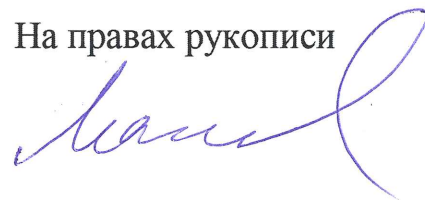


На правах рукописи



Маслов Дмитрий Кириллович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА:
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.14 – кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

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
Букатов Геннадий Дмитриевич

Официальные оппоненты: Ахметов Ильдар Гумерович, доктор химических наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, директор НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»;
Файнгольд Евгений Ефимович, кандидат химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится «16» ноября 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 при 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, 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: <https://catalysis.ru/>.

Автореферат разослан: «23» сентября 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
д.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время практически весь полипропилен (ПП) в мире (более 70 млн. тонн в год) получают на нанесённых титанмагниевого катализаторах (ТМК-ПП). Они состоят из TiCl_4 и стереорегулирующего электронодонорного соединения (внутренний донор, ID от англ. «internal donor»), находящихся на поверхности кристаллитов MgCl_2 в качестве носителя. При полимеризации пропилена эти ТМК применяются в комбинации с алюминийорганическим сокатализатором (обычно, AlEt_3) и другим стереорегулирующим донором (внешний донор, ED от англ. «external donor»). Применение доноров позволяет контролировать молекулярную структуру (стереорегулярность, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение) получаемого полимера.

Другой важной ролью внутреннего донора ID является его участие в формировании кристаллитов MgCl_2 при синтезе катализатора в процессе взаимодействия TiCl_4 и соединений магния (например, алкоксидов). Так, при взаимодействии $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ с TiCl_4 в отсутствие фталата образуется твердый продукт из хлорида магния с высоким содержанием титана и этокси-групп, соответствующим промежуточному продукту $\text{TiCl}_3(\text{OEt})$. $\text{TiCl}_3(\text{OEt})$ присутствует, по-видимому, в виде молекулярных комплексов с MgCl_2 и удаляется под действием внутреннего донора. То есть, ID способствует протеканию процесса формирования кристаллитов MgCl_2 .

Таким образом, один и тот же ID участвует в двух процессах: 1) обеспечение высокой стереоспецифичности катализатора, 2) формирование кристаллитов MgCl_2 . Представляет интерес отдельное исследование этих процессов, включая применение разных доноров для каждого из них. Следует отметить, что в литературе число работ по исследованию синтеза ТМК-ПП, близких по свойствам к коммерческим катализаторам, очень ограничено.

Цель и задачи. Целью данной работы является отдельное исследование влияния электронных доноров на формирование кристаллитов MgCl_2 и на распределение TiCl_4 , как предшественника активных центров, на

кристаллитах $MgCl_2$. В работе применен следующий оригинальный подход к синтезу ТМК: формирование кристаллитов $MgCl_2$ с использованием разных нестереорегулирующих¹ доноров (D) на первом этапе, замещение доноров D на стереорегулирующие¹ доноры (ID) на втором этапе.

Были поставлены следующие задачи:

1. Сравнительное исследование ТМК-ПП, полученных с вводом ID в процессе или после формирования $MgCl_2$.
2. Синтез и исследование ТМК с использованием различных кетонов и последующим замещением кетонов на дибутилфталат.
3. Исследование ТМК, полученных с использованием простых эфиров и последующим вводом дибутилфталата.
4. Исследование взаимосвязи между составом, структурой и активностью ТМК-ПП.
5. Синтез и исследование ТМК-ПП, получаемых замещением кетона на разные стереорегулирующие доноры.

Научная новизна работы.

1. Впервые показана возможность синтеза ТМК-ПП в два этапа: на первом этапе происходит формирование кристаллитов $MgCl_2$ из соединений магния в присутствии нестереорегулирующего донора D, а на втором этапе ID замещает D с образованием стереоспецифических активных центров.

2. Показано, что влияние ID на активные центры и свойства ПП не связано с участием ID в формировании разных боковых граней (110 и 104) кристаллитов $MgCl_2$, а связано с распределением ID и $TiCl_4$ на этих гранях.

3. Впервые показана возможность получения ТМК-ПП через формирование кристаллитов $MgCl_2$ с использованием кетонов или простых эфиров. Последующий ввод дибутилфталата позволяет получать высокоактивные катализаторы при меньшем количестве введённого ID.

¹ Под нестереорегулирующими донорами подразумеваются доноры, которые не применяются в промышленных ТМК в качестве ID для производства изотактического ПП.

4. Для ТМК-ПП, полученных из разных соединений магния с кетоном в качестве донора, выявлена взаимосвязь между составом, размером кристаллитов и активностью. Состав и структура (по данным РФА) высокоактивных ТМК соответствуют кристаллитам $MgCl_2$ с боковыми гранями 104 и адсорбции $TiCl_4$ на одном ионе магния. На этой основе предложен новый метод оценки размеров кристаллитов $MgCl_2$.

5. Впервые показана возможность синтеза катализаторов с разными ID, регулирующими молекулярно-массовое распределение ПП, из одного предшественника ТМК с кетоном. Полученные замещённые катализаторы на 20-25% активнее, чем ТМК, приготовленные стандартным методом.

Научно-практическая значимость работы. Предложен новый метод синтеза ТМК-ПП, в котором используются нестереорегулирующие доноры на этапе формирования $MgCl_2$ с последующим их замещением на стереорегулирующие доноры. Данный метод синтеза существенно расширяет выбор доноров на каждом этапе, в частности, при использовании новых ID не требуется их участия в формировании высокодисперсных кристаллитов $MgCl_2$. Кроме того, в предложенном методе синтеза можно использовать меньшее количество ID и исключить участие ID в побочных реакциях с продуктами взаимодействия хлорида титана и магнийсодержащих аддуктов. Исследовано влияние ряда условий синтеза катализаторов ТМК-ПП новым методом, выявлены направления для оптимизации этих условий. Впервые из одного предшественника замещением кетона на разные ID синтезированы ТМК-ПП, которые по активности, стереоспецифичности и свойствам ПП не уступают коммерческим катализаторам.

Методология и методы исследования. Для достижения поставленной цели по описанным методикам синтезированы титанмагниевые катализаторы. Состав полученных ТМК исследован методами атомно-эмиссионной спектроскопии, высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии. Выбранные катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота и рентгенофазового анализа (РФА). Катализаторы испытаны

в реакции полимеризации пропилена в гептане. Исследовались свойства полученного полипропилена. Доля низкостереорегулярной фракции ПП, растворимой в ксилоле (значения XS), определена согласно ASTM D5492. Показатель текучести расплава (ПТР) ПП определен согласно ASTM D1238. Измерение ММР полимеров (значения M_w/M_n) осуществлялось методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии.

Положения, выносимые на защиту.

- Синтез ТМК-ПП возможен через формирование кристаллитов $MgCl_2$ в присутствии нестереорегулирующих доноров D с последующим замещением на стереорегулирующие доноры ID.
- Влияние ID на свойства ПП не связано с участием ID в формировании кристаллитов $MgCl_2$ с разными боковыми гранями.
- Кетоны и простые эфиры участвуют в формировании кристаллитов $MgCl_2$. Последующий ввод фталата приводит к образованию высокоактивных и высокостереоспецифичных ТМК при меньшем количестве фталата.
- Состав, структура и активность ТМК-ПП взаимосвязаны. Данные состава и рентгенофазового анализа высокоактивных ТМК соответствуют кристаллитам $MgCl_2$ с боковыми гранями 104 и адсорбции $TiCl_4$ на одном ионе магния. Активность ТМК-ПП обратно пропорциональна размеру кристаллитов $MgCl_2$, рассчитанному из данных о составе.
- Высокоактивные ТМК-ПП с разными ID, регулирующими свойства ПП, синтезированы из одного предшественника, полученного в присутствии кетона.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью проведения синтезов ТМК и применением современных методов исследования свойств катализаторов и получаемых на них полимеров. По составу, структуре и каталитическим свойствам полученные ТМК близки к коммерческим катализаторам.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XIX Международной научно-практической конференции «Химия и химическая

технология в XXI веке», г. Томск, 21 – 24 мая с докладами «Синтез и исследование Ti-Mg катализаторов полимеризации пропилена: ввод внутреннего донора на разных этапах синтеза» (диплом первой степени) и «Синтез титанмагниевого катализатора полимеризации пропилена: замещение нестереорегулирующих доноров на дибутилфталат»; на XX Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 20 – 23 мая с докладом «Синтез Ti-Mg катализаторов полимеризации пропилена с использованием кетонов на стадии формирования $MgCl_2$ » (диплом третьей степени); на Российской конференции «Гомогенные и закрепленные металлокомплексные катализаторы для процессов полимеризации и нефтехимии: VI семинар, посвященный памяти Ю. И. Ермакова», пос. Листвянка, Иркутская область, 28 июня – 2 июля с докладом «Исследование взаимосвязи состава, структуры и активности титанмагниевого катализатора полимеризации пропилена».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, из них 3 статьи (Q1 – 2 статьи, Q3 – 1 статья) и 4 тезиса докладов конференций.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке цели и задач, решаемых в настоящей работе, проводил синтезы и исследование катализаторов, принимал участие в обработке и интерпретации результатов физико-химических исследований, участвовал в оформлении результатов в виде устных докладов и публикации статей в научных журналах.

Структура и объем работы. Полный объем работы составляет 117 страниц, включая 51 рисунок и 30 таблиц. Список литературы содержит 95 наименований. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность работы, сформулированы цели работы, а также основной подход к достижению этих целей.

В первой главе представлен литературный обзор, состоящий из четырёх разделов и заключения. Первый раздел посвящен основным характеристикам полипропилена и эволюции ТМК-ПП. Во втором разделе описаны представления о механизме полимеризации пропилена. Третий раздел посвящен представлениям о строении титанмагниевого катализатора. В четвертом разделе приведены и проанализированы литературные данные о способах синтеза катализаторов ТМК-ПП.

Во **второй главе** описаны методики синтеза ТМК и исследования свойств катализаторов и полимеров, использовавшиеся в диссертации. Катализаторы с нестереорегулирующими донорами D синтезированы через взаимодействие соединения магния (обычно $MgCl_{0.67}(OEt)_{1.33}$) с $TiCl_4$ в присутствии D ($D/Mg = 0.2 - 0.3^2$) и хлорбензола. Синтез ТМК проводили в три стадии при $110^\circ C$, донор вводили на первой стадии. Замещенные ТМК синтезированы замещением D на ID в аналогичных условиях, но вместо соединения магния использовали ТМК с нестереорегулирующим донором, а вместо D использовали ID (обычно $ID/Mg = 0.05$). Для сравнения синтезировали ТМК без донора и в присутствии ID: сравнительный ТМК ($ID/Mg = 0.05$) и стандартный ТМК ($ID/Mg = 0.15 - 0.2$). После синтеза ТМК промывали углеводородным растворителем.

Состав ТМК определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии, жидкостной и газовой хроматографии. Структура выбранных ТМК исследована методами РФА и низкотемпературной адсорбции азота. Катализаторы испытаны в реакции полимеризации пропилена: $70^\circ C$, 7 бар, 1 час, гептан, $[H_2] = 1$ об. % в газовой фазе, $[AlEt_3] = 0.004M$, внешний донор: циклогексилметилдиметоксисилан ($Al/Si=20$). Измерены содержание АПП (атактическая фракция ПП, растворимая в полимеризационном гептане), значения XS (фракция ПП, растворимая в ксилоле при $T_{ком}$), изотактичность ПП (как $100 - XS$), ПТР (показатель текучести расплава) и ММР (молекулярно-массовое распределение, значения M_w/M_n) полимера.

² Здесь и далее означает мольное отношение.

В третьей главе приведены результаты синтеза ТМК-ПП с разными донорами, а также исследования состава, структуры и каталитических свойств полученных катализаторов. Глава состоит из 5 разделов.

В первом разделе исследовано влияние внутренних доноров (ID) на свойства ТМК-ПП, когда доноры вводятся в процессе или после формирования кристаллитов $MgCl_2$.

В литературе авторами³ выдвинуто предположение, что ID влияет на свойства ПП через формирование кристаллитов $MgCl_2$ с разными наборами боковых граней 110 и 104. По мнению авторов, в присутствии 1,3-диэфиров образуются кристаллиты $MgCl_2$ с боковыми гранями 110, а в присутствии фталатов – с боковыми гранями 110 и 104. Этим объясняется более широкое ММР полимера, полученного на фталатном ТМК.

Для проверки этого утверждения были синтезированы ТМК с различными ID, дающими разное ММР полимера: 9,9'-бис-метоксиметилфлуорен (1,3-диэфир, узкое ММР), дибутилфталат (ДФФ, среднее ММР) и пентан-2,4-диол-дибензоат (ПДДБ, широкое ММР). Синтез ТМК проводили двумя разными методами: 1) стандартным методом, когда ID вводится в начале синтеза и присутствует в процессе формирования кристаллитов $MgCl_2$; 2) введением ID методом замещения бутилацетата (БА) на уже сформированных кристаллитах $MgCl_2$. ТМК с бутилацетатом синтезировали аналогично стандартным ТМК. Метод синтеза оказывал заметное влияние на состав и активность катализаторов (таблица 1).

Таблица 1. Состав и каталитические свойства ТМК с разными ID, полученными двумя методами.

Тип ТМК	Стандартные				Замещённые		
	1,3-диэфир	ДФФ	ПДДБ	БА	БА+1,3-диэфир	БА+ДФФ	БА+ПДДБ
Ti/Mg ¹	0.170	0.093	0.161	0.131	0.085	0.076	0.106
ID/ Mg ¹	0.091	0.056	0.063	0.088	0.058	0.048	0.036
A, кг ПП/г кат час	13.3	14	8.3	7.3	10.6	12.2	11.7
Изотак. ПП, %	97.7	96.9	96.4	90.4	97.8	97.1	97.2
ПТР, г/10 мин	17.6	9.0	4.5	16.2	15.5	10.4	3.5
M _w /M _n	3.5	4.7	5.3	4.5	4.3	5.0	6.2

¹ Здесь и далее в таблицах и тексте означает мольное отношение.

³ Andoni A. et al., J. Catal. – 2008. – Vol. 257. – P. 81-86.

ТМК с бутилацетатом и полученный из него замещённый ТМК с 1,3-диэфиром были исследованы методами РФА и адсорбции азота (рисунок 1, таблица 2). Видно, что для исходного и замещенного ТМК значения d_{110} , $S_{\text{ВЕТ}}$, $V_{\text{пор}}$ и $d_{\text{пор}}$ близки. Следовательно, при замещении доноров не происходит изменения структуры катализатора.

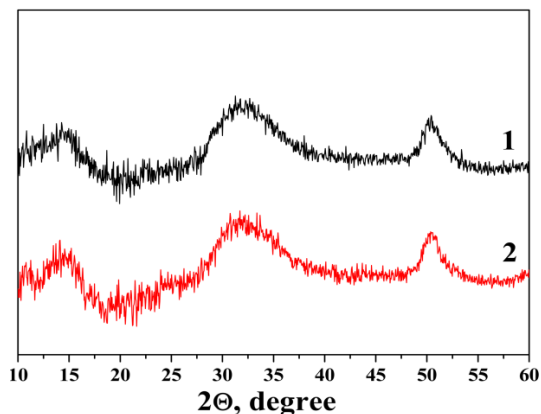


Рисунок 1. Дифрактограммы исходного ТМК с бутилацетатом (1) и замещённого ТМК с 1,3-диэфиром (2).

Таблица 2. Данные о структуре ТМК с бутилацетатом и замещённого ТМК с 1,3-диэфиром.

ID	БА	БА+ 1,3-диэфир
$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /Г	332	304
$V_{\text{пор}}^1$, см ³ /Г	0.3	0.29
$d_{\text{пор}}^2$, нм	3.7	3.8
d_{110}^3 , нм	5.4	5.7

¹ Объём пор

² Диаметр пор.

³ Размер области когерентного рассеяния (ОКР) в направлении 110.

Свойства полимера (ПТР и M_w/M_n) не зависели от метода синтеза ТМК и определялись только используемым внутренним донором (рисунок 2, таблица 1). Следовательно, свойства ПП не связаны с влиянием ID на образование боковых граней кристаллитов $MgCl_2$. Влияние донора на свойства ПП связано, по-видимому, с распределением ID и $TiCl_4$ на этих гранях.

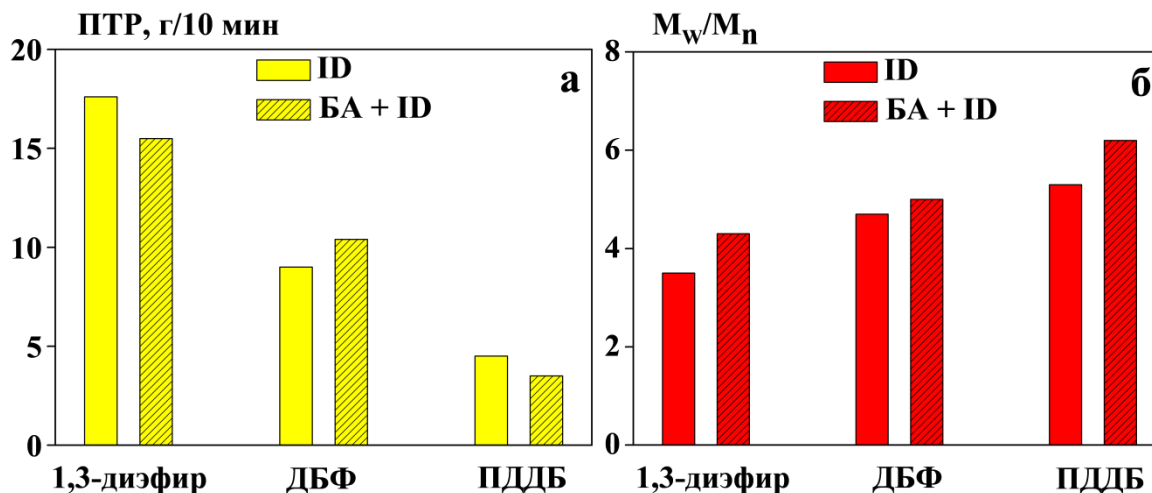


Рисунок 2. Значения ПТР (а) и M_w/M_n (б) для ТМК, приготовленными с разными ID двумя методами.

Во втором разделе приведены данные по синтезу и исследованию ТМК-ПП в присутствии кетонов (К) в качестве внутреннего донора, а также замещенных ТМК, полученных замещением кетонов на фталат (ДБФ/Мg=0.05). Были синтезированы шесть ТМК со следующими кетонами (К/Мg = 0.3): дипропилкетон (ДПК), бутилфенилкетон (БФК), дифенилкетон (ДФК), бутилизопропилкетон (БиПК), изопропилфенилкетон (иПФК) и диизопропилкетон (ДиПК) в качестве внутреннего донора (таблица 3). Для сравнения был синтезирован ТМК без донора. Кетоны в процессе синтеза ТМК удаляют продукты титанирования ($TiCl_3OEt$, определяется по содержанию OEt) и, следовательно, участвуют в формировании кристаллитов $MgCl_2$. В полученных катализаторах наблюдается изменение состава (мольные отношения К/Мg и Ti/Мg) в зависимости от размера заместителей у $C=O$ группы кетона. При этом мольное отношение $(Ti+K)/Mg$, как доля ионов магния на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$, остается постоянным.

Таблица 3. Состав и каталитические свойства ТМК с кетонами.

Кетон	-	ДПК	БФК	ДФК	БиПК	иПФК	ДиПК
Ti/Mg	0.26	0.105	0.112	0.116	0.123	0.124	0.126
K/Mg	-	0.078	0.073	0.066	0.063	0.060	0.059
(Ti+K)/Mg	0.26	0.183	0.185	0.182	0.186	0.184	0.185
OEt/Mg	0.149	0.047	0.046	0.016	0.049	<0.003	<0.003
Ti/K	-	1.34	1.53	1.76	1.95	2.07	2.16
A^1 , кг ПП/г кат час	1.5	7.5	9.5	8.4	6.6	7.3	9.2
A_0^1 , кг ПП/г кат час	7.5	22	22	21	17	16	21
Изотак. ПП, %	78.8	84.3	85.7	87.0	86.9	86.6	86.6

¹ Средняя (A) и начальная (A_0) активность.

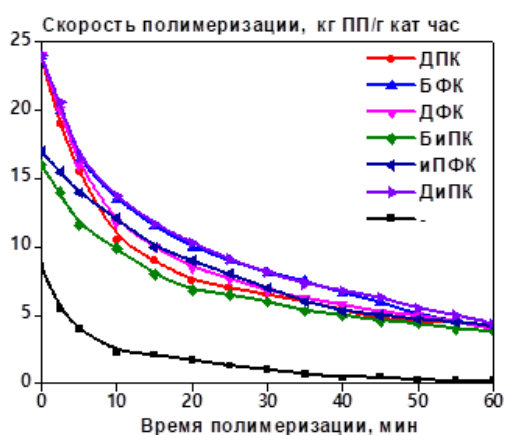
Средняя и начальная активности, а также изотактичность ПП для катализаторов с кетоном выше, чем для ТМК без донора. Это также подтверждает, что кетоны участвует в формировании $MgCl_2$. Высокая начальная активность указывает на высокое число активных центров и, следовательно, малый размер кристаллитов $MgCl_2$.

Замещением кетонов на фталат (ДБФ/Мg=0.05) синтезированы и исследованы замещенные ТМК, а также ТМК, полученные с одним фталатом: сравнительный и стандартный (таблица 4). Фталат практически полностью замещает кетоны. Активность и стереоспецифичность катализаторов заметно

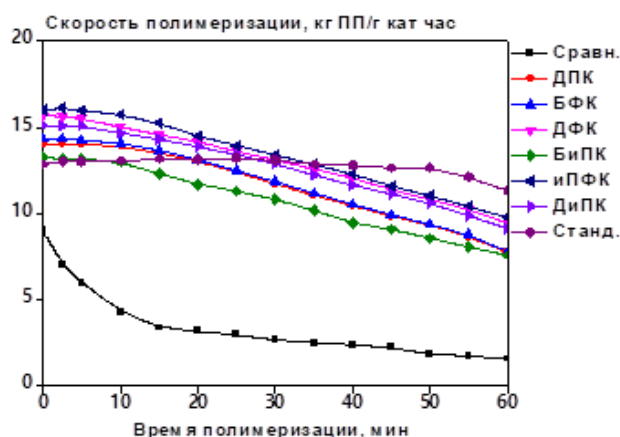
увеличиваются после замещения доноров. Скорости полимеризации пропилена от времени становятся более высокими и стабильными (рисунок 3). Замещенные ТМК по составу и каталитическим свойствам ближе к стандартному (ДБФ/Mg=0.2), чем к сравнительному ТМК (ДБФ/Mg=0.05).

Таблица 4. Состав и каталитические свойства замещённых ТМК, стандартного и сравнительного ТМК.

ТМК	Замещённые						Станд.	Сравн.
	ДПК	БФК	ДФК	БиПК	иПФК	ДиПК		
Кетон							-	-
ДБФ/Mg	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.2	0.05
Ti/Mg	0.088	0.088	0.091	0.095	0.087	0.089	0.077	0.13
ДБФ/Mg	0.037	0.035	0.042	0.043	0.043	0.044	0.059	0.043
Кетон/Mg	-	0.003	0.010	-	0.002	-	-	-
(Ti+2ДБФ+K)/Mg	0.162	0.161	0.185	0.181	0.175	0.177	0.195	0.216
Ti/ДБФ	2.4	2.5	2.2	2.2	2.0	2.0	1.3	3.0
A, кг ПП/г кат час	11.7	11.6	13.1	10.2	13.8	12.7	12.9	3.3
Изотак. ПП, %	95.4	96.0	94.4	94.3	95.1	93.6	97.4	91.2



а)



б)

Рисунок 3. Зависимость скорости полимеризации пропилена от времени: а) ТМК с кетонами, б) замещённые ТМК.

Мольное отношение $(Ti+2ДБФ+K)/Mg$, как доля ионов магния на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$, для четырёх из шести замещённых ТМК близко к мольному отношению $(Ti+K)/Mg$ для исходных ТМК с кетонами. Изменение мольных соотношений Ti/Mg и донор/Mg на стадии замещения соответствует предположению, что фталат образует комплексы с двумя ионами магния на боковой грани 104, а кетон или $TiCl_4$ – с одним ионом магния. Важно отметить, что для исходных и замещенных ТМК мольное отношение $Ti/донор$ близко к 2, указывая на распределение димерных

комплексов $TiCl_4$ между донорами на боковой грани кристаллитов $MgCl_2$. Полученные данные показывают, что на стадии замещения кетона на фталат происходит полная перестройка поверхностных комплексов с десорбцией кетона и димеров $TiCl_4$ с последующей адсорбцией ДБФ и новых димеров $TiCl_4$ между фталатами. Данные о мольном отношении $Ti/донор = 2$ для сильно различающихся доноров (кетон, фталат) и одних и тех же кристаллитов $MgCl_2$ согласуются с присутствием в них преимущественно боковых граней 104 и малой долей граней 110.

По данным РФА размер кристаллитов $MgCl_2$ в направлении 110 при замещении кетона на фталат практически не меняется (6.4 и 6.6 нм, соответственно), т.е. кристаллиты $MgCl_2$ сохраняются на стадии замещения (рисунок 4).

Для ТМК с разными кетонами близкие значения $(Ti+K)/Mg$, как доли ионов магния на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$, указывают на близкие размеры кристаллитов $MgCl_2$, образующихся в присутствии разных кетонов.

Возможно, что размеры этих кристаллитов определяются условиями взаимодействия соединения магния и $TiCl_4$ (титанирование) до ввода кетона. Наиболее важным параметром в этом случае может быть температура начала титанирования (T_0). Проведены синтезы ТМК с дифенилкетонам (ДФК) как при более высокой T_0 (130°C) по сравнению с используемой 100°C, так и при более низких T_0 (0, -10 и -20°C) (таблица 5).

При понижении температуры начала титанирования наблюдается увеличение активности ТМК с кетоном и полученных из них замещённых ТМК (таблица 5). Одновременное увеличение значений $(Ti+K)/Mg$ и $(Ti+2ДБФ+ДФК)/Mg$, как доли ионов магния на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$, указывает на уменьшение размера кристаллитов, что подтверждается уменьшением размера ОКР (d_{110}) (таблица 5, рисунок 5).

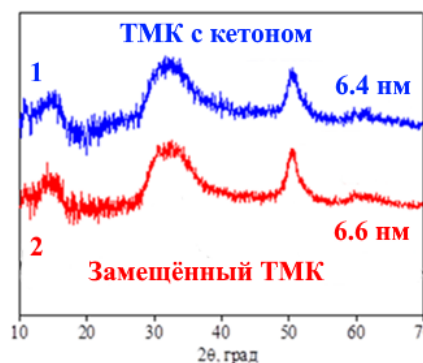


Рисунок 4. Дифрактограммы ТМК с кетоном (1) и ТМК, полученного замещением кетона на ДБФ (2).

Таблица 5. Активность и данные РФА для ТМК с кетоном, полученных при разной температуре начала титанирования.

ТМК	ТМК/-20	ТМК/-10	ТМК/0	ТМК/100	ТМК/130
T ₀ , °C	-20	-10	0	100	130
d ₁₁₀ , нм	нд	5.1	5.0	6.4	6.6
(Ti+ДФК)/Mg	0.195	0.238	0.203	0.182	0.156
A, кг ПП/г кат час	7.1	9.0	10.0	8.4	7.9
Замещенные ТМК (ДФК/Mg=0.05)					
(Ti+2ДФК+ДФК)/Mg	0.205	0.205	0.198	0.188	0.167
A, кг ПП/г кат час	9.1	15.0	13.5	13.1	12.2

При синтезе ТМК-ПП тетрагидрохлорид титана обычно применяется при высоких концентрациях (40-100 об.%) в большом избытке (TiCl₄/Mg > 10 мол) и участвует в разных процессах. При синтезе катализатора в два этапа на этапе замещения доноров можно исследовать влияние концентрации TiCl₄ на процесс адсорбции TiCl₄ и донора на MgCl₂ независимо от других процессов: хлорирование соединения магния, образование кристаллитов MgCl₂, влияние побочных продуктов типа TiCl₃(OEt).

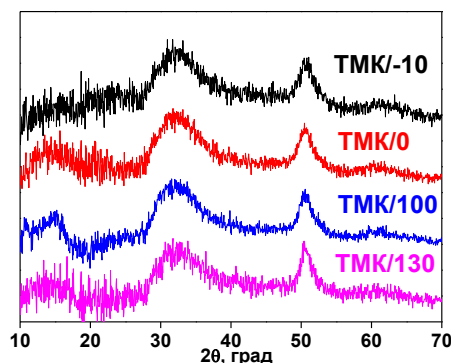


Рисунок 5. Дифрактограммы ТМК

Синтезированы катализаторы замещением кетона ДФК на фталат (ДФК/Mg=0.05) при разной концентрации TiCl₄, соответственно, разном мольном отношении TiCl₄/Mg в реакционной среде (таблица 6). При уменьшении мольного отношения TiCl₄/Mg происходит менее полное замещение кетона на фталат. Вследствие этого происходит небольшое снижение активности и стереоспецифичности замещённых катализаторов. При замещении доноров без хлорида титана происходит образование ТМК с низким содержанием титана и низкой активностью.

Из данных о составе полученных ТМК (значения Ti/Mg и ДФК/Mg) были сделаны предположения о наличии сильных (катализатор ТМК/0), средних (катализаторы ТМК/4 и ТМК/8) и слабых комплексов TiCl₄ и ДФК на MgCl₂ в исходном катализаторе ТМК/ДФК. Значения (Ti+2ДФК+ДФК)/Mg,

как доля ионов магния на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$, сохраняются близкими при уменьшении концентрации $TiCl_4$.

Таблица 6. Данные о составе и активности замещённых ТМК, полученных при разном отношении $TiCl_4/Mg$.

ТМК $TiCl_4/Mg$	ТМК/ДФК 13	ТМК/0 0	ТМК/4 4	ТМК/8 8	ТМК/13 13
Ti/Mg	0.124	0.028	0.09	0.093	0.093
ДФК/Mg	0.079	0.028	0.034	0.027	0.009
ДФФ/Mg	-	0.05	0.037	0.041	0.048
(Ti+2ДФФ+ДФК)/Mg	0.203	0.156	0.198	0.202	0.198
A, кг/г кат*час	10.0	0.34	10.9	12.2	13.5
Изотак. ПП, %	86.2	-	93.9	94.3	94.8

В третьем разделе приведены результаты по синтезу ТМК-ПП в присутствии простых эфиров (таблица 7) и последующим вводом в полученные катализаторы фталата ($ДФФ/Mg=0.05$) (таблица 8). Синтезированы восемь ТМК с простыми моно- и диэфирами: тетрагидрофуран (ТГФ), дибутиловый эфир (ДБЭ), диизоамиловый эфир (ДиАЭ), метилфениловый эфир (МФЭ), этилфениловый эфир (ЭФЭ), дифениловый эфир (ДФЭ), 1,1-диметоксигексан (ДМГ) и 1,1-диметоксициклогексан (ДМЦГ) (таблица 7). Простые алифатические эфиры и 1,1-диэфиры участвуют в процессе формирования $MgCl_2$, удаляя побочный продукт $TiCl_3(OEt)$. Это подтверждается низким содержанием этокси-групп в составе катализатора. ТМК, полученные в присутствии ароматических эфиров, содержат значительное количество этокси-групп и титана, следовательно, такие эфиры неактивны в формировании $MgCl_2$.

Таблица 7. Состав и активность ТМК, полученных в присутствии простых эфиров.

Эфир	-	Алифатические			1,1-диэфиры		Ароматические		
		ТГФ	ДБЭ	ДиАЭ	ДМГ	ДМЦГ	МФЭ	ЭФЭ	ДФЭ
Ti/Mg	0.26	0.15	0.15	0.15	0.14	0.12	0.186	0.236	0.24
Эф/Mg	-	0.016	0	0	0	0	0.008	0.003	0.002
OEt/Mg	0.15	0.006	0.037	0.05	0.006	0.034	0.084	0.107	0.114
A, кг/г кат ч	1.5	8.7	11.0	10.9	5.8	5.2	6.4	4.7	3.4
Изотак. ПП, %	78.8	88.3	90.2	90.0	85.0	85.3	88.0	83.9	80.0

Кислородсодержащая группа простого эфира (C–O–C), по всей видимости, не позволяет образовать сильную связь кислород – магний, что приводит к почти полному отсутствию эфира в составе ТМК.

Средние и начальные активности у ТМК, полученных с неароматическими эфирами, заметно выше, чем у ТМК, полученного без доноров. Это также подтверждает, что неароматические эфиры участвуют в формировании $MgCl_2$. Как и в случае ТМК с кетонами, высокая начальная активность указывает на большое число активных центров и, соответственно, малый размер образующихся кристаллитов $MgCl_2$.

Введение фталата в состав полученных катализаторов, аналогично замещенным ТМК с кетонами, увеличивает активность и стереоспецифичность ТМК (таблица 8), которые ближе к стандартному ТМК (ДБФ/Mg=0.2), чем к сравнительному (ДБФ/Mg=0.05).

Таблица 8. Данные о составе и активности ТМК, полученных с неароматическими эфирами и последующим вводом ДБФ (ДБФ/Mg=0.05).

Эфир ДБФ/Mg	ТГФ 0.05	ДБЭ 0.05	ДиАЭ 0.05	ДМГ 0.05	ДМЦГ 0.05	- 0.2	- 0.05
Ti /Mg	0.096	0.088	0.081	0.097	0.09	0.077	0.13
ДБФ/Mg	0.042	0.047	0.049	0.04	0.04	0.059	0.043
(Ti+2ДБФ)/Mg	0.180	0.182	0.179	0.177	0.170	0.195	0.216
A, кг ПП/г кат ч	7.3	10.5	10.9	6.4	9.5	12.9	3.3
Изотак. ПП, %	95.5	95.9	95.5	95.6	95.3	97.4	91.2

Мольное отношение (Ti+2ДБФ)/Mg для ТМК, полученных с простыми эфирами и последующим вводом ДБФ, близко к мольному отношению (Ti+2ДБФ+K)/Mg для замещенных ТМК, полученных с использованием кетонов. Это указывает на близкий размер кристаллитов $MgCl_2$, получаемых с использованием простых эфиров и кетонов. Более низкие значения Ti/Mg (0.12-0.15, таблица 7) в исходных ТМК по сравнению со значениями (Ti+2ДБФ)/Mg (0.17-0.18, таблица 8) в замещенных ТМК для одних и тех же кристаллитов $MgCl_2$ указывают, что $TiCl_4$ в исходных ТМК не занимает все хлорные вакансии, а распределен в виде димеров, разделенных вакансиями.

Как и кетоны, простые неароматические эфиры участвуют в формировании $MgCl_2$. Однако, замещенные ТМК, полученные с эфирами,

имеют более низкую активность, чем замещённые ТМК, полученные с кетонами. Возможно, требуется оптимизация условий синтеза ТМК в присутствии простых эфиров. В исследованных условиях использование кетонов на стадии формирования $MgCl_2$ более предпочтительно.

В четвёртом разделе исследована взаимосвязь между составом, структурой и активностью ТМК-ПП, синтезированных из различных соединений магния в присутствии дифенилкетона (таблица 9). Использовались следующие соединения магния: твёрдый аддукт $MgCl_2 \cdot 3EtOH$; $Mg(OEt)_2$; $Mg(OEt)_{1.33}Cl_{0.67}$, полученный взаимодействием $Ph_{1.33}MgCl_{0.67}$ и $Si(OEt)_4$; $MgCl_2$, полученный взаимодействием $Ph_{1.33}MgCl_{0.67}$ и $PhSiCl_3$; $MgCl_2$, полученный взаимодействием металлического Mg и бутилхлорида (BuCl); $MgCl_2(BuCl)$, прогретый при $235^\circ C$ в вакууме.

Таблица 9. Данные для ТМК, полученных из разных соединений магния в присутствии ДФК.

ТМК	ТМК-1	ТМК-2	ТМК-3	ТМК-4	ТМК-5	ТМК-6
Соединение Mg	$MgCl_2 \cdot 3EtOH$	$Mg(OEt)_2$	$Mg(OEt)_{1.33}Cl_{0.67}$	$MgCl_2$ (PhSiCl ₃)	$MgCl_2$ (BuCl)	$MgCl_2$ (BuCl+T)
Ti/Mg	0.163	0.125	0.116	0.046	0.0277	0.0113
ДФК/Mg	0.088	0.065	0.066	0.027	0.0166	0.0036
(Ti+ДФК)/Mg	0.251	0.19	0.182	0.073	0.0443	0.015
A, кг ПП/г кат час	11.6	10.0	8.4	2.4	1.0	0.3
A ₀ , кг ПП/г кат час	23	22	21	8	3	1
d ₁₁₀ , нм	5.2	5.4	6.4	10.7	12.7	17.1
S _{ВЕТ} , м ² /г	295	290	270	110	97	29
d _к ¹ , нм	5.0	6.6	6.9	17.3	28.4	84.0
h/d _м =1, d _м =6(S _{ВЕТ} *ρ ²) ⁻¹	8.8	9	9.7	24	27	90
h/d _м =6, d _м =4.3(S _{ВЕТ} *ρ) ⁻¹	6.4	6.5	7.0	17	18	56

¹ d_к = 1.26 [(Ti+K)/Mg]⁻¹ ² ρ = 2.3 г см⁻³ (плотность MgCl₂)

Исследованы состав (значения Ti/Mg и ДФК/Mg) и активность полученных ТМК. Определены размеры ОКР (d₁₁₀) и микрочастиц d_м катализаторов при исследовании методами РФА (рисунок 6) и низкотемпературной адсорбции азота. Предложена модель кристаллита MgCl₂ в виде гексагональной призмы из слоев Cl-Mg-Cl размером a и высотой h (рисунок 7). Для этой модели с боковыми гранями 110 или 104 по значениям Ti/Mg и ДФК/Mg, как доле ионов магния на боковых гранях, рассчитаны размеры гексагональных кристаллитов MgCl₂ вдоль слоя Cl-Mg-Cl (в направлении 110) и сопоставлены с данными РФА. Показано, что в случае

комплексов $TiCl_4$ на двух хлорных вакансиях и боковой грани 110, как наиболее прочных комплексов согласно литературным DFT расчетам, размеры кристаллитов d_k , найденные из состава для высокоактивных ТМК, не соответствуют (существенно меньше) значениям d_{110} . Для высокоактивных ТМК данные химического анализа и РФА соответствуют кристаллитам $MgCl_2$ с боковыми гранями 104 и адсорбцией $TiCl_4$ на одном ионе магния. Размер кристаллитов d_k и состав связаны уравнением $d_k = 1.26 [(Ti+K)/Mg]^{-1}$.

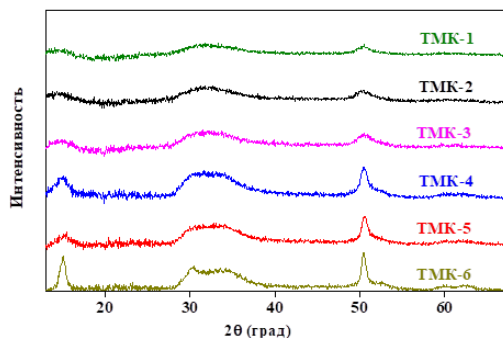


Рисунок 6. Диффрактограммы ТМК-1 – ТМК-6.

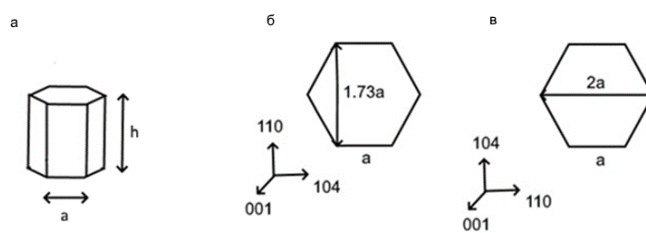


Рисунок 7. Модель кристаллита $MgCl_2$ в виде гексагональной призмы (а); слой Cl-Mg-Cl с боковыми гранями 104 (б); слой Cl-Mg-Cl с боковыми гранями 110 (в).

Из значения удельной поверхности вычислены размеры микрочастиц d_m для гексагональных кристаллитов $MgCl_2$ с разным соотношением высоты h к диаметру d_m : от микрочастиц, близких к кубическим, $h/d_m=1$, до микрочастиц в виде стержней, $h/d_m=6$ (таблица 9). Для ТМК-1 – ТМК-4 размеры кристаллитов d_k , вычисленные из состава, соответствуют размерам d_m , вычисленным из $S_{вет}$, для микрочастиц в виде стержней, т.е. вытянутых в направлении 001 кристаллитов $MgCl_2$. Для ТМК, полученных при взаимодействии Mg с $VuCl$, размеры кристаллитов $MgCl_2$, вычисленные из состава, соответствуют размерам d_m для близких к кубическим микрочастиц. Размеры кристаллитов d_k (из состава), d_{110} (РФА) и микрочастиц d_m ($S_{вет}$) для всех ТМК приведены на рисунке 8.

Начальная и средняя активности (рисунок 9) обратно пропорциональны размеру кристаллитов d_k , рассчитанному из состава, в широком диапазоне значений.

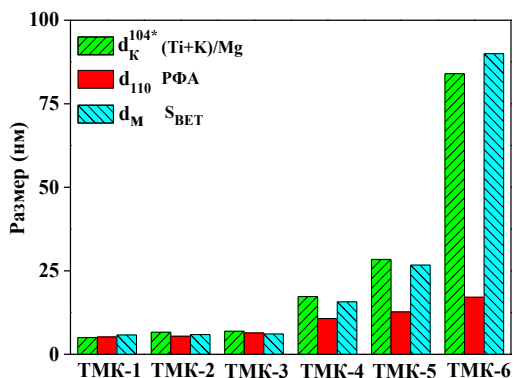


Рисунок 8. Размеры d_k (из $(Ti+K)/Mg$), d_{110} (PФА) и d_M ($S_{ВЕТ}$) для и средних активности от TMK-1 – TMK-6; d_M при $h/d_M=6$ для дисперсности катализаторов TMK-1 – TMK-4 и при $h/d_M=1$ для – TMK-6. других катализаторов (таблица. 9).

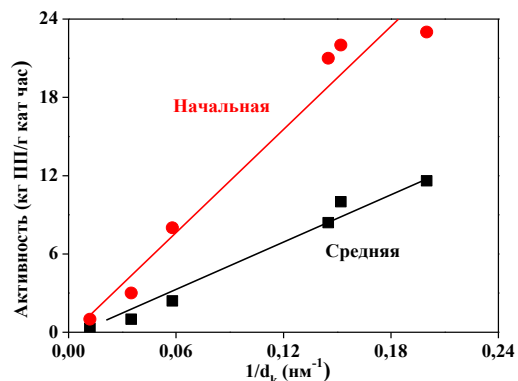


Рисунок 9. Зависимость начальной и средней активности от дисперсности катализаторов TMK-1 – TMK-6.

В полученных катализаторах TMK-1 – TMK-6 кетон был замещён на фталат ($ДБФ/Mg=0.05$) (таблица 10). Для замещённых TMK доля ионов

Таблица 10. Данные о составе и активности TMK, полученных из разных соединений магния, после замещения кетона на ДБФ.

TMK	TMK-1s	TMK-2s	TMK-3s	TMK-4s	TMK-5s	TMK-6s
$(Ti+2ДБФ+ДФК)/Mg$	0.226	0.214	0.185	0.083	0.0577	0.0127
d_k^1 , нм	5.6	5.9	6.8	15.2	21.8	99
A , кг ПП/г кат час	12.5	13.7	13.1	6.3	2.5	0.3
Изотактичность ПП, %	94.1	95.0	94.4	94.6	92.9	-

$$^1 d_k = 1.26 [(Ti+2ДБФ+K)/Mg]^{-1}$$

магния на боковых гранях определяется из состава как $(Ti+2ДБФ+K)/Mg$, в предположении, что в отличие от кетона фталат адсорбируется на двух ионах магния на боковой грани 104. Соответственно, размер кристаллитов $MgCl_2$ для замещённых TMK вычисляется по уравнению $d_k = 1.26 [(Ti+2ДБФ+K)/Mg]^{-1}$. Размеры кристаллитов d_k для замещённых TMK близки к значениям d_k для соответствующих TMK с кетоном (таблица 9). Активность замещённых TMK обратно пропорциональна размеру кристаллитов d_k , рассчитанному из данных химического анализа, как и в случае исходных TMK с кетоном.

Таким образом, впервые для TMK-ПП показано, что (1) данные химического анализа высокоактивных катализаторов соответствует кристаллитам $MgCl_2$ с боковыми гранями 104 и адсорбцией $TiCl_4$ на одном

ионе магния, (2) в широком диапазоне состав, структура и активность взаимосвязаны между собой, (3) дисперсность катализатора может быть вычислена из его состава.

В пятом разделе приведены результаты синтеза ТМК-ПП с разными стереорегулирующими донорами из одного исходного катализатора-предшественника, полученного в присутствии кетона.

Был приготовлен исходный катализатор с дифеникетонем, из которого методом замещения синтезированы ТМК с разными ID, обеспечивающими разное ММР полимера. В качестве ID использованы следующие доноры: 9,9'-бис-метоксиметил-флуорен (1,3-диэфир, узкое ММР), дибутилфталат (ДФФ, среднее ММР) и диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (ДиБС, широкое ММР) (таблица 11). Также для сравнения были синтезированы стандартные катализаторы с этими же донорами.

Таблица 11. Данные о составе и каталитических свойствах ТМК с разными ID, синтезированными разными методами.

ID	1,3- диэфир	ДФК + 1,3- диэфир	ДФФ	ДФК+ДФФ	ДиБС	ДФК+ДиБС
ID/Mg	0,15	0,05+0,05	0,2	0,05+0,05	0,15	0,05+0,05
Ti /Mg	0.141	0.077	0.076	0.066	0.113	0.078
ID/Mg	0.096	0.075	0.058	0.067	0.075	0.062
D/Mg	-	0.017	-	0.001	-	0.008
A, кг ПП/г кат ч	10.9	13	12.9	15.9	9.1	11.3
Изотак. ПП, %	97.6	97.0	97.8	97.2	96.1	96.5
ПТР, г/10 мин	17	12	10	11.3	6.9	5.8
M _w /M _n	3.5	3.5	4.5	4.6	5.6	5.6

Замещённые ТМК содержат преимущественно ID в качестве внутреннего донора. Наиболее полное замещение кетона наблюдалось в случае ТМК с ДФФ. Активность замещённых ТМК в большей (ID для широкого ММР) или меньшей (другие ID) степени выше, чем активность соответствующих катализаторов, полученных стандартным методом. При этом использовано меньшее количество ID (в 1.5 - 2 раза). Стереоспецифичность замещённых и соответствующих стандартных ТМК практически не отличается. Значения ПТР и ММР полимеров для замещённых

ТМК зависят от типа ID одинаковым образом, как и для стандартных ТМК (рисунок 10).

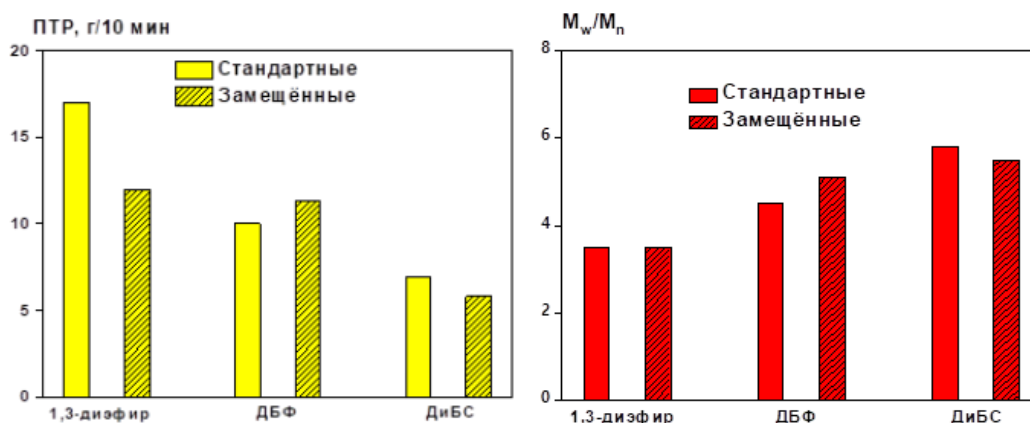


Рисунок 10. Значения ПТР и M_w/M_n для ТМК, полученных с разными ID стандартным методом и через замещение кетона.

Таким образом, показана возможность синтеза ТМК с различными ID (ТМК-ПП разных поколений) методом замещения кетона из одного и того же предшественника. Методом замещения получены более активные катализаторы ТМК-ПП при меньшем расходе внутреннего донора.

ВЫВОДЫ

1. В процессе синтеза ТМК-ПП ID влияет на свойства ПП (индекс расплава и ММР) одинаковым образом независимо от его участия в процессе формирования $MgCl_2$ или ввода на уже сформированные кристаллиты $MgCl_2$ (замещением бутилацетата). При замещении доноров структура катализатора (РФА, пористая структура) не изменяется. Влияние ID на активные центры не связано с образованием разных граней (110 и 104) кристаллитов $MgCl_2$, а определяется распределением ID и $TiCl_4$ на этих гранях.

2. Показано, что кетоны участвуют в формировании кристаллитов $MgCl_2$ подобно сложным эфирам и обеспечивают высокую активность ТМК. Замещение кетонов на ДБФ приводит к получению ТМК, близких по свойствам к стандартному ТМК, но при меньшем количестве ДБФ. При замещении доноров происходит перестройка поверхностных комплексов с десорбцией кетона и $TiCl_4$ с последующей адсорбцией фталата и новых комплексов $TiCl_4$ между фталатами. Данные о мольном отношении $Ti/донор =$

2 для ТМК с кетоном и замещённых ТМК согласуются с присутствием в них преимущественно боковых граней 104. Понижение начальной температуры взаимодействия соединения магния с $TiCl_4$ (с 130 до $-20^{\circ}C$) приводит к уменьшению размера кристаллитов $MgCl_2$ и повышению активности ТМК. При снижении концентрации $TiCl_4$ в реакционной среде степень замещения доноров уменьшается, наблюдается небольшое снижение активности ТМК и изотактичности ПП. Из данных о составе полученных ТМК сделаны предположения о сильных и слабых комплексах $TiCl_4$ иДФК на $MgCl_2$.

3. Простые алифатические и 1,1-диэфиры участвуют в формировании кристаллитов $MgCl_2$, хотя и не содержатся в составе ТМК. Простые ароматические эфиры не участвуют в формировании $MgCl_2$. Анализ состава замещённых ТМК в случае простых эфиров и кетонов указывает на близкий размер образующихся кристаллитов $MgCl_2$. Замещённые ТМК, полученные с использованием простых эфиров, несколько уступают по активности замещённым ТМК, полученным с применением кетонов.

4. Исследована взаимосвязь состава, структуры и активности ТМК, полученных из различных соединений магния в присутствии дифенилкетона. По данным о составе ТМК (по значениям Ti/Mg и ДФК/ Mg как доле ионов магния на боковых гранях) рассчитаны размеры кристаллитов $MgCl_2$ вдоль слоя $Cl-Mg-Cl$. Для высокоактивных ТМК данные состава и структуры (РФА) соответствуют кристаллитам $MgCl_2$ с боковыми гранями 104 и адсорбцией $TiCl_4$ на одном ионе магния. Размеры микрочастиц, рассчитанные из удельной поверхности, близки размерам кристаллитов $MgCl_2$, рассчитанным из состава. Активность катализаторов с кетоном обратно пропорциональна размеру кристаллитов $MgCl_2$, вычисленному из состава ТМК. Эта зависимость сохраняется и для катализаторов, полученных замещением кетона на фталат.

5. Показана возможность синтеза ТМК с различными ID (ТМК-ПП разных поколений) методом замещения кетона из одного и того же предшественника. Активность замещённых ТМК выше, чем активность соответствующих стандартных, при меньшем использовании количества ID (в

1.5 - 2 раза) и сохранении высокой стереоспецифичности ТМК. Значения ПТР и ММР полимеров для замещенных ТМК зависят от типа ID одинаковым образом, как и для стандартных ТМК.

6. В целом, синтез ТМК-ПП методом замещения имеет ряд преимуществ: (а) шире выбор доноров и условий для формирования малых кристаллитов $MgCl_2$, (б) возможность использования ID, малоэффективных для образования $MgCl_2$, но представляющих интерес для контроля свойств ПП; (в) отсутствие побочных реакций ID с продуктами реакции соединения Mg и $TiCl_4$; (г) меньший расход ID, и шире выбор условий его ввода на стадии замещения.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Bukatov G.D. Effect of internal donors on the performance of Ti-Mg catalysts in propylene polymerization: Donor introduction during or after $MgCl_2$ formation / G.D. Bukatov, D.K. Maslov, S.A. Sergeev, M.A. Matsko // Applied Catalysis A, General – Vol. 577. – 2019. – P. 69–75.
2. Маслов Д.К. Синтез титанмагниевого катализатора полимеризации пропилена: замещение кетонов на дибутилфталат / Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов // Кинетика и катализ. – Т.61. – №6. – 2020. – С. 826-835.
3. Maslov D.K. Titanium-magnesium catalysts for propylene polymerization: Study of interrelations between composition, structure and activity / D.K. Maslov, G.D. Bukatov // Applied Catalysis A, General. – Vol. 620. – 2021. – 118157.

МАСЛОВ Дмитрий Кириллович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ
ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук

Подписано в печать 13.09.2022. Заказ №60. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5