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:

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Микенас Татьяна Борисовна

Олейник Иван Иванович доктор химических наук, доцент Новосибирский институт органи¬ческой 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.

”20” сентября 2016 г.

О.Н. Мартьянов

Автореферат разослан

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Большая доля полиэтилена (ПЭ) в мире производится с использованием нанесенных титан-магниевых катализаторов (ТМК), представленных «активированным» MgC^-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 (< 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 (< 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 (< 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 (< 0,1 масс. %).

Научная новизна и оригинальные результаты.

1. Установлено, что особенностью химического состава новых модификаций MgQ2-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 содержа¬нием титана (< 0,1 масс. %) с AlR3. Найдено, что эти ТМК, отличающиеся структурой носителя, после взаимодействия с алюминийорганическими активаторами различного состава содержат соединения Ti(III) в изолирован¬ных 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 алкили- рованные соединения Ti(III), образующиеся в сверхактивных ТМК с очень низким содержанием титана (< 0,1 масс.%) при взаимодействии с AlR3. 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 плот¬ности 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-магниевых катализаторов и могут быть использованы для конструирования новых типов нанесенных MgC^-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 (< 0,1 масс. %), различающихся структурой MgC^-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-магниевых катализаторах с низким содержа¬нием титана (< 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-магниевых 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-магниевых 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 Ph4Mg3Cl2-R2O в хлорбензоле с алкил- трихлорсиланом [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 TiCl4. 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 13С и :Н (13С и :Н 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 ТМК + AlR3 в условиях проведения опытов полимеризации. Приведены методики компьютерного модели¬рования спектров ЭПР исследованных образцов. Приведено описание квантово-химических расчетов модельных структур.

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).

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 Mw-10-3

г/моль Mw/Mn 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 °C, Ti/Mg = 1 моль/моль б Индекс расплава ПЭ (190 °C, 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 d003, а

А <D001> б нм <D„0>, 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^1 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^2 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^3 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 <D00l> - средний размер кристаллитов (-^ слоям хлорида магния) в <D110> - средний размер кристаллитов (вдоль слоев хлорида магния) г Носитель Н-5 обработан TiCl4 при 110 °C, Ti/Mg = 26 моль/моль

При синтезе катализаторов (TiCl4/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 TiCl4 (TiCl4/Mg = 26 моль/моль, табл. 2, оп. 11).

Si-OEt

EtOH

60 55

м.д.

Хромато-масс-спекрометрия и 13С ЯМР анализ растворов новых модификаций носителей в тетрагидрофуране (ТГФ) показали, что этокси-группы присутствуют

19.0 18.0

м.д.

в составе новых модификаций носителей в Рисунок 1 Спектр С ЯМР

раствора носителя Н-4 в ТГФ.

основном в виде EtOH (рис. 1).

EtOH, вероятно, образуется in situ в результате разложения ТЭС на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) хлорида магния по схеме 1 [6], с последующим разложением SiO(OC2H5)2 до полисиликонов и C2H5OH.

Si(OC2H5)4 ^ SiO(OC2H5)2 + C2H4 + C2H5OH (1)

Немодифицированные спиртом образцы носителей и катализаторов на

003

110

угол, 20

носителей

их основе имеют разупорядочен- ную кристаллическую структуру, характерную для активирован¬ного хлорида магния (табл. 2, оп.

1-4, рис. 2). Новые модификации носителей и катализаторов характеризуются более разупоря- доченной кристаллической

структурой с повышенным межплоскостным расстоянием (табл. 2, оп. 5-10, рис. 2, смещение пика 003 в сторону

Рисунок 2. Рентгенограммы меньших значений 20 = 6 - 10°). 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. П, рис. 2, ТМК-3). Таблица 3. Данные о пористой структуре

Модифицированные носи- катализаторов, полученные методом

низкотемпературной адсорбции азота.

№ Образец SBET,

м2/г ^пор>,

нм Vпор,

см3/г

1 ТМК-1 73 17 0,31

2 ТМК-1/AlEts 131 12 0,41

3 ТМК-2 88 14 0,31

4 ТМК-2/AlEts 110 14 0,50

5 ТМК-М1 / AlEt3 475 3,3 0,39

6 ТМК-М2/AlEt3 458 2,7 0,31

7 ТМК-М3 / AlEt3 315 4,5 0,35

тели Н-3, Н-4, Н-5 и катали¬заторы ТМК-М1 и ТМК-М2 не обладают измеримой удельной поверхностью в отличие от немодифицированных носите¬лей и катализаторов ТМК-1,

ТМК-2 (табл. 3, оп. 1, 3).

Средний диаметр пор ТМК, нм

Развитие пористой структуры модифицированных катализаторов происходит при их взаимодействии с AlEt3, вероятно, за счет удаления поликремнийорганических соединений, образовавшихся в процессе синтеза носителей. Эти катализаторы после взаимодействия с AlEt3 обладают мезопорами малого диметра

(<D^> = 2,7 - 4,5 нм), а удельная поверхность (SBET) достигает

высоких значений (до 475 м2/г) и значительно превышает удельную поверхность немодифицирован- ных ТМК (табл. 3).

В результате сопоставления

характеристик пористой струк- Рисунок 3. Зависимость НП и М„ ПЭ от туры ТМК со свойствами среднего диаметра пор катализаторов. полученных на них полимеров, была установлена взаимосвязь между рядом параметров. Например, как видно на рис. 3, на ТМК с малым диаметром пор

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

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 М„, и частицы полученных на них форполимеров этилена.

Установлено, что частицы немодифицированного катализатора ТМК-2, состоят из неплотноупакованных удлиненных субчастиц размером в поперечном сечении ~ 0,2 мкм (рис. 4А). Частицы форполимеров этилена с низкими выходами на ТМК-2 также состоят из неплотнопакованных 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/гкат.), В - форполимер этилена (выход 2,1 г/гкат.).

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

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.

плотной структурой и обеспечивает высокую насыпную плотность порошка полимера.

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

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 MgCl2 катализаторах. Как видно из данных таблицы 4, катализаторы с низким содержанием титана (< 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 (< 0,1 масс. %), различающихся структурой носителя, с алюминийорганическими актива-

торами различного состава (Al/Ti > 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. % AlR3 Активность, кг ПЭ/г Ti-час Ti(III), б

%

Max а Средняя

1 ТМК-1а Н-1 0,08 AlEt3 3760 2600 31

2 ТМК-2а Н-2 0,1 AlEt3 4200 3280 38

3 ТМК-3а Н-3 0,08 AlEt3 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 AlMe3 4000 2680 43

8 ТМК-2а Н-2 0,1 AlMe3 3960 3200 45

9 ТМК-3а Н-3 0,08 AlMe3 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 Ti3+ после взаимодействия ТМК с Al(i-Bu)3 при мольном отношении Al/Ti = 10 [7]. По-видимому, это связано с расходованием AlR3 на взаимодействие с ЛКЦ MgC^-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,

|1,97

3300 3400 3500 3600

Поле, Гс

Рисунок 6. Спектры ЭПР ТМК,

3300 ' 3400 ' 3500 ' 3600

Поле, Гс

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

вании полученных данных и данных

различающихся структурой носителя и содержанием титана, после взаимодействия с алюминийоргани- ческими активаторами различного состава присутствует общий сигнал ЭПР с g-фактором ~ 1,97 (рис. 6).

Активированные AlR3 ТМК с низким содержанием титана были обработаны пентафторхлорбензолом (Q5F5Q) и пиридином (рис. 7), что позволяет идентифицировать нере- гистрируемые методом ЭПР соедине¬ния Ti(II) и соединения Ti(III) в ассоциированных формах [8]. Было установлено, что в сверхактивных ТМК с низким содержанием титана после взаимодействия с AlR3 соединения Ti(III) в ассоцииро¬ванных формах и соединения Ti(II) отсутствуют (одинаковая доля ЭПР- активных соединений Ti(III) в ТМК/АЖз, обработанных пиридином и C6F5Cl, рис. 7).

Методами газовой хроматогра¬фии и хромато-масс-спектрометрии изучен состав органических продук¬тов, образующихся при взаимодейст¬вии ТМК с различным содержанием титана с триалкилалюминием. На осн

обработанных AlR3.

ge і1-97

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 каталити¬ческой активностью ТМК в полимеризации этилена и долей изолированных соединений Ti(III), образующимся в этих катализаторах после их обработки алюминийоргани-

ческими соединениями (рис. 8). Доля изолиРованных соеДИении Tl(III), %

Рисунок 8. Зависимость активности от

Методом ЭПР были

доли изолированных соединений Ti(III) в изучены соединения Ti(III) в ТМК с различным содержанием титана,

активированных AlR3 различного состава.

различном лигандном окруже¬нии 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 AlMe3, наблюдается сигнал с gi ~ 1,97 (рис. 9, спектр 2). После взаимодействия активированного катализатора с СО происходят изменения, как параметров спектра, так и формы основного сигнала ЭПР: g|| > gi (рис. 9, спектр 3).

Это, вероятно, обусловлено

внедрением СО по связи Ti(III)-R и

позволяет отнести сигнал с g± - 1,97 к алкилированным соединениям Ti(III) в ТМК/AlR^

Было определено количество

радиоактивных продуктов внедрения 14СО по связям титан-алкил в

«низкопроцентном» ТМК, активи¬рованном AlR3 в условиях полимериза¬ции, и рассчитано количество титан- 3300 3400 3500 3600

Поле, Гс

алкильных связей в системе (78 % от Рисунок 9. Спектры ЭПР ТМК общего содержания титана). (0,1 масс. % Ti).

Полученное значение близко к количеству соединений Ti(III) в этом ТМК,

активированном AlR3, 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 пятикоордини¬рованным 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.

Для структуры, содержащей четырехкоординированное алкильное соединение Ti(III) с молекулой AlMe2Cl, адсорбированной на соседнем координационно-ненасыщенным атоме Mg (рис. 10В), расчетные величины g-факторов были выше. С учетом особенностей установленных параметров ЭПР для ТМК, активированных AlR3, 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 MgC^-содержащих носителей, полученные хлорированием раствора фенилмагнийхлорида 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 интеркалироваными молекулами EtOH в межслоевом пространстве MgCl2.

2. Установлено, что пористая структура новых модификаций ТМК развивается после взаимодействия с алюминийорганическим активатором и характеризуется высокой удельной поверхностью (до 480 м2/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 (< 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 + AlR3, 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 (< 0,1 масс. %) с AlR3. 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 (AlMe3, AlEt3) и содержания титана в ТМК на состав органических продуктов, образующихся при взаимодействии ТМК с AlR3. 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 Mg0(100) and Al203(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 титанмагниевых и ванадиймагниевых 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 AlR3 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 титанмагниевых 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 титан- магниевых 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 60х84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН 630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5 http ://catalysi s .ru