrii polimerizarii sint fortele conducatoare ce confera largi posibilitati de a influenta evolutiile si dependentele cinetice.

12. POLIMERIZAREA ETILENEI CU ALTE TIPURI DE CATALIZATORI SUPPORTATI

Prin datele prezentate in capitolul 8.5.2. s-a evidentiat faptul ca natura alcoxiclorurii de titan este un factor esential al procesului de suportare. Pornind de aici, intentia diversificarii catalizatorilor suportati pe MgO^+ s-a concretizat cu succes prin utilizarea unor componente de titan obtinute ca rezultat al complexarii $TiCl_4$ si al alcoxiclorurilor $Ti(OR)_xCl_{4-x}$ cu electrodonori din clasa eterilor organici.

Cinetica polimerizarii etilenei cu trei tipuri reprezentative din familia catalizatorilor suportati pe MgO este caracterizata prin evolutia consumului de monomer si prin efectele exercitate de concentratia hidrogenului si de temperatura. In plus, se urmareste corelatia dintre caracteristicile morfologice ale catalizatorilor si morfologia polimerului nascind.

Avidu-se in vedere obiectivul dezvoltarii si aplicarii industriale a unui catalizator propriu, se prezinta rezultatele testarii comparative a performantelor catalizatorului de tipul $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^+$, si ale unor catalizatori comerciali pe baza de $MgCl_2$.

12.1. Alte tipuri reprezentative de catalizatori suportati pe MgO^+

Atit studiul suportarii alcoxiclorurilor de titan pe MgO^+ (capitolul 8.5.), cit si studiul polimerizarii etilenei cu catalizatorii astfel obtinuti (capitolul 11), s-au concentrat asupra catalizatorului de tip $Ti(O-i-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^+$, notat CTB. Revenind la datele prezentate in capitolul 8.5.2., trebuie mentionat ca metoda preparativa studiata ofera, prin catalizatorul de tip $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^+$, o varianta promitatoare. Astfel, chiar daca productivitatea catalitica este

inferioara catalizatorului de tip CTB (vezi Tabelul 8-3, exemplele 6 si 8), utilizarea unui alcool mai accesibil, mai ieftin si perfect miscibil cu apa creaza avantaje economice si tehnologice considerabile.

Pe de alta parte, prin extinderea experimentelor asupra unor noi componente de titan derivate din $TiCl_4$, s-au conturat doua tipuri recente de catalizatori suportati pe MgO [110]. In principiu, aceste noi variante au la baza utilizarea compusilor de titan rezultati prin complexarea $TiCl_4$, respectiv a $Ti(OR)_xCl_{4-x}$ cu un electrodonor ales din clasa eterilor organici, notat EO.

Prin urmare, cele trei tipuri reprezentative de catalizatori suportati pe MgO propuse pentru diversificarea variantei CTB, sint urmatoarele:

A. $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO$

Acest catalizator, notat CTA, a fost obtinut aplicind metodologia prezentata in capitolul 8.3.2.- 8.3.5. In preparare s-a utilizat MgO etalon (vezi Tabelul 8.1., exemplul 11) si un regim specific de parametri caracterizat prin:

- volum initial de hexan = 400 ml;
- $TiCl_4$ = 227,1 mmol;
- raport molar $i-C_3H_7OH/TiCl_4$ = x = 2,15;
- raport compus de titan/ MgO = 20,6 mmol/g;
- temperatura de suportare = 66-68 °C;
- timp de suportare = 5 ore;
- raport $Al(C_2H_5)_{1,5}Cl_{1,5}/suport$ = 7,0 mmol/g;

B. $TiCl_4 \cdot nEO/MgO$

Prepararea unei solutii hidrocarbonate a complexului rezultat prin tratarea $TiCl_4$ cu un eter organic (EO) reprezinta etapa definitorie in obtinerea catalizatorului notat CTM. In afara acestei etape specifice, sinteza catalizatorului urmeaza modul de lucru si domeniul de parametri ce caracterizeaza metoda generala de preparare a catalizatorilor de tipul $Ti(OR)_xCl_{4-x}/MgO$.

C. $Ti(OR)_xCl_{4-x} \cdot mEO/MgO^*$

Prin complexarea alcoxiclorurii cu eterul organic se obtine o componenta care reuneste intr-o structura generala elementele caracteristice variantelor A si B. Tratind suportul MgO^* cu solutia hidrocarbonata a componentei de titan dupa modelul metodei generale se obtine catalizatorul notat CTAM. Catalizatorii suportati astfel obtinuti au fost caracterizati conform metodologiei prezentate in Tabelul 12.1.

Tabelul 12.1. Alte tipuri reprezentative de catalizatori suportati pe MgO^*

Caracteristici	CTA	CTM	CTAM
Componenta de Ti	$Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}$	$TiCl_4 \cdot nEO$	$Ti(OR)_xCl_{4-x} \cdot mEO$
Ti (%)	4,9	7,2	9,2
D_s (g/ml)	0,12	0,23	0,16
τ_s (min)	20	5	12
Y (kg/g)	7,0	4,7	9,5

Testul pentru evaluarea productivitatii catalitice (Y) s-a efectuat in urmatoarele conditii: 1,0 litri hexan; 3,0 mmol/l $Al(C_2H_5)_3$; $p_{H_2} = 0,2$ MPa; $p_c = 0,8$ MPa; $T = 80$ °C; $\tau_p = 2,0$ ore; 300-400 g PE/l hexan; domeniu de valori ICT la polietilena formata = 3 - 7 g/10 min.

Continutul de titan in structurile finale reprezinta o masura a reactivitatii componentei de titan fata de suport. Aceasta creste in ordinea: alcoxiclorura < complex eteric de $TiCl_4$ < complex eteric de alcoxiclorura. Structurile morfologice cu cel mai inalt nivel de compactitate revin catalizatorului CTM ($D_s = 0,23$ g/ml si $\tau_s = 5$ min), in timp ce structurile CTAM se afla intr-o pozitie intermediara.

Sub aspectul productivitatii catalitice, structurile CTA se dovedesc a fi mai eficiente fata de CTM si mai putin eficiente fata de CTAM.

12.2. Aspecte cinetice in polimerizarea etilenei cu alti catalizatori suportati pe MgO*

In intentia de a defini comportamentul cinetic al catalizatorilor de tip CTA, CTM si CTAM s-au efectuat citeva seturi de experimente comparative. Polimerizarile s-au efectuat in conformitate cu metodologia de testare a catalizatorilor descrisa in capitolul 8.4.3. si in conditiile experimentale prezentate in capitolul 11.1.

Domeniul parametrilor de polimerizare aplicati este caracterizat prin urmatoarele valori:

- volum de hexan (Hx) = 1,0 litri
- concentratie $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 3,0 - 3,5 \text{ mmol/l Hx}$
- concentratie catalizator suportat = 0,015 - 0,080 g/l Hx
- presiune partiala a H_2 (p_{H_2}) = 0,00 - 0,45 MPa
- presiune totala de polimerizare (p_t) = 0,4 - 0,8 MPa
- temperatura de polimerizare (T_p) = 60 - 90 °C
- timp de polimerizare (τ_p) = 2 - 3 ore
- concentratie finala suspensie = 300 - 400 g PE/l Hx.

Rezultatele obtinute sint grupate in ideea tratarii urmatoarelor aspecte: (A) curbe cinetice, (B) efectul concentratiei de hidrogen, (C) efectul temperaturii de polimerizare si (D) caracteristici morfologice ale polimerului nascind.

A. Curbe cinetice

Curbele cinetice din Figura 12-1 prezinta evolutia consumului de etilena in polimerizari efectuate in absenta hidrogenului la presiunea totala de 0,4 MPa.

Dupa o perioada initiala de crestere rapida, acestea se diferentiaza in trei tipuri distincte: cinetica tipic descrescatoare (CTA), cinetica de viteza constanta (CTM) si cinetica de palier extins cu descrestere tirzie (CTAM).

Ca si in cazul polimerizarilor cu catalizatorul CTB (capitolul 11.2.1., Figura 11-2), introducerea hidrogenului la o presiune

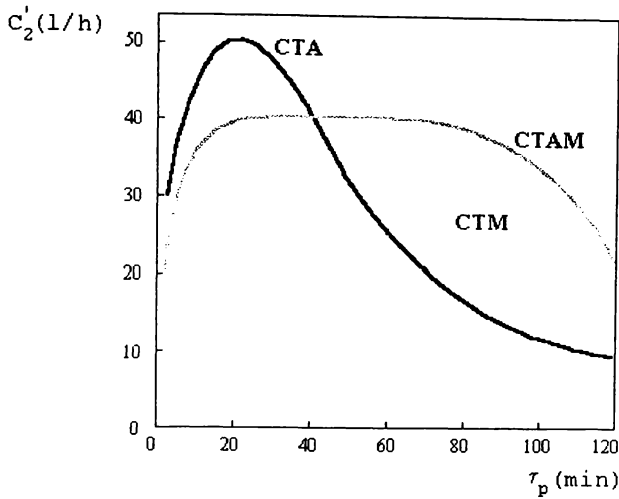


Figura 12-1. Cinetica polimerizarii in absenta hidrogenului.
 1,0 l Hx; 3,0 mmol/l AlEt₃; 0,4 MPa; 80 °C

partiala de 0,2 MPa modifica alura curbelor de consum ale etilenei. Astfel, reprezentarile din Figura 12-2 arata ca dependentele initiale s-au transformat in curba puternic des-

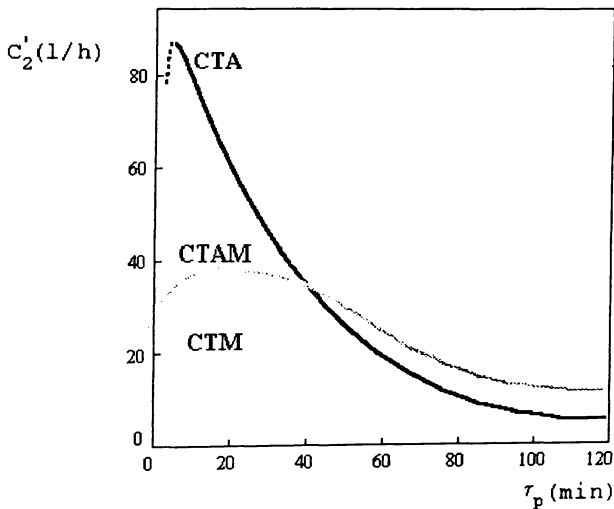


Figura 12-2. Curbe cinetice in prezenta hidrogenului.
 1,0 l Hx; 3,0 mmol/l AlEt₃; 0,8 MPa; 80 °C, H₂ = 0,2 MPa

crescatoare (CTA), curba cu palier prelungit (CTM), respectiv curba cu palier îngustat (CTAM).

În plus, maximul curbei de polimerizare cu catalizatorul CTA se distanțează și mai pronunțat față de palierul curbelor de polimerizare cu catalizatorii de tip CTAM și CTM.

B. Efectul concentrației de hidrogen.

În polimerizările cu catalizatorul CTA, modificarea presiunii parțiale a hidrogenului în domeniul 0,15 - 0,30 MPa (Figura 12-3) este însoțită de o evidență nuanțată a curbelor cinetice.

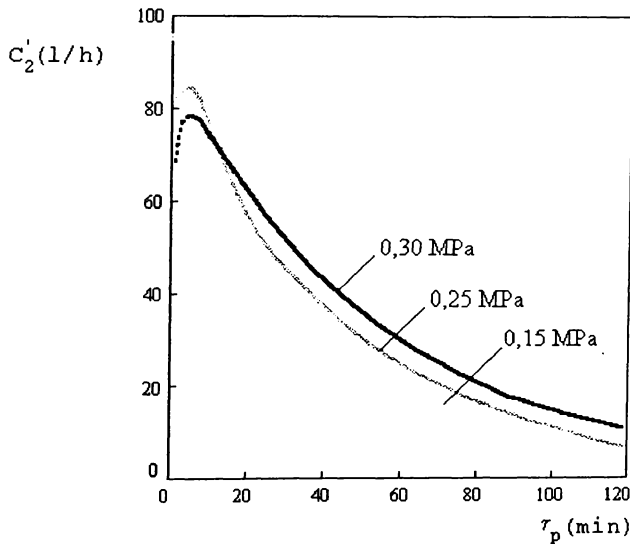


Figura 12-3. Curbe cinetice la diferite concentrații de hidrogen
Catalizator: CTA; 1,0 l Hx; 3,0 mmol/l AlEt₃; 0,8 MPa; 80 °C.

Astfel, creșterea concentrației inițiale a hidrogenului se asociază atât cu micșorarea valorilor de maxim inițial, cât și cu micșorarea pantelor de descreștere a consumului de etilena.

În polimerizările cu catalizatorul CTAM (Figura 12-4) creșterea presiunii inițiale de hidrogen în domeniul 0,10 - 0,45 MPa produce evoluția curbelor cinetice de la profilul ușor

descrescator spre un profil cu palier maxim din ce in ce mai extins.

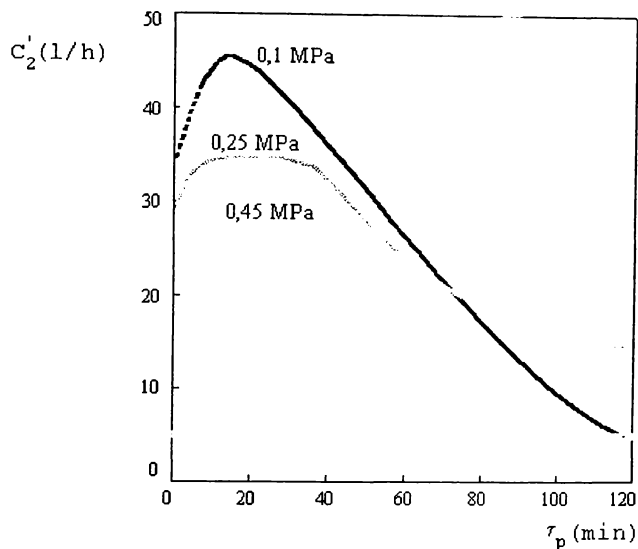


Figura 12-4. Curbe cinetice la diferite concentratii de hidrogen
Catalizator CTAM; 1,0 l Hx; 3,0 mmol/l AlEt₃; 0,8 MPa; 80 °C.

Efectul inhibitor al hidrogenului este evidentiat prin dependentele dintre productivitate si presiunea partiala de hidrogen redade in Figura 12-5.

Pe domeniul investigat , acest efect se afirma mai puternic in polimerizarile cu catalizatorul CTAM fata de polimerizarile cu catalizatorul CTA si, mai ales, fata de cele cu catalizatorul CTM.

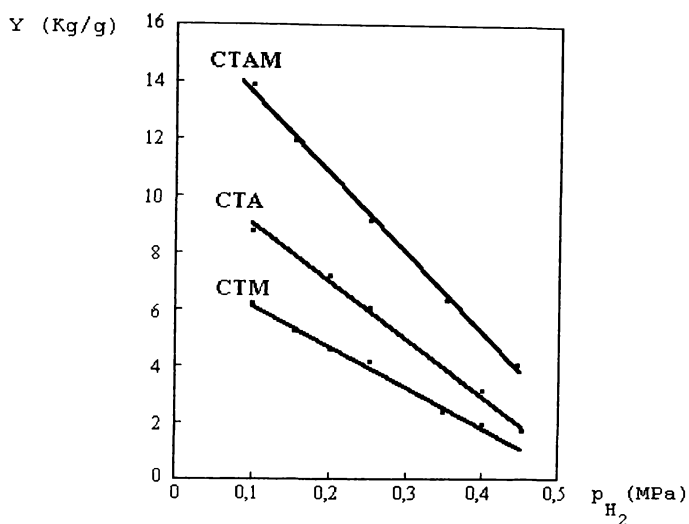


Figura 12-5. Dependenta productivitatii de concentratia nitrogenului. 1,0 l Hx; 3,0 mmol/l AlEt₃; 0,8 MPa; 80 °C; 3 ore; 300 - 400 g PE/l Hx.

Eficienta hidrogenului ca agent de control al greutatilor moleculare este ilustrata prin dependentele linearizate dintre indicele de fluiditate (ICT) si presiunea partiala de hidrogen, redade in Figura 12-6.

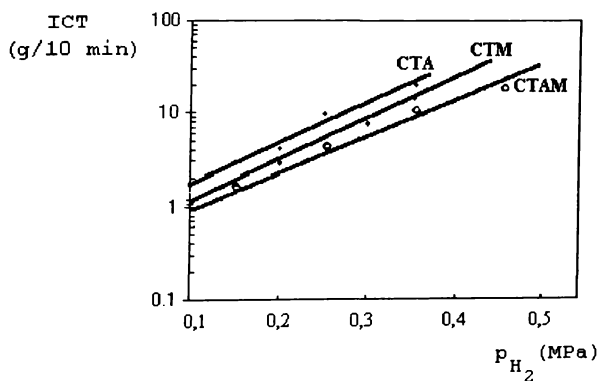


Figura 12-6. Dependenta indicelui de fluiditate cu concentratia hidrogenului. 1,0 l Hx; 3,0 mmol/l AlEt₃; 0,8 MPa; 80 °C; 2 ore

In acest sens se observa ca, indiferent de natura catalizatorului, prezenta hidrogenului la presiuni partiale intre 0,1 - 0,4 MPa asigura controlul valorilor ICT pe un domeniu extins intre 1 si 25 g/10 min.

Cu toate acestea, catalizatorul CTA arata un plus de senzitivitate fata de catalizatorul CTM, si mai ales fata de catalizatorul CTAM.

C. Efectul temperaturii de polimerizare.

Influenta temperaturii in polimerizarea cu cele trei tipuri de catalizatori suportati pe MgO^* este relevata in Figura 12-7 prin dependenta dintre productivitate (Y) si temperatura (T).

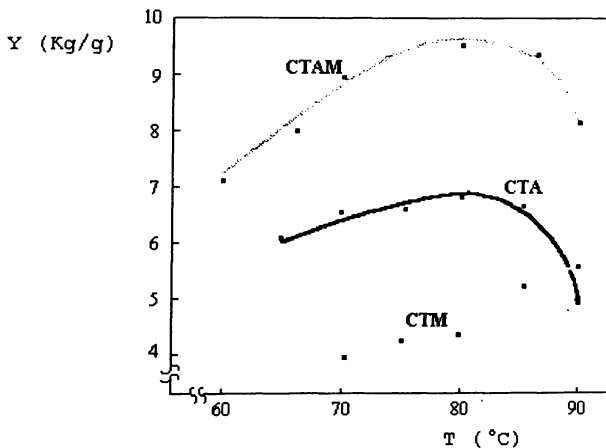


Figura 12-7. Dependenta productivitatii de temperatura de polimerizare. 1,0 litri Hx; 3,0 mmol/l $AlEt_3$; $H_2 = 0,2$ MPa

Ca si in cazul polimerizarii cu catalizatorul de tip $Ti(O-i-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$ (capitolul 11.2.3, Figura 11-5), cresterea temperaturii in domeniul 60-80 °C este insotita de o crestere fireasca a productivitatii. In intervalul 80-85 °C, polimerizarile cu catalizatorii CTA si CTAM inregistreaza o plafonare a productivitatilor, urmata imediat de o decadere dramatica in cazul catalizatorului CTA si puternica in cazul

catalizatorului CTAM. Spre deosebire de acestea, polimerizarile cu catalizatorul de tip CTM isi plaseaza productivitatea maxima in finalul domeniului de temperatura investigat.

D. Caracteristici morfologice ale polimerului nascind

Morfologia polimerului nascind obtinut in testarea comparativa a catalizatorilor de tip CTA, CTM si CTAM este caracterizata prin valorile densitatii vrac (D_v) si prin histogramele ce redau distributia dimensiunilor de particule (DDP) determinate conform metodelor descrise in capitolul 8.4.4. Rezultatele acestor determinari sint prezentate in Figura 12-8.

Valorile densitatii in vrac cuprinse in domeniul $0,35 - 0,43 \text{ g/cm}^3$, definesc o pulbere de polimer cu un inalt nivel de compactitate si de uniformitate. Privite comparativ, ele reprezinta o reflectare a nivelului de compactitate ce caracterizeaza structurile morfologice ale catalizatorilor suportati.

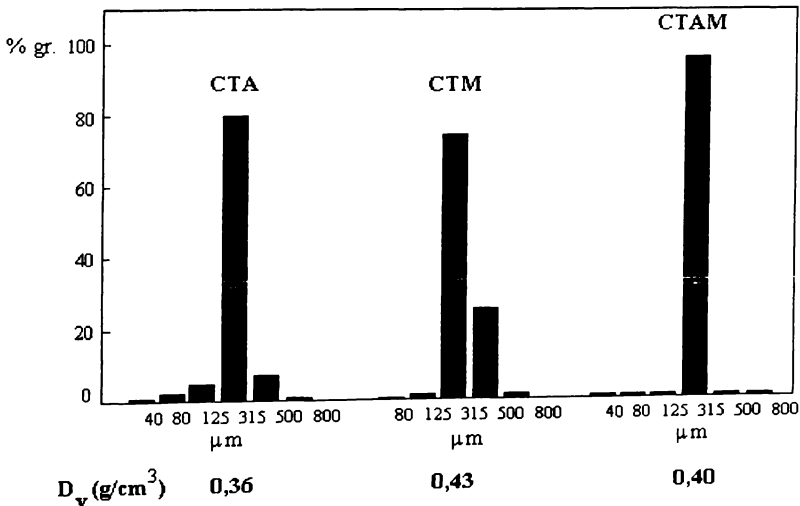


Figura 12-8. Distributia dimensiunilor de particule (DDP) la polimerul nascind si valorile densitatii vrac (D_v) la polimerul nascind si valorile densitatii vrac (D_v) 1,0 litri Hx; $3,0 \text{ mmol/l AlEt}_3$; $H_2 = 0,2 \text{ Mpa}$; $0,8 \text{ MPa}$; $80 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 ore.

Conform datelor din Tabelul 12.1., (vezi valorile τ_p si D_p) acesta creste in ordinea $CTA < CTAM < CTM$, adica in acelasi sens cu cresterea valorilor D_p la polimerul nascind.

Dimensiunile de particula la polimerul obtinut cu catalizatorul CTA sint distribuite in intervalul relativ largit 40 - 500 μm , chiar daca 88% se inscrie in intervalul 125 - 500 μm .

La polimerul format cu CTM, 99% din particule apartin domeniului 125 - 500 μm , in timp ce polimerul format cu CTAM poate fi considerat ca monodistribuit 125 - 315 μm .

12.3. Performante comparative in polimerizarea cu catalizator de tip $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^+$ si cu catalizatori comerciali suportati pe $MgCl_2$

Avind in vedere obiectivele dezvoltarii unui reprezentant al familiei catalizatorilor suportati pe MgO^+ si al utilizarii acestuia in fabricarea polietilenei, testarea comparativa a catalizatorilor comerciali, recomandati de marile firme producatoare, in conditiile de lucru prezentate in capitolul 11.1 reprezinta o prima etapa.

Experimentarile de testare comparativa s-au executat conform metodologiei descrise in cap. 8.4.3. Regimul de parametri este caracterizat de urmatoarele conditii:

- volum de hexan Hx) = 1,0 litri
- concentratia $Al(C_2H_5)_3$ = 3,0 - 3,5 mmol/l Hx
- concentratia catalizatorului suportat = 0,02 - 0,04 g/l Hx
- presiunea partiala initiala a H_2 = 0,10 - 0,25 MPa
- temperatura de polimerizare = 80 °C
- timp de polimerizare = 2,5 ore

In calitate de reprezentant al catalizatorilor suportati pe MgO^+ s-a ales tipul $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^+$, notat CTA si caracterizat prin datele din Tabelul 12.1.

Catalizatorul comercial furnizat de firma MITSUI (PZ- 110) si utilizat curent in fabricatia polietilenei de inalta

densitate pe instalatiile ce aplica procedeul suspensie de licenta MITSUI este considerat etalonul catalizatorilor suportati pe $MgCl_2$. Alaturi de acesta au fost testate mostre de catalizatori comerciali recomandati si oferiti de firma italiana DUTRAL-ENIMONT (GF_1-B) si de firma americana CATALYST RESOURCES (LYNX-715).

Experimentele prezentate in Tabelul 12.2 au fost selectionate dupa criteriul incadrarii in urmatoarele restrictii:

- valori ICT in domeniul 1,4 - 1,8 g/10 min.
- concentratia finala a suspensiei de polimer = 300 - 400 g/l Hx.

Pentru evaluarea largimii distributiei de greutate moleculare s-au utilizat valorile raportului de curgere (MFR) obtinute prin raportarea valorii ICT (21,6 Kg) la valoarea ICT (2,16 Kg).

Tabelul 12.2. Performantele comparative in polimerizarea cu catalizator CTA si catalizatori comerciali suportati pe $MgCl_2$.

Catalizator	Sursa	P_{H_2} (MPa)	γ (Kg/g)	PROPRIETATI PE		
				ICT (g/10')	MFR	D_v (g/cm ³)
CTA	Laborator	0,10	8,8	1,8	30,5	0,34
PZ-120	MITSUI	0,15	17,5	1,4	29,0	0,28
GF_1-B	DUTRAL	0,15	8,4	1,6	26,8	0,35
LYNX-715	CATALYST RESOURCES	0,25	8,6	1,8	30,2	0,41

Catalizatorul CTA obtinut in laborator, realizeaza o productivitate similara catalizatorilor comerciali GF_1-B si LYNX-715. In polimerizarile cu CTA controlul valorilor ICT prin adaos de hidrogen decurge cu un plus de eficienta fata de polimerizarile cu catalizatorii comerciali PZ-120, GF_1-B si, mai ales, fata de LYNX-715.

Catalizatorul comercial PZ-120 prezinta avantajul celor mai inalte productivitati. Pe de alta parte, valoarea modesta a

densitatii in vrac caracterizeaza un polimer nascind cu o morfologie dezavantaajoasa. Din acest ultim punct de vedere, performantele catalizatorilor CTA si GF₁-B sint considerabil imbunatatite, in timp ce catalizatorul LYNX-715 conduce la obtinerea unor valori D_v de exceptie.

Indiferent de natura catalizatorului utilizat, se obtine un polimer cu valori MFR comparabile. Cu toate acestea, utilizarea catalizatorului GF₁-B conduce spre o distributie de greutate moleculare sensibil ingustata.

12.4. Discutii

Prin utilizarea unor componente de titan obtinute ca produs al reactiei dintre TiCl₄ si alcoolul izopropilic, ca produs al complexarii TiCl₄ cu un eter organic, cit si ca produs al complexarii alcoxiclorurii de titan cu un eter organic, s-au conturat trei reprezentanti distincti ai familiei catalizatorilor suportati pe MgO⁺. Astfel, ca efect al modificarii invelisului de liganzi la centrul de titan, se formeaza structuri catalitice solide diferite atit prin continutul de titan si prin nivelul de compactitate al particulelor, cit si prin productivitatea realizata in testul de polimerizare.

Polimerizarea etilenei cu catalizatorii suportati pe MgO⁺ se incadreaza in comportamentul cinetic general al polimerizarilor cu catalizatori suportati Ti - Mg. Pe de alta parte, in acest cadru general, se afirma doua particularitati cinetice de efect si de mare importanta practica. Astfel, alura curbilor cinetice se diferentiaza in doua tipuri distincte si anume: (1) curbe puternic descrescatoare, si (2) curbe cu palier maxim si descrescere lenta. Largimea palierului la curbele de tip (2) este la rindul ei puternic influentata atit de tipul de catalizator, cit si de concentratia hidrogenului in faza gazoasa.

In acelasi timp, prin complexarea componentei de titan cu eter organic se obtin structuri catalitice cu rezistenta termica

superioara, ceea ce face posibila mentinerea productivitatii catalitice la temperaturi superioare pragului critic de 85 °C.

Particularitatile existente in structura morfologica a catalizatorilor si in evolutia cinetica a polimerizarii se afla intr-o strinsa relatie cu morfologia polimerului nascind. Astfel, structurile catalitice investigate realizeaza controlul pe domenii relativ extinse, asupra distributiei granulometrice si asupra densitatii in vrac a pulberii de polimer.

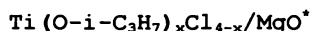
S-a considerat ca, din punct de vedere al avantajelor preparative, catalizatorul de tip $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO$ este principalul candidat la dezvoltarea industrială. Evaluarea performantelor sale, prin testarea comparativa a mostrelor de catalizatori comerciali suportati pe $MgCl_2$, demonstreaza ca acest reprezentant la familiei catalizatorilor suportati pe MgO asigura un nivel corespunzator de competitivitate.

C. APLICATII INDUSTRIALE

Orientarea strategica a beneficiarilor cercetarii spre o dezvoltare bazata pe utilizarea unor dotari existente si pe amenajari minimale s-a exercitat direct asupra coerenței in abordarea fazelor pilot si aplicare industrială. In aceste conditii, ridicarea la scara a cercetarilor de laborator s-a subordonat scopului imediat al obtinerii cantitatilor de catalizator necesare pentru testarea (si, ulterior, pentru aplicarea partiala) in fabricatia polietilenei si, numai in foarte mica masura, ideii elaborarii si dezvoltarii unei tehnologii unitare.

Intr-o astfel de situatie, descrierea echipamentelor si a conditiilor particulare de lucru utilizate in etapele succesive, parcurse in aceasta faza a cercetarii, devine imperios necesara. Ca urmare, aceasta sectiune a lucrării de fata este dominata de un caracter pronuntat descriptiv.

13. OBTINEREA CATALIZATORULUI SUPORTAT CTA DE TIPUL



Asa cum s-a aratat in capitolul 12.1., catalizatorii suportati pe MgO^* formeaza deja o familie ai carei reprezentanti se disting din punct de vedere preparativ prin natura componentei de titan utilizata la tratarea suportului. Performantele catalitice cele mai inalte revin structurilor catalitice de tipul $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_5\text{H}_{11})_x\text{Cl}_{4-x}/\text{MgO}^*$ si de tipul $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{Cl}_{4-x}/\text{EO}/\text{MgO}^*$. Din pacate, aceste variante preparative implica introducerea unor compusi (alcool izoamilic si/sau eteri organici) cu miscibilitate redusa in apa. Ca urmare, recuperarea si reutilizarea hexanului presupune rezolvarea complicatiilor tehnologice legate de indepartarea compusilor mentionati. In aceste conditii, realizarea unei instalatii experimental-productive completa si independenta reprezinta singura posibilitate pentru dezvoltarea catalizatorilor respectivi. Asemenea obiective de investitie pentru instalatii pilot sau industriale

de obtinere a catalizatorilor de tip $Ti(O-i-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO^*$ au fost propuse si sustinute de beneficiari pina in faza studiilor de fezabilitate.

Catalizatorul de tip $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^*$ notat CTA, ofera avantajul utilizarii unui alcool perfect miscibil cu apa. Pornind de la ideea dezvoltarii acestei variante cu minimum de efort, S.C. ARPECHIM S.A. a optat pentru experimentarea industrială a fazelor finale de suportare si de tratare cu alchil de aluminiu in cadrul sectiunii de Preparare Catalizatori aferenta instalatiei P.J.P.

Intrucit in tehnologia aplicata, fluxul de recuperare a hexanului cuprinde operatii de tratare cu solutie de NaOH si de extractie cu apa, indepartarea resturilor de izopropanol nu ridica probleme.

Utilizind amenajari de pilot pentru fazele activare suport si sinteza compus de titan, s-au obtinut, intr-o prima etapa, cantitatile de CTA necesare testarilor in aplicarea industrială. Ulterior, prin amenajari de completare, sectiunea Preparare Catalizatori a inclus si faza de sinteza a $Ti(O-i-C_3H_7)_xCl_{4-x}$. Astfel, incepind cu anul 1991, s-au creat conditii pentru obtinerea de CTA la nivelul necesar consumului intern al S.C. ARPECHIM S.A

13.1. Conditii experimentale

Experimentarile pentru obtinerea catalizatorului suportat CTA au parcurs etapele de sinteza prezentate in capitolul 8.3.

13.1.1. Activarea suportului

Suportul catalitic MgO^* a fost livrat de UPSOM S.A. Ocna-Mures, conform conditiilor din capitolul 8.2., in saci de cite 20 Kg fiecare. Acestia au fost verificati si selectionati dupa criteriul valorii pierderilor la calcinare (vezi cap. 8.4.1.) cuprinse intre 12-20 % sau ale pierderilor in greutate TG-500 cuprinse intre 10-18 %.

Activarea s-a realizat intr-un uscator vertical apartinind amenajarilor pilot pentru polimerizarea olefinelor si utilizat curent la uscarea poliolefinelor in regim de fluidizare cu azot cald. Utilajul este caracterizat prin urmatoarele date tehnice:

- diametrul zonei de fluidizare: 720 mm
- diametrul zonei de linistire: 1000 mm
- inaltimea zonei de fluidizare: 2500 mm
- inaltime totala: 3700 mm

In zona de linistire, uscatorul este echipat cu un filtru cu saci pentru retinerea pulberilor antrenate. Sectiunea de uscare polimeri/activare suport reprezentata in Figura 13-1 cuprinde si un incalzitor electric pentru azotul de fluidizare.

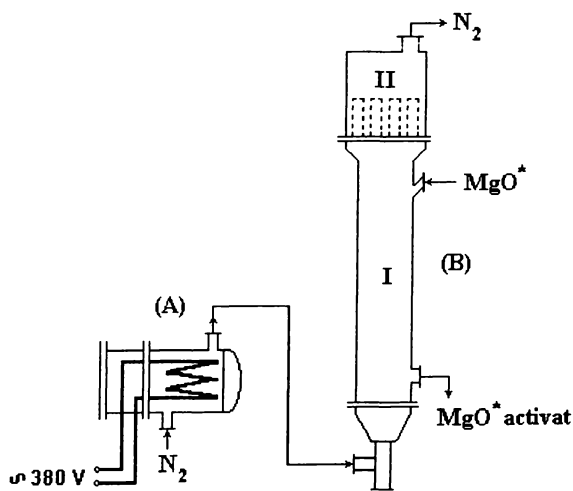


Fig. 13-1. Schema amenajarii pilot pentru activarea MgO'

(A): incalzitor pentru azot, cu rezistenta electrica

(B): Uscator in pat fluidizat

I: zona de activare;

II: zona de linistire

Operarea in sarja de activare este caracterizata prin aplicarea urmatoarelor regim de parametri:

- incarcatura uscatorului: 35 - 40 Kg
- debit de azot pentru fluidizare: 100 - 120 Nm³/h
- temperatura de intrare a azotului: 110 - 130 °C

- temperatura in zona de activare: 110 - 120 °C
- timp de activare in regim: 8 ore
- timp de racire la 30 °C: 1,5 - 2,0 ore
- cantitatea de suport activat rezultata: 30-35 Kg.

MgO^{*} activat s-a descarcat manual, sub protectie de azot, in saci de polietilena presurizati cu azot si inchisi ermetic.

13.1.2. Sinteza componentei de titan

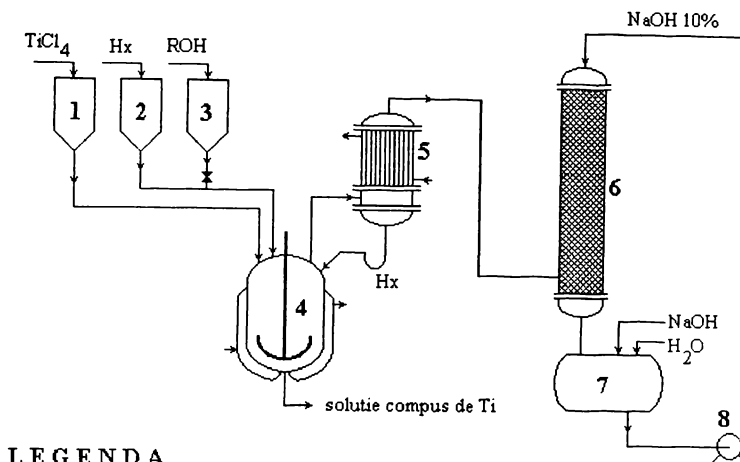
Intr-o prima etapa, obtinerea alcoxiclorurii de titan a fost experimentata pe o amenajare realizata in cadrul platformei de piloti prin utilizarea unor echipamente disponibile. Ulterior, in instalatia industriala P.J.P-ARPECHIM s-au finalizat amenajarile de completare ale sectiunii existente Preparare Catalizatori si s-a creat astfel posibilitatea abordarii acestei etape in conditii imbunatatite.

Dintre materialele utilizate, hexanul, azotul si alcoolul izopropilic corespund descrierilor din capitoul 8.2. In afara acestora, s-au mai utilizat:

- *tetraclorura de titan*, TiCl₄, produs tehnic, provenienta import, caracterizata prin: greutate moleculara = 189,73; D²⁵ = 1,730 g/cm³, T_f = 136 °C; T_c = -25 °C; puritate = 99,9 % minim; depozitata in containere speciale cu capacitate totala 1500 l, sub perna de azot.
- *hidroxid de sodiu*, NaOH, provenienta depozit special ARPECHIM, solutie apoasa 25 %.

A. Prepararea in amenajare pilot

Schema tehnologica a amanajarii pilot constituita prin montajul unor utilaje existente in platforma piloti poliolefine, cit si a unor utilaje disponibile in platforma petrochimica Pitesti, este prezentata in Figura 13-2.



LEGENDA

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1, 2, 3 = vase de masura | 6 = coloana de neutralizare |
| 4 = reactor | 7 = vas stocare lesie |
| 5 = condensator | 8 = pompa centrifuga |

Figura 13-2. Schema tehnologica pentru amenajarea pilot de obtinere a componentei de titan

In cadrul acestei amenajari, principalele utilaje sint urmatoarele:

- Reactor de sinteza (poz. 4): material = OL emailat, agitator tip Impeller; volum total = 3700 l; diametru = 1500 mm; suprafata de schimb de caldura la manta = 9 m².
- Condensator reflux (poz. 5): material = otel inalt aliat tip HASTELLOY; ϕ = 408 mm, L = 2100 mm; suprafata de schimb de caldura = 3 m².
- Coloana de neutralizare (poz. 6): material = OL aliat; diametru = 400 mm; inaltime = 2000 mm; volum umplutura = 300 l.

Operarea amenajarii pilot este caracterizata prin urmatorul regim de lucru:

- volum initial de hexan = 1000 - 1400 l
- concentratia initiala a $TiCl_4$ = 1,4 - 2,3 mol/l Hx
- raport molar i-C₆H₅OH/ $TiCl_4$ (coeficient x) = 2,3
- debit mediu de alimentare alcool = 50 l/h
- temperatura de alimentare alcool = 66 - 68 °C

- temperatura de maturare = 66 - 68 °C
- timp de maturare = 1 ora.

In final se obtin 1300 - 1800 l solutie compus de titan avind concentratia de 0,9 - 1,25 mol Ti/l. Solutia este caracterizata printr-o puternica tendinta de cristalizare la racirea sub temperatura de reflux a hexanului. Din acest motiv, pentru transportul produsului la instalatia industriala P.J.P-ARPECHIM s-a utilizat un container special de 1250 l dotat cu serpentina exterioara incalzita cu abur.

B. Prepararea in amenajarile de completare a instalatiei industriale P.J.P - ARPECHIM

Experimentarile de obtinere a componentei de titan in amenajarea pilot au fost marcate de dificultati in mentinerea controlului reactiei in timpul dozarii alcoolului izopropilic. Coloana de neutralizare (pozitia 6 din Figura 13-2) s-a dovedit a fi subdimensionata fata de sistemul tehnologic global, ceea ce a cauzat discontinuitati functionale, pe de-o parte si pierderi de solvent si de alcool, pe de alta parte.

In acelasi timp, operatiile legate de manipularea si transportul produsului au fost insotite de asemenea complicatii, incit ideea transferarii amenajarii pilot in cadrul sectiunii Preparare Catalizatori din instalatia P.J.P a ramas singura varianta posibila pentru continuarea dezvoltarii imediate a catalizatorului CTA.

Amenajarile de completare a sectiunii Preparare Catalizatori (existenta in instalatia P.J.P-ARPECHIM si utilizata curent pentru prepararea triclorurii de titan si a componentelor de alchilaluminii) s-au constituit prin reamplasarea amenajarii pilot de obtinere a componentei de titan. In aceste conditii, amenajarile de completare pot fi prezentate prin descrierea anterioara si prin reprezentarea din Figura 13-2.

La dozarea reactantilor s-au utilizat vasele de masura si traseele existente, aplicate curent in operatiile de dozare TiCl₄ si dozare alcool etilic. In plus, coloana de neutralizare

(poz. 6 din Figura 13-2) a fost inlocuita cu un utilaj de mare capacitate, caracterizat prin: diametru = 1000 mm; inaltime = 6000 mm; volum umplutura (inele ceramice) = 4700 l; material = rasina EPÓXI armata cu fibra de sticla.

Fata de operarea descrisa anterior, experimentarile de obtinere a componentei de titan in noile conditii au introdus urmatoarele modificari in domeniile de valori ale parametrilor de lucru:

- volum initial de hexan = 1520 - 2000 l
- concentratia initiala a $TiCl_4$ = 0,45 - 1,0 mol/l Hx
- raport molar $i-C_3H_7OH/TiCl_4$ = 2,15 - 2,30
- debit mediu de alimentare alcool = 60 l/h

In final s-au obtinut 1700 - 2200 l solutie compus de titan in care, dupa racirea la 40 - 45 °C, s-a introdus suportul activat si s-a continuat prepararea catalizatorului CTA.

13.1.3. Prepararea catalizatorului suportat CTA

Etapele finale ale prepararii catalizatorului suportat CTA s-au experimentat la scara industriala in sectiunea Preparare Catalizatori existenta in instalatia P.J.P-ARPECHIM. In cadrul acestei sectiuni, partea utilizata curent la sinteza triclorurii de titan (TC) prin reducerea $TiCl_4$ cu $Al(C_2H_5)_{1,5}Cl_{1,5}$ este reprezentata prin schema din Figura 13-3.

Utilajele principale in componenta acestei scheme sint urmatoarele:

- vas dozare $TiCl_4$ (poz.1): material = otel aliat;
volum = 1400 litri; diametru = 1000 mm.
- vas dozare sesquiclorura de etilaluminu (poz.2): material = otel aliat; volum = 1400 l; diametru = 1000 mm.
- reactor (poz.3): material = otel aliat; volum = 9250 l; diametru = 2100 mm; agitator tip IMPELLER; sifon de golire hexan pentru spalari la volum remanent = 1500 l; manta incalzire/racire cu circulatie de sola.
- vas de neutralizare resturi catalizatori (poz. 4): material = otel emailat; volum = 52000 l; diametru - 3200 mm.

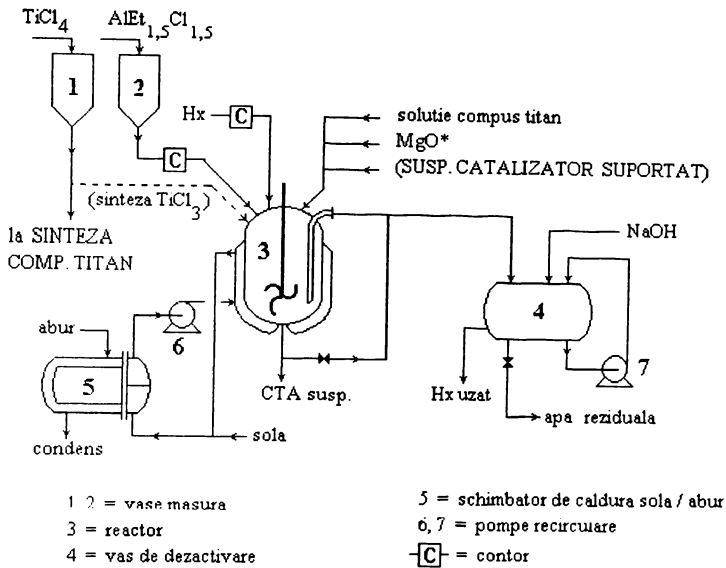


Figura 13-3. Schema instalatiei de preparare a CTA in faza industrială

Operarea secțiunii respective în cadrul programului de preparare a catalizatorului CTA la faza industrială a fost condusă în două variante distincte.

Varianta inițială presupune utilizarea soluției de compus de titan preparată în amenajarea pilot, incluzând astfel și operația de suportare pe MgO^* .

În varianta îmbunătățită, suportarea componentei de titan se realizează în cadrul amenajărilor de completare prezentate în capitolul 13.1.2. (vezi Figura 13-2)

Programul de operare în varianta inițială este caracterizat prin următoarea succesiune de operații principale, care se desfășoară în reactorul de sinteză catalizator:

- (1) Alimentare hexan = 2500 l
- (2) Alimentare reactanți: soluție compus de titan = 1000 l
 MgO^* activat = 75 - 105 kg
 hexan = 1000 l

- (3) Incalzire la 68 °C timp de 75 min. si mentinere la 68 °C timp de 5 ore.
- (4) Racire la 50 °C
- (5) Sedimentare
- (6) Evacuare strat superior lichid
- (7) Spalari ciclul I
 - alimentare hexan = 3000 l
 - agitare 15 min.
 - sedimentare
 - evacuare strat lichid 3000 l
 - numar spalari ciclul I = 4
- (8) Alimentare hexan = 2500 l
- (9) Racire la -5 °C
- (10) Alimentare 70 kg $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ timp de 60 min.
- (11) Incalzire la 60 °C timp de 60 min.
- (12) Maturare la 60 °C timp de 60 min.
- (13) Racire la 40 °C
- (14) Alimentare hexan = 1000 l
- (15) Sedimentare
- (16) Evacuare strat superior lichid
- (17) Spalari ciclul II
 - alimentare hexan = 3000 l
 - agitare 15 min.
 - sedimentare
 - evacuare strat lichid 3000 l
 - numar spalari ciclul II = 3

Suspensia de catalizator CTA are un volum final de 1500 l si un continut de material solid de 100 - 150 kg. Produsul se descarca si se depoziteaza in 9 butoaie speciale cu capacitate de 150 l fiecare. Pentru consumul imediat in instalatia P.J.P-ARPECHIM, produsul final s-a diluat la un volum total de 4000 - 6000 l si s-a transferat, in portiuni de cite 1000 - 3000 l, in vasele destinate pregatirii catalizatorului pentru consum.

Operarea in varianta preparativa imbunatatita se modifica numai la nivelul operatiilor (1) si (2). Astfel solutia finala

de componenta de titan, obtinuta in cadrul amenajarilor de completare ale instalatiei P.J.P-ARPECHIM, s-a racit la 40 - 45 °C. S-a introdus o cantitate de 60 kg MgO^{*} activat si s-a reprodus programul termic din cadrul operatiei (3) a programului descris anterior. Produsul de suportare s-a transferat apoi in reactorul de sinteza (pozitia 3 din Figura 13-3). S-au adaugat 3000 l hexan si s-a continuat prepararea conform operatiunilor (4) - (17) din programul de lucru mentionat.

13.2. Rezultate si discutii

Pentru obtinerea catalizatorului CTA la scara industriala s-au consumat patru loturi industriale de MgO^{*} a cite 1000 kg fiecare, furnizate de UPSOM Ocana-Mures in perioada 1984-1994. Dupa caracterizarea prin metoda pierderilor in greutate TG-500 si/sau a pierderilor la calcinare, suportul a fost selectionat si activat in conformitate cu modul de lucru descris in capitolul 13.1.1. Caracteristicile suportului selectionat si activat sint prezentate in Tabelul 13.1.

Tabelul 13.1. Caracterizarea loturilor de suport la receptie si dupa activarea in instalatia pilot.

Lot	MgO [*] selectionat			MgO [*] activat	
	Cantitate (kg)	P.C. (%)	TG-500 (%)	P.C. (%)	TG-500 (%)
S-01	800	12-20	10-18	12-20	10-18
S-02	880	13-20	11-18	13-20	11-18
S-03	940	13-18	11-16	13-18	11-16
S-04	960	13-18	11-16	13-18	11-16

Datele prezentate arata ca suportul livrat de furnizor s-a incadrat in proportie de 80-95 % cerintelor de calitate impuse de beneficiar. Activarea termica realizata in conditiile de lucru accesibile in instalatia pilot nu este insotita de modificari sensibile in valorile pierderilor la calcinare (P.C.) sau ale pierderilor in greutate (TG-500).

Asa cum s-a aratat in capitolul 13.12., sinteza componentei de titan s-a experimentat initial pe o amenajare pilot (varianta A) si ulterior, in amenajarile de completare ale instalatiei industriale P.J.P-ARPECHIM (varianta B). Recepturile specifice aplicate in cadrul acestor serii de preparari sint prezentate in Tabelul 13.2.

Tabelul 13.2. Conditii specifice aplicate la obtinerea sarjelor de componenta de titan in amenajarea pilot (A) si in amenajarile de completare ale instalatiei industriale P.J.P-ARPECHIM.

Varianta	Nr. sarja	Volum solvent (l)	TiCl ₄ (mol/l)	ROH/TiCl ₄ (mol/mol)	Timp alim. ROH (h)
A	01	1400	1,6	2,0	4,5
	02	1400	1,4	2,3	4,5
	03	1000	2,3	2,3	5,5
B	01,02	1520	1,02	2,3	3,5
	03-08	1520	0,60	2,3	3,0
	09-32	2000	0,45	2,3	3,0

In cadrul experimentarilor din seria A, cresterea raportului molar ROH/TiCl₄ de la 2,0 la 2,3 s-a introdus in scopul imbunatatirii solubilitatii produsului final.

Acelasi deziderat a fost urmarit in cadrul seriei B fie prin micșorarea cantitatii initiale de TiCl₄ (experimentele 02-08), fie prin cresterea volumului initial de solvent.

In scopul testarii loturilor de suport activat prezentate in Tabelul 13.1. s-au efectuat experimentari preliminare de preparare a catalizatorului CTA in laborator. Sintezele de catalizator suportat au fost executate conform metodologiei descrise in capitolele 8.3.2.-8.3.4. Regimul de lucru este caracterizat prin urmatoarele date:

- volum initial de hexan = 150 ml
- cantitate TiCl₄ = 0,090 mol; concentratie 0,6 mol/l
- raport molar i-C₃H₇OH/TiCl₄ = 2,3
- raport compus de Ti/suport = 15,0 mmol Ti/g MgO'

- raport alchilaluminii/suport = 9,0 mmol Al/g MgO'

Catalizatorii astfel obtinuti au fost caracterizati prin valoarea densitatii suspensiei depuse (D_s) si prin continutul de Ti legat (Ti) si au fost testati la polimerizarea etilenei conform metodei prezentate in capitolul 8.4.3. Rezultatele sint prezentate in Tabelul 13.3.

Tabelul 13.3. Catalizatori CTA preparati in laborator pentru testarea loturilor de suport activat

Nr. crt.	SUPORT		CATALIZATOR		POLIMERIZARE		
	Lot	TG-500	D_s	Ti	Y	ICT	D_v
		(%)	(g/ml)	(%)	(Kg/g)	(g/10')	(g/cm ³)
1.	S-01	12,8	0,13	3,1	5,7	4,8	0,33
2.		17,1	0,16	3,8	7,3	6,1	0,34
3.	S-02	14,2	0,13	4,1	5,4	5,1	0,30
4.		16,8	0,15	3,6	5,9	4,3	0,33
5.	S-03	13,4	0,12	4,5	6,3	5,7	0,30
6.		15,7	0,17	3,9	6,7	6,2	0,32
7.	S-04	11,8	0,16	3,2	7,1	3,8	0,33
8.		15,2	0,14	4,8	6,8	4,9	0,31

Prin aceste rezultate se confirma omogenitatea calitativa a sarjelor de suport activat in pilot.

La catalizatorii CTA obtinuti in conditii de laborator, atit compozitia chimica si compactitatea morfologica, cit si productivitatea catalitica variaza in domenii relativ inguste.

Experimentarile de preparare a catalizatorului CTA la scara industriala au fost efectuate in conditiile descrise in capitolul 13.1.3. O sistematizare a sarjelor industriale in raport cu parametrii specifici aplicati in etapa de suportare este prezentata in Tabelul 13.4.

In cadrul acestei prezentari, seria de sarje 01 - 03 acopera experimentele in care s-a utilizat componenta de titan obtinuta in amenajarea pilot. La sarjele 001 - 008, atit prepararea componentei de titan cit si suportarea s-au efectuat

in amenajarile de completare ale instalatiei industriale P.J.P-ARPECHIM. Modificarile de receptura in interiorul acestei serii sint conduse in sensul micșorării cantitatilor de reactanti.

Tabelul 13.4. Conditii specifice, aplicate in etapa de suportare, la prepararea industrială a CTA.

Sarja CTA	COMPUS DE TITAN			SUPPORT		SUSP. CTA	
	Cod	Volum solvent (l)	Concen- tratie (mol Ti/l)	Canti- tate (Kg)	Ti/MgO* (mol/Kg)	Volum final (l)	Conc. (g/l)
01	A01	4700	0,41	98	18,11	1500	104,0
02	A02	5000	0,39	85	23,06	1500	82,8
03	A03	4500	0,51	75	30,66	1500	78,4
001	B01	1520	1,02	75	20,67	4500	26,7
002	B02	1520	1,02	75	20,67	6000	21,6
003- 008	B03- B08	1520	0,60	60	15,20	6000	17,5- 23,4
009- 032	B09- B32	2000	0,45	60	15,00	6000	22,5- 28,4

Incepind cu sarja CTA-009, preparările ș-au executat in regim constant, catalizatorul obtinut fiind destinat consumului intern curent al instalatiei de fabricare a polietilenei de inalta densitate.

O caracterizare globala a catalizatorilor CTA obtinuti in sarje industriale este prezentata in Tabelul 13.5. Timpul mediu de sedimentare in cadrul operatiilor de spalare din ciclul I si densitatea slamlui de catalizator final (D_3) sint caracteristicile prin care se apreciaza nivelul de compactitate al structurilor morfologice. Continutul de titan in catalizatorul solid (Ti) reprezinta o expresie a reactivitatii compusului de titan in interactiunea cu suportul, iar productivitatea (Y) este rezultatul testului de polimerizare in conditii de laborator.

Tabelul 13.5. Caracterizarea catalizatorilor CTA obtinuti in sarje industriale

Nr. sarja	Timp sedim. (ore)	D _s (g/ml)	Ti (%)	Y Kg/g
01	8,5	0,110	7,0	5,5
02	9,0	0,103	9,8	5,0
03	4,5	0,130	7,1	7,5
001	5,0	0,313	8,6	2,0
002	8,0	0,080	8,2	7,0
003	1,0	0,180	3,5	5,5
004	2,0	0,160	7,2	5,0
005	2,0	0,284	7,0	5,6
006	8,5	0,090	9,	9,8
007	3,5	0,156	4,6	9,3
008	1,5	0,147	6,	7,4
009	7,0	0,117	12,4	8,2
010	6,5	0,111	9,8	15,0
011	2,0	0,190	9,4	12,7
012	3,0	0,180	1,1	5,5
013	1,5	0,220	3,5	8,3
014	1,5	0,330	12,3	7,9
015	1,5	0,180	7,5	13,6
016	2,0	0,230	4,3	10,7
017	2,0	0,210	2,6	8,6
018	2,0	0,140	7,6	12,5
019	8,5	0,090	7,5	13,4
020	1,0	0,340	11,3	18,4
021	8,5	0,090	8,7	12,0
022	4,0	0,162	9,5	14,4
023	2,0	0,158	7,6	13,8
024	2,0	0,123	8,2	17,2
025	1,0	0,112	11,6	16,4
026	1,0	0,107	3,4	12,3
027	2,0	0,187	3,4	11,9
028	2,0	0,157	5,6	18,1
029	6,0	0,105	7,2	21,1
030	2,0	0,134	7,7	16,5
031	1,0	0,078	4,8	18,6
032	2,0	0,177	2,6	8,2

Deși ating productivități similare preparărilor în laborator (vezi Tabelul 13.3), sarjele CTA din seria 01-03 prezintă inconvenientul major al prelungirii sedimentărilor peste nivelul de 4 ore, considerat a fi limita tehnologică admisă. Degradarea parțială a componentei de titan în operațiile de transport și descarcare par să fie cauza principală în afirmarea acestui comportament.

Prin condițiile de lucru aplicate în cadrul seriei de preparări 001-008 se obține o îmbunătățire vizibilă în controlul morfologiei catalizatorului suportat.

Cu foarte puține excepții (sarjele 012, 017 și 032), catalizatorii obținuți în seria de receptură constantă realizează productivități de 2-3 ori mai mari față de catalizatorii de laborator. Pe de altă parte, conținutul mediu de titan se situează la nivel de 7,7 % față de conținutul mediu de 3,8 % ce caracterizează sarjele de laborator din Tabelul 13.3. Astfel, se poate afirma că ridicarea la scară este însoțită de o intensificare a procesului de suportare cu efecte considerabile asupra compoziției și eficienței structurilor catalitice finale. Mai mult chiar, comparând aceste productivități cu datele prezentate în capitolul 12.3., se poate susține că performanțele catalizatorului CTA industrial se află la nivelul de vîrf al catalizatorilor comerciali testați în România.

Excluzind excepțiile sus menționate, sarjele CTA din seria 009-032 prezintă productivități cuprinse în domeniul 8-20 Kg/g. Ținînd cont de relativitatea testului (în raport cu condițiile de lucru discutate în capitolul 11.1) se poate afirma că, din acest punct de vedere, sarjele sînt calitativ comparabile. Dacă sarjele se discută după criteriile structurii morfologice și compoziției chimice, atunci trebuie acceptată concluzia că domeniile de valori pentru D_s (cuprins între 0,08 și 0,33 g/cm³), respectiv pentru conținutul în titan (cuprins între 3,5 și 12,4 %), caracterizează un produs slab reproductibil. Aceasta este consecința directă a faptului că, în condițiile de lucru aplicate, nu se realizează încă un nivel de acuratețe adecvat la sensibilitatea și complexitatea actului suportării.

14. APLICAREA CATALIZATORULUI CTA IN FABRICATIA POLIETILENEI DE INALTA DENSITATE

Intr-o prima etapa, catalizatorul suportat CTA a fost testat pe instalatia de fabricare a polietilenei de inalta densitate SOLVENTUL Timisoara ca inlocuitor al catalizatorului comercial furnizat de licentiatorul tehnologiei. Ulterior, prin rezultatele astfel obtinute, s-a sustinut ideea modernizarii tehnologiei aplicate la ARPECHIM Pitesti prin inlocuirea sistemului catalitic uzual, bazat pe triclorura de titan, cu sistemul format din CTA si trietilaluminiiu.

14.1. Conditii de aplicare.

Asa cum s-a aratat in capitolul 7, intregul program de cercetare a fost subordonat obiectivului dezvoltarii unui catalizator suportat propriu care sa fie aplicat pe instalatiile de fabricare a polietilenei de inalta densitate existente in Romania. Desi construite sub aceiasi licenta (MITSUI PETROCHEMICAL), instalatiile societatilor ARPECHIM Pitesti si SOLVENTUL Timisoara reprezinta doua etape istorice distincte in dezvoltarea tehnologiilor de tip suspensie cu reactor autoclav (vezi si capitolul 5).

A. Instalatia ARPECHIM Pitesti

Fabricatia polietilenei de inalta densitate se bazeaza pe aplicarea unei tehnologii caracterizata prin urmatoarele dotari si trasaturi particulare:

- (1) Sectiune pentru prepararea catalizatorilor, formata din:
 - linie tehnologica de obtinere a triclorurii de titan (TC) prin tratarea $TiCl_4$ cu sesquiclorura de etilaluminiiu,
 - linie tehnologica de obtinere a compusului $Al(OC_2H_5)_x(C_2H_5)_{3-x}$, notat B, prin tratarea trietilaluminiiului cu alcool etilic,
 - linie tehnologica pentru prepararea complexului catalitic

binar preformat prin amestecarea triclorurii de titan (TC) cu monoclorura de dietilaluminiu (K)

- linie tehnologica pentru dezactivarea de catalizatori prin tratarea cu solutie de NaOH.

(2) Sectiune pe polimerizare cu un singur reactor autoclav;

(3) Sectiune de dezactivare-spalare catalizatori prin tratare cu metanol si cu amestec metanol-hexan pentru indepartarea resturilor de catalizatori din suspensia de polimer.

(4) Separarea polimerului in trei trepte succesive de centrifugare a suspensiilor dupa operatiile de dezactivare-spalare si spalare finala.

(5) sectiune de recuperare solventi, formata din:

- linie tehnologica de tratare cu solutie de NaOH si de extractie cu apa,
- coloana stripare hexan,
- coloana anhidrizare hexan prin distilarea azeotropului hexan/apa, si
- coloana distilare metanol.

(6) Controlul distributiei de greutate moleculare a polimerului prin aplicarea a doua variante de sistem catalitic:

- sistemul binar, preformat din triclorura de titan si monoclorura de dietilaluminiu, notat TC-K, pentru obtinerea sortimentelor cu distributie ingusta de greutate moleculare (in special pentru injectie si benzi etirate),
- sistemul ternar, format din componentele independente: triclorura de titan, etoxietilaluminiu si aer (ca oxigen molecular, notat Y), notat TC/B/Y, pentru fabricatia sortimentelor cu distributii de greutate moleculare medii (suflare flacoane), largi (tevi si conducte) si foarte largi (film subtire).

Complexitatea dotarilor din cadrul sectiunii de recuperare catalizatori reprezinta un avantaj care a fost exploatat in cadrul programelor de experimentare si de aplicare industriala a procesului de obtinere a catalizatorului suportat CTA.

Pe de alta parte, convertirea instalatiei la functionarea pe baza de catalizatori superactivi a implicat modificari

tehnologice in cadrul sectiunilor dezactivare-spalare, separare si recuperare solventi.

B. Instalatia SOLVENTUL Timisoara

Tehnologia aplicata este o varianta simplificata a procesului descris anterior, fata de care se distinge prin urmatoarele particularitati:

(1) Sectiunea de preparare catalizatori se limiteaza la doua operatii principale:

- suspendare catalizator suportat comercial (PZ) si diluare la concentratia de consum in polimerizare.
- descarcare trietilaluminii si diluare la concentratia necesara pentru dozarea in polimerizare.

(2) Sectiunea de polimerizare cu doua reactoare avind posibilitatea de a functiona in paralel sau in serie,

(3) Separarea suspensiei de polimer intr-o singura treapta de centrifugare,

4) Sectiunea de recuperare hexan formata din:

- linie tehnologica de extractie cu apa
- coloana distilare hexan

(5) Controlul distributiei de greutate moleculare (DGM) a produsului prin aplicarea a trei variante de operare in faza polimerizare:

- reactoare in paralel, operate la parametrii identici pentru obtinerea sortimentelor cu DGM ingusta,
- reactoare in paralel, operate la parametrii diferiti pentru obtinerea sortimentelor cu DGM medie si
- reactoare in serie, operate la parametrii diferiti pentru obtinerea sortimentelor cu DGM larga si foarte larga.

14.2. Aplicarea pe instalatia SOLVENTUL Timisoara

Intrucit instalatia de fabricare a polietilenei de inalta densitate SOLVENTUL Timisoara aplica o tehnologie bazata pe utilizarea de catalizator suportat, ea ofera cele mai bune

facilitati pentru testarea si aplicarea catalizatorului CTA. In acelasi timp, potentialul noului catalizator poate fi evaluat prin comparatia directa cu performantele realizate in fabricatia cu catalizatorii comerciali utilizati curent sau experimental. In plus, comportamentul cinetic similar face posibila introducerea CTA prin tranzitia catalizatorilor in flux continuu fara intreruperea fabricatiei.

Luind in discutie aceste avantaje, s-a considerat ca testarea si aplicarea pe instalatia SOLVENTUL Timisoara constituie cea mai oportuna alegere pentru promovarea catalizatorului CTA. In acest sens au fost utilizate sarjele din experimentele industriale cuprinse in seria CTA 01 - 03 (vezi Tabelele 13.4. si 13.5.) Astfel, sarja CTA - 01 a fost testata in 1984, iar sarjele CTA - 02 si CTA - 03 au fost aplicate in cursul anilor 1985 si in 1987.

Bilantul global al fabricatiei de polietilena pe baza utilizarii catalizatorului CTA este caracterizat prin urmatoarele date:

- Total catalizator CTA consumat = 170 kg
- Productia totala realizata = 1400 t, din care 600 t sortiment de injectie (2200 J) si 800 t sortiment de monofilamente si benzi etirate (5000 S).
- Productivitate de bilant = 8,23 kg/g
- Consum specific de catalizator = 0,12 kg/t.

Introducerea catalizatorului CTA in flux s-a realizat cu usurinta, atat in varianta polimerizarii initiale in sarja, cit si in varianta tranzitiei la catalizatorul de licenta (PZ) la catalizatorul CTA. Parametrii specifici de operare in regim la faza polimerizare si productivitatea (Y) medie sint prezentate in Tabelul 14.1. Pentru comparatie, sint incluse si valorile inregistrate in functionarea instalatiei cu catalizatorul suportat uzual (PZ).

Observatie: Valorile concentratiilor din pozitiile 4, 5 si 9 sint raportate la 1 litru hexan alimentat in reactorul de polimerizare.

Tabelul 14.1. Parametrii de regim in faza polimerizare la fabricatia polietilenei pe instalatia SOLVENTUL.

Nr crt	Parametru	U/M	SORT 5000 S		SORT 2200 J	
			Cat.PZ	Cat.CTA	Cat.PZ	Cat.CTA
1.	Debit C_2H_4	t/h	4,0-4,5		4,0-4,5	
2.	Debit hexan	t/h	7,5-8,4		7,5-8,4	
3.	Debit C_3H_8	kg/h	60-70		-	
4.	Conc. cat.	mg/l	15-20	30-35	20-30	40-50
5.	Conc. $Al(C_2H_5)_3$	mmol/l	0,4-0,6	0,8-1,0	0,6-0,8	1,2-1,4
6.	Presiune	bar	4,0-5,0		3,0-4,0	
7.	Temperatura	$^{\circ}C$	80-82		80-82	
8.	Conc. H_2	% vol.	25-35		45-55	
9.	Conc. susp.	g/l	350		350	
10	Y (medie)	kg/g	20,0	10,8	14,0	7,8

Cu exceptia concentratiilor de catalizator si cocatalizator, fabricatia cu sistemul catalitic format din CTA si trietilaluminu a fost condusa intr-un regim de polimerizare identic fabricatiei uzuale. Comparativ cu sistemul catalitic de licenta, CTA realizeaza productivitati ce reprezinta 55 % din productivitatea PZ si necesita un exces de cocatalizator cuprins intre 75 si 100 %.

Aplicarea catalizatorului CTA, pe o perioada ce a insumat peste 300 ore functionare in flux, s-a asociat cu o buna functionalitate globala a instalatiei. In plus, fata de functionarea curenta, s-au observat imbunatatiri considerabile in operatiile de transport ale pulberii de polimer si o crestere apreciabila a productivitatii extruderelor de granulare.

Caracteristicile de calitate ale produsului finit, insotite de valorile densitatii in vrac a pulberii de polimer, sint prezentate in Tabelul 14.2. comparativ cu norma de calitate si cu domeniul de valori caracteristice fabricatiei uzuale.

Polietilena obtinuta prin aplicarea CTA se distinge in primul rind prin valorile superioare ale densitatii in vrac a pulberii (D_v). De asemenea, ca efect al micșorării valorilor indici

neneutronian de curgere (NNI), rezistentele mecanice (in special, rezistenta la impact) sint apreciabil imbunatatite comparativ cu produsul uzual.

Tabelul 14.2. Caracteristici de calitate ale polietilenei pentru injectie (2200 J) si pentru monofilamente (5000 S) obtinute prin aplicarea catalizatorului CTA

Proprietate	Sort	D _v	ICT	D	NNI	Tr.	Al.	Impact IZOD
U/M		g/cm ³	g/10'	g/cm ³		MPa	%	KJ/m ²
Norma calitate	2200J	-	4,5-	0,964-	20-	min	min	min.
			6,5	0,968	28	18	600	5
	5000S	-	0,8-	0,952-	20-	min	min	min.
			1,0	0,956	28	20	600	10
Productie uzuala	2200J	0,26-	4,5-	0,964-	24-	22-	800-	4 -
		0,30	6,5	0,968	28	28	1000	7
	5000S	0,30-	0,8-	0,952-	22-	23-	700-	15 -
		0,34	1,0	0,956	26	25	900	20
Productie cu CTA	2200J	0,32-	4,5-	0,966-	22-	25-	1000-	7 -
		0,36	6,5	0,968	24	30	1300	10
	5000S	0,38-	0,8-	0,952-	20-	25-	700-	25 -
		0,40	1,0	0,956	22	27	800	30

in care: Tr.= tractiune la rupere, Al.= alungire la rupere

14.3. Aplicarea pe instalatia ARPECHIM Pitesti

Convertirea instalatiei de fabricare a polietilenei de inalta densitate ARPECHIM Pitesti la aplicarea tehnologiei pe baza de catalizator suportat a presupus abordarea urmatoarelor problematici de fond:

(1) Simplificarea fluxului tehnologic prin eliminarea completa a sectiunii dezactivare-spalare catalizatori, prin eliminarea a doua trepte de centrifugare in sectiunea separare polimer si prin eliminarea operatiei de distilare matanol in sectiunea recuperare solventi (vezi capitolul 14.1.). Avindu-se in vedere

menținerea versatilității instalației, aceasta a fost echipată cu un traseu suplimentar de "by-pas" între vasul tampon de suspensie polimer și cea de-a treia centrifugă.

(2) Funcționalitatea sistemului de gaz-reciclu în condițiile creșterii valorilor densității și viscozității gazelor ca efect al micșorării concentrației hidrogenului de la domeniul 70 - 85 % la domeniul 30 - 50 %.

(3) Funcționalitatea sistemelor de transport pulbere din cadrul secțiunii aditivare-granulare în condițiile în care polimerul vehiculat poate avea caracteristici morfologice diferențiate de produsul uzual.

(4) Efectul calității materiilor prime furnizate de piroliza

ARPECHIM (vezi capitolul 11.1.) asupra performanțelor catalizatorului CTA și a funcționalității de ansamblu în secțiunea polimerizare.

Intr-o primă etapă, catalizatorul CTA obținut în sarjele 001 - 008 (vezi tabelele 13.4 și 13.5.) a fost utilizat în teste industriale de fabricație a polietilenei pentru injecție (sortul 2200 J). Cu toate că aceste teste au acoperit funcționari în flux limitate la perioade de câte 4 - 6 zile fiecare, rezultatele obținute au confirmat performanțele catalitice realizate pe instalația SOLVENTUL Timisoara. De asemenea, ele au probat adaptabilitatea sistemelor de inginerie din secțiunea polimerizare la funcționarea în condițiile specifice aplicării catalizatorilor suportati. În același timp, în secțiunea aditivare-granulare s-au observat dificultăți funcționale cauzate de ponderea mare a fracției de particule fine, pe de-o parte, și de diminuarea proprietăților de curgere a pulberii, pe de alta parte.

Începând cu anul 1992 aplicarea catalizatorului CTA a acoperit integral fabricația de polietilena pentru injecție realizată în instalația ARPECHIM, respectiv 60 - 70 % din producția anuală totală [211]. Domeniile de valori ale principalilor parametri de operare în faza polimerizare și câteva dintre caracteristicile ce definesc performanțele sistemului catalitic CTA/trietilaluminiu (notat CTA/TEA) sînt

prezentate în Tabelul 14.3. comparativ cu datele ce caracterizează tehnologia bazată pe utilizarea complexului preformat $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$, notat TC-K.

Tabelul 14.3. Parametrii de operare în faza polimerizare și performante comparative în fabricația polietilenei de injecție cu sistemele catalitice TC-K și CTA/TEA.

Nr. crt	Parametru	U/M	TC - K	CTA/TEA
1.	Debit etilena	t/h	3,5 - 4,2	3,5 - 4,2
2.	Debit hexan	t/h	6,5 - 7,8	6,5 - 7,8
3.	Conc. TC-K	mmol Ti/l	5,0 - 7,0	-
4.	Conc. CTA	mg/l	-	15 - 100
5.	Conc. TEA	mmol/l	-	1,5 - 3,5
6.	Presiune	bar	7 - 9	5 - 7
7.	Temperatura	°C	80 - 82	80 - 82
8.	Conc. H_2	% vol.	75 - 85	45 - 50
9.	Conc. susp.	g/l	350	350
10.	Productivitate	kg/g $TiCl_3$	0,35 - 0,45	-
		kg/g CTA	-	3,5 - 23,5
11.	Densit. vrac	g/cm ³	0,35 - 0,40	0,28 - 0,36
12.	Fractia $D_p < 80 \mu m$	% gv	< 5	5 - 25
13.	Fractie L.P	%	1,5 - 2,0	0,3 - 0,5

în care: D_p = dimensiune de particulă

L.P. = polimer solubil în hexan față de etilena consumată în polimerizare.

Aplicând o presiune de polimerizare micșorată, s-au compensat efectele modificării compoziției fazei de vapori și s-a asigurat o bună funcționalitate a sistemului de gaz-reciclău.

Lărgimea exagerată a domeniilor de valori în care au evoluat concentrația CTA, productivitatea catalitică și caracteristicile morfologice ale polimerului născând este, într-o oarecare măsură, datorată faptului că sarjele de catalizator

CTA nu sînt perfect reproductibile (vezi Tabelul 13.5.). Intrucit asemenea fluctuatii s-au constatat chiar si in cursul aplicarii aceleiasi sarje de catalizator CTA, se poate afirma ca situatia reprezinta in primul rînd o reflectare a evolutiei nivelului de impuritati-otravuri in fluxul de materii prime.

Luind in considerare aplicarea CTA in fabricatia pe o perioada extinsa, rezultatele obtinute se pot aprecia pe baza datelor din Tabelul 14.4.

Tabelul 14.4. Date de bilant anual in fabricatia polietilenei de injectie prin aplicarea catalizatorului CTA

Anul	Sarje CTA (vezi Tab.13.5.)	Productie (t)	CTA consumat (Kg)	\bar{Y} (Kg/g)
1992	009 si 010	2500	260	9,61
1993	011 - 021	8000	1100	7,27
1994	022 - 029	10500	960	10,93

Productivitatea de bilant, \bar{Y} , reprezinta o valoare mediata a perioadelor de stationaritate indelungata, caracterizate prin valori Y intre 10 - 20 Kg/g si a scurtelor perioade accidentale in care valorile Y s-au situat sub nivelul de 5 Kg/g. Faptul ca valorile \bar{Y} sînt superioare performantelor realizate in aplicarea pe instalatia SOLVENTUL reprezinta o reflectare neta a imbunatatirii conditiilor de sinteza a CTA la scara industrială (vezi capitolul 13.2.).

Aplicarea curenta a CTA pe instalatia ARPECHIM s-a caracterizat printr-o buna functionalitate de ansamblu, confirmindu-se astfel ideea ca sistemele de inginerie existente sînt adaptabile la modificarile tehnologice impuse de aplicarea noului proces.

15. CONCLUZII GENERALE

1. Intr-un studiu de literatură asupra domeniului polimerizării etilenei cu catalizatori Ziegler-Natta s-a încercat o tratare concisă și sistematică a următoarelor subiecte: catalizatori, mecanisme, cinetică, tehnologiile de fabricație, structura, proprietățile și utilizările polietilenei.

2. Perfectionarea catalizatorilor reprezintă principalul factor de progres în dezvoltarea proceselor de producție și în controlul proprietăților polietilenelor liniare.

3. Dintre aceștia, catalizatorii Ziegler-Natta suportati, obtinuti prin tratarea unei componente de titan cu o componenta suport pe baza de $MgCl_2$ anhidra, realizeaza cele mai inalte performante și cunosc cea mai largă utilizare practică.

4. Cu toate că investigațiile efectuate alcatuiesc o acumulare impresionantă prin întindere și acuratețe, atât etapele procesului de sinteză, cât și structurile complexe finale ale catalizatorilor suportati sînt încă insuficient cunoscute. Pe de altă parte, diversitatea structurilor de centrii activi formate prin tratarea catalizatorului suportat cu alchilul de aluminiu asociat, inexistența unei metode exacte pentru determinarea concentrației acestora, cât și afirmarea efectelor legate de creșterea particulei catalizator-polimer, constituie dificultăți majore în fața abordărilor cinetice de ansamblu.

5. În evoluția metodelor de sinteză a catalizatorilor Ziegler-Natta înalt activi, primele rezultate notabile s-au obținut prin utilizarea unor suporturi pe baza de oxid, de hidroxid sau de carbonați de Mg. Conform modelului Anderson-Eley, "legarea" Ti pe suport a fost imaginată ca decurgînd prin participarea grupelor hidroxil de suprafață.

Cu toate că apelează la suporturi ieftine, ușor accesibile și ușor manipulabile, această cale preparativă a fost abandonată la sfîrșitul anilor 70 în favoarea metodelor ce implică participarea $MgCl_2$ anhidre.

6. Pornind de la un experiment accidental, s-a abordat un program de cercetare complex avind ca obiectiv final dezvoltarea unui catalizator original, obtinut prin metoda suportarii alcoxiclorurilor de titan pe MgO industrial, competitiv cu catalizatorii comerciali utilizati in fabricatia polietilenei de inalta densitate prin procedeul suspensie cu reactor autoclav.

7. In studiul sintezei catalizatorilor, compusul de tip $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}$ a fost tratat cu suporturi accesibile industrial in etapa finala a transformarii hidromagnezitei (HM) in MgO. Originea tehnica a suporturilor este raspunzatoare pentru morfologia particulelor, pentru existenta unei fractii importante de cristale cu dimensiuni foarte mici si pentru prezenta impuritatilor.

Calitatea de suport este definita prin reactivitatea fata de componenta de titan si prin performantele structurilor catalitice obtinute. Suporturile de tip MgO, caracterizate prin pierderi in greutate TG-500 (analiza termogravimetrica, temperatura finala = 500 °C) cuprinse intre 8 si 16 %, intrunesc aceste conditii la cel mai inalt nivel de eficienta.

8. Reactivitatea si eficienta alcoxiclorurilor de Ti suportate pe MgO sint puternic influentate de structura acestora. Modificarile in natura grupelor OR si in proportia liganzilor OR/Cl, accesibile in sinteza $Ti(OR)_xCl_{4-x}$ prin reactia dintre $TiCl_4$ si alcoolii alifatici, s-au dovedit a fi parametrii esentiali in controlul morfologiei si al performantelor catalizatorilor. In domeniile investigate ($R = C_3 - C_5$, respectiv $i-C_3H_7OH/TiCl_4 = 1,0 - 2,3$), utilizarea $i-C_3H_7OH$ sau $i-C_4H_9OH$ si a raportului molar $i-C_5H_{11}OH/TiCl_4 = 2,0 - 2,2$, conduce la formarea de structuri catalitice ce realizeaza productivitati superioare nivelului de 5 Kg/g.

9. In procesul de suportare al $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}$ pe MgO, temperatura si timpul sint parametri ce influenteaza normal dezvoltarea progresiva a modificarilor ce se produc in compozitia si morfologia fazei solide.

Evoluția structurilor morfologice în funcție de raportul dintre componente este extrem de complexă și de contradictorie. Cu toate acestea, aplicarea unui regim moderat de suportare (mediu de hexan, temperatura = 65-70 °C, timp de 5-7 ore și raport compus de $\text{Ti/MgO}^* = 20-40$ mmoli Ti/g) conduce la formarea unor structuri catalitice de înaltă performanță.

10. Procesul de suportare este însoțit de o degradare spectaculoasă a structurilor morfologice, care se evidențiază clar prin modificări în dimensiunile particulelor, prin creșterea suprafeței specifice și prin creșterea nivelului de "afinare" a slămului sedimentat.

De asemenea, sensibilitatea de excepție a sistemului heterogen investigat este susținută prin tendința de trecere într-o stare dispersă de tip coloidal. Complexitatea și amploarea acestor evoluții depășește posibilitățile de interpretare a suportării prin modelul Anderson-Eley.

11. Abordând tratarea actului suportării într-o interpretare mai elaborată, se sugerează un mecanism caracterizat prin următoarele trăsături esențiale:

- a) Interacțiunea dintre componente este un proces chimic complicat, de tip reacție acid-bază, în care participarea suportului se datorează fazei hidromagnezită, iar reactivitatea acesteia este potențată de prezența cristalelor de MgO în conglomerat.
- b) Produsul de interacțiune este constituit din structuri de complecși bimetalici cu caracter parțial ionic și cu organizare cristalină proprie.
- c) Localizat într-o peliculă de interfață solid-lichid, procesul evoluează în următoarea succesiune: (1) dislocarea Mg din rețeaua solidă, (2) formarea structurilor complexe Ti-Mg, (3) precipitarea/cristalizarea complecșilor la suprafața simbului de suport nereactiv și (4) reorganizarea structurilor morfologice ale aglomeratului.

12. În spectrele de difracție RX ale catalizatorilor, faza quasicristalină atribuită complecșilor Ti-Mg se evidențiază pe fondul degradării ordinii cristaline a suporturilor inițiale. Extrase din spectrul global, semnalele acestei faze arată o

surprinzătoare asemănare cu spectrul raportat în studiile produsilor de macinare ale $TiCl_4/MgCl_2$, cit și cu spectrele catalizatorilor comerciali suportati pe $MgCl_2$.

13. Existența unei diversități de structuri complexe Ti-Mg este susținută prin faptul că în spectrele de rezonanță paramagnetică electronică (RPE) se evidențiază semnale ce caracterizează patru specii distincte de Ti^{3+} . Dintre aceste structuri, numai o parte îndeplinesc calitatea de precursori ai centrelor activi efectivi.

14. În studiul polimerizării etilenei cu sistemul catalitic format din catalizatorul suportat de tipul $Ti(Oi-C_5H_{11})_xCl_{4-x}/MgO$ și trietilaluminiu s-a utilizat o autoclavă de laborator și materiale accesibile în platforma industrială ARPECHIM Pitești. Parametrii de polimerizare au fost investigați în domeniile de valori caracteristice procedurii de polimerizare în suspensie hexanică cu reactor autoclav.

15. În absența hidrogenului, polimerizarea este caracterizată de o evoluție în care, atît perioada de creștere, cit și perioada de descreștere a vitezei de polimerizare sînt bine delimitate și relativ extinse în timp. În prezența hidrogenului, curba cinetică prezintă o alură tipică descrescătoare.

Prin creșterea concentrației de hidrogen în domeniul 25-75 %, curba cinetică evoluează treptat spre o alură apropiată de polimerizarea fără hidrogen. Descreșterea productivității catalitice în funcție de concentrația hidrogenului este relativ moderată. În același timp, eficiența hidrogenului ca agent de control al greutăților moleculare este susținută printr-o corelație netă și directă cu valorile viscozității intrinseci a polietilenei formate.

16. Generarea structurilor de centrii activi și degradarea termică a acestora sînt fenomene concurente care se evidențiază prin modificarea alurii curbelor cinetice în funcție de temperatură.

Creșterea directă a productivității cu temperatura pe domeniul 60-80 °C este urmată de o decadere dramatică la trecerea

pragului limita de 85 °C. In acelasi timp, cresterea temperaturii este insotita de o puternica intensificare a reactiei de transfer cu hidrogenul.

17. Pe domeniul de presiuni totale cuprins intre 0,4 si 1,0 MPa singurul efect evidentiat este corelatia directa cu productivitatea catalitica.

In conditiile de lucru practicate, influenta concentratiei de trietilaluminu poate fi discutata numai in legatura cu rolul de agent de blocare al urmelor de impuritati-otravuri din mediul de polimerizare.

18. Modificarile de nuanta ce apar in alura curbelor cinetice sub efectul temperaturii si al concentratiei de hidrogen exercita o influenta considerabila asupra caracteristicilor morfologice ale polimerului nascind.

19. Explorind posibilitatile variantei preparative abordate s-au utilizat componente de titan sintetizate prin complexarea $TiCl_4$ cu un eter organic (EO), cit si prin complexarea alcoxiclorurii de Ti cu EO, comparativ cu componenta de tip $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}$. Structurile catalitice de tip $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^*$, $TiCl_4.mEO/MgO^*$ si $Ti(OR)_xCl_{4-x}.nEO/MgO^*$ se diferentiaza prin continutul de Ti, prin nivelul de compactitate al particulelor si prin nivelul productivitatii.

20. In polimerizarea etilenei, comportamentul acestor catalizatori este caracterizat prin afirmarea a doua tipuri distincte de curbe cinetice: (a) curbe puternic descrescatoare si (b) curbe cu palier maxim si descrestere lenta. Largimea palierului la curbele de tip (b) este puternic influentata atit de tipul de catalizator, cit si de concentratia hidrogenului in faza gazoasa.

Prezenta eterului organic in structurile catalitice se asociaza cu cresterea rezistentei la degradare termica a centrilor activi, ceea ce face posibila mentinerea productivitatii catalitice la temperaturi superioare pragului critic de 85 °C.

21. Structura morfologica a catalizatorilor si tipul de curba cinetica se afla intr-o strinsa corelatie cu caracteristicile morfologice ale polimerului nascind.

22. O cale preparativa simpla, caracterizata prin moderatia regimului de parametri si prin utilizarea unor materiale ieftine si usor accesibile, conduce la obtinerea de catalizatori de inalta performanta in polimerizarea etilenei. Catalizatorii suportati pe MgO^* alcatuiesc deja o familie formata din patru structuri catalitice reprezentative. Privite in ansamblu, acestea realizeaza o larga acoperire a cerintelor legate de nivelul productivitatii catalitice, de comportamentul cinetic si de controlul morfologiei polimerului nascind.

In acelasi timp, rezultatele obtinute constituie o baza pentru reconsiderarea interpretarilor teoretice si a valentelor practice legate de o metoda prematur abandonata.

23. Datorita avantajelor de ordin tehnologic, catalizatorul de tipul $Ti(Oi-C_3H_7)_xCl_{4-x}/MgO^*$, notat CTA, a fost primul candidat pentru dezvoltarea industrială. Competitivitatea CTA a fost sustinuta prin testarea comparativa cu trei catalizatori comerciali suportati pe $MgCl_2$.

24. Ridicarea la scara pilot si industrială a sintezei catalizatorului CTA a fost abordata dupa o strategie bazata pe utilizarea unor dotari existente si pe amenajari minimale. Ea s-a finalizat prin elaborarea unei tehnologii si prin aplicarea sa curenta pentru sustinerea fabricatiei de polietilena de injectie in instalatia ARPECHIM Pitesti.

Cu toate ca, datorita conditiilor de aplicare, nu se realizeaza acuratetea necesara pentru asigurarea reproducibilitatii sarjelor, trecerea la scara industrială ridica productivitatea CTA la valori de 2-3 ori mai mari fata de catalizatorii de laborator.

25. Promovarea catalizatorului CTA prin testari in instalatia SOLVENTUL Timisoara a condus la o productie totala de 1500 t polietilena si a confirmat competitivitatea cu catalizatorul suportat de licenta.

Asociata cu modernizarea tehnologiei de baza, aplicarea CTA pe instalatia ARPECHIM Pitesti acopera o productie anuala de 10-15.000 t polietilena si realizeaza o productivitate de bilant situata la nivelul mediu de 10 Kg/g.

26. In ciuda acestor succese, se apreciaza ca stadiul actual de aplicare reprezinta o valorificare partiala si limitata a potentialului catalizatorilor suportati pe MgO .

Pe de alta parte, se poate afirma ca resursele acestei cai preparative sint incomplet investigate.

16. BIBLIOGRAFIE

1. J.Boor Jr., "*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*", Academic Press, New York, 1979.
2. H.Sinn si W.Kaminsky, "*Advances in Organometallic Chemistry*", Vol.18, Academic Press, New York, 1980, p.99.
- 2a. W.Kaminsky si M.Mirri, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2151 (1985).
- 2b. T.Tsutsui si N.Kashiwa, *Polym. Commun.*, **29**, 180 (1988).
3. I.Pasquon si U.Giannini, "*Catalyst Science and Technology*" (R. Anderson si M. Boudart., eds.), Chapter 2, Springer Verlag, Berlin, 1984, p.66.
4. R.B. Seymour si T.Cheng (eds.) "*History of Polyolefins*", D. Reidel Publ. Co, Dordrecht, 1985.
5. G.Natta, *Chim. Ind. (Milan)*, **42**, 1207 (1960).
6. G.Natta, P.Corradini si G.Alegria, *J. Polym. Sci.*, **51**, 399, (1961)
7. M.P.Mc Daniel, "*Advances in Catalysis*", Vol.33 (D.D.Eley, H. Pines si P.B.Weisz, eds.), Academic Press, New York, 1985.
8. A.Ellison, J.A.Moulijn, B.Scheffer si A.Brown, "*Advances in Polyolefins*" (R.B.Seymour si T.Chang, eds.), Plenum Press, New York, 1987, p.111.
9. Y.A.Zacharov, *Kinet. Katal.*, **21**, 892 (1980).
10. P.J.Anderson, R.F.Horlock si J.F.Oliver, *J. Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2754 (1965).
11. D.D.Eley, D.Keir si R.Rudham, *J. Trans. Faraday Soc.*, **72**, 1685 (1976).
12. K.S.Whiteley, "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*" (B.Elvers, S.Howkins si G.Schultz, eds.), Vol.A-21, VCH Publishers, Weinheim, 1992, p.488-517.
13. P.C.Barbé, G.Cecchin si L.Noristi, *Adv. Polymer Sci.*, **81**, 1 (1986).
14. MONTEDISON, **FR.Pat.**2.039.843 (1971), **U.K.Pat.**1.286.867 (1973), **U.K.Pat.**1.305.610 (1973) si **U.S.Pat.**4.613.655 (1986).
15. ATOCHEM, **FR.Pat.**2.541.683 (1984) si **FR.Pat.**2.596.396 (1987).

16. NIPPON OIL, **U.K.Pat.**2.140.432 A (1984).
17. DOW CHEM., **U.S.Pat.**4.555.497(1985) si
U.S.Pat.4.496.660 (1985)
18. **J.C.W.Chien**, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*,**26**,613(1984).
19. **U.Giannini**, *Macromol.Chem.Suppl.*,**5**,216(1981).
20. MONTEDISON, **GERM.Pat.** 2.632.591(1977).
21. PHILLIPS, **U.S.Pat.** 4.618.595(1986).
22. UNION CARBIDE, **U.S.Pat.** 4.684.703(1987) si
U.S.Pat.4.719.193 (1988).
23. SUMIMOTO, **U.K.Pat.** 2.04.810 A(1982).
24. CHEMPLEX, **U.S.Pat.** 4.567.243(1986).
25. EXXON, **U.S.Pat.** 4.588.025(1985).
26. HOECHST, **BELG.Pat.**758.994(1969). si **BELG.Pat.**780.530(1971).
27. MITSUBISHI, **U.S.Pat.** 4.525.554(1985).
28. NIPPON OIL, **U.K.Pat.** 2.112.402 A(1983).
29. **R.J.H.Clark**, "*The Chemistry of Titanium and Vanadium*",
Elsevier, Amsterdam, 1968.
30. EXXON, **U.S.Pat.**4.554.265(1985) si **U.S.Pat.**4.562.170(1985).
31. BRITISH PETROLEUM, **U.S.Pat.** 4.721.763(1988) si
U.S.Pat. 4.748.221(1988).
32. **U.Zucchini, G.A.Saggese, I.Cuffiani si G.Foschini**, "*Tranziti
on Metal Catalysed Polymerisations*"(R.P.Quirk,ed.),
Cambridge Univ.Press, Cambridge,1988, p.450.
33. **U.Zucchini si G.Cecchin**, *Adv.Polym.Sci.*,**51**,101(1983).
34. **W.Kaminsky**, Proc. "*Polyethylene World Congress*" S.P.'92,
Zürich,1992,Paper III.3.
35. **R.A.V.Raff si K.V.Doak** (eds.), "*Crystalline Olefin Polymers*",
Part I si II,Interscience Publ.,New York,1965.
36. **C.D.Nenitescu, C.Huch si A.Huch** *Angew.Chem.*,**68**,438(1956)
37. **H.N.Friedlander si K.Oita**. *Abstr.Pap.*, 130'th Meet, Am.Chem.
Soc.,p.138 (1956).
38. **A.V.Topchiev, B.A.Krentsel si G.Sidorova**, *Dokl.Akad.Nauk
SSSR*,**128**,732(1959).
39. **E.W.Duck**, *J.Polym.Sci.*,**34**,86(1959).
40. **A.Gilchrist**, *J.Polym.Sci.*,**34**,49(1959).

41. C.F.Feldman si E.Perry *J.Polym.Sci.*,**46**,217(1960).
42. A.Schindler, *J.Polym.Sci.*,Part B,**3**,147(1965).
43. A.S.Hoffman, B.A.Fries si P.C.Condit, *J.Polym.Sci.*,Part C,**4**,
109(1964).
44. G.Natta si I.Pasquon, *Adv.Catal.*,**11**,1(1959).
45. G.Natta si G.Mazzanti, *Tetrahedron.*,**8**,86(1960).
46. P.Patat si H.Sinn, *Angew.Chem.*,**70**,496(1958).
47. H.Uelzman, *J.Polym.Sci.*,**32**,457(1958).
48. J.Boor Jr., *J.Polym.Sci.*,Part C,**1**,257(1963).
49. G.Bier, *Kunststoffe*,**48**,354(1958).
50. A.Gumboldt si H.Schmidt, *Chem.-Ztg.*,**83**,636(1959).
51. M.L.Huggins, *J.Polym.Sci.*,**43**,473(1960).
52. G.L.Karapinka si W.Carrick, *J.Polym.Sci.*,**55**,145(1961).
53. H.w.Coover, R.L.Mc Connel si F.B.Joyner, *Makromol.Rev.*,**1**,91
(1966).
54. G.Natta, I.Pasquon si A.Zambelli, *J.Polym.Sci.*,**51**,387(1961).
55. D.B.Ludlum, A.W.Anderson si C.E.Ashby, *J.Am.Chem.Soc.*, **80**,
1380(1958).
56. W.L.Carrick, *J.Am.Chem.Soc.*,**80**,6455(1959).
57. D.S.Breslow si N.R.Newburg, *J.Am.Chem.Soc.*,**81**,81(1959).
58. P.Cossée, *Tetrahedron Lett.*,**17**,12(1960).
59. P.Cossée, *Proc.Int.Congr.Coord.Chem.*, 6th, 1961,p241,(1961).
60. P.Cossée, *J.Catal.*,**3**,80(1964).
61. P.Cossée, P.Ross si J.H.Schachtschneider,*Proc.Int.Congr.*
Catal.,4 th,1968,Paper 14(1971).
62. J.W.Begley si F.Pennella, *J.Catal.*,**8**,203(1967).
63. E.N.Di Carlo si H.E.Swift, *J.Phys.Chem.*,**68**,551(1964).
64. A.Guyot, *Rev.Caut.Plast.*,Plast.Ed.,**2**,37(1965).
65. V.B.Kazanski, *Kinet.Katal.*,**8**,1125(1967).
66. A.Clark, *Katal.Rev.*,**3**,145(1969).
67. Y.I.Yermakov si V.A.Zakharov, *Adv.Catal.*,**24**,173(1975).
68. C.Beerman si H.Bastian, *Angew.Chem.*,**71**,618(1959).
69. A.B.Gray si A.B.Calear, *Can.J.Chem.*,**41**,1502(1963).
70. E.J.Arlman, *Proc.Int.Congr.Catal.*,3rd.,1964,p957(1965).

71. L.A.M.Rodriguez si H.M.Van Looy, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **4**, 1905 si 1951 (1966).
72. F.S.Dyachkovskii, A.K.Shilova si A.Y.Shilov, *J. Polym. Sci.*, Part C, **16**, 2333 (1967).
73. U.N.Babkina si F.S.Dyachkovskii, *Vysokomol. Soedin.*, Ser. B, **12**, 301 (1970).
74. T.S.Dzabiev si F.S.Dyachkovskii, *Polym. Sci. USSR*, **11**, 1881, (1970).
75. G.Henrici-Olivé si S.Olivé, *Adv. Polym. Sci.*, **6**, 421 (1969).
76. G.Henrici-Olivé si S.Olivé, *J. Polym. Sci.*, Part C, **22**, 965 (1969) si Part B, **8**, 271 (1970).
77. G.Henrici-Olivé si S.Olivé, *Makromol. Chem.*, **121**, 70 (1969).
78. G.Henrici-Olivé si S.Olivé, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Eng., **7**, 821 (1968).
79. W.Kaminski, M.Mirri si H.Sinn, *Makromol. Chem.*, Rapid Commun., **4**, 417 (1983).
80. G.Natta, I.Pasquon si A.Zambelli, *Chim. Ind. (Milan)*, **44**, 621 (1962).
81. G.Bier, *Makromol. Chem.*, **70**, 44 (1964).
82. G.Natta, I.Pasquon si L.Giuffre, *Chim. Ind. (Milan)*, **43**, 871 (1961).
83. L.F.Borrisova, E.A.Fusman si N.M.Chirkov, *Eur. Polym. J.*, **9**, 953 (1973).
84. HERCULES, U.S.Pat. 3.051.690 (1962).
85. MONTECATINI, ITAL.Pat. 554.013 (1957).
86. G.Natta, *Chim. Ind. (Milan)*, **41**, 519 (1959).
87. C.W.Hock, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **4**, 3055 (1966).
88. STAUFFER CHEM., *Preliminary Titanium Trichloride Technical Data* (Collection of Technical Bulletins), 1962.
89. P.Mackie, M.N.Berger si B.M.Grieverson, *J. Polym. Sci.*, Part B, **5**, 493 (1967).
90. L.A.M.Rodriguez si J.A.Gabant, *J. Polym. Sci.*, Part C, **4**, 125 (1964) si Part A-1, **4**, 1971 (1966).
91. J.Y.Guttman si J.E.Guillet, *Macromolecules*, **1**, 461 (1968).
92. W.R.Carradine si H.F.Rase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 889 (1971).

93. M.Berger si G.Boockock, *Adv.Catal.*,**19**,211(1969).
94. V.W.Buls si T.L.Higgins, *J.Polym.Sci.*,Part A-1,**8**,1037(1970).
95. J.Wristers, *J.Polym.Sci.*,Polym.Phys.Ed.,**11**,1619(1973).
96. HOECHST, U.K.Pat. 960.232(1964).
97. UNION CARBIDE, U.S.Pat. 3.179.604(1965).
98. A.Munoz-Escalona, J.C.Hernandez si J.A.Gallardo, "Catalytic Polymerization of Olefins"(T.Keii si K.Soga, eds.), Elsevier,Amsterdam,1985,p.123.
99. R.E.Hoff, T.J.Pullukat si R.A.Dombro,"Advances in Polyolefins"(R.B.Seymour si T.Cheng,eds.),Plenum Press New York,1987,p.241.
100. A.Munoz-Escalona si A.Fuentes, "Catalytic Olefin Polymerization" (T.Keii si K.Soga,eds.), Elsevier, Amsterdam, 1980, p.378.
101. B.D.Bader, E.Alexiu, Gh.Boncea, R.Georgescu si P.Bader, *Proc. IUPAC.*, 29th Int.Symp.,Bucharest,1983, Section Polymer Chemistry, p.346.
102. Gh.Boncea, R.Georgescu, M.Toader si C.Diaconu, "Congresul National de chimie", ed. III-a, Bucuresti,1988, Abstr. vol.I,p.21.
103. Gh.Boncea si D.Munteanu, *Proc."Polyethylene World Congress" SP'92*,8th Int.Conf.,Zürich,1992,Paper III.1.
104. I.W.Bassi, F.Polato si M.Calcaterra, *Zeitschr. fur Kristallog.*, **159**,297(1982).
105. P.Galli, P.C.Barbé si G.P.Zanetti,*Eur.Polym.J.*,**19**,19 (1984)
106. P.Galli, *Proc IUPAC*, 32-nd Int.Symp.,"Frontiers in Macromolecular Science", Kyoto, 1988,p.91.
107. G.Natta si I.Pasquon, *Adv.Catal.*,**11**,1(1959).
108. E.Vecchi, R.Zannetti, L.Luciani si P.C.Barbé, *Chim.Ind.* (Milan),**43**,741(1961).
109. H.D.Chanzy, B.Fisa si R.H.Marchessault, *J.Macromol.Sci.* Crit.Rev.,**1**,315(1973).
110. R.J.L.Graff, G.Kortleve si C.G.Vonk, *J.Polym.Sci.*,Part B,**8**,735(1970).
111. T.Keii,"Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization "Kodansha,

- Tokio si Chapman & Hall, London, 1972.
112. L.L.Böhm, *Polymer*, **19**, 545 (1978).
 113. F.Eirich si H.Mark, *J.Colloid Sci.*, **11**, 748 (1956).
 114. D.R.Burfield, P.J.Tait si I.D.Mc Kenzie, *Polymer*, **13**, 314 (1972)
 115. T.Keii, *Makromol.Chem.*, **183**, 2285 (1982).
 116. A.Munoz-Escalona, J.C.Hernandez si J.A.Gallardo, *J.Appl. Polym.Sci.*, **29**, 1187 (1984).
 117. F.J.Karol, K.J.Cann si B.E.Wagner, "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization" (W.Kaminsky si H.Sinn, eds.), Springer, Berlin, 1988, p.149
 118. I.Kim, M.C.Chung, H.C.Choi si S.I.Woo, "Catalytic Olefin Polymerization" (T.Keii si K.Soga, eds.), Kodansha-Elsevier, Amsterdam, 1990, p.323.
 119. J.A.Licchelli, R.N.Howard, J.W.Parsons si A.D.Caunt, *Polymer* **22**, 667 (1981).
 120. P.Pino si R.Mülhaupt, *Angew.Chem.*, **19**, 857 (1980).
 121. K.Soga si M.Terano, *Polym.Bull.*, **10**, 168 (1983).
 122. A.D.Caunt, J.A.Licchelli, J.W.Parsons si R.N.Howard, *Polymer*, **24**, 121 (1983).
 123. K.Soga, T.Schiono si Y.Doii, *Polym.Bull.*, **10**, 168 (1983).
 124. I.G.Boucher, J.W.Parsons si R.N.Howard, *Polymer*, **22**, 667, (1981).
 125. G.Bier, A.Humboldt si G.Schleitzer, *Makromol.Chem.*, **58**, 43, (1962).
 126. E.Gianetti si E.Albizzatti, *Makromol.Chem.*, **186**, 907 (1985)
 127. H.D.Chanzy, E.Bonjour si R.H.Marchessault, *Colloid Polym.Sci.*, **252**, 8 (1974).
 128. L.Böhm, *Chem.Ing.-Tech.*, **56**, 674 (1984).
 129. R.Spitz, C.Brun si J.F.Joly, "Catalytic Olefin Polymerization" (T.Keii si K.Soga, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990, p.117.
 130. M.N.Berger si B.M.Grieverson, *Makromol.Chem.*, **83**, 80 (1965)
 131. N.Kashiwa si Y.Yoshitake, *Polym.Bull.*, **11**, 479 (1984).

132. V.A.Zacharov, *Ind. J. Tech.*, **21**, 353 (1983).
133. V.A.Zacharov, G.D.Bukatov si Y.I.Yermakov, "Polymer Science and Tehnology", Vol.19, "Coordination Polymerization" Plenum Press, New York, 1983.
134. S.S.Ivanchev, A.A.Baulin si A.G.Rodionov, *J. Polym. Sci.*, Polym.Chem Ed., **18**, 2045 (1980).
135. C.Cosewitz si G.Ver Strate, *Macromolecules*, **4**, 483 (1971).
136. K.Soga, S.Chen si R.Ohnishi, *Polymer Bull.*, **8**, 473 (1982).
137. K.Soga, T.Sano si R.Ohnishi, *Polymer Bull.*, **4**, 157 (1981).
138. N.Kashiwa si Y.Yoshitake, *Makromol.Chem.*, **185**, 1133 (1984)
139. K.Soga, R.Ohnishi si T.Sano, *Polymer Bull.*, **7**, 547 (1982).
140. K.Soga si Y.Doi, *Polym.Bull.*, **12**, 111 (1982).
141. D.C.Calabro si F.Y.Lo, "Transition Metal Catalyzed Polymerization" (R.P.Quirk, ed.), Cambridge Univ.Press, Cambridge, 1988, p.729.
142. T.Tsutsui si N.Kashiwa, *Polym. Commun.*, **29**, 180 (1988).
143. J.W.Begley, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **4**, 319 (1966).
144. Y.V.Kissin, "Isospecific Polimerization of Olefins", Springer Verlag, Berlin, 1985.
145. S.Floyd, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5451 (1986).
146. De Carvalho, *Polymer*, **30**, 280 (1989).
147. S.Floyd, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1021 (1987).
148. A.A.Baulin, Y.I.Novikova, V.L.Maximov si S.S.Ivancev, *Vysokomol. Soedinn.*, Ser. A., **22**, 181 (1980).
149. J.W.Chien si J.C.Wu, *J. Polym. Sci.*, Polym.Chem.Ed, **20**, 2461 (1982).
150. V.A.Zakharov, S.I.Makhtarulin si V.A.Polyboyarov, *Makromol. Chem.*, **185**, 1781 (1984).
151. J.C.W.Chien, J.C.Wu si C.I.Kuo, *J. Polym. Sci.*, Polym.Chem. Ed., **21**, 725 (1983).
152. F.J.Karol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 557 (1984).
153. Y.I.Yermakov, V.N.Kuznetsov si V.A.Zakharov, "Catalysis by Supported Complexes"., Vol.8., Elsevier, New York, 1981.
154. K.Soga, "Transition Metal Catalyzed Polymerization" (R.P.

- Quirk ed.), Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988, p.266.
155. A.N.Kashiwa si J.Yoshitake, *Polym.Bull.*, **12**, 99 (1984).
 156. P.Galli, P.C.Barbé si L.Noristi, *Angew.Makromol.Chem.*, **120**, 73 (1984).
 157. K.Soga, T.Sano si K.Yamamoto, *Chem.Lett.*, 425 (1982).
 158. A.Zambelli, P.Locatelli si P.Sacchi, *Macromolecules*, **15**, 831 (1982).
 159. Y.T.Vermel, V.A.Zakharov si Z.K.Bukatova, *Vysokomol.Soedinn. Ser.A*, **22**, 22 (1980).
 160. T.Keii, Y.Doi, E.Suzuki si K.Soga, *Makromol.Chem.*, **185**, 1537 (1984).
 161. E.Albizzati, E.Gianetti si U.Giannini, *Makromol.Chem., Rapid.Commun.*, **5**, 673 (1984).
 162. P.Pino, C.Focchi si U.Giannini, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**, 7381 (1982).
 163. P.Pino si B.Rotzinger, *Makromol.Chem.Suppl.*, **7**, 41 (1984).
 164. J.Mejzlik, M.Lesna si J.Kratochvila, *Adv.Polym.Sci.*, **81**, 83-120 (1986).
 165. A.A.Baulin, *Polym.Sci.USSR.*, **23**, 1458 (1981).
 166. N.Kashiwa si A.Toyota, *Polym.Bull.*, **11**, 471 (1984).
 167. G.D.Bukatov, S.H.Shepelev, V.A.Zakharov si Y.I.Yermakov *Makromol.Chem.*, **183**, 2657, (1982).
 168. J.M.Greig, *Proc."Polyethylene-The 1990's and Beyond"*, London, 1992, Paper S 3B/1.
 169. E.J.Vandenberg si B.C.Repka, "Polymerization Processes" (C.E.Schildknecht si I.Skeist, eds.), J.Wiley & Sons, New York, 1977, p 344-358.
 - 169a. CHEM. SYSTEMS, "High Density Polyethylene", Report 91-6, April 1993.
 170. C.E.Marsden, *Proc."Polyethylene-The 1990's and Beyond"*, London, 1992, Paper S4A/3.
 171. E.J.Salmon si R.H.Martinovich, *Proc."Polyethylene-The 1990's and Beyond"*, London, 1992, Paper S3A/2.
 172. H.A.B.Monro, *Proc. "Polyethylene-The 1990's and Beyond"* London , 1992, Paper S3A/3.

173. **L.P.McMaster**, Proc. "Polyethylene-The 1990's and Beyond"
London, 1992, Paper S3A/1.
174. **D.M.Rondelez** si **J.P.Thiersault**, Proc. "Polyethylene-The
1990's and Beyond", London, 1992, Paper S5A/1.
175. **P.Galli**, Proc. "Polyethylene-The 1990's and Beyond", London,
1992, Paper S4A/1.
176. **J.L.Hemmer**, Proc. "Polyethylene-The 1990's and Beyond",
London, 1992, Paper S2A/3.
- 176a. **J.Schumacher**, "Polyethylene Overview", Chemical Economics
Handbook Marketing Research Report, SRI International,
February, 1994.
177. **A.W.Birley**, **B.Haworth** si **J.Batchelor**, "Physics of Plastics",
Hanser Publishers, München, 1992.
178. **F.M.Mirabella** si **E.A.Ford**, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **25**,
777 (1987).
- 178a. **P.E.Slade** si **L.T.Jenkins** (eds.), "Polymer Molecular
Weights", Vol 4, Dekker Publ., New York, 1975.
179. **F.W.Billmeyer**, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **55**, 1 (1976).
- 179a. **A.Barbero** si **A.Amico**, Proc. "Polyethylene'93", Zürich, 1993,
Paper V-3.
- 179b. **E.Cernia**, **C.Mancini** si **G.Montando**, *Polym. Lett.*, **1**, 371 (1963)
- 179c. **J.Dostal** si **V.Bartlova**, *Plasty a Kaucuk*, **23**, 172 (1986).
- 179d. **J.C.H.Yi** si **N.J.Maraschin** Proc. "Speciality Plastics SP'90"
, Zürich, 1990, p.89.
180. **B.Wunderlich**, "Macromolecular Physics", vol. 1 si 2, Acade-
mic Press, New York, 1973.
- 180a. **R.Popli** si **L.Mandelkern**, *J. Polym. Sci., Part. B*, **25**, 441, (1987)
- 180b. **F.P.Price** (ed.), "The Meaning of Crystallinity in Polymer"
Interscience Publ., New York, 1967.
- 180c. **J.D.Hoffman**, **G.T.Davis**, **J.I.Lauritzen**, "Treatise on Solid
State Chemistry", Vol. 3 (N.Bruce Hannay ed.), Plenum
Press, New York, 1976, p 497-614.
- 180d. **L.G.Echevskaia**, **V.A.Zacharov**, **S.Marathe** si **J.C.Sehra**,
Polymer International, **33**, 111 (1994).
181. **P.J.Barham**, **R.A.Chivers**, **D.A.Jarvis** si **A.Keller**, *J. Polym.*

- Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 539 (1981).
- 181a. **S.D.Clas, D.C.McFaddin si K.E.Russel**, *J. Polym. Sci., Part B*, **25**, 1057 (1987).
- 181b. **F.N.Cogswell**, "Polymer Melt Rheology" (G.Godwin, ed.), Applied Science, London, 1981.
182. **I.M.Ward** (ed.), "Mechanical Properties of Solid Polymers", J.Willey, New York, 1983.
- 182a. **S.Al-Malaika si G.Scott**, "Degradation and Stabilization of Polyolefins" (N.S.Allen, ed.), Applied Science, London, 1983.
183. **B.H.Gregory**, Proc. "Speciality Plastics'94", Zürich, 1994, Paper III-3.
- 183a. **A.G.Anderson**, Proc. "Polyethylene World Congress" SP'92, Zürich, 1992, Paper V-3.
- 183b. **D.Cooke** Proc. "Polyethylene'93", Zürich, 1993, Paper II-1.
- 183c. **A.Wolfsberger**, Proc. "Polyethylene'93", Zürich, 1993, Paper III-1
184. **J.M.Greig**, Proc. "Polyethylene-The 1990's and Beyond", London, 1992, Paper S3B-1.
- 184a. **P.Marshall**, Proc. "Polyethylene-The 1990's and Beyond", London, 1992, Paper S3B-3.
185. HOECHST, **FR.Pat.** 2.014.330 (1970).
186. NIPPON OIL, **GERM.Pat.** 2.335.264 (1974).
187. ARCO, **U.S.Pat.** 4.288.578 (1981).
188. **B.D.Bader, Gh.Boncea, E.Alexiu, P.Bader, R.Georgescu si O.Oprea**, **RO.Pat.** 85.069 (1984).
189. MONTEDISON, **GERM.Pat.**, 2.632.591 (1977).
190. SOLVAY, **BELG.Pat.** 650.679 (1963) si **U.S.Pat.** 3.454.547 (1969).
191. HOECHST, **FR.Pat.** 2.014.329 (1970).
192. SOLVAY, **U.K.Pat.** 1.257.040 (1971).
193. HOECHST, **FR.Pat.** 2.014.328 (1970).
194. MONTEDISON, **U.K.Pat.** 1.257.391 (1971).
195. CHISSO, **FR.Pat.** 2.032.918 (1970) si **U.K.Pat.** 2.051.095A (1981).
196. SOLVAY, **U.K.Pat.** 1.256.851 (1971).
197. CHISSO, **FR.Pat.** 2.206.334 (1974).

198. STANDARD OIL, **FR.Pat.**2.225.447(1974).
199. O.Oprea, E.Alexiu, B.Bader, Gh.Boncea, P.Bader, R.Georgescu
A.Turcu si P.Obloja, **RO.Pat.**76.485(1980).
200. SOLVAY, **U.K.Pat.**1.226.724(1971).
201. CHISSO, **GERM.Pat.**2.635.550(1977).
202. HOECHST, **U.S.Pat.**3.694.421(1972).
203. BRITISH PETROLEUM, **GERM.Pat.**2.632.730(1977).
204. MONTEDISON, **FR.Pat.**2.039.834(1971).
205. B.Bader, E.Alexiu, O.Oprea, Gh.Boncea, R.Georgescu, R.Mana-
ila si S.Nistor, "*Congresul National de Chimie*", ed.II-a
Bucuresti, 1981, Paper E2.10.
206. B.Bader, E.Alexiu, Gh.Boncea, R.Georgescu, P.Bader, E.Mana-
ila si S.Nistor, *Mat.Plast.*20,18(1983).
207. Gh.Boncea, R.Georgescu, M.Toader, I.Andrei si C.Boborodea
Proc. IUPAC 31-st Macromolecular Symposium, Merseburg,
1987, Paper I/SL/44.
208. Gh.Boncea si D.Munteanu, *Proc. "40 Years Ziegler Catalysts"*,
Int.Symp., Freiburg, 1993.
209. Gh.Boncea, R.Georgescu, C.Diaconu si M.Velter-Stefanescu,
"*ARSP-First Symposium on Polymer Science*", Bucuresti,
1992, Paper C.1.7.
210. Gh.Boncea, R.Georgescu, G.Dabu si I.Andrei, "*ARSP-2nd Sym-
posium on Polymer Science*" Bucuresti, 1995, Paper SP-5.
211. Gh.Boncea, D.Cojocaru, Gh.Nicolae, R.Georgescu si I.Andrei,
"*Workshop on The Rational Use of Energy and Row
Materials*", Sinaia, 1994, Paper II(e).