

На правах рукописи



КОШЕВОЙ Евгений Игоревич

**Исследование состава, структуры и процессов
формирования активных центров новых модификаций
титан-магниевых катализаторов полимеризации этилена**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук
Микенас Татьяна Борисовна

Официальные оппоненты: Олейник Иван Иванович
доктор химических наук, доцент
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
СО РАН, г. Новосибирск,
ведущий научный сотрудник

Бравая Наталья Михайловна
кандидат химических наук
Институт проблем химической
физики РАН, г. Черноголовка,
заведующая лабораторией

Ведущая организация: Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Защита состоится "23" ноября 2016 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки 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 Института катализа СО РАН и на сайте <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"20" сентября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.



О.Н. Мартынов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Большая доля полиэтилена (ПЭ) в мире производится с использованием нанесенных титан-магниевых катализаторов (ТМК), представленных «активированным» $MgCl_2$ -содержащим носителем, на поверхности которого закреплены хлориды титана. В последние годы в Институте катализа СО РАН разработан ряд новых модификаций ТМК, которые обладают улучшенной способностью к регулированию молекулярной массы ПЭ водородом, производят полимеры с повышенной насыпной плотностью, контролируемым размером частиц и узким распределением частиц по размерам. Актуальным является исследование факторов, определяющих улучшенные характеристики новых модификаций катализаторов, с целью более точного регулирования молекулярно-массовых характеристик, реологических свойств и морфологии образующихся на них полимеров. Для нанесенных ТМК также актуальными и нерешенными являются вопросы, связанные с изучением механизма формирования и строения активного компонента и поиск взаимосвязей между составом активных центров ТМК и свойствами в полимеризации этилена. Ответы на эти вопросы могут быть получены при исследовании нанесенных ТМК с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %), которые обладают высокой долей активных центров в полимеризации этилена.

В диссертационной работе были поставлены следующие **цели**:

- (1) Установление состава и структурных характеристик новых модификаций нанесенных ТМК и выявление связей между этими характеристиками и свойствами получаемых на них полимеров.
- (2) Установление механизма формирования, состава и структуры активных центров в нанесенных ТМК с использованием сверхактивных катализаторов с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %).

Для выполнения этих целей решались следующие основные **задачи**:

1. Получить данные о химическом и фазовом составе, пористой структуре новых модификаций нанесенных титан-магниевых катализаторов, имеющих улучшенные каталитические свойства в полимеризации этилена.
2. Исследовать морфологию и текстуру катализаторов, отличающихся способностью производить ПЭ с различной насыпной плотностью (НП), молекулярной массой (ММ), и получаемых на них полимеров.
3. Получить данные о составе соединений титана и органических продуктов, образующихся при взаимодействии сверхактивных катализаторов с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс.%) с алюминийорганическими активаторами.
4. С использованием метода ЭПР получить данные о структуре поверхностных соединений Ti(III), образующихся в сверхактивных катализаторах с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %).

Научная новизна и оригинальные результаты.

1. Установлено, что особенностью химического состава новых модификаций $MgCl_2$ -содержащих носителей, полученных хлорированием раствора фенилмагнийхлорида алкилхлорсиланом в присутствии тетраэтоксисилана, является наличие в их составе этанола. Предложена модель кристаллической структуры новых модификаций носителей и катализаторов, согласно которой между слоями хлорида магния интеркалированы молекулы этанола. Показано, что эти катализаторы обладают высокой удельной поверхностью и малым диаметром пор после взаимодействия с алюминийорганическим активатором.
2. Выявлено, что плотная структура и упаковка микро- и субчастиц новых модификаций катализаторов, обладающих малым размером кристаллитов и диаметром пор, приводит к плотной структуре образующихся частиц полимера и высокой насыпной плотности порошка полимера.
3. Методами ЭПР, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии получены данные о составе соединений титана и органических продуктах,

образующихся при взаимодействии сверхактивных ТМК с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %) с AlR_3 . Найдено, что эти ТМК, отличающиеся структурой носителя, после взаимодействия с алюминийорганическими активаторами различного состава содержат соединения Ti(III) в изолированных формах (до 70 % от общего содержания титана). Впервые установлена взаимосвязь между содержанием соединений Ti(III) в изолированных формах в ТМК и активностью катализатора в полимеризации этилена.

4. Методом ЭПР впервые идентифицированы поверхностные алкилированные соединения Ti(III) , образующиеся в сверхактивных ТМК с очень низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс.%) при взаимодействии с AlR_3 . На основании экспериментальных данных и данных квантово-химических расчетов предложены структуры предшественников активных центров ТМК.

Теоретическая и практическая значимость.

Полученные данные о химическом и фазовом составе, пористой структуре и морфологии новых модификаций ТМК и связи насыпной плотности порошка ПЭ с текстурой катализаторов могут быть использованы для разработки технологии приготовления этих катализаторов с последующей оптимизацией технологии производства ПЭ с заданными характеристиками.

Данные, полученные о структуре и процессах формирования активных центров в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана, имеют фундаментальное значение для развития теории каталитического действия нанесенных титан-магниевого катализаторов и могут быть использованы для конструирования новых типов нанесенных MgCl_2 -содержащих катализаторов с регулируемыми каталитическими свойствами путем варьирования состава и структуры активного компонента.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования особенностей химического и фазового состава, пористой структуры и морфологии новых модификаций ТМК и их взаимосвязи с каталитическими свойствами ТМК в полимеризации этилена.

2. Результаты исследования процессов формирования полимеров на частицах ТМК, различающихся структурными характеристиками и производящими частицы полиэтилена с различной насыпной плотностью и молекулярной массой.
3. Результаты исследования процессов формирования соединений Ti(III) в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %), различающихся структурой MgCl₂-содержащего носителя, в присутствии алюминийорганических активаторов различного состава. Установленная взаимосвязь между долей соединений Ti(III) в изолированных формах в ТМК и каталитической активностью в полимеризации этилена.
4. Данные об идентификации методом ЭПР алкилированных соединений Ti(III) в сверхактивных титан-магниевого катализаторах с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %) и предполагаемые структуры активных центров.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации принимал участие в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил основные эксперименты и обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных, совместно с научным руководителем и соавторами работ осуществлял подготовку полученных данных для публикации статей.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ Института катализа (I место, 2016 г.), всероссийских и международных конференциях: 50-ая юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 13-19 апреля, 2012), Всероссийская конференция «Катализ от науки к промышленности II» (Томск, Россия, 2012), Asian polyolefin workshop (Beijing, China, 2013), Современная химическая физика, XXVI симпозиум (Туапсе, Россия, 2014), III International scientific school-conference for young scientists «Catalysis: from

science to industry» (Tomsk, Russia, 2014), International Workshop on Catalytic Olefin Polymerization & High Performance Polyolefins (Shanghai, China, 2014), V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Республика Алтай, Россия, 2015), World Polyolefin Congress 2015 (Japan, Tokyo, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 8 тезисов докладов конференций.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 134 страницах и включает 46 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 200 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные задачи исследования, дано краткое изложение структуры диссертации по главам.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературы, в котором рассмотрены этапы развития и методы синтеза нанесенных титан-магниевого катализаторов, описаны особенности кристаллической и пористой структуры катализаторов, процессов формирования полимера на частицах катализаторов, рассмотрены модели предшественников активных центров ТМК и возможные схемы образования активных центров. Представлены данные по исследованию состояния поверхностных соединений титана в ТМК различными физико-химическими методами.

Во **второй главе** изложена методическая часть работы. Описаны методики синтеза носителей и нанесенных титан-магниевого катализаторов с различным содержанием титана. Носитель Н-1 получен взаимодействием порошка магния с хлорбутаном [1]. Носители Н-2, Н-3, Н-4, Н-5 получены

взаимодействием раствора $\text{Ph}_4\text{Mg}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}$ в хлорбензоле с алкилтрихлорсиланом [2-5]. Для приготовления новых модификаций носителей Н-3, Н-4, Н-5 использовался модификатор тетраэтоксисилан (ТЭС) [3-5]. При синтезе носителя Н-5 дополнительно вводились электронодонорные соединения. Катализаторы получали обработкой носителей TiCl_4 . Описаны методики получения образцов катализаторов, обработанных алюминий-органическими соединениями. Описаны методики подготовки и анализа образцов для физико-химических методов исследования: ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{13}C и ^1H (^{13}C и ^1H ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), инфракрасная спектроскопия диффузного отражения, рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), низкотемпературная адсорбция азота, газовая хроматография и хромато-масс-спектрометрия. Описаны процедуры проведения опытов полимеризации этилена и методики измерения характеристик образующихся полимеров. Описана методика проведения радиохимического анализа связей титан-алкил, образующихся в системе $\text{ТМК} + \text{AlR}_3$ в условиях проведения опытов полимеризации.¹ Приведены методики компьютерного моделирования спектров ЭПР исследованных образцов. Приведено описание квантово-химических расчетов модельных структур.²

В третьей главе представлены результаты исследования химического и фазового состава, морфологии, текстуры и пористой структуры носителей и катализаторов на их основе и взаимосвязей характеристик катализаторов со свойствами полимеров.

Катализаторы ТМК-М1, 2, 3, полученные на новых модификациях носителей Н-3, 4, 5, обладают улучшенными свойствами в полимеризации этилена: производят порошок ПЭ с повышенной насыпной плотностью и более низкой молекулярной массой (табл. 1, оп. 3-5).

¹ Эксперимент проведен В.В. Сукуловой и А.А. Барабановым

² Квантово-химические расчеты проведены А.А. Шубиным

Таблица 1. Свойства ТМК различного состава в полимеризации этилена (80 °С, P(C₂H₄) = 4 атм, P(H₂) = 1 атм, [Al(i-Bu)₃] = 4,8 мМ, 1 час).

№	Катализатор ^а (носитель)	Ti, масс. %	Активность, кг ПЭ/г Ti·ч	ИР(5), ^б г/10 мин	M _w ·10 ⁻³ г/моль	M _w /M _n	НП, ^в г/л
1	ТМК-1 (Н-1)	0,9	475	0,16	270	4,7	177
2	ТМК-2 (Н-2)	1,3	469	0,46	280	5,2	185
3	ТМК-М1 (Н-3)	1,7	464	3,7	140	5,0	393
4	ТМК-М2 (Н-4)	2,6	273	4,3	130	5,2	410
5	ТМК-М3 (Н-5)	2,8	379	2,5	155	5,3	360

^а ТМК получены обработкой носителей TiCl₄ при 60 °С, Ti/Mg = 1 моль/моль

^б Индекс расплава ПЭ (190 °С, нагрузка 5 кг)

^в Насыпная плотность ПЭ

Установлено, что все исследуемые носители и катализаторы содержат в своем составе хлорид магния (мольное отношение Cl/Mg ≈ 2, табл. 2). Новые модификации носителей и катализаторов также содержат в своём составе от 5 до 17 масс. % OEt-групп (табл. 2, оп. 5-10).

Таблица 2. Характеристики химического и фазового состава носителей и катализаторов, полученных с использованием этих носителей.

№	Образец	Ti, масс. %	Cl/Mg, моль/моль	OEt/Mg, моль/моль	d ₀₀₃ , ^а Å	<D ₀₀₁ >, ^б нм	<D ₁₁₀ >, ^в нм
1	Н-1	-	2,00	-	6,0	4,6	14
2	ТМК-1	0,9	2,01	-	6,1	5,1	14
3	Н-2	-	1,99	-	6,0	9,5	16
4	ТМК-2	1,3	2,03	-	6,0	9,0	13
5	Н-3	-	1,97	0,25	10,7	2,2	5,0
6	ТМК-М1	1,7	1,98	0,22	9,5	2,2	5,1
7	Н-4	-	1,97	0,56	9,2	2,4	4,5
8	ТМК-М2	2,6	1,97	0,47	8,9	2,5	4,9
9	Н-5	-	2,03	0,46	12	2,2	2,9
10	ТМК-М3	2,8	2,11	0,21	12	2,9	4,2
11 ^г	ТМК-3	1,7	2,04	-	6,3	1,8	9,1

^а d₀₀₃ – межплоскостное расстояние

^б <D₀₀₁> – средний размер кристаллитов (⊥ слоям хлорида магния)

^в <D₁₁₀> – средний размер кристаллитов (вдоль слоев хлорида магния)

^г Носитель Н-5 обработан TiCl₄ при 110 °С, Ti/Mg = 26 моль/моль

При синтезе катализаторов ($\text{TiCl}_4/\text{Mg} = 1$ моль/моль, 60°C) не происходит полного удаления этокси-групп из состава носителя (табл. 2, оп. 6, 8, 10). Удаление этокси-групп из состава носителя происходит только при повышенной температуре (110°C) и высокой концентрации TiCl_4 ($\text{TiCl}_4/\text{Mg} = 26$ моль/моль, табл. 2, оп. 11).

Хромато-масс-спектрометрия и ^{13}C ЯМР анализ растворов новых модификаций носителей в тетрагидрофуране (ТГФ) показали, что этокси-группы присутствуют в составе новых модификаций носителей в основном в виде EtOH (рис. 1).

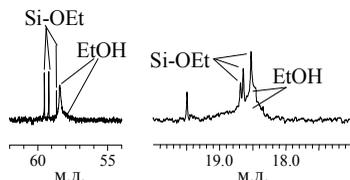
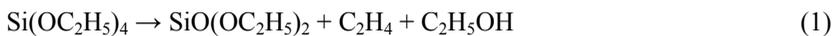


Рисунок 1. Спектр ^{13}C ЯМР раствора носителя Н-4 в ТГФ.

EtOH, вероятно, образуется *in situ* в результате разложения ТЭС на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) хлорида магния по схеме 1 [6], с последующим разложением $\text{SiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ до полисиликонов и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.



Немодифицированные спиртом образцы носителей и катализаторов на их основе имеют разупорядоченную кристаллическую структуру, характерную для активированного хлорида магния (табл. 2, оп. 1-4, рис. 2). Новые модификации носителей и катализаторов характеризуются более разупорядоченной кристаллической структурой с повышенным межплоскостным расстоянием (табл. 2, оп. 5-10, рис. 2, смещение пика 003 в сторону меньших значений $2\theta = 6 - 10^\circ$).

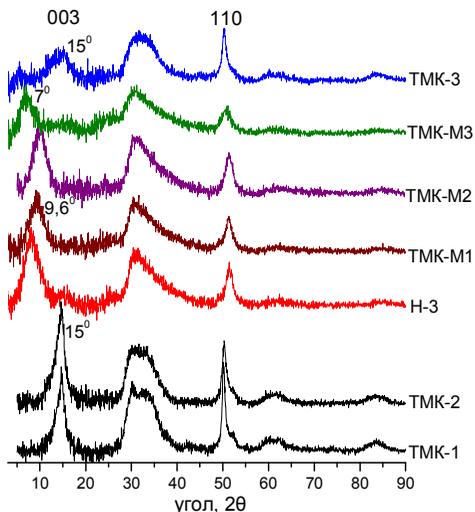


Рисунок 2. Рентгенограммы носителей и катализаторов.

Это может быть обусловлено интеркалированными молекулами EtOH в межслоевом пространстве хлорида магния. Удаление EtOH из состава ТМК приводит к изменению параметров кристаллической структуры (табл. 2, оп. 11, рис. 2, ТМК-3).

Модифицированные носители Н-3, Н-4, Н-5 и катализаторы ТМК-М1 и ТМК-М2 не обладают измеримой удельной поверхностью в отличие от немодифицированных носителей и катализаторов ТМК-1, ТМК-2 (табл. 3, оп. 1, 3).

Развитие пористой структуры

модифицированных катализаторов происходит при их взаимодействии с $AlEt_3$, вероятно, за счет удаления поликремнийорганических соединений, образовавшихся в процессе синтеза носителей. Эти катализаторы после взаимодействия с $AlEt_3$ обладают мезопорами малого диаметра ($\langle D_{пор} \rangle = 2,7 - 4,5$ нм), а удельная поверхность ($S_{ВЕТ}$) достигает высоких значений (до 475 m^2/g) и значительно превышает удельную поверхность немодифицированных ТМК (табл. 3).

В результате сопоставления характеристик пористой структуры ТМК со свойствами

полученных на них полимеров, была установлена взаимосвязь между рядом параметров. Например, как видно на рис. 3, на ТМК с малым диаметром пор

Таблица 3. Данные о пористой структуре катализаторов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота.

№	Образец	$S_{ВЕТ}$, m^2/g	$\langle D_{пор} \rangle$, нм	$V_{пор}$, cm^3/g
1	ТМК-1	73	17	0,31
2	ТМК-1/ $AlEt_3$	131	12	0,41
3	ТМК-2	88	14	0,31
4	ТМК-2/ $AlEt_3$	110	14	0,50
5	ТМК-М1/ $AlEt_3$	475	3,3	0,39
6	ТМК-М2/ $AlEt_3$	458	2,7	0,31
7	ТМК-М3/ $AlEt_3$	315	4,5	0,35

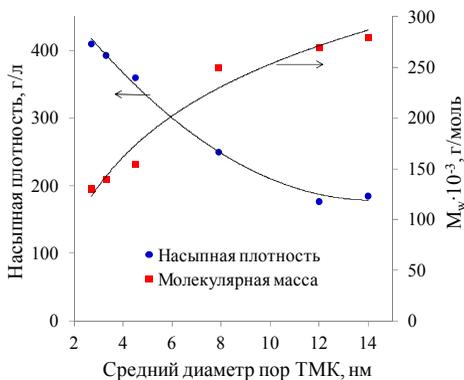


Рисунок 3. Зависимость НП и M_w ПЭ от среднего диаметра пор катализаторов.

образуется полиэтилен с высокой насыпной плотностью и более низкой молекулярной массой (M_w).

Для выявления влияния текстурных характеристик катализаторов на свойства ПЭ, методом СЭМ были изучены катализаторы, различающихся характеристиками кристаллической и пористой структуры и производящие ПЭ с различной НП и M_w , и частицы полученных на них форполимеров этилена.

Установлено, что частицы немодифицированного катализатора ТМК-2, состоят из неплотноупакованных удлинённых субчастиц размером в поперечном сечении $\sim 0,2$ мкм (рис. 4А). Частицы форполимеров этилена с низкими выходами на ТМК-2 также состоят из неплотноупакованных субчастиц (0,1 мкм) и содержат большие трещины и разломы (рис. 4Б, 4В).

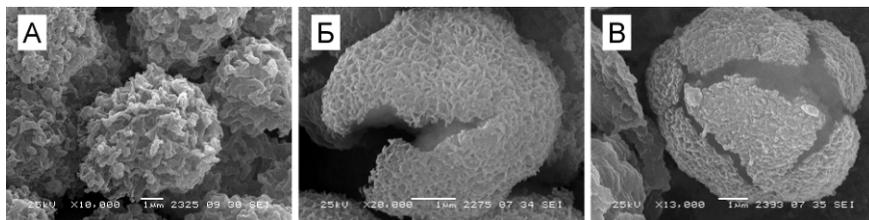


Рисунок 4. Фотографии СЭМ: А – ТМК-2, Б – форполимер этилена (выход 0,28 г/г_{кат.}), В – форполимер этилена (выход 2,1 г/г_{кат.}).

Таким образом, неплотная морфология частиц ТМК-2 с наибольшим размером кристаллитов (9 – 13 нм) и диаметром мезопор (14 нм) задает неплотную структуру полимерной частицы на начальных стадиях полимеризации, что приводит к образованию конечного полимера с неплотной структурой и низкой насыпной плотностью.

Как видно на рис. 5А, плотные частицы модифицированного катализатора ТМК-М1 с малым размером кристаллитов (2 – 5 нм) и мезопор (~ 3 нм) состоят из плотных округлых субчастиц 1,5 мкм. Образующиеся частицы форполимера имеют плотную структуру и также состоят из плотноупакованных субчастиц и практически не содержат трещин (рис. 5Б, 5В), что в дальнейшем приводит к образованию частиц полимера с подобной

плотной структурой и обеспечивает высокую насыпную плотность порошка полимера.

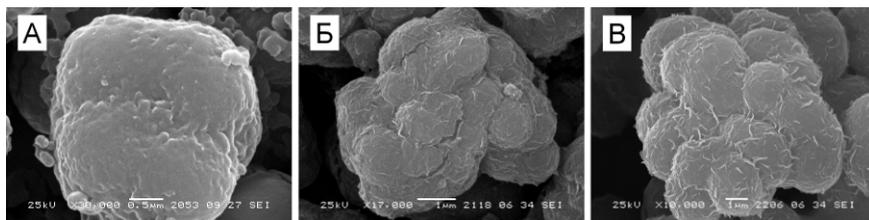


Рисунок 5. Фотографии СЭМ: А – ТМК-М1, Б – форполимер этилена (выход 0,33 г/г_{кат.}), В – форполимер этилена (выход 2,7 г/г_{кат.}).

Полученные результаты показывают, что для катализаторов, различающихся характеристиками пористой и кристаллической структуры, плотность образующихся на них частиц полимера определяется размером и упаковкой микро- и субчастиц в составе макрочастицы катализатора.

По-видимому, плотная структура и более крупный размер субчастиц модифицированных катализаторов ТМК-М по сравнению с частицами немодифицированных катализаторов приводит к возникновению диффузионных ограничений для этилена, тем самым способствуя образованию полиэтилена с пониженной молекулярной массой при полимеризации этилена в присутствии водорода, как переносчика полимерной цепи.

В четвертой главе представлены результаты исследования состояния ионов титана и процессов формирования активного компонента в нанесенных на $MgCl_2$ катализаторах. Как видно из данных таблицы 4, катализаторы с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %), полученные на различных носителях, имеют очень высокую активность на грамм титана (оп. 1-9), в несколько раз превышающую активность ТМК, содержащих 0,8 – 1,3 масс. % титана (оп. 10-12).

С использованием метода ЭПР показано, что взаимодействие высоко-активных нанесенных ТМК с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %), различающихся структурой носителя, с алюминийорганическими актива-

торами различного состава ($Al/Ti \geq 200$ моль/моль) приводит к восстановлению части соединений $Ti(IV)$ до $Ti(III)$, которые присутствуют на поверхности в изолированных формах (30 – 70 % от общего содержания титана, табл. 4, оп. 1-9).

Таблица 4. Активность ТМК с различным содержанием титана в полимеризации этилена и доля изолированных соединений $Ti(III)$.

№	Катализатор	Носитель	Ti , масс. %	AlR_3	Активность, кг ПЭ/г $Ti \cdot$ час		$Ti(III)$, ^б %
					Max ^а	Средняя	
1	ТМК-1а	Н-1	0,08	$AlEt_3$	3760	2600	31
2	ТМК-2а	Н-2	0,1	$AlEt_3$	4200	3280	38
3	ТМК-3а	Н-3	0,08	$AlEt_3$	5600	3920	59
4	ТМК-1а	Н-1	0,08	$Al(i-Bu)_3$	2880	2080	40
5	ТМК-2а	Н-2	0,1	$Al(i-Bu)_3$	4080	2880	43
6	ТМК-3а	Н-3	0,08	$Al(i-Bu)_3$	6000	4400	54
7	ТМК-1а	Н-1	0,08	$AlMe_3$	4000	2680	43
8	ТМК-2а	Н-2	0,1	$AlMe_3$	3960	3200	45
9	ТМК-3а	Н-3	0,08	$AlMe_3$	6880	4800	70
10	ТМК-1б	Н-1	0,8	$Al(i-Bu)_3$	680	580	10
11	ТМК-2б	Н-2	0,9	$Al(i-Bu)_3$	1040	880	10
12	ТМК-3б	Н-3	1,3	$Al(i-Bu)_3$	720	640	10

^а Максимальная активность

^б Доля соединений $Ti(III)$ в изолированных формах (ЭПР анализ)

Эти данные отличаются от полученных ранее, когда не удалось обнаружить восстановленные ЭПР-активные ионы Ti^{3+} после взаимодействия ТМК с $Al(i-Bu)_3$ при мольном отношении $Al/Ti = 10$ [7]. По-видимому, это связано с расходом AlR_3 на взаимодействие с ЛКЦ $MgCl_2$ -содержащего носителя. В ТМК с повышенным содержанием титана (1 – 2 масс. %) после взаимодействия с алюминийорганическим активатором, доля соединений $Ti(III)$ в изолированных формах не превышала 10 % от общего содержания титана (табл. 4, оп. 10-12). В спектрах ЭПР всех катализаторов,

различающихся структурой носителя и содержанием титана, после взаимодействия с алюминийорганическими активаторами различного состава присутствует общий сигнал ЭПР с g -фактором $\approx 1,97$ (рис. 6).

Активированные AlR_3 ТМК с низким содержанием титана были обработаны пентафторхлорбензолом (C_6F_5Cl) и пиридином (рис. 7), что позволяет идентифицировать нерегистрируемые методом ЭПР соединения $Ti(II)$ и соединения $Ti(III)$ в ассоциированных формах [8]. Было установлено, что в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана после взаимодействия с AlR_3 соединения $Ti(III)$ в ассоциированных формах и соединения $Ti(II)$ отсутствуют (одинаковая доля ЭПР-активных соединений $Ti(III)$ в ТМК/ AlR_3 , обработанных пиридином и C_6F_5Cl , рис. 7).

Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии изучен состав органических продуктов, образующихся при взаимодействии ТМК с различным содержанием титана с триалкилалюминием. На основании полученных данных и данных

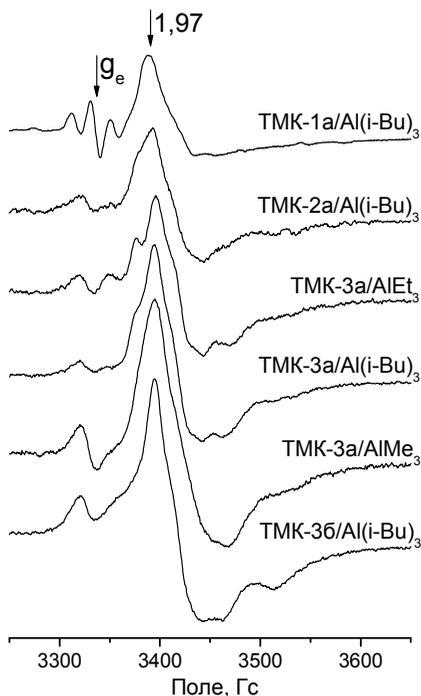


Рисунок 6. Спектры ЭПР ТМК, обработанных AlR_3 .

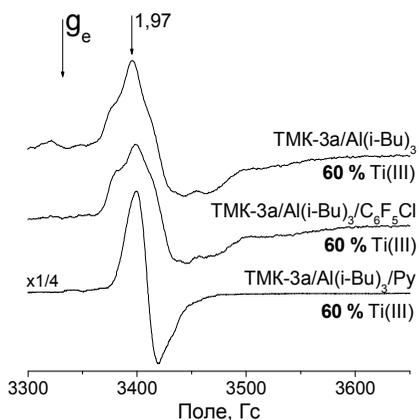


Рисунок 7. ЭПР анализ ТМК-3а (0,08 масс. % Ti), обработанного $Al(i-Bu)_3$.

ЭПР, для ТМК с низким содержанием титана предполагается, что восстановление соединений титана в изолированных формах происходит в результате гомолитического распада связи титан-алкил в титаналкилхлориде. Восстановление соединений титана в ассоциированных формах, которые присутствуют в ТМК с повышенным содержанием титана, может происходить в результате межмолекулярных перегруппировок в алкилированных димерных соединениях титана с образованием алканов и хлоралканов.

Была установлена линейная корреляция между каталитической активностью ТМК в полимеризации этилена и долей изолированных соединений Ti(III), образующимся в этих катализаторах после их обработки алюминийорганическими соединениями (рис. 8).

Методом ЭПР были изучены соединения Ti(III) в различном лигандном окружении в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана. Было показано, что

в спектрах ЭПР катализаторов, содержащих в своём составе соединения Ti(III) в хлоридном окружении сигналы ЭПР характеризуются g -факторами не более 1,95 (рис. 9, спектр 1).

В спектре ЭПР «низкопроцентного» катализатора, активированного $AlMe_3$, наблюдается сигнал с $g_{\perp} \approx 1,97$ (рис. 9, спектр 2). После взаимодействия активированного катализатора с CO происходят изменения, как параметров спектра, так и формы основного сигнала ЭПР: $g_{\parallel} > g_{\perp}$ (рис. 9, спектр 3).

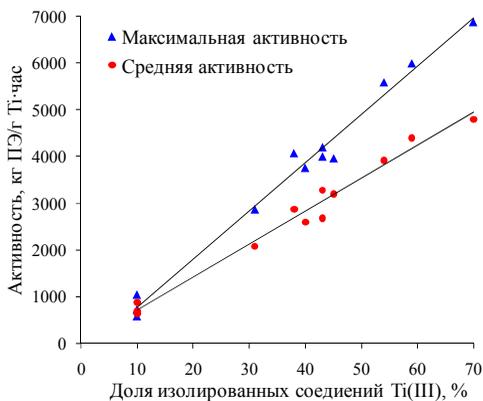


Рисунок 8. Зависимость активности от доли изолированных соединений Ti(III) в ТМК с различным содержанием титана, активированных AlR_3 различного состава.

Это, вероятно, обусловлено внедрением CO по связи Ti(III)-R и позволяет отнести сигнал с $g_{\perp} \approx 1,97$ к алкилированным соединениям Ti(III) в ТМК/AIR₃.

Было определено количество радиоактивных продуктов внедрения ¹⁴CO по связям титан-алкил в «низкопроцентном» ТМК, активированном AIR₃ в условиях полимеризации, и рассчитано количество титан-алкильных связей в системе (78 % от общего содержания титана).

Полученное значение близко к количеству соединений Ti(III) в этом ТМК, активированном AIR₃, рассчитанное из ЭПР анализа (75 % от общего содержания титана).

Рассчитаны параметры спектров ЭПР различных модельных структур с поверхностными соединениями Ti(III) на грани (110) кластера Mg₈Cl₁₆ (рис. 10). Для структур, представленных поверхностными пятикоординированным трихлоридом титана (рис. 10А) и шестикоординированным алкильным соединением Ti(III) в виде димерного комплекса с AlMe₂Cl (рис. 10Б), расчетные величины g-факторов близки.

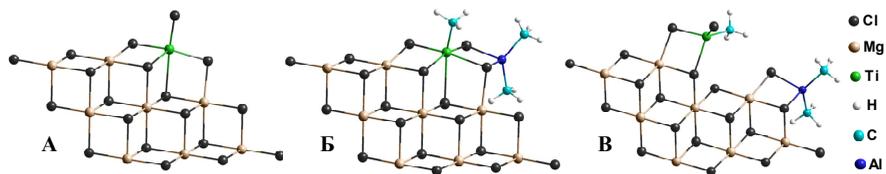


Рисунок 10. Поверхностные структуры соединений Ti(III) на грани (110) кластера Mg₈Cl₁₆: А – TiCl₃, Б – TiCl₂CH₃ в виде комплекса с AlMe₂Cl, В – TiCl₂CH₃ и AlMe₂Cl.

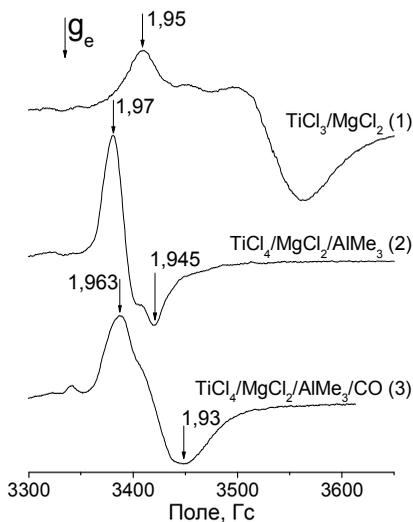


Рисунок 9. Спектры ЭПР ТМК (0,1 масс. % Ti).

Для структуры, содержащей четырехкоординированное алкильное соединение $Ti(III)$ с молекулой $AlMe_2Cl$, адсорбированной на соседнем координационно-ненасыщенном атоме Mg (рис. 10B), расчетные величины g -факторов были выше. С учетом особенностей установленных параметров ЭПР для ТМК, активированных AlR_3 , структура В наиболее вероятно соответствует структуре предшественников активных центров, образующихся в этих катализаторах.

В приложении представлены результаты моделирования спектров ЭПР ряда исследуемых образцов.

ВЫВОДЫ

1. Получены данные о химическом и фазовом составе новых модификаций носителей и ТМК. Установлено, что новые модификации $MgCl_2$ -содержащих носителей, полученные хлорированием раствора фенилмагниихлорида алкилхлорсиланом в присутствии тетраэтоксисилана, содержат в своем составе этанол. Новые модификации носителей и катализаторов обладают наиболее разупорядоченной кристаллической структурой хлорида магния с повышенным межплоскостным расстоянием, что, вероятно, обусловлено интеркалированными молекулами $EtOH$ в межслоевом пространстве $MgCl_2$.
2. Установлено, что пористая структура новых модификаций ТМК развивается после взаимодействия с алюминийорганическим активатором и характеризуется высокой удельной поверхностью (до $480 \text{ м}^2/\text{г}$), порами малого диаметра (3-5 нм) с узким распределением пор по размерам. Найдено, что ТМК с малым диаметром пор и высокой удельной поверхностью производят полиэтилен с высокой насыпной плотностью и пониженной молекулярной массой.
3. Выявлено, что плотность образующихся частиц полимера на катализаторах, различающихся характеристиками пористой и кристаллической структуры, определяется размером и упаковкой микро- и

субчастиц в составе макрочастицы катализатора. Установлено, что плотная структура и упаковка субчастиц новых модификаций катализаторов приводят к плотной структуре образующихся частиц полимера.

4. С использованием метода ЭПР установлено, что в высокоактивных ТМК с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %), различающихся структурой носителя, после взаимодействия с алюминийорганическими активаторами различного состава образуются соединения $Ti(III)$ в изолированных формах (до 70 % от общего содержания титана). Найдена корреляция между содержанием соединений $Ti(III)$ в изолированных формах и активностью в полимеризации этилена для каталитических систем ТМК + AlR_3 , различающихся содержанием титана, структурой носителя и составом сокатализатора.

5. Методом ЭПР идентифицированы поверхностные алкилированные соединения $Ti(III)$, образующихся при взаимодействии высокоактивных катализаторов с низким содержанием титана ($\leq 0,1$ масс. %) с AlR_3 . С использованием квантово-химических расчетов показано, что поверхностные алкилированные соединения $Ti(III)$, образующиеся в этих системах, могут иметь структуру четырехкоординированных алкильных соединений $Ti(III)$, закрепленных на грани (110) хлорида магния, и являться предшественниками активных центров нанесенных титан-магниевых катализаторов.

6. Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии изучено влияние состава алюминийорганического активатора ($AlMe_3$, $AlEt_3$) и содержания титана в ТМК на состав органических продуктов, образующихся при взаимодействии ТМК с AlR_3 . На основании полученных данных и данных ЭПР для исследуемых каталитических систем предложены схемы образования соединений $Ti(III)$ и $Ti(II)$ в изолированных и ассоциированных формах.

Список цитируемой литературы

- [1] Авторское свидетельство №726702, Катализатор для полимеризации этилена. // Захаров, В.А., Махтарулин, С.И., Ермаков, Ю.И., Никитин, В.Е. – 09.08.1981. – Бюл. №29.
- [2] Патент РФ №2257263, Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием этого катализатора // Никитин, В.Е., Микенас, Т.Б., Захаров, В.А. – 27.07.2005. – Бюл. №21.
- [3] Патент РФ №2346006, Катализатор и способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием этого катализатора // Захаров, В.А., Микенас, Т.Б., Никитин, В.Е., Мозгунова, Н.В. – 10.02.2009. – Бюл. №4.
- [4] Патент РФ №2303605, Способ получения полиэтилена // Микенас, Т.Б., Захаров, В.А., Никитин, В.Е., Ечевская, Л.Г., Мацько, М.А. – 27.07.2007. – Бюл. №21.
- [5] Патент РФ №2306178, Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации с использованием этого катализатора // Захаров, В.А., Микенас, Т.Б., Никитин, В.Е., Кильдяшев, С.П. – 20.09.2007. – Бюл. №26.
- [6] Danner, J.B., Vohs, J.M. Reactions of alkoxysilanes on metal oxide surfaces: decomposition of tetraethoxysilane on MgO(100) and Al₂O₃(0001) // Applied Surface Science. – 1993. – V. 72. – N. 4 – P. 409-417.
- [7] Захаров, В.А., Микенас, Т.Б., Махтарулин, С.И., Полубояров, В.А., Панкратьев, Ю.Д. Исследование нанесенных титанмагниевого и ванадиймагниевого катализаторов с различным содержанием переходного металла // Кинетика и катализ. – 1988. – V. 29. – N. 5 – P. 1267-1271.
- [8] Zakharov, V.A., Makhtarulin, S.I., Poluboyarov, V.A., Anufrienko, V.F. Study of the state of titanium ions and the composition of the active component in titanium-magnesium catalysts for ethylene polymerization // Die Makromolekulare Chemie. – 1984. – V. 185. – N. 9 – P. 1781-1793.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Koshevoy E.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M. Formation of isolated titanium(III) ions in superactive titanium–magnesium catalysts with a low titanium content as active sites in ethylene polymerization // *Catalysis Communications*. – 2012. – V. 48. – P. 38-40.
2. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Zakharov V.A., Nikolaeva M.I. Formation of isolated titanium(III) ions as active sites of supported titanium–magnesium catalysts for polymerization of olefins // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2014. – V. 215. – N. 18. – P. 1707-1720.
3. Koshevoy E.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Shubin A.A., Barabanov A.A. Electron paramagnetic resonance study of the interaction of surface titanium species with AlR_3 cocatalyst in supported Ziegler-Natta catalysts with a low titanium content // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – N. 2. – P. 1121-1129.
4. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., Zakharov V.A. Study of the composition and morphology of new modifications of titanium-magnesium catalysts with improved properties in ethylene polymerization // *The Journal of Polymer Science Part A*. – 2016. – V. 54. – N. 16. – P. 2545-2558.
5. Кошевой Е.И. Исследование титан-магниевых катализаторов полимеризации этилена физико-химическими методами // 50-я юбилейная международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, Россия, 2012, 13-19 апреля. – С. 17.
6. Кошевой Е.И., Микенас Т.Б., Захаров В.А. Исследование текстурных характеристик и состава новых модификаций титан-магниевых катализаторов полимеризации этилена // Всероссийская конференция «Катализ от науки к промышленности II», Томск, Россия, 2012, 28 октября – 2 ноября. – С. 52.

7. Zakharov V., Mikenas T., Koshevoi E., Nikolaeva M. Supported Ziegler-Natta catalysts: new data on the structures of surface species and kinetic of olefin polymerization // Asian polyolefin workshop, Beijing, China, 15-19 October, 2013. – P. 83.
8. Кошевой Е.И., Микенас Т.Б., Захаров В.А. Исследование процессов формирования активных центров нанесенных титанмагниевого катализаторов полимеризации олефинов // Современная химическая физика, XXVI симпозиум, Туапсе, Россия, 20 сентября – 1 октября, 2014. – С. 84.
9. Koshevoy E.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A. Study of the composition and morphology of titanium-magnesium catalysts for ethylene polymerization // III International scientific school-conference for young scientists «Catalysis: from science to industry», Tomsk, Russia, October 26-30, 2014. – P. 41.
10. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Zakharov V.A., Nikitin V.E. Study of the composition and morphology of new modifications of titanium-magnesium catalysts with improved properties in ethylene polymerization // International Workshop on Catalytic Olefin Polymerization & High Performance Polyolefins, Shanghai, China, October 22-25, 2014. – P. 11.
11. Кошевой Е.И., Микенас Т.Б., Захаров В.А. Новые модификации титанмагниевого катализаторов полимеризации этилена: особенности состава, пористой структуры и морфологии // V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям», Республика Алтай, Россия, 5-9 июля, 2015. – С. 118.
12. Zakharov V.A., Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Nikolaeva M.I., Matsko M.A. Supported titanium-magnesium catalysts with low titanium content: new data on the active sites formation, their structures and properties in olefin polymerization // World Polyolefin Congress 2015 (WPOC2015), Japan, Tokyo, November 23-27, 2015. – P. 107.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Т.Б. Микенас, д.х.н. профессору В.А. Захарову за консультацию при работе над диссертацией, к.х.н. В.Е. Никитину за предоставление образцов носителей и катализаторов и всем сотрудникам лаборатории каталитической полимеризации за помощь в работе. Автор выражает благодарность к.х.н. Д.Э. Бабушкину за проведение ЯМР анализа, к.ф.-м.н. С.В. Черепановой за проведение рентгенофазового анализа и построение модельных рентгенограмм, к.ф.-м.н. А.А. Шубину за проведение квантово-химических расчетов, к.х.н. М.В. Шашкову за анализ образцов методом хромато-масс-спектрометрии, к.х.н. Е.Ю. Яковлевой за анализ образцов методом газовой хроматографии, Т.Я. Ефименко за проведение анализа образцов методом низкотемпературной адсорбции азота, А.Н. Серковой за анализ образцов методом СЭМ.

КОШЕВОЙ Евгений Игоревич

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НОВЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 12.09.2016. Заказ № 45. 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

<http://catalysis.ru>