

На правах рукописи

Сукулова Виктория Васильевна

**Кинетика полимеризации этилена на титан-магниевых катализаторах:  
новые данные о числе и реакционной способности активных центров**

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Барabanов Артем Александрович

Официальные оппоненты:

Новокшонова Людмила Александровна,  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБУН Федеральный исследовательский  
центр химической физики им. Н.Н.  
Семенова РАН, г. Москва,  
заведующая лабораторией.

Файнгольд Евгений Ефимович,  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт проблем химической  
физики РАН, г. Черноголовка,  
ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация:

ФГБУН Ордена Трудового Красного  
Знамени Институт нефтехимического  
синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
г. Москва.

Защита состоится "12" февраля 2020 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"19" декабря 2019 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Полиэтилен (ПЭ) является одним из самых крупнотоннажных полимеров. Нанесенные титан-магниевые катализаторы (ТМК) циглеровского типа широко используются в производстве полиэтилена и различных типов сополимеров (СЭГ – сополимеры этилена с гексеном-1, СЭП – сополимеры этилена с пропиленом и др). Титан-магниевые катализаторы содержат в своем составе хлориды титана, нанесенные на хлорид магния, в качестве активаторов используются триалкилы алюминия. С каждым годом разрабатывается все больше новых модификаций ТМК, которые характеризуются высокой активностью, стабильностью и возможностью получать полимеры с заданными свойствами.

Опубликовано много работ по исследованию состава и структуры этих каталитических систем и кинетики полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на ТМК. При этом кинетические исследования обычно ограничены данными о влиянии условий полимеризации на скорость полимеризации, которая зависит как от числа активных центров ( $C_p$ ), так и от константы скорости роста ( $k_p$ ) полимерной цепи. При этом число активных центров ТМК составляет небольшую долю от содержания титана в катализаторе и зависит от его состава, способов приготовления катализатора и от условий полимеризации. Поэтому для более глубокого анализа кинетики и механизма каталитической полимеризации необходимы данные о влиянии условий полимеризации на число активных центров и константу скорости роста полимеризации. Такие данные для полимеризации этилена на нанесенных титан-магниевых катализаторах в литературе отсутствуют.

В лаборатории каталитической полимеризации Института катализа СО РАН разработан ряд высокоактивных титан-магниевых катализаторов полимеризации этилена, обладающих высокой активностью и повышенной чувствительностью к регулированию молекулярной массы.<sup>1,2,3</sup> Эти катализаторы были использованы в

---

<sup>1</sup> Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B., Nikitin V.E., Zakharov V.A. J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 102, № 6. P. 5436–5442.

<sup>2</sup> Mikenas T.B., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Echevskaya L.G., Matsko M.A. Russ. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83, № 12. P. 2210–2219.

<sup>3</sup> Mikenas T.B., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Echevskaya L.G., Matsko M.A. Catal. Ind. 2011. Vol. 3, № 2. P. 122–127.

нашей работе для исследования кинетики полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами на основе данных о числе активных центров и константах скорости роста.

**Степень разработанности темы исследования.** Для современных ТМК полимеризации этилена анализ кинетического поведения в литературе ограничен данными о скорости полимеризации и свойствах получаемого полимера. Этих сведений недостаточно для объяснения ряда кинетических эффектов, наблюдающихся при полимеризации этилена на ТМК, и детального понимания механизма действия этих катализаторов. Получение и анализ данных о величинах  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на ТМК в зависимости от состава катализатора и условий полимеризации позволит установить причины этих кинетических эффектов при полимеризации этилена на титан-магниевых катализаторах.

**Цель** настоящей работы состоит в получении данных о влиянии условий полимеризации на число активных центров ( $C_p$ ) и константу скорости роста ( $k_p$ ) при полимеризации этилена на новых модификациях ТМК и детальном анализе кинетики полимеризации этилена на основе этих данных.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определить число активных центров и константу скорости роста при полимеризации этилена на новых модификациях титан-магниевых катализаторов различного состава методом радиоактивного ингибирования.
2. Получить данные о влиянии давления мономера на число активных центров и константу скорости роста при полимеризации этилена на ТМК различного состава для объяснения причин отклонения порядка скорости полимеризации по мономеру от первого ко второму.
3. Получить данные о влиянии температуры полимеризации на скорость полимеризации, число активных центров и константу скорости роста при полимеризации этилена на ТМК. По этим данным рассчитать энергию активации реакции роста ( $E_p$ ) и эффективную энергию активации ( $E_{eff}$ ).
4. Получить данные о влиянии водорода на величины  $C_p$  и  $k_p$  для ТМК различного состава при полимеризации этилена для объяснения причин снижения скорости полимеризации этилена на ТМК в присутствии водорода.

5. Изучить влияние сомономера на величины  $C_p$  и  $k_p$  при сополимеризации этилена с гексен-1 на ТМК различного состава, и по этим данным обосновать возможные причины увеличения активности при введении сомономера в полимеризационную среду.

**Научная новизна** диссертации: впервые получены данные о влиянии условий полимеризации на величины  $C_p$  и  $k_p$  для ТМК различного состава и на основании этих данных установлены причины отклонения порядка скорости полимеризации по мономеру от первого ко второму, а также причины снижения скорости полимеризации этилена в присутствии водорода. Определены энергия активации реакции роста полимерной цепи и температурные коэффициенты изменения числа активных центров. Предложены схемы обратимых превращений активных центров ТМК при изменении давления этилена, температуры полимеризации, присутствия или отсутствия водорода в реакционной среде. Выявлены возможные причины увеличения скорости сополимеризации этилена с гексен-1 по сравнению с гомополимеризацией этилена.

**Практическая значимость работы.** Результаты, полученные в данной работе, могут служить обоснованием для разработки методов приготовления катализаторов с повышенной активностью за счет увеличения числа активных центров, выбора оптимальных условий проведения процесса полимеризации, разработки обоснованных кинетических схем процесса полимеризации и их моделирования.

**Методы диссертационного исследования** включают в себя кинетические эксперименты по полимеризации этилена на титан-магниевого катализаторах, в том числе с использованием ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода для определения числа активных центров. Данные о молекулярной структуре полимеров получены с использованием гелепроникающей хроматографии (ГПХ), дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и вискозиметрии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Данные о числе активных центров и о константах скорости роста при полимеризации этилена на ТМК, полученные при варьировании концентрации этилена, температуры полимеризации и введении водорода, на основании

которых предложены схемы обратимой адсорбции алюминийорганических соединений на предшественниках активных центров и активных центрах. Предложенные схемы позволяют объяснить наблюдаемое отклонение порядка скорости полимеризации по мономеру от первого ко второму при низкой концентрации этилена, увеличение числа активных центров при повышении температуры полимеризации, и снижение скорости полимеризации при введении водорода.

2. Данные о числе активных центров и константах скорости роста при сополимеризации этилена с гексен-1, на основании которых обоснована причина увеличения скорости полимеризации при введении сомономера за счет увеличения концентрации мономеров у поверхности катализатора в результате образования сополимера с пониженной кристалличностью.

**Личный вклад автора.** Автором выполнена экспериментальная работа по проведению кинетических экспериментов с использованием метода радиоактивного ингибирования и обработка полученных результатов. Автор принимал участие в постановке задач, обсуждении результатов и написании статей.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на: XXVI Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2014); Всероссийском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014); международных конференциях 11<sup>th</sup> International Seminar on Polymer Science and Technology (Tehran, 2014) и International Workshop on Catalytic Olefin Polymerization and High Performance Polyolefins (Shanghai, 2014); V семинаре памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Респ. Алтай, 2015); V Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2016); международной школе-конференции для молодых ученых памяти профессора Л.Н. Куриной «Catalysis: from Science to Industry» (Томск, 2016); Всероссийском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2018).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах и 9 тезисах докладов на конференциях. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science и Scopus.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы. Также достоверность работы подтверждается признанием информативности и значимости результатов работы мировым научным сообществом: опубликование в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 151 странице, состоит из 3 глав, содержит 62 рисунка, 24 таблицы и 179 библиографических ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** сформулирована актуальность работы, поставлены цель и задачи работы, методы и подходы к решению этих задач и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы по кинетике полимеризации этилена на катализаторах Циглера-Натта. В литературном обзоре представлена история развития катализаторов полимеризации этилена, а также представлен обзор современных подходов к синтезу новых катализаторов полимеризации этилена. Представлены литературные данные о кинетике полимеризации этилена, приведено описание кинетических закономерностей, характерных для полимеризации этилена, таких как нелинейная зависимость скорости полимеризации от давления этилена, влияние температуры на кинетику полимеризации олефинов, влияние водорода на скорость полимеризации олефинов, а также эффект сомомера – увеличение скорости полимеризации в присутствии сомомера. Представлено описание методов определения числа активных центров и констант скорости роста, подробно обсуждается метод ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода ( $^{14}\text{CO}$ ), выбранный для выполнения настоящей работы.

**Вторая глава** включает характеристики использованных при выполнении работы реагентов и материалов, методику синтеза исследованных титан-магниевых катализаторов. В главе 2 приведено описание эксперимента – полимеризации

этилена, в том числе с применением ингибитора  $^{14}\text{CO}$ . Описаны методики определения молекулярно-массовых характеристик ПЭ.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования влияния состава каталитической системы и условий полимеризации (давления мономера, температуры, присутствия водорода и сомономера) на число активных центров и их реакционную способность при полимеризации этилена на титан-магниевых катализаторах.

При проведении исследований были использованы катализаторы ТМК-1 и ТМК(OR)-1.7, которые находятся на стадии освоения опытно-промышленного производства ПЭ, и катализаторы с низким содержанием титана ( $\leq 0.1$  вес %) ТМК-0.1 и ТМК(OR)-0.12, которые можно рассматривать в качестве модельных, так как они содержат изолированные моноядерные комплексы титана.<sup>4,5</sup> Катализаторы ТМК(OR)-1.7 и ТМК(OR)-0.12 содержат в своем составе этокси-группы. Эти катализаторы производят полимер с меньшей молекулярной массой и обладают повышенной способностью к регулированию молекулярной массы.<sup>6,7</sup>

*Влияние состава катализатора на число и реакционную способность активных центров.*

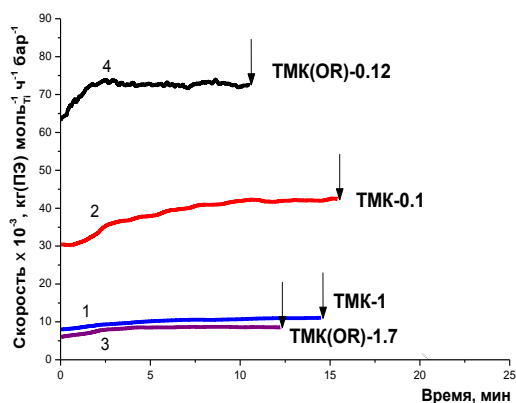


Рис. 1. Скорость полимеризации этилена на исследованных ТМК vs. время.

На Рис.1 приведены кинетические профили полимеризации этилена на исследованных ТМК. Видно, что катализаторы с низким содержанием титана обладают высокой активностью (Рис. 1, оп. 2 и 4). Катализаторы ТМК-1 и ТМК(OR)-1.7 имеют близкие скорости полимеризации этилена (Рис. 1, оп. 1 и 3).

В Таблице 1 представлены данные о величинах  $C_p$  и  $k_p$ , полученные при

<sup>4</sup> Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Zakharov V.A., Nikolaeva M.I. Macromol. Chem. Phys. 2014. Vol. 215, № 18. P. 1707–1720.

<sup>5</sup> Koshevoy E.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Shubin A.A., Barabanov A.A. J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120, № 2. P. 1121–1129.

<sup>6</sup> Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Zakharov V.A. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2017. Vol. 55, № 14. P. 2298–2308.

<sup>7</sup> Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2016. Vol. 54, № 16. P. 2545–2558.



полимеризации этилена на исследованных катализаторах. Высокая скорость полимеризации этилена для катализаторов с низким содержанием титана обусловлена большой концентрацией активных центров: величина  $C_p$  составляет 22-40% от общего содержания титана в катализаторах (Таблица 1, оп. 2 и 4), а также высокой реакционной способностью активных центров (величина  $k_p$  для них составляет  $27-33 \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>).

Катализаторы ТМК-1 и ТМК(ОР)-1.7 имеют близкую величину  $k_p$  ( $10-12 \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>) и близкое значение числа активных центров (Таблица 1, оп. 1 и 3). Этоксиг-модифицированные катализаторы (ТМК(ОР)-1.7 и ТМК(ОР)-0.12) производят полиэтилен с существенно более низкой молекулярной массой (Таблица 1, оп. 3 и 4).

**Таблица 1.** Число активных центров ( $C_p$ ) и константы скорости роста ( $k_p$ ) при полимеризации этилена на ТМК различного состава.

№ оп. <sup>1)</sup>	Катализатор	Ti в кат., вес.%	$R^{обр\ 2)} \times 10^{-3}$ , кг(ПЭ) моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup> бар <sup>-1</sup>	$C_p$ , моль моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup>	$k_p \times 10^{-3}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$M_n$ <sup>3)</sup> кг моль <sup>-1</sup>
1	ТМК-1	1.0	11	0.13	12	1200
2	ТМК-0.1	0.1	42	0.22	27	1600
3	ТМК(ОР)-1.7	1.7	9	0.12	10	800
4	ТМК(ОР)-0.12	0.12	73	0.40	33	470

<sup>1)</sup>  $P_{C_2}^{нарч}=4$  бар,  $80^\circ\text{C}$ ,  $[AlEt_3]=1.9-4.5$  ммоль л<sup>-1</sup>, 150 мл гептана. Зависимости скорости полимеризации от времени приведены на Рис.1. <sup>2)</sup> Скорость полимеризации в момент ввода <sup>14</sup>CO. <sup>3)</sup> Молекулярная масса ПЭ, рассчитанная из данных характеристической вязкости полимеров (в оп. 4 рассчитана из данных ГПХ).

Таким образом, новые модификации титан-магниевых катализаторов, исследованные в настоящей работе, высокоактивны и стабильны в полимеризации этилена. В целом, величины  $C_p$  для новых модификаций ТМК высокие, типичное число активных центров для ранее исследованных ТМК не превышает 3-7 % от содержания титана в катализаторе.

#### *Влияние концентрации мономера на величины $C_p$ и $k_p$ .*

Согласно литературным данным, при полимеризации этилена на ТМК в области низких давлений мономера ( $\leq 5$  бар) наблюдается близкий ко второму порядок скорости полимеризации по этилену.<sup>8</sup> Нами исследовано влияние давления мономера на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на ТМК. В

<sup>8</sup> Matsko M.A., Zakharov V.A., Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., *Polyolefins J.*, 2015. Vol. 2, no. 1, P. 27–38.

Таблице 2 приведены данные о скорости полимеризации этилена на катализаторе ТМК(OR)-0.12 при различном давлении мономера.

**Таблица 2.** Влияние давления этилена на величины  $C_p$  и  $k_p$  для катализатора ТМК(OR)-0.12.

$P(C_2H_4)$ , бар	$R^{обp 2)} \times 10^{-3}$ , кг(ПЭ) моль $_{Ti}^{-1}$ ч $^{-1}$ бар $^{-1}$	$C_p$ , моль моль $_{Ti}^{-1}$	$k_p \times 10^{-3}$ , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$	$M_w^{3)}$ , кг моль $^{-1}$	$M_w/M_n^{3)}$	$n$
0.5	10	0.16	12	180	38	2.1
1	22	0.20	20	330	21	
2	43	0.24	33	400	10	
4	73	0.40	33	470	6.5	

<sup>1)</sup> 80°C,  $[AlEt_3]=4.5$  ммоль л $^{-1}$ , 150 мл гептана, <sup>2)</sup> Скорость полимеризации в момент ввода  $^{14}CO$ .

<sup>3)</sup> Кривые ММР приведены на Рис. 2.

На основе этих данных был определен наблюдаемый порядок скорости полимеризации по мономеру, который составил 2.1. Из данных Таблицы 2 видно, что увеличение концентрации этилена приводит к росту величины  $C_p$ . Найдено, что

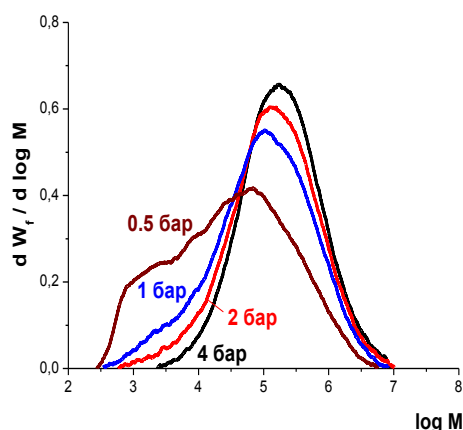


Рис. 2. Кривые ММР ПЭ, полученного на катализаторе ТМК(OR)-0.12 при различном давлении мономера.

увеличение давления этилена приводит также к существенному росту рассчитываемой величины  $k_p$ . Полученные данные показывают, что наблюдаемый порядок скорости полимеризации этилена по мономеру (2.1) не является истинным порядком реакции роста полимерной цепи, а связан, в первую очередь, с влиянием концентрации этилена на величину  $C_p$ .

Для полимеров, полученных при различном давлении этилена, было измерено молекулярно-массовое распределение (ММР) (Рис. 2, Таблица 2). С увеличением давления мономера, происходит рост молекулярной массы получаемого полимера и сужение ММР (величина  $M_w/M_n$  снижается от 38 до 6.5).

В полимере, полученном при давлении этилена 0.5 бар, присутствует значительное количество низкомолекулярной фракции (Рис. 2). Сужение ММР полимеров с увеличением давления этилена коррелирует с ростом величины  $k_p$  в этих опытах.

Одной из причин изменения величин  $C_p$  и  $k_p$  с изменением давления этилена может являться адсорбция алюминийорганического активатора на предшественниках активных центров, представляющих собой продукты алкилирования хлорида титана, а также на самих активных центрах.

Мы исследовали влияние концентрации активатора  $AlEt_3$  на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на катализаторе ТМК(ОР)-0.12 (Таблица 3). Найдено, что увеличение концентрации  $AlEt_3$  приводит к снижению рассчитываемой величины  $k_p$ , (Таблица 3), одновременно с образованием значительного количества низкомолекулярной фракции в полимере, величина  $C_p$  при этом не меняется.

**Таблица 3.** Влияние концентрации  $AlEt_3$  на величины  $C_p$ ,  $k_p$  и ММР при полимеризации этилена на катализаторе ТМК(ОР)-0.12.

$[AlEt_3]$ , ммоль л <sup>-1</sup>	$R^{обр\ 2)} \times 10^{-3}$ , кг(ПЭ) моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup> бар <sup>-1</sup>	$C_p$ , моль моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup>	$k_p \times 10^{-3}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$M_w^{3)}$ , кг моль <sup>-1</sup>	$M_w/M_n^{3)}$
4.5	43	0.24	33	410	10
9.0	20	0.24	16	270	33

<sup>1)</sup>  $P_{C_2}^{нач} = 2$  бар, 80°C, 150 мл гептана. <sup>2)</sup> Скорость полимеризации в момент ввода <sup>14</sup>СО.

Таким образом, концентрация  $AlEt_3$ , так же как и концентрация этилена, существенно влияет на рассчитываемую величину  $k_p$  и ММР полимеров.

На основании полученных данных была предложена схема обратимых превращений активных центров при полимеризации этилена на ТМК. Полученные данные подтверждают предположение об адсорбции  $AlR_3$  на предшественниках активных центров (алкилированных атомах титана, ( $C_{Pr}$ ), Рис. 3, реакция 1) при низком давлении этилена с образованием комплексов  $Ti-C_2H_5*AlR_3$  ( $C_{Pr}^{Al}$ ) (Рис. 3, реакция 2).

Эти комплексы не определяются методом радиоактивного ингибирования и не участвуют в полимеризации. Это приводит к снижению величины  $C_p$  при низком давлении этилена. Адсорбция  $AlR_3$  может происходить и на активных центрах с растущей полимерной цепью с образованием неактивных структур  $C_p^{Al}$  (Рис. 3, реакция 3). Это приводит к временной остановке реакции роста при сохранении связи титан-полимер.

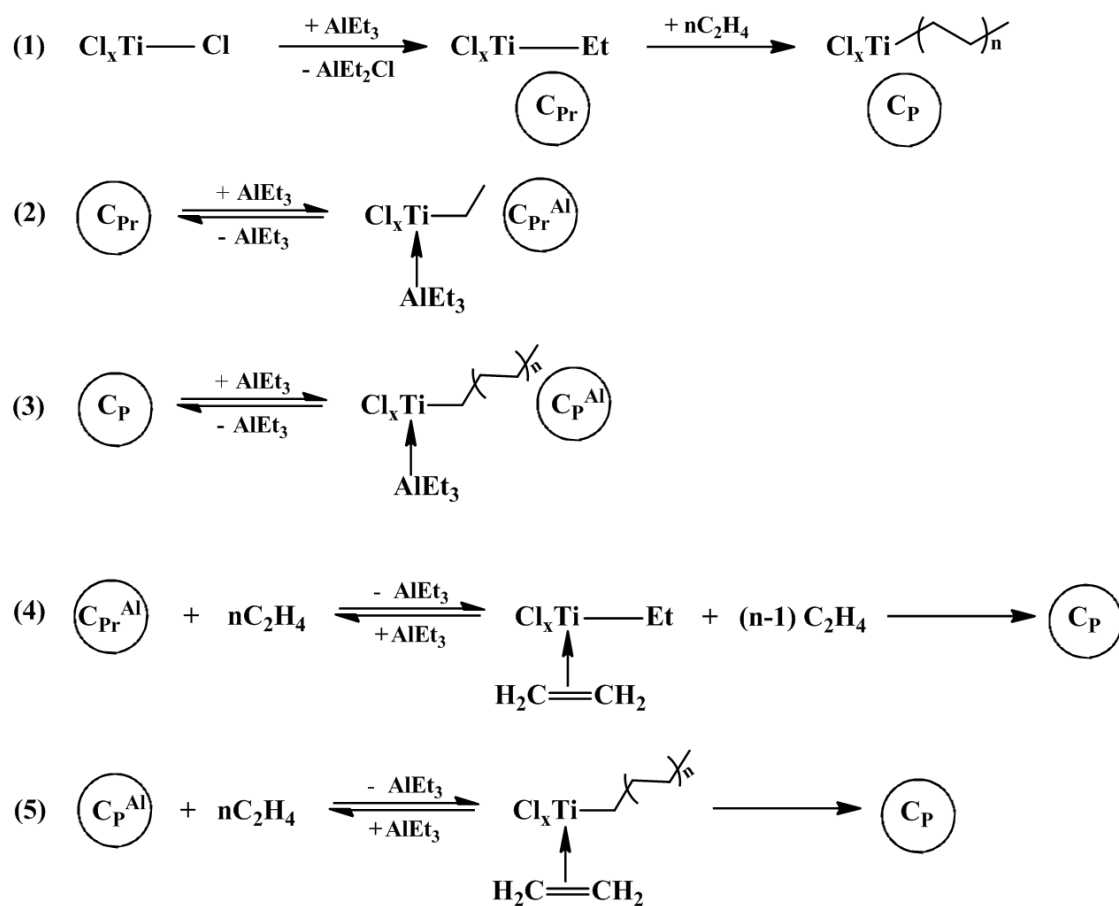


Рис. 3. Схема обратимых превращений активных центров при полимеризации этилена на ТМК.

В этом случае при использовании метода радиоактивного ингибирования определенное число активных центров ( $C_{\text{P}}^*$ ) является суммой величин реального числа активных центров ( $C_{\text{P}}$ ) и временно неактивных центров ( $C_{\text{P}}^{\text{Al}}$ ). Поэтому расчет величин  $k_{\text{P}}$  из уравнения  $R_{\text{P}}=k_{\text{P}} \cdot C_{\text{P}}^* \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]$  при увеличении доли центров  $C_{\text{P}}^{\text{Al}}$  приводит к снижению определяемой величины  $k_{\text{P}}$  и образованию низкомолекулярного плеча на кривой ММР. При повышении давления этилена может происходить реактивация заблокированных активных центров и их предшественников (Рис. 3, реакции 4 и 5). Это приводит к увеличению определяемых величин  $C_{\text{P}}$  и  $k_{\text{P}}$ .

*Влияние температуры на скорость полимеризации этилена на ТМК и на величины  $C_{\text{P}}$  и  $k_{\text{P}}$ .*

На Рис. 4 приведены кинетические профили полимеризации этилена на катализаторе ТМК(OR)-1.7 при изменении температуры в ходе полимеризации.

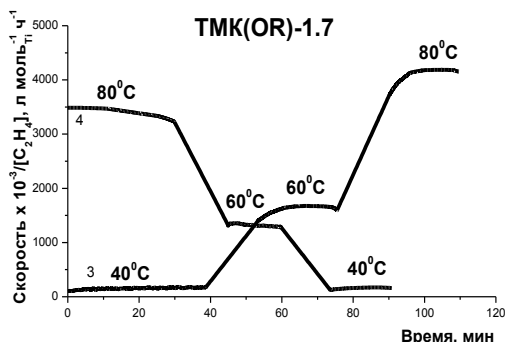


Рис. 4. Влияние температуры на скорость полимеризации этилена на катализаторе ТМК(OR)-1.7.

Видно, что скорость изменяется обратимо при изменении температуры полимеризации и не зависит от температуры на стадии формирования активных центров.

В Таблице 4 приведены данные о влиянии температуры на скорость полимеризации этилена и на величины  $C_p$  и  $k_p$  для катализаторов ТМК-2 (аналог катализатора ТМК-1) и ТМК(OR)-1.7.

Видно, что повышение температуры приводит к существенному увеличению скорости полимеризации. С увеличением температуры полимеризации происходит значительный рост числа активных центров.

**Таблица 4.** Влияние температуры на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на катализаторах ТМК-2 и ТМК(OR)-1.7.

№ оп. <sup>1)</sup>	Катализатор	T, °C	$R^2) \times 10^{-3} / [C_2H_4]$ , л моль <sup>-1</sup> Т <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	$C_p$ , моль моль <sup>-1</sup> Т <sup>-1</sup>	$k_p \times 10^{-3}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
1	ТМК-2	40	1100	0.035	9
2		60	4800	0.10	13
3		80	6200	0.12	15
4	ТМК(OR)-1.7	40	200	0.014	4
5		60	1200	0.066	5
6		80	3400	0.10	9

<sup>1)</sup>  $P_{C_2}^{парч} = 2$  бар,  $[AlEt_3] = 2.2$  ммоль л<sup>-1</sup>, 150 мл гептана. <sup>2)</sup> Скорость полимеризации в момент ввода <sup>14</sup>CO, отнесенная к концентрации этилена в гептане при соответствующей температуре.

Из аррениусовских зависимостей скорости полимеризации ( $R$ ) и величин  $k_p$  были определены эффективные энергии активации ( $E_{eff}$ ) и энергии активации реакции роста ( $E_p$ ), соответственно (Таблица 5). Также был рассчитан температурный коэффициент изменения числа активных центров ( $E_{Cp}$ ) при увеличении температуры из аррениусовской зависимости числа активных центров.

Можно видеть, что эффективная энергия активации для обоих катализаторов существенно превышает энергию активации реакции роста. Разница между величинами  $E_p$  и  $E_{eff}$  вызвана изменением числа активных центров с ростом температуры, которое численно выражается температурными коэффициентами  $E_{Cp}$

(Таблица 5). Они существенно превышают величины  $E_p$ , что определяет более высокий вклад величин  $C_p$  в повышение скорости полимеризации по сравнению с вкладом величин  $k_p$ .

**Таблица 5.** Энергии активации при полимеризации этилена на катализаторах ТМК-2 и ТМК(OR)-1.7.

Катализатор	$E_{eff}$ , ккал моль <sup>-1</sup>	$E_p$ , ккал моль <sup>-1</sup>	$E_{C_p}$ , ккал моль <sup>-1</sup>
ТМК-2	10	3	7
ТМК(OR)-1.7	17	4	11

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о существенном вкладе увеличения числа активных центров в увеличение активности катализатора с ростом температуры полимеризации.

Мы полагаем, что, как и в случае влияния концентрации мономера, причинами зависимости величины  $C_p$  от температуры, может являться обратимая адсорбция алюминийорганического активатора, зависящая от температуры полимеризации в соответствии со схемой, представленной на Рис. 3. Так, при низкой температуре полимеризации может происходить блокирование предшественников активных центров (Рис. 3, реакция 2) с образованием неактивных структур  $Ti-C_2H_5^*AlR_3 (C_{Pr}^{Al})$ , как и в случае с низким давлением этилена, что приводит к снижению числа активных центров в этих условиях. С повышением температуры полимеризации происходит реактивация заблокированных структур с последующим образованием активных центров (реакция 4 на Рис. 3), что приводит к росту величины  $C_p$ .

*Влияние водорода на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена.*

Водород используется в качестве регулятора молекулярной массы при полимеризации этилена на ТМК. Известно, что введение водорода обычно приводит к снижению скорости полимеризации этилена для широкого ряда катализаторов, включая ТМК. Мы исследовали влияние водорода на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на катализаторах ТМК-0.1 и ТМК(OR)-1.7 (Таблица 6). Видно, что в случае катализатора ТМК-0.1 снижение скорости полимеризации в присутствии водорода при мольном отношении  $[H_2]/[C_2H_4] = 0.125-1$  происходит, преимущественно, за счет уменьшения рассчитываемой величины  $k_p$  (Таблица 6,

оп. 1-3, 5-6). При мольном отношении  $[H_2]/[C_2H_4] \geq 0.5$  вместе со снижением величины  $k_p$  наблюдается также небольшое снижение числа активных центров.

Из данных опыта 4 видно, что изменение скорости полимеризации и определяемой величины  $k_p$  при введении и удалении водорода является обратимым (Таблица 6, оп. 1, 3 сравни с оп.4).

**Таблица 6.** Величины  $C_p$  и  $k_p$  для катализаторов ТМК-0.1 и ТМК(OR)-1.7 при полимеризации этилена в отсутствие и в присутствии водорода.

№ оп. <sup>1)</sup>	Катализатор	$H_2/C_2H_4$ <sup>2)</sup>	$R^{обр\ 3)} \times 10^{-3}$ , кг(ПЭ) моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup> бар <sup>-1</sup>	$C_p$ , моль моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup>	$k_p \times 10^{-3}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
1		0	42	0.22	27
2		0.125	31	0.22	20
3	ТМК-0.1	0.25	24	0.21	16
4		0→0.25→0	52→11→55	0.27	29
5		0.5	20	0.17	16
6		1	13	0.15	12
7		0	9	0.12	10
8	ТМК(OR)-1.7	0.25	4	0.062	9
9		1	3	0.050	10

<sup>1)</sup>  $P_{C_2}^{нач} = 4$  бар,  $80^\circ C$ ,  $[AlEt_3] = 1.9-2.2$  ммоль л<sup>-1</sup>, 150 мл гептана, <sup>2)</sup> Мольное отношение в газовой фазе. <sup>3)</sup> Скорость полимеризации в момент ввода <sup>14</sup>СО.

Отметим, что в случае катализатора с высоким содержанием титана, ТМК(OR)-1.7, снижение скорости полимеризации при вводе водорода в полимеризационную среду связано, преимущественно, с уменьшением числа активных центров, при этом величина  $k_p$  практически не изменяется (Таблица 6, оп. 7-9). Мы полагаем, что полученные данные по влиянию водорода на скорость полимеризации, величины  $C_p$  и рассчитываемые величины  $k_p$  можно объяснить протеканием реакций, схематически представленных на Рис. 5.

В присутствии водорода в полимеризационной среде ключевой реакцией переноса является перенос полимерной цепи с водородом. При этом образуется гидрид титана  $Cl_xTi - H$  (Рис. 5, реакция 2), который, вступая в реакцию с алюминийорганическим активатором, образует предшественники активных центров  $C_{pr}$  и диэтилалюминийгидрид  $Et_2AlH$  (Рис. 5, реакция 3).

Молекулы диэтилалюминийгидрида могут адсорбироваться на части активных центров  $C_p$  с образованием неактивных структур  $C_p^H$  (реакция 4). Это приводит к остановке реакции роста цепи с сохранением связи титан-полимер. В этом случае определяемое число активных центров ( $C_p^*$ ) является суммой величин





Таким образом, показано, что снижение скорости полимеризации в присутствии водорода в случае катализаторов с низким содержанием титана обусловлено, главным образом, снижением рассчитываемой величины  $k_p$ , вследствие блокирования активных центров. В случае катализаторов с высоким содержанием титана снижение скорости полимеризации при вводе водорода в полимеризационную среду связано, преимущественно, с уменьшением величины  $C_p$ , вследствие блокирования предшественников активных центров.

*Влияние сомономера на величины  $C_p$  и  $k_p$  при сополимеризации этилена с гексеном-1*

Известно, что в присутствии сомономера происходит увеличение скорости полимеризации этилена при использовании катализаторов различного состава, в том числе и ТМК. Для выяснения возможных причин этого явления, мы исследовали влияние сомономера (гексена-1) на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на катализаторах ТМК(OR)-1.7 и ТМК-4 (аналог катализатора ТМК-1) (Таблица 7).

Найдено, что для исследованных катализаторов увеличение скорости полимеризации при введении сомономера обусловлено, главным образом, увеличением рассчитываемой величины  $k_p$ , величина  $C_p$  при этом меняется слабо (Таблица 7, оп. 1-2, 4-5).

Введение гексена-1 в ходе гомополимеризации этилена также приводит к увеличению скорости полимеризации за счет роста величины  $k_p$  (Таблица 7, оп. 6).

При увеличении мольного отношения  $[C_6H_{12}]/[C_2H_4]$  скорость полимеризации увеличивается и величина  $k_p$  растет в большей степени (Таблица 7, оп. 2-3). Также можно видеть (Таблица 7, оп. 1, 3), что с увеличением концентрации гексена-1 происходит снижение температуры плавления и кристалличности получаемого полимера.

Полученные данные позволяют предположить, что эффект сомономера связан с увеличением концентрации мономера в слое сополимера, образующегося на частице катализатора и имеющем пониженную кристалличность по сравнению с гомополимером.

**Таблица 7.** Влияние гексена-1 на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на катализаторах ТМК(OR)-1.7 и ТМК-4.

№ оп. <sup>1)</sup>	Катализатор	$[C_6]/[C_2]$ <sup>2)</sup>	$R^3 \times 10^{-3}$ , кг(ПЭ) моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup> бар <sup>-1</sup>	$C_p$ , моль моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup>	$k_p \times 10^{-3}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$T_m$ <sup>4)</sup> , °С	$X_c$ <sup>5)</sup> , %
1		0	5	0.07	9	138	65
2	ТМК(OR)-1.7	2.3	9	0.09	13	-	-
3		4.6	24	0.08	44	122	36
4		0	2	0.034	7	-	-
5	ТМК-4	2.3	8	0.040	28	-	-
6 <sup>6)</sup>		0→2.3	1→6	0.031	25	-	-

<sup>1)</sup>  $P_{C_2}^{нач} = 2$  бар, 80 °С,  $[AlEt_3] = 2.6$  ммоль л<sup>-1</sup>, 150 мл гептана. <sup>2)</sup> Мольное отношение гексен-1/этилен в гептане. <sup>3)</sup> Скорость полимеризации в момент ввода <sup>14</sup>СО. <sup>4)</sup> Температура плавления полимера. <sup>5)</sup> Кристалличность полимера. <sup>6)</sup> Введение гексена-1 в ходе гомополимеризации этилена.

В случае гомополимеризации этилена вокруг активных центров расположен слой полукристаллического полиэтилена, концентрация этилена в котором существенно ниже, чем в гептане. В то же время для расчета величины  $k_p$  для всех случаев гомополимеризации этилена используется величина концентрации мономера в реакционной среде (гептане). При сополимеризации этилена с гексеном-1 активный центр окружен слоем сополимера, обладающим пониженной, по сравнению с гомополимером, кристалличностью и значительным количеством аморфной фазы. Концентрация этилена в этом сополимере существенно увеличивается и, в большей степени, приближается к концентрации этилена в гептане, используемой нами для всех расчетов величин  $k_p$ . За счет этого, вероятно, происходит увеличение скорости полимеризации и увеличивается рассчитываемая величина константы скорости роста.

Известно, что при сополимеризации этилена с гексеном-1 скорость снижается в процессе полимеризации (нестационарный профиль полимеризации). Мы исследовали методом радиоактивного ингибирования сополимеризацию этилена с гексеном-1 при разном времени реакции на катализаторе ТМК(OR)-1.7 (Таблица 8). Видно, что с увеличением времени полимеризации происходит дезактивация части центров в процессе полимеризации: величина  $C_p$  снижается с 0.09 до 0.02 моль моль<sub>Ti</sub><sup>-1</sup>, при этом величина  $k_p$  слабо зависит от времени полимеризации (Таблица 8, оп. 1-3). При увеличении времени полимеризации

содержание сомономера в сополимере снижается: с 2.2 до 1.5 мол. % (Таблица 8, оп. 1-3). Также можно видеть, что с увеличением времени происходит сужение ММР и увеличение молекулярной массы полученных полимеров (Таблица 8).

**Таблица 8.** Влияние времени реакции на величины  $C_p$  и  $k_p$  при сополимеризации этилена с гексен-1 на катализаторе ТМК(OR)-1.7.

№ оп. <sup>1)</sup>	$\tau_p$ , мин	$[C_6]$ <sup>2)</sup> , мол. %	$R^3 \times 10^{-3}$ , кг(ПЭ) моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup> бар <sup>-1</sup>	$C_p$ , моль моль <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup>	$k_p \times 10^{-3}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$M_w$ , кг моль <sup>-1</sup>	$M_w/M_n$
1	5	2.2	9	0.09	13	110	14.7
2	15	2.1	7	0.05	19	310	10.3
3	65	1.5	2	0.02	14	560	9.3

<sup>1)</sup>  $P_{C_2}^{парч} = 2$  бар;  $80^\circ\text{C}$ ;  $[AlEt_3] = 2.6$  ммоль л<sup>-1</sup>;  $[C_6H_{12}]/[C_2H_4] = 2.3$  (мольное отношение в гептане).<sup>2)</sup> Содержание гексен-1 в сополимере. <sup>3)</sup> Скорость полимеризации в момент ввода <sup>14</sup>CO.

Таким образом, при увеличении времени сополимеризации этилена с гексен-1 на катализаторе ТМК(OR)-1.7 наблюдается дезактивация части активных центров. Полученные данные о величинах  $C_p$  и ММР полимеров показывают, что дезактивируются центры, производящие низкомолекулярную часть полимера, которая согласно литературным данным содержит повышенное количество сомономера.<sup>9</sup>

## ВЫВОДЫ

1. Определены число активных центров ( $C_p$ ) и константы скорости роста ( $k_p$ ) для новых модификаций ТМК, отличающихся составом и способом приготовления. Найдено, что катализаторы с низким содержанием титана ( $\leq 0.1$  вес. %) имеют высокое число активных центров ( $0.22-0.40$  моль моль<sub>Ti</sub><sup>-1</sup>), реакционная способность которых составляет  $k_p = 27-33 \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> при  $80^\circ\text{C}$ . Катализаторы с высоким содержанием титана (1-2 вес. %), близкие по составу к коммерчески используемым ТМК для полимеризации этилена, содержат меньшее число активных центров ( $0.12-0.14$  моль моль<sub>Ti</sub><sup>-1</sup>) с более низкой величиной  $k_p$  ( $12-14 \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> при  $80^\circ\text{C}$ ).
2. Получены данные о влиянии концентрации (давления) мономера на число активных центров и константу скорости роста при полимеризации этилена на титан-магниевых катализаторах. Найдено, что при увеличении давления

<sup>9</sup> Nikolaeva M.I. Matsko M.A., Mikenas T.B., Echevskaya L.G., Zakharov V.A. J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 125, № 3. P. 2034–2041.

этилена увеличивается число активных центров, что является причиной отклонения наблюдаемого порядка скорости реакции по мономеру от первого ко второму.

3. Получены данные о влиянии температуры на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на ТМК. Найдено, что число активных центров обратимо увеличивается при повышении температуры полимеризации от 40 до 80°C. Из температурных зависимостей величин  $k_p$  рассчитаны энергии активации реакции роста ( $E_p$ ), которые составили 3-4 ккал моль<sup>-1</sup>. Эти величины существенно ниже эффективных энергий активации ( $E_{eff} = 10-17$  ккал моль<sup>-1</sup>), определяемых из температурной зависимости скорости полимеризации. Различие величин  $E_{eff}$  и  $E_p$  связано с изменением величины  $C_p$  при изменении температуры полимеризации.
4. Предложена схема, объясняющая влияние концентрации этилена, температуры полимеризации и концентрации  $AlEt_3$  на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на исследованных ТМК. Эта схема включает обратимую адсорбцию алюминийорганического соединения на предшественниках активных центров, содержащих связь титан-этил, и временную остановку роста цепи в результате координации алюминийорганического соединения на действующих активных центрах, содержащих активную связь титан-полимер.
5. Получены данные о влиянии водорода на величины  $C_p$  и  $k_p$  при полимеризации этилена на катализаторах с различным содержанием титана. Показано, что изменение скорости полимеризации и величин  $C_p$  и  $k_p$  при введении или удалении водорода из полимеризационной среды является обратимым процессом. Предложена схема, объясняющая влияние водорода на величины  $C_p$  и  $k_p$ , включающая адсорбцию на активных центрах и их предшественниках диэтилалюминийгидрида, образующегося в присутствии водорода в полимеризационной среде.
6. Показано, что увеличение скорости полимеризации по сравнению с гомополимеризацией этилена в присутствии сомономера (гексена-1) обусловлено увеличением рассчитываемой величины  $k_p$ . На основании этого предполагается, что увеличение скорости полимеризации в присутствии сомономера связано с увеличением концентрации мономера в слое сополимера,

образующегося на частице катализатора и имеющем пониженную кристалличность по сравнению с гомополимером. Найдено также, что при увеличении времени сополимеризации происходит дезактивация части активных центров, которые производят низкомолекулярную фракцию сополимера.

### **Список опубликованных работ по теме диссертации**

#### **Статьи:**

1. Barabanov A.A., Sukulova V.V., Matsko M.A., Zakharov V.A. Kinetic Features of Ethylene Polymerization over Titanium-Magnesium Ziegler-Natta Catalysts: Effect of Monomer Concentration on the Number of Active Centers and Propagation Rate Constant // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2015. - V. 396. -P. 328-334.
2. Barabanov A.A., Zakharov V.A., Sukulova V.V. Kinetic Evidences for Reversible Transformations of Active Centers in Ethylene Polymerization by Titanium–Magnesium Catalyst: Effect of the Polymerization Temperature // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2015. - V. 798. - N 2. - P. 292-298.
3. Sukulova V.V., Barabanov A.A., Mikenas T.B., Matsko M.A., Zakharov V.A. Effect of Hydrogen on the Number of Active Centers and the Propagation Rate Constant at Ethylene Polymerization over Titanium-Magnesium Ziegler-Natta Catalysts // *Molecular Catalysis*. - 2018. - V. 445. - P. 299-306.
4. Sukulova V.V., Barabanov A.A., Matsko M.A., Zakharov V.A., Mikenas T.B. Kinetic Features of Ethylene Copolymerization with 1-Hexene over Titanium-Magnesium Ziegler-Natta Catalysts: Effect of Comonomer on the Number of Active Centers and the Propagation Rate Constant // *Journal of Catalysis*. - 2019. - V. 69. - P. 276-282.

#### **Тезисы докладов:**

1. Барабанов А.А., Сукулова В.В., Мацько М.А., Захаров В.А. Полимеризация этилена на титанмагниевого катализаторах: исследование кинетики по данным о числе и реакционной способности активных центров // XXVI Симпозиум

- «Современная химическая физика». – Туапсе (Россия), 20 сент. - 1 окт. 2014. – С.43.
2. Сукулова В.В., Барабанов А.А., Мацько М.А., Захаров В.А. Полимеризация этилена на титанмагниевого катализаторах: влияние концентрации мономера на число активных центров // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Самара (Россия), 2-5 окт. 2014. – С.70.
  3. Matsko M.A., Barabanov A.A., Nikolaeva M.I., Sukulova V., Mikenas T.B., Zakharov V.A. Kinetics of Ethylene Polymerization over Titanium–Magnesium Catalysts: the Reasons for the Observed Second Order of Polymerization Rate with Respect to Ethylene and the Role of a Cocatalyst. // 11th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2014). – Tehran (Iran), 6-9 Oct 2014. – P.21.
  4. Сукулова В.В., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А. Полимеризация этилена на титанмагниевого катализаторах: влияние водорода на число активных центров и константу скорости роста. // V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». – Респ. Алтай (Россия), 5-9 июл. 2015. – С.128.
  5. Барабанов А.А., Сукулова В.В., Захаров В.А., Мацько М.А. Титанмагниевого катализаторы полимеризации этилена: влияние концентрации мономера и температуры на число активных центров. // V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». - Респ. Алтай (Россия), 5-9 июл. 2015. – С.65.
  6. Сукулова В.В., Барабанов А.А., Мацько М.А., Захаров В.А. Исследование кинетики сополимеризации этилена с гексеном-1 на титанмагниевого катализаторах по данным о числе и реакционной способности активных центров // V Всероссийская научно молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». – Омск (Россия), 15-20 мая 2016. – С.146.

7. Sukulova V.V., Barabanov A.A., Zakharov V.A., Matsko M.A. Ethylene Polymerization over Titanium-Magnesium Catalysts: Effect of Hydrogen on the Numbers of Active Centers and Propagation Rate Constant // IV International Scientific School-Conference for Young Scientists in Memory of Professor L.N. Kurina «Catalysis: from Science to Industry». – Tomsk (Russia), 23-27 Oct 2016. – P.95.
8. Барабанов А.А., Сукулова В.В., Мацько М.А., Захаров В.А. Кинетика полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 на титанмагниевого катализаторах на основе новых данных о числе активных центров и константах скорости роста // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017». – Нижний Новгород (Россия), 22-26 мая 2017. – С. 51.
9. Сукулова В.В., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А. Исследование процесса формирования поверхностных титан-алкильных соединений – предшественников активных центров нанесенных титанмагниевого катализаторов полимеризации олефинов // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017». – Нижний Новгород (Россия), 22-26 мая 2017. – С.111.

**Сукулова Виктория Васильевна**  
**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ**  
**КАТАЛИЗАТОРАХ: НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЧИСЛЕ И РЕАКЦИОННОЙ**  
**СПОСОБНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Подписано в печать 09.12.2019. Заказ № 74. Формат 60x84/16. Усл.печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе  
Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5