

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Гуань Пэна

на тему: «Исследование влияния состава и структуры новых нанесенных титан- и ванадий-магниевого катализаторов полимеризации этилена на каталитические свойства»

по специальности 1.4.14 - «Кинетика и катализ»

на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Актуальность работы

Полиэтилен (ПЭ) является самым широко востребованным крупнотоннажным синтетическим полимером в промышленности. В настоящее время мировой объём ПЭ превысил уровень 100 млн. тонн в год и занимает более 40% рынка пластиков. Мировой спрос на ПЭ разных марок ежегодно растёт на 4÷5 %, а сферы его применения постоянно расширяются. Ежегодный выпуск полиолефинов (ПО) в России составляет 5 млн. тонн, и в ближайшие годы ожидается значительный рост объёмов ПЭ, связанный с открытием новых производств компаниями ПАО «Сибур», ПАО «Балтийский химический комплекс» и ПАО «Иркутская нефтяная компания».

Большинство производимых марок ПЭ, такие как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), являются сополимерами этилена с α -олефинами (бутен-1, гексен-1, октен-1). Основными катализаторами для их производства являются нанесенные титан-магниевого катализаторы (ТМК). Производство ПЭ осуществляется с применением тандемных реакторов, в одном из которых осуществляется гомополимеризация этилена, а в другом – сополимеризация этилена с α -олефинами. При этом получают ПЭ с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР) и равномерными короткоцепочечными разветвлениями в макромолекулах. Важной фундаментальной и прикладной задачей является разработка новых каталитических систем способных в одном реакторе получать ПЭ с контролируемым ММР и содержанием короткоцепочечных разветвлений. Ежегодно в мире, в том числе и в ФИЦ Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), разрабатываются новые модификации ТМК и ванадий-магниевого катализаторов (ВМК), позволяющие с более высокой эффективностью получать различные марки ПЭ. Разработка новых ТМК и ВМК, повышение их активности и способности к равномерному внедрению α -олефинов при получении ПЭ являются актуальными как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки. Особую актуальность работа приобретает в наши

дни в контексте импортозамещения катализаторов на производствах ПЭ в Российской Федерации в условиях санкций иностранных государств.

Диссертационная работа Гуань Пэна является целенаправленным исследованием, направленным на выявление взаимосвязи между составом и структурой новых модификаций катализаторов и их каталитическими свойствами в гомо- и сополимеризации этилена с α -олефинами с целью установления возможностей регулирования молекулярной структуры сополимеров этилена с α -олефинами. Работа вносит свой вклад в понимание процессов, протекаемых при получении ПЭ на ТМК и ВМК, а также в создание новых катализаторов, перспективных для применения в промышленности.

Содержание работы

Диссертационная работа включает в себя следующие разделы: введение; литературный обзор; экспериментальную часть; одну главу, состоящую из трёх разделов и посвященную обсуждению результатов; выводы; список сокращений; апробацию работы; список литературы, насчитывающий 225 наименований; приложения А и приложения Б. Работа изложена на 114 страницах, содержит 26 рисунков и 13 таблиц.

Во **введении** рассмотрена актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлены новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, степень достоверности результатов исследований, апробация работы, публикации, структура и объем диссертации, а также благодарности автора коллегам, помогавшим в выполнении диссертационной работы.

В **литературном обзоре (первая глава)** представлены общие сведения о каталитической полимеризации этилена на катализаторах Циглера-Натта, информация о промышленных процессах получения ПЭ и рынке полимерных продуктов на основе ПЭ. Изложена информация об известных на сегодняшний день типах ТМК, способах их синтеза и каталитических особенностях в гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами. Представлена информация об известных в литературе ВМК, их составе, строении и закономерностях каталитического поведения в гомополимеризации этилена и пропилена. Подробно описаны возможности регулирования молекулярной структуры ПЭ и сополимеров этилена с α -олефинами на ВМК.

В заключении к главе диссертант обращает внимание на то, что значительная часть ПЭ в мире производится на ТМК с применением тандемных реакторов. Для проведения синтеза ПЭ с контролируемыми ММР

и молекулярной структурой по однореакторной схеме интересным с научной и прикладной точек зрения является изучение взаимосвязи между составом и структурой новых модификаций катализаторов ТМК и ВМК на активированном носителе $\delta\text{-MgCl}_2$ и их каталитическими свойствами в гомо- и сополимеризации этилена с α -олефинами. Предполагается, что новые катализаторы позволят получать сополимеры с контролируемыми ММР и структурой. Исследованию этого вопроса посвящена диссертационная работа.

В экспериментальной части диссертационной работы (вторая глава) перечислены исходные вещества и реагенты, а также основные приборы и оборудование, используемые при приготовлении катализаторов, их физико-химическом анализе, оценке каталитических характеристик и свойств получаемых полимеров. Представлены методики синтеза и анализа ТМК и ВМК разного состава, гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами на установке высокого давления и методы анализа характеристик и свойств получаемых полимеров.

В третьей главе представлены основные результаты диссертационной работы, которые изложены в трёх разделах. В первом разделе приведены результаты кинетических исследований сополимеризации этилена с гексеном-1 на четырёх модификациях нанесенных ТМК, содержащих соединения титана в различных степенях окисления: ТМК-1 – моноядерные молекулы $\text{Ti}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$, ТМК-2 – моноядерные молекулы $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$, ТМК-3 и ТМК-4 – ассоциаты $(\text{TiCl}_3)_2$, полученные нанесением на $\delta\text{-MgCl}_2$ $\text{TiCl}_3 \cdot 2n\text{ДБЭ}$ и TiCl_4 , соответственно. Рассчитаны константы сополимеризации этилена с гексеном-1. Установлено, что ТМК-1 и ТМК-2 с моноядерными молекулами титанхлорида имеют более высокую сополимеризующую способность по сравнению с ассоциатами титанхлорида в ТМК-3 и ТМК-4. Показано, что на ТМК-1 получается сополимер этилена с гексеном-1 с более равномерным распределением разветвлений, чем на ТМК-4, в сополимеризации этилена с пропиленом – рентгеноаморфный сополимер с содержанием пропилена 42 мол.%. Во втором разделе представлены данные по полимеризации этилена на ВМК с разным содержанием ванадия в отсутствие и присутствии водорода. Показано, что в отсутствие водорода катализатор с низким содержанием ванадия VC-1 (0.1 масс. % V) в пересчете на V в 6 раз активнее чем ВМК с высоким содержанием V, VC-2 (4.0 масс. %). В то же время в расчете на массу нанесённого катализатора VC-2 активнее VC-1 в 33 раза. В присутствии водорода активность VC-1 снижается в 6 раз, а VC-2 – в 1,4 раза. Диссертант логично предполагает, что такая сильная чувствительность VC-1 может быть связана с более высокой доступностью активных центров (АЦ) на поверхности катализатора и их

блокированию гидридами алюминийорганического активатора, образующимися в присутствии водорода. В результате гомополимеризации этилена на ВМК образуется ПЭ с бимодальным ММР. Данный факт свидетельствует о формировании в процессе двух типов АЦ. Обнаружено, что высокомолекулярная фракция в ММР для ПЭ, полученного на VC-1, составляет 6.7-10.0 масс. %, что превышает содержание аналогичной фракции в образцах ПЭ, полученного на VC-2, - 2.2-5.5 масс. %. Рассчитаны константы передачи цепи на водород для АЦ и показано, что АЦ, формирующие высокомолекулярный ПЭ (AS1) менее чувствительны к присутствию водорода, чем АЦ производящие низкомолекулярный ПЭ (AS2) (константы скорости переноса цепи в 40-100 раз ниже). Установлено, что константы передачи цепи на водород для AS2 ВМК в 20 раз выше аналогичных констант для ТМК, а для AS1, наоборот, ниже в 2-5 раз. В **третьем разделе** представлены результаты сополимеризации этилена с гексен-1 на ВМК с разным содержанием V (VC-1 и VC-2). Показано, что гексен-1 кроме участия в качестве сомономера в сополимеризации с этиленом является также передатчиком цепи. Передача цепи на гексен-1 характерна в процессе сополимеризации на активных центрах AS2 и приводит к уширению ММР сополимера. Предполагается, что AS1, производящие высокомолекулярный сополимер, практически не участвуют в реакции переноса цепи на гексен-1. Рассчитана величина константы сополимеризации r_1 на АЦ, и она составляет 30 ± 0.5 (совпадает для VC-1 и VC-2). Показано, что на ВМК получают сополимеры с равномерным распределением разветвлений в низкомолекулярной фракции (равномерность содержания бутильных разветвлений во фракционированном полимере). В высокомолекулярной фракции содержание бутильных разветвлений выше, чем в низкомолекулярной, что указывает на более высокую реакционную способность AS1 по сравнению с AS2 по отношению к гексену-1. Установлено, что характер распределения разветвлений во фракциях сополимеров с различной молекулярной массой, полученных на ВМК, резко отличается от результатов, получаемых на нанесенных ТМК. При сополимеризации этилена с α -олефинами на ТМК образуются сополимеры, в которых содержание разветвлений в низкомолекулярных фракциях существенно превышает содержание разветвлений в высокомолекулярных фракциях сополимеров.

Достоверность полученных результатов.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровнях. Синтез ТМК и ВМК проводился по отработанным и запатентованным методикам. Полимеризацию этилена и сополимеризацию этилена с гексен-1 и пропиленом, анализ полимеров

проводили по известным методикам и стандартам ASTM. Для анализа ТМК, ВМК и полимеров, применяли современные инструментальные методы исследования, такие как: атомно-эмиссионная спектроскопия, гель-проникающая хроматография, метод определения удельной поверхности, метод определения размера частиц лазерной дифракцией, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод определения показателя текучести расплава, метод автоматического фракционирования полимерных образцов. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку работа выполнена при частичном участии и руководстве высококвалифицированных специалистов в области металлокомплексного катализа полимеризации олефинов, признанных во всем мире и публикующих свои работы в высоко-рейтинговых мировых изданиях.

Новизна полученных результатов.

В диссертационной работе впервые исследована сополимеризующая способность этилена с α -олефинами (гексен-1, пропиленом) модификаций ТМК, содержащих в качестве активного компонента моноядерные молекулы $Ti^{II}Cl_2 \cdot 2AlCl_3$, $Ti^{III}Cl_2 \cdot 2AlCl_3$ и ассоциированные соединения $(TiCl_3)_2$. Установлено, что наилучшими катализаторами для получения сополимеров этилена с α -олефинами с более однородным распределением α -олефина по фракциям являются ТМК с моноядерными активными титановыми компонентами. Изучено влияние содержания ванадия в новых высокоактивных модификациях ВМК на молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров и сополимеризующую способность этих катализаторов в реакции этилена с гексен-1. Установлено наличие в этих катализаторах двух типов активных центров, отличающихся реакционной способностью в реакции переноса полимерной цепи с водородом и гексен-1, что приводит к образованию полиэтилена с широким бимодальным ММР. Впервые обнаружено, что активные центры ВМК, производящие высокомолекулярную фракцию полимера, обладают повышенной сополимеризующей способностью при полимеризации этилена с гексен-1. Это позволяет получать сополимеры с повышенном содержанием бутильных разветвлений.

Полученные результаты имеют большое **фундаментальное и практическое значение** в области металлорганического катализа полимеризации олефинов и могут стать основой для дальнейшего совершенствования ТМК и ВМК для синтеза разных марок ПЭ, а также разработки современных эффективных одnoreакторных технологий производства трубных и плёночных марок ПЭ.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена большим объёмом экспериментального материала, квалифицированным использованием физико-химических методов исследования, грамотной интерпретацией полученных результатов и глубоким анализом литературного материала по теме исследования. Достоверные выводы полностью отражают основное содержание работы.

При прочтении диссертационной работы возник ряд **вопросов и замечаний**:

1. Почему способ синтеза носителя $MgCl_2$ для приготовления ТМК и ВМК отличался? Почему в работе не использовали $MgCl_2$ одного типа? Будут ли отличаться каталитические свойства катализатора в полимеризации этилена при использовании носителя для ТМК при приготовлении ВМК, и наоборот?
2. В гомополимеризации этилена на ВМК в первые 20-30 мин наблюдается медленное возрастание скорости процесса, в то время как в присутствии α -олефина в сополимеризации этилена с гексеном-1 в первые минуты реакции скорость максимальна. Чем можно объяснить такое поведение катализаторов?
3. В гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами на ВМК образуются бимодальные полиолефины, что свидетельствует о присутствии двух типов активных центров в каталитических процессах. Имеются ли у диссертанта представления о строении этих центров?
4. Имеется ряд замечаний к оформлению диссертации:
 - Недостаточно подробно расписаны методики получения ТМК и ВМК (не указаны: температура процесса, время реакции, концентрация раствора титан- и ванадийсодержащих компонентов и т.д.)
 - Отсутствует полная расшифровка подписей столбцов в таблицах 3.2 и 3.3 с результатами полимеризации олефинов
 - В подписи к главе 3.3 имеется неточность формулировки: “Исследование сополимеризации этилена с α -олефинами на высокоактивных ВМК с различным содержанием ванадия”. В разделе представлены данные только для сополимеризации этилена с гексеном-1
 - На стр. 78 не хватает для наглядности схемы механизма реакции переноса цепи с участием α -олефина.

Заключение

Сделанные замечания, безусловно, не затрагивают существа диссертации и не снижают высокую оценку работы.

Диссертационная работа имеет логичную структуру, четкие формулировки, автореферат полностью соответствует диссертации.

Основное содержание диссертационной работы изложено в 3 статьях, опубликованных в ведущих зарубежных изданиях («Catalysts», «Applied Sciences» и «Iranian Polymer Journal») и 5 тезисах докладов на конференциях.

Диссертационная работа на тему «Исследование влияния состава и структуры новых нанесенных титан- и ванадий-магниевого катализаторов полимеризации этилена на каталитические свойства» является законченной научно-квалификационной работой. Она полностью соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции от 11 сентября 2021 г. №1539, а её автор, Гуань Пэн, заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент

Файнгольд Евгений Ефимович

Кандидат химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ» (2005).

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Адрес: 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, г.о. Черноголовка, проспект ак. Семенова. 1.

E-mail:

Сайт организации: <https://icpras.ru>

Ведущий научный сотрудник лаборатории катализа
полимеризационных процессов

к.х.н.

Файнгольд Евгений Ефимович

Подпись к.х.н., в.н.с. Файнгольда Евгения Ефимовича заверяю,

Ученый секретарь

д.х.н.

/ Борис Львович Психа

« 14 » мая 2025 г.