

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ПРОЦЕСС ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ КОБАЛЬТДИТИОФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2019.4.66.315](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.4.66.315)

Салманов С.С.

Институт Нефтехимических Процессов  
Национальной Академии Наук Азербайджана,  
г.Баку, Азербайджан, пр.Ходжалы, 30

### АННОТАЦИЯ

Бифункциональные кобальтсодержащие каталитические дитиосистемы гетерогенизированы на силикагеле методом ковалентного связывания с предварительным алюминированием. Изучено влияние различных факторов (природы соединений кобальта и алюминия, типа растворителя, концентрации соединения кобальта и соотношении Al:Co при гетерогенизации, условий полимеризации: количество катализатора, давление бутадиена, температура и время реакции, на основные показатели (производительность катализатора, молекулярную массу и ММР полибутадиена) процесса газофазной полимеризации бутадиена в присутствии гетерогенизированных кобальтдитиофосфатных катализаторов.

**Ключевые слова:** бутадиен, кобальт, бифункциональные каталитические дитиосистемы, силикагель, гетерогенизация, газофазная полимеризация.

**Keywords:** butadiene, cobalt, bifunctional catalytic dithosystems, silicagel, heterogenization, gas phase polymerization.

### 1. Введение

Стереорегулярные полидиены (в частности, полибутадиены и полиизопрены) получают в промышленности с применением гомогенных катализаторов типа Циглера-Натта в среде органических растворителей (жидкофазная полимеризация). Использование в процессе полимеризации растворителей приводят к определенным экономическим и экологическим проблемам, связанным с очисткой и сушкой растворителя, необходимостью наличия стадий отмывки полимера от остатков катализатора, дегазации и усреднения полимеризата.

В последние годы большое внимание уделяется гетерогенизации гомогенных каталитических систем, а также проведению процесса полимеризации диенов в газовой фазе с применением гетерогенизированных катализаторов. Процесс полимеризации в газовой фазе обладает некоторыми преимуществами над жидкофазной полимеризацией при участии растворителя. Полученные полимерные частицы напоминают частицы катализатора, и это дает возможность управлять их формой. Кроме того, освобожденные из реактора полимерные частицы могут быть упакованы как готовый продукт. Наоборот, в жидкофазной полимеризации частицы полимера плохо формируются, и возникает необходимость в их дополнительном гранулировании.

В газофазной полимеризации растворитель не используется, поэтому не появляются основные проблемы жидкофазной полимеризации – растворение и вязкость. Методом полимеризации в газовой фазе можно получить полимеры с различным удельным весом, молекулярной массой, микроструктурой и другими качествами.

В области газофазной полимеризации бутадиена первые работы проводились начиная с 1994 года в Берлинском Техническом Университете (Германия) по заказу компании

Байер[1-4]. В дальнейшем аналогичные работы стали проводится учеными КНР [5-8]. Но, при гетерогенизации существующих кобальтовых и лантаноидных гомогенных катализаторов сталкивались со многими трудностями. Остатки этих катализаторов также могут приводить к ухудшению основных качественных показателей полимера.

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

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

### 2. Экспериментальная часть

#### 2.1. Мономер, компоненты катализатора, растворители, носители

Мономер - бутадиен (чистота 99,8%, мас.), алюминийорганические сокатализаторы (чистота 85,0-90,0% масс. в бензольном растворе) были получены от Sigma-Aldrich. Органические дитиопроизводные (дитиофосфаты, дитиокарбаматы и алкилксантогенаты) кобальта синтезированы в соответствии с [9]. Некоторые характеристики синтезированных дитиопроизводных кобальта приведены в табл.1.

В качестве наиболее распространенного носителя был использован обычный силикагель, что обусловлено его низкой стоимостью и простотой функционализации. Поверхность силикагеля содержит активные гидроксильные и

силоксановые функциональные группы, которые имеют особое значение при модификации поверхности и иммобилизации катализатора.

## 2.2. Типичные методы иммобилизации

Существует множество способов иммобилизации металлокомплексных катализаторов на носителях, и мы использовали три основных метода для иммобилизации металлокомплексных катализаторов [10, 11]:

1) Метод «прямой адсорбции» (или пропитки). Это процесс физической адсорбции комплекса, такого как координационное соединение металла, на поверхности носителя. Это наиболее удобный метод иммобилизации металлокомплексных катализаторов.

2) Метод иммобилизации «предварительным алюминированием». Это процесс, в котором материал носителя контактирует с сокатализатором (метилалюмоксаном или алкилалюминийгалогенидами) перед импрегнированием соединения металлокомплекса. В одном процессе силикагель перемешивают с раствором сокатализатора (MAO) и затем фильтруют. Твердую часть промывают и сушат в вакууме, получая MAO-модифицированный силикагель.

3) Метод «ковалентного связывания». Этот метод иммобилизации гомогенного металлокомплексного катализатора на силикагеле близок к методу предварительного алюминирования. В этом методе гомогенный металлокомплексный катализатор получают взаимодействием раствора кобальтового соединения металлокомплекса и MAO (или алкилалюминийгалогенидов) в присутствии молекул мономера, а затем к раствору добавляют «предварительно алюминированный» силикагель. Суспензию перемешивают и сушат с образованием нанесенного катализатора.

Характеристики гетерогенизированных катализаторов приведены в табл. 2 и 3.

## 2.2. Определение молекулярной массы и структуры полибутадиена

Молекулярная масса высокомолекулярного 1,4-цис-полибутадиена и 1,4-цис+1,2-полибутадиена, соответственно, была определена методом вискозиметрии, согласно уравнениям:  $[\eta]_{30} = 3,05 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725}$ ;  $[\eta]_{30} = 15,6 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,75}$

Микроструктуру полибутадиена определяли методом ИК-спектроскопии (ИК-спектрофотометр Бекмана). 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-полибутадиены различаются по наблюдаемым пикам в волновых числах между 600 см<sup>-1</sup> и 1100 см<sup>-1</sup> (длина волны между 9 и 16 микронметрами), однако расположение единиц были сдвинуты: 1,4-цис - 740 см<sup>-1</sup>; 1,2 - 912 см<sup>-1</sup> и 1,4-транс - 960-970 см<sup>-1</sup>.

1) 3. Результаты исследования и обсуждение.

Для сравнения активностей катализаторов в зависимости от лигандного окружения Со-ДТП и типа АОС в таблицах 4 и 5 приведены результаты растворной полимеризации бутадиена в присутствии гомогенных бифункциональных

кобальтсодержащих каталитических дитиосистем, проведенной согласно условиям работ [16], а в табл.6 и на рис.1-6 - результаты исследований с гетерогенизированными катализаторами с этими же дитиопроизводными кобальта.

Как видно из табл. 4, в присутствии кобальтдитиофосфатных каталитических систем получается высокомолекулярный 1,4-цис полибутадиен (содержание 1,4-цис-звеньев 91-98%) с молекулярной массой 250000-438000, с ММР 2,2-3,0 и производительностью катализатора 44-97 кг ПБД/г Со·час.

Кобальтдитиокарбаматная каталитическая система приводит к образованию 1,4-цис+1,2-полибутадиена (содержание 1,4-цис звеньев 58 %, 1,2-звеньев 34 %), молекулярной массой 290000, ММР 2,5 и производительностью 44 кг ПБД/ г Со·час.

Кобальтксантогенатная каталитическая система с алкилалюминийгалогенидными сокатализаторами позволяет получать высокомолекулярный 1,4-цис полибутадиен с содержанием 1,4-цис звеньев 95%, молекулярной массой 255000, ММР 2,2 и производительностью катализатора 65 кг ПБД/ г Со·час. При применении в качестве сокатализатора ТЭА образуется высокомолекулярный, высококристаллический синдиотактический 1,2-полибутадиен с содержанием 1,2-звеньев 99%, молекулярной массой 250000, ММР 1,8 и производительностью 100 кг ПБД/ г Со·час.

Для сравнения в табл. 4 приведены результаты с применением известной каталитической системы Со(нафт.)<sub>2</sub>+ДЭАХ. В присутствии этого катализатора образуется высокомолекулярный 1,4-цис полибутадиен с содержанием 1,4-цис-звеньев 90 %, молекулярной массой 176000, ММР 2,8 и с очень низкой производительностью 12 кг ПБД/ г Со·час.

В таблице 5 приведены результаты исследования типа алюминийорганического сокатализатора на выход, молекулярную массу и микроструктуру полибутадиена в присутствии гомогенных кобальтсодержащих каталитических дитиосистем Со-ДТП+ АОС при условиях полимеризации: [M] = 3,0 моль/л, Al:Me = 100:1, t = 25°C, растворитель-толуол. Как видно из табл. 5, в присутствии кобальтдитиофосфатной каталитической системы (Со-НГДФ и Со-КТФ) тип алюминийорганического соединения не влияет на микроструктуру полимера и образуется 1,4-цис полибутадиен с содержанием 90-95%. При этом получается высокомолекулярный полимер с молекулярной массой 345000-630000 и ММР 2,2-3,3 с выходом 80-98%.

В присутствии кобальтдитиокарбаматной каталитической системы (Со-ДЭДТК) в микроструктуре 1,4-цис полибутадиена наблюдается изменение содержания 1,2-звеньев от 16-17% (ЭАДХ и ЭАСХ) до 30% (ДЭАХ).

При использовании кобальтксантогенатной каталитической системы (Со-БКс) совместно с ДЭАХ и ЭАСХ образуется 1,4-цис полибутадиен с

содержанием 1,4-цис звеньев 95-96%. А, с использованием в качестве со-катализатора ТЭА стереоспецифичность резко меняется и образуется высокомолекулярный, кристаллический, синдиотактический 1,2-полибутадиен с содержанием 1,2-звеньев 98%.

В таблице 4 показаны также данные по газофазной полимеризации бутадиена с использованием гетерогенизированной неодимсодержащей каталитической системы Берлинского Технического Университета (БТУ) [1]. Как видно, при этом достигаются производительность катализатора 500 кг ПБД/моль Кат·час, выход полимера 80%, молекулярная масса полимера 1500000, ММР 2,3 и содержание 1,4-цис звеньев 97%

2) 3.1. Влияние типа, методов обработки носителя и условий гетерогенизации

Тип, метод обработки носителя и условия гетерогенизации оказывают существенное влияние на активность и стереоселективность гетерогенизированных нами катализаторов в процессе газофазной полимеризации бутадиена. Результаты исследования сведены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, в случае силикагеля термообработанного при 600°C и без модификации с АОС (СГ<sub>600</sub>-0), после гетерогенизации Со-Х по методу «прямой пропитки» (Кат-1), получается высокомолекулярный полибутадиен с содержанием 1,4-цис-звеньев 92%, молекулярной массой 466000 и производительностью катализатора 225 кг ПБД/г Со·час.

Силикагель, термообработанный при 600°C и без модификации с АОС (СГ<sub>600</sub>-0), после гетерогенизации металлокомплекса Со-ДФДТФ+ДЭАХ+БД по методу «ковалентного связывания» (Кат-2) образует полибутадиен с содержанием 1,4-цис-звеньев 94%, молекулярной массой 310000 и производительностью катализатора 375 кг ПБД/г Со·час, соответственно, что подтверждает эффективность метода «ковалентного связывания» (табл. 6).

Силикагель, модифицированный «предварительным алюминированием» с ТЭА, после гетерогенизации методом «ковалентного связывания» металлокомплекса Со-КТФ+ДИБАХ+БД (Кат-3) дает возможность синтезировать ПБД с показателями 96%, 490000 и 475 кг ПБД/г Со·час, соответственно. Полученные результаты показывают на эффективность катализатора со силикагелем, термообработанным при 600°C и гетерогенизированными по методу «ковалентного связывания с предварительным алюминированием» (табл. 6).

### 3.2. Влияние лигандного окружения соединения кобальта и природы алюминийорганического со-катализатора

В гетерогенизированных катализаторах, так же как и в их гомогенных аналогах, лигандное окружение кобальта имеет существенное влияние на эффективность катализатора и на тип полученных полимеров. Так, как видно из табл. 6, кобальтдитиофосфатные каталитические системы

(Кат-1 – Кат-3) приводят к образованию высокомолекулярных 1,4-цис-полибутадиенов с содержанием 1,4-цис-звеньев 92-96%, молекулярной массой 310000-490000 и производительностью катализатора 225-470 кг ПБД/г Со·час.

В тех же условиях кобальтдитиокарбаматная каталитическая система с диалкилалюминиймонохлоридными со-катализаторами (Кат-4) позволяет получить высокомолекулярный 1,4-цис+1,2-полибутадиен, содержащий 55% 1,4-цис-звеньев, 40% 1,2-звеньев, имеющий молекулярную массу 220000 и производительность 275 кг ПБД/г Со·час (табл. 6). Здесь необходимо особо подчеркнуть влияние природы АОС на эффективность процесса полимеризации. Так, в аналогичных условиях, но при использовании в качестве АОС алкилалюминийдихлорида или алкилалюминийсесквихлорида получается высокоразветвленный высокомолекулярный 1,4-цис+1,2-полибутадиен.

Гетерогенизированная кобальтксантогенатная каталитическая дитиосистема с алкилалюминийгалогенидом (Кат-5) дает высокомолекулярный 1,4-цис-полибутадиен с содержанием 1,4-цис-звеньев 95%, молекулярной массой 420000 и производительностью 450 кг ПБД/г Со·час. Но, при использовании в качестве АОС триалкилалюминия (Кат-6) получается высокомолекулярный кристаллический синдиотактический 1,2-полибутадиен с содержанием 1,2-звеньев 97%, молекулярной массой 270000 и производительностью 500 кг ПБД/г Со·час, что указывает на существенную роль природы АОС (табл. 6).

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

### 3.3. Влияние концентрации Со-ДТП на носителе

Влияние концентрации Со-ДТП на носителе изучили для силикагеля, обработанного нагреванием при 600°C и предварительно модифицированного с ТЭА ковалентным связыванием металлокомплексного катализатора Со-КТФ+ДИБАХ+БД и при постоянных значениях: Al:Co=100:1; P<sub>БД</sub>=1,0 МПа; T = 60°C; τ = 90 мин (рис.1, а). В этих условиях при увеличении [Со] в интервале (1,0-10,0)·10<sup>-6</sup> моль/г наблюдается снижение производительности катализатора в интервале от 810 до 500 кг ПБД/г Со·час и молекулярной массы полибутадиена в интервале от 470000 до 180000 с одновременным увеличением ММР от 1,5 до 2,6. В обоих случаях снижается содержание 1,4-цис звеньев в интервалах 96-92% и 98-95%, соответственно (Кат-8/0, Кат-8/1, Кат-8/2, Кат-8/3).

С учетом полученных удовлетворительных результатов и экономии расхода количества катализатора оптимальным значением

концентрации Со-КТФна носителе для дальнейших исследований нами выбран  $[Co]=1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/г.

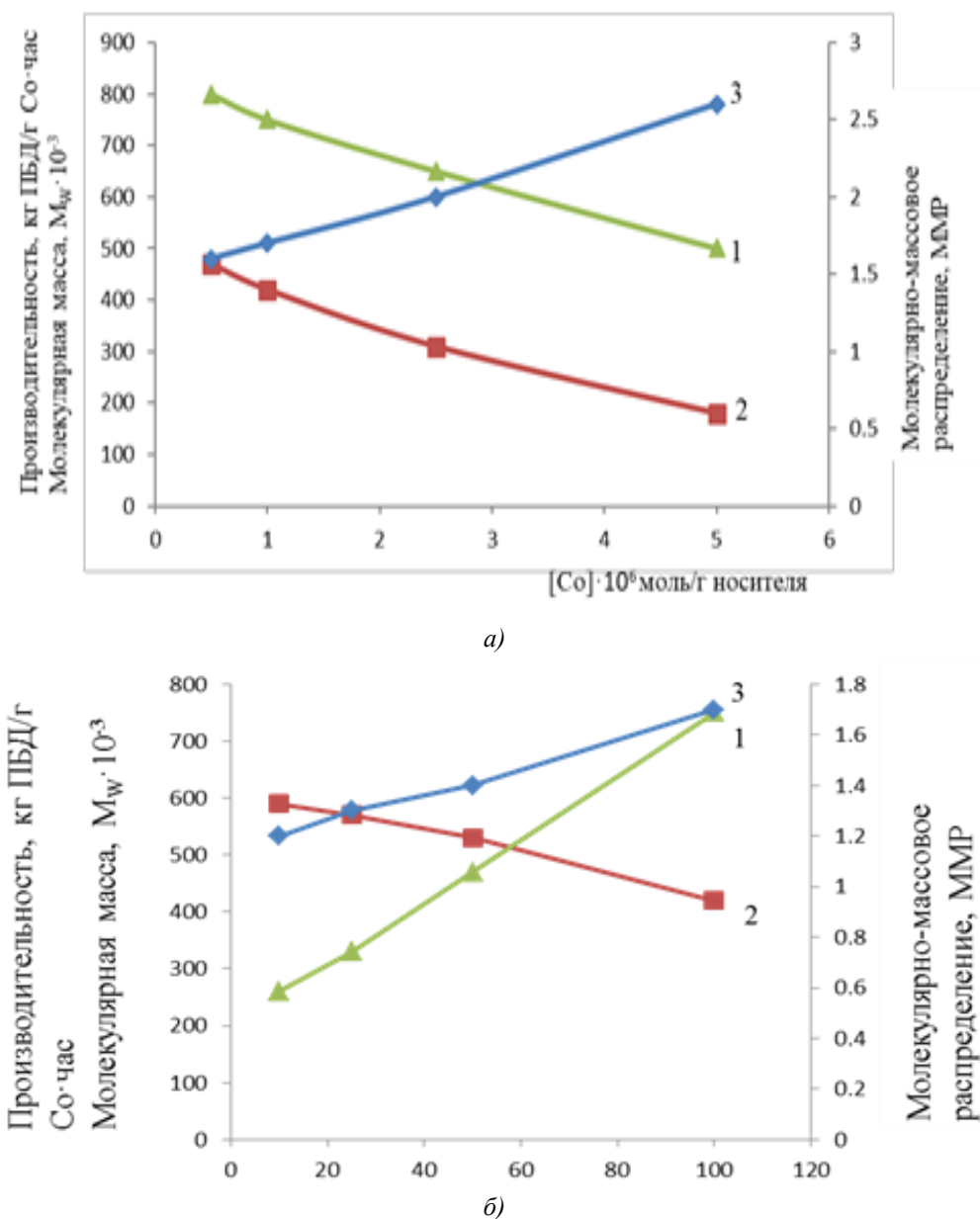


Рис.1. Влияние концентрации Со-ДТП на носителе (а) и соотношения Al:Со при гетерогенизации (б) на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и молекулярно-массовое распределение полибутадиена.

### 3.4. Влияние соотношения Al:Со при гетерогенизации

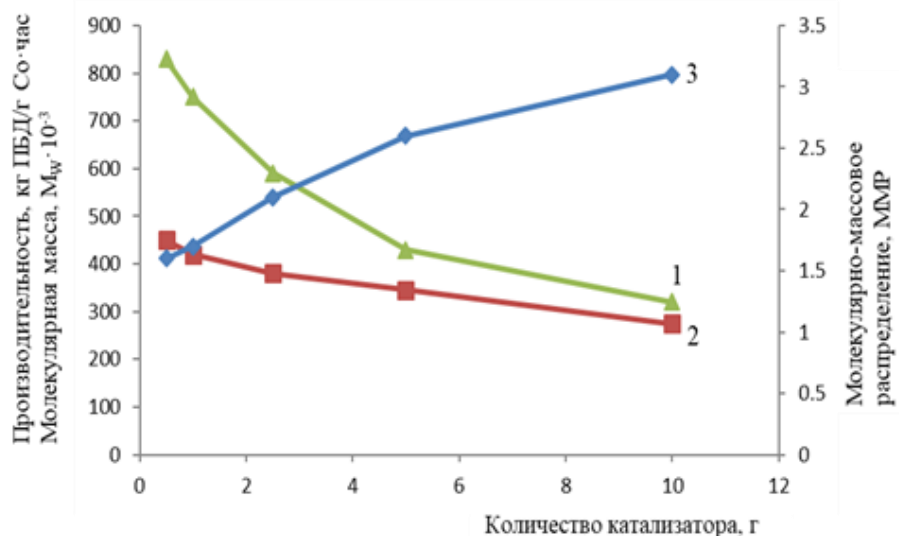
Влияние соотношения Al:Со при гетерогенизации изучено в интервале (10-100):1. При увеличении Al:Со в этом интервале увеличиваются производительность катализатора от 260 до 750 кг ПБД/г Со·час и ММР от 1,2 до 1,7, с одновременным снижением молекулярной массы от 590000 до 420000. В этом случае содержание 1,4-цис звеньев почти не меняется (95-96%) (Кат-8/0, Кат-8/4, Кат-8/5 и Кат-8/6) (рис.1, б). Соотношение Al:Со при гетерогенизации, равное 100:1, нами выбрано как оптимальное значение.

### 3.5. Влияние количества катализатора на носителе

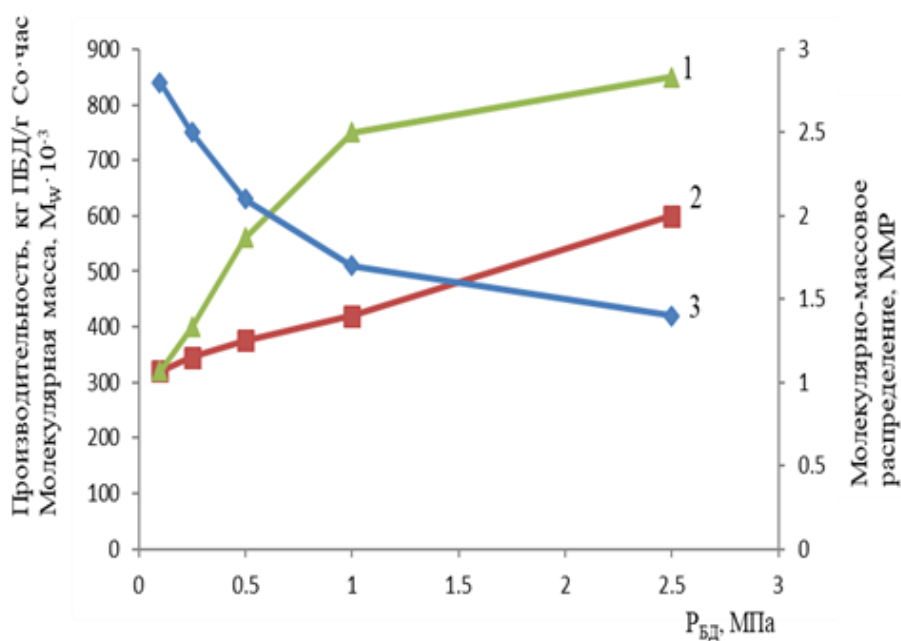
Влияние количества гетерогенного катализатора на активность и селективность гетерогенизированных бифункциональных каталитических дитиосистем в процессе газофазной полимеризации бутадиена изучено в интервале 0,5-10,0 г на каждую загрузку. Результаты приведены на рис.2, а. С увеличением количества гетерогенного катализатора в указанном интервале снижаются производительность катализатора от 830 до 320 кг ПБД/г Со·час, молекулярная масса полимера от 450000 до 270000 и содержание 1,4-цис-звеньев от

97 до 92%. При этом значение ММР увеличивается от 1,6 до 3,1 (Кат-8/0).

Оптимальным количеством катализатора для всех опытов выбран 1,0 г.



а)



б)

Рис.2. Влияние количества катализатора (а) и давления бутадиена (б) на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и молекулярно-массовое распределение полибутадиена.

### 3.6. Влияние давления бутадиена

Увеличение давления бутадиена от 0,1 до 2,5 МПа приводит к увеличению как производительности катализатора от 320 до 850 кг ПБД/г Со·час, так и молекулярной массы полибутадиена от 320000 до 600000 (при снижении значения ММР от 2,8 до 1,4) и содержания 1,4-цис звеньев от 93 до 96% (Кат-8/0) (рис.2,б).

Из-за высоких показателей процесса и свойств полученного полимера, а также удобства работы нами в качестве оптимального выбрано давление бутадиена 1,0 МПа.

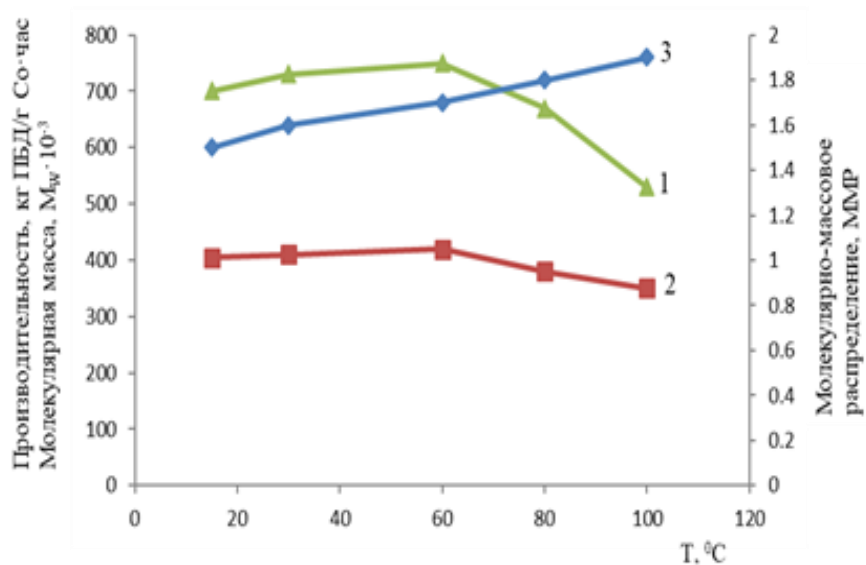
### 3.7. Влияние температуры реакции

Влияние температуры реакции изучили в интервале 15-100°C. Как видно из рис.5, в присутствии Кат-8/0 при повышении температуры в интервале от 15 до 60°C незначительно увеличиваются как производительность катализатора от 700 до 750 кг ПБД/г Со·час, так и молекулярная масса полимера от 405000 до 420000. Дальнейшее повышение температуры до 100°C приводит к снижению как производительности катализатора до 530 кг ПБД/г, так и молекулярной массы полибутадиена до 350000. В интервале температуры 15-100°C значения ММР

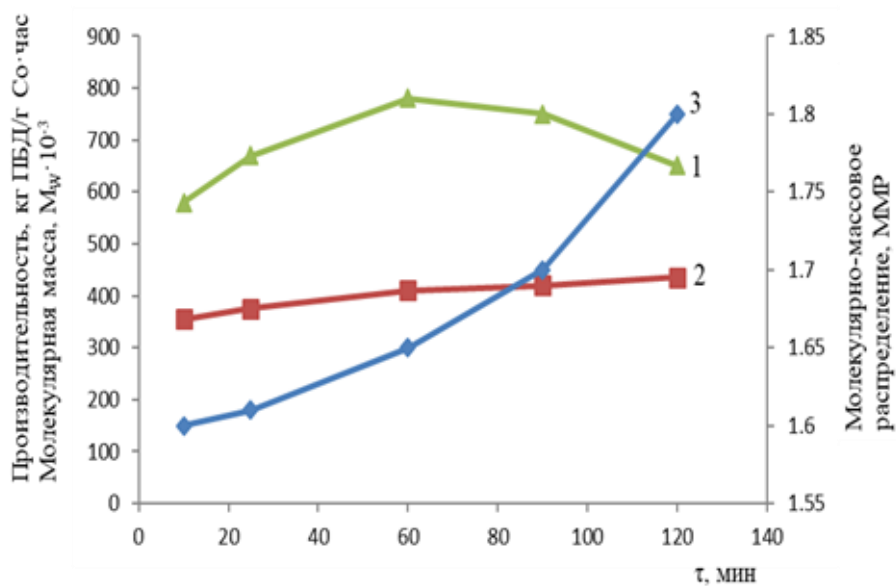
увеличивается от 1,5 до 1,9, а содержание 1,4-цис-звеньев практически не меняется (93-95%) (рис.3, а).

С учетом наилучших показателей процесса, после которой активность гетерогенизированного

катализатора снижается из-за возможной дезактивации, нами выбрана оптимальная температура реакции 60°C.



а)



б)

Рис.3. Влияние температуры реакции (а) и времени реакции (б) на производительность катализатора (1), молекулярную массу (2) и молекулярно-массовое распределение полибутадиена.

### 3.8. Влияние времени полимеризации

Время полимеризации имеет особое значение на показателях процесса газофазной полимеризации бутадиена, как с экономической точки зрения, так и по свойствам полученного полибутадиена. При увеличении времени полимеризации от 10 до 60 мин в присутствии Кат-8/0 резко увеличивается производительность катализатора от 550 до 800 кг ПБД/г Со·час, которое снижается до 650 кг ПБД/г Со·час при дальнейшем увеличении времени полимеризации до 120 мин. В интервале времени 10-120 мин. молекулярная масса полученного полимера увеличивается от 355000 до 435000, а ММР и содержание 1,4-цис звеньев меняются незначительно – 1,6-1,8 и 94-96%, соответственно (рис.3,б).

Учитывая относительно высокую производительность и лучшие показатели по свойствам полученного полимера мы выбрали оптимальным значением для времени полимеризации 90 мин.

В результате проведенных исследований нами выбраны:

- Термообработанный нагреванием при 600°С силикагель как оптимальный носитель;
- ТЭА или МАО в качестве оптимального со-катализатора при модифицировании силикагеля (для «предварительного алюминирования»);
- $[Co]=2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/г как оптимальная концентрация Со-ДТП при гетерогенизации;
- Al:Co=100:1 как оптимальное соотношение при гетерогенизации;
- Со-КТФ+ДИБАХ+БД (раствор в толуоле, бензоле, гексане, хлорбензоле) в качестве оптимального гомогенного каталитического комплекса для гетерогенизации;
- гетерогенизация «ковалентным связыванием с предварительным алюминированием» как оптимальный метод гетерогенизации;
- $[Co]=1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/г; Al:Co=100:1;  $P_{БД}=1,0$  МПа;  $T = 60^{\circ}C$ ;  $\tau = 90$  мин. как оптимальное условие для газофазной полимеризации бутадиена.

В указанных условиях с использованием оптимального катализатора Кат-8/0 получается высокомолекулярный 1,4-цис-полибутадиен с производительностью катализатора 750 кг ПБД/г Со·час, молекулярной массой 420000, значениями ММР 1,7 и содержанием 1,4-цис-звеньев 96%.

Эти оптимальные параметры в дальнейшем нами использованы при испытании процесса газофазной полимеризации бутадиена на непрерывнодействующей укрупненной лабораторной установке.

### 4. Выводы

1. Методами «физической адсорбции», «предварительного алюминирования» и «ковалентного связывания» на различных носителях гетерогенированы гомогенные бифункциональные кобальтсодержащие каталитические дитиосистемы;

2. На периодической укрупненной лабораторной установке по газофазной полимеризации бутадиена изучено влияние

природы соединений кобальта и алюминия, а также типа растворителя, концентрации соединения кобальта и соотношении Al:Со при гетерогенизации, условий полимеризации (количество катализатора, давление бутадиена, температура и время реакции) на производительность катализатора, молекулярную массу и ММР полибутадиена;

3. Определен оптимальный катализатор газофазной полимеризации бутадиена: Со-КТФ+ДИБАХ+ВД на силикагеле, термообработанного при температуре 600°С и гетерогенизированного методом «ковалентного связывания с предварительным алюминированием»;

4. С использованием оптимального гетерогенного катализатора установлены оптимальные условия газофазной полимеризации бутадиена:  $[Co]=1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/г носителя; Al:Co=100:1 при гетерогенизации и  $P_{БД}=1,0$  МПа;  $T = 60^{\circ}C$ ;  $\tau = 90$  мин. при полимеризации;

5. При оптимальных условиях получен высокомолекулярный 1,4-цис полибутадиен с производительностью катализатора 750 кг ПБД/г Со·час, молекулярной массой 420000, значениями ММР 1,7 и содержанием 1,4-цис-звеньев 96%;

6. Предлагаемые в работе способы создания новых катализаторов дают возможность получать высокоактивные и высокоселективные гетерогенизированные металлокомплексные каталитические системы, которые могут быть использованы в газофазных процессах олигомеризации и полимеризации олефиновых и диеновых углеводородов для синтеза макромолекулярных соединений.

### Список использованной литературы

1. Zoellner K., Reichert K.-H. Experimentelle untersuchungen der gasphasen polymerisation von butadiene im laborreactor. Chemie Ingenieur Technik, 2000, v.72, p. 396-400.
2. Bartke M., Wartmann A., Reichert K.-H. Gas phase polymerization of butadiene. Data acquisition using minireactor technology and particle modeling. Journal of Applied Polymer Science, 2002, v.87, p.270-279.
3. Zoellner K., Reichert K.-H. Gas phase polymerization of butadiene – kinetics, particle size distribution, modeling. Chemical Engineering Science, 2001, v.56, p.4099-4106.
4. Ni X., Junfei Li, Zhang Y., Shen Z. Gas Phase Polymerization of 1,3-Butadiene with Supported Neodymium-Based Catalyst: Investigation of Molecular weight. Journal of Applied Polymer Science, 2004, Vol. 92, 1945–1949.
5. Zhao J.Z., Sun J.Z., Zhou Q.Y. Modeling of particle growth and morphology in the gas phase polymerization of butadiene. II. Simulation and discussion. J.Appl.Polym.Sci., 2001, 81, 719, 730-741.
6. Zhiguan S., Weishi L., Yifeng Z. Kinetic model of gas phase polymerization of 1,3-butadiene catalyzed by supported rare earth coordination system. Science in China, 2000, 43, No 5, 477-484.

7. Nasirov F.A. Organicheskie ditioproizvodnie metallov – komponenti i modifikatori katalizatorov neftekhimicheskikh protsessov (Obzor). Neftekhimiya, 2001, т. 41, № 6, с. 403-416.

8. Hlatky G.G. Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization. Chem. Rev., 2000, 100, 1347-1376.

9. Smit M. Heterogenization on Silica of Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization. Ph.D. Thesis, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005, 141 p.

10. McKittrick M.W. Single-site olefin polymerization catalysts via the molecular design of porous silica, PhD in Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, 2005, 195 p.

11. Nasirov F.A. Katalizatori-stabilizatori–novoe nauchnoe napravlenie v metallokompleksnom katalize katalize protsessa polimerizatsii dienov. Protsessy neftekhimii i neftepererabotki, Baku, 2002, № 1 (8), с. 33-43