

УДК 544.478

НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЦИГЛЕРОВОГО ТИПА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА (ПЭ): ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА, СПОСОБОВ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ И МОДИФИКАТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПЭ И СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С α -ОЛЕФИНАМИ

© 2011 г. **Т.Б. Микенас,**
В.А. Захаров, В.Е. Никитин,
Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Около 50 % ПЭ высокой плотности (ПЭВП) и линейного низкой плотности (ЛПЭНП) получают с использованием нанесенных титанмагниевого катализаторов (ТМК), содержащих хлорид титана на носителе, «активированном» хлоридом магния [1]. Современные производства сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) также базируются на использовании ТМК. С момента создания этих катализаторов постоянно ведутся работы по их исследованию и усовершенствованию в целях оптимизации технологии процессов полимеризации этилена, а также расширения марочного ассортимента и улучшения качества полимеров.

В Институте катализа СО РАН разработано новое поколение нанесенных катализаторов циглерового типа для производства ПЭ. Эта разработка проводилась с учетом результатов исследования процессов формирования активного компонента

этих катализаторов, по установлению связей между составом активного компонента катализатора и молекулярной структурой ПЭ и сополимеров этилена с α -олефинами, а также по поиску новых более эффективных методов формирования магнийсодержащих носителей, позволяющих регулировать морфологию катализаторов и полимеров.

В статье приводятся результаты, полученные авторами за последние годы в ходе исследования и оптимизации нанесенных катализаторов циглерового типа для суспензионной и газофазной полимеризации этилена, позволившие разработать модификации нанесенных катализаторов циглерового типа с улучшенными свойствами:

— данные о формировании активного компонента нанесенных титанмагниевого катализаторов при взаимодействии хлорида титана с хлоридом магния;

— данные о влиянии состава активного компонента, способов его формирования и модифицирующих добавок на активность и молекулярную структуру ПЭ и сополимеров этилена с α -олефинами;

— результаты, иллюстрирующие возможности разработанных нами ТМК и ВМК на основе новых методов синтеза магнийсодержащих носителей с использованием оригинальных растворимых магнийорганических соединений в процессах получения ПЭВП разных марок суспензионным методом.

Микенас Т.Б. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории каталитической полимеризации. Тел.: (383) 326-95-92. E-mail: Mikenas@catalysis.ru.

Захаров В.А. – докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией каталитической полимеризации. Тел.: (383) 330-82-34. E-mail: ZVA@catalysis.ru.

Никитин В.Е. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (383) 326-95-92.

Ечевская Л.Г. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (383) 326-95-39. E-mail: Echev@catalysis.ru.

Мацько М.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Телефон тот же. E-mail: Matsko@catalysis.ru.

Формирование активного компонента нанесенных титанмагниевого катализаторов при взаимодействии хлоридов титана с хлоридом магния

Высокодисперсный $MgCl_2$ с развитой поверхностью и разупорядоченной кристаллической структурой — один из наиболее эффективных носителей, используемых для приготовления катализаторов полимеризации олефинов. Титанмагниевого катализаторы содержат в качестве активного компонента $TiCl_4$, прочно адсорбированный на $MgCl_2$.

Нами впервые двумя независимыми методами ИК спектроскопии диффузного отражения (ИК-СДО) адсорбированного СО и ЭПР спектроскопии адсорбированных стабильных нитроксильных радикалов (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1 оксил—ТЕМПО и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1 оксил—ТЕМПОН) изучены поверхностные кислотные центры высокодисперсного хлорида магния и титанмагниевого катализаторов полимеризации этилена [2—4]. Установлено наличие на поверхности хлорида магния нескольких типов льюисовых кислотных центров разной силы, представляющих, вероятно, трех- четырех- и пятикоординированные ионы магния, способные координировать молекулы монооксида углерода и нитроксильных радикалов. Получены данные о концентрации этих центров ($\sim 130\text{--}200$ мкмоль/г или $1,3\text{--}2,1$ мкмоль/м²).

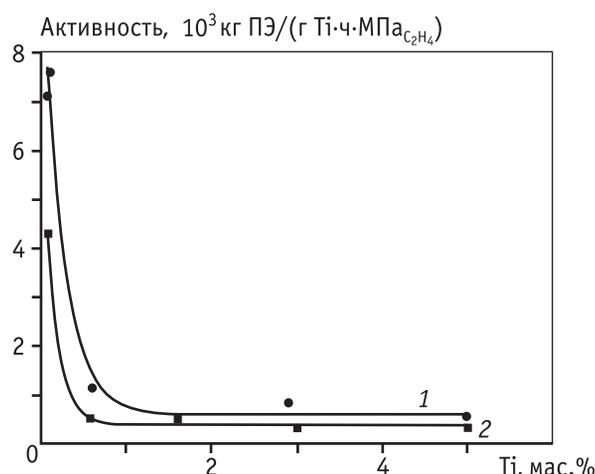
Установлено, что кислотные центры высокодисперсного хлорида магния являются центрами адсорбции разных соединений, в первую очередь активного компонента ТМК — тетрахлорида титана, а также разного рода модифицирующих добавок, например электронодонорных соединений типа простых и сложных эфиров. Согласно ИК и ЭПР спектроскопическим данным, после адсорбции на хлориде магния диизомилового, дибутилового, ароматического (дибутилфталата) эфиров, а также $AlCl_3$ (или $AlEt_2Cl$) или $TiCl_4$ концентрация поверхностных кислотных центров резко снижается. Найдена корреляция между количеством $TiCl_4$ и концентрацией кислотных центров носителя. Методом ЭПР (с адсорбцией нитроксильных радикалов) изучены также поверхностные кислотные центры ТМК [4]. Полученные данные о взаимодействии катализатора с ТЕМПО и ТЕМПОН показывают, что $TiCl_4$ на поверхности $MgCl_2$ находится в нескольких координационных состояниях. На примере взаимодействия катализаторов с нитроксильным радика-

лом ТЕМПОН можно выделить, по крайней мере, три состояния для поверхностных соединений титана в ТМК: наиболее кислые, менее кислые, не обладающие кислотными свойствами (доля этих центров особенно велика для катализаторов с высоким (2,1 мас.%) содержанием титана.

Влияние состава активного компонента на активность нанесенных на хлорид магния катализаторов и молекулярную структуру ПЭ и сополимеров этилена с α -олефинами

Содержание титана. Изучено его влияние на активность ТМК в полимеризации этилена, на способность регулировать молекулярную массу (ММ) водородом, а также на молекулярно-массовые характеристики полимеров, получаемых в разных условиях [5—7]. Найдено, что катализаторы с низким содержанием титана (0,07 мас.%) максимально активны в реакции полимеризации этилена: > 7000 кг/(г $Ti \cdot ч \cdot MPa_{C_2H_4}$). При увеличении содержания титана в ТМК до 0,6 мас.% активность резко снижается (на порядок) и сохраняется на этом уровне для катализаторов, содержащих 0,6—5 мас.% (см. рисунок). Все катализаторы имеют стационарные кинетические кривые полимеризации этилена.

Введение водорода, который является переносчиком полимерной цепи и используется для регулирования ММ ПЭ, приводит к снижению как ММ ПЭ, так и активности обоих типов ТМК. Из данных по влиянию концентрации водорода на ММ ПЭ гра-



Влияние содержания титана в ТМК ($TiCl_4/MgCl_2$) на активность полимеризации этилена (гептан, 80 °С, давление этилена 0,4 МПа, ТИБА); полимеризация: 1 — в отсутствие H_2 , 2 — в H_2

Таблица 1

Полимеризация этилена на ТМК с разным содержанием титана

[Ti], мас. %	Активность ^{*1} , кг/(г Ti·ч·МПаC ₂ H ₄) или кг/(моль Ti·ч·МПаC ₂ H ₄)	M _w , кг/моль	M _w /M _n ^{*2}	M _w /M _n ^{*3}
5,0	830 или 39000	280	4,8	8,3
0,1	7600 или 360000	180	3,1	3,9

*¹ Гептан, 80 °C, Al(i-Bu)₃ в качестве сокатализатора.
*² H₂/C₂H₄ = 0,25.
*³ H₂/C₂H₄ = 1,5.

фически были определены константы переноса полимерной цепи с водородом ($K_{пер}^H$).

Для титанмагниевого катализатора с содержанием титана 0,07 и 5 мас. % были получены близкие значения $K_{пер}^H \approx 100$ л/(моль·с). Из этого следует, что вышеупомянутые катализаторы имеют одинаковую способность к регулированию ММ ПЭ водородом.

Существенные расхождения между «низко-» и «высокопроцентными» ТМК наблюдаются в ММ и молекулярно-массовом распределении (ММР) ПЭ, полученного на этих катализаторах в отсутствие и в присутствии водорода. ММ ПЭ, полученного на катализаторах с разным содержанием титана в отсутствие водорода составляет $1,8 \cdot 10^6$ и $2,8 \cdot 10^6$ г/моль для «низко-» и «высокопроцентного» ТМК соответственно, свидетельствуя, что скорости переноса полимерной цепи с мономером и алюминийорганическим сокатализатором выше для первого ТМК.

Этот факт является причиной того, что и в присутствии H₂ «низкопроцентный» ТМК дает более низкомолекулярный полимер.

Было установлено, что ТМК с низким содержанием титана позволяют получать ПЭ с узким ММР ($M_w/M_n = 3-4$), а «высокопроцентные» ТМК производят ПЭ с уширенным ММР, причем реологический фактор (M_w/M_n) значительно возрастает при увеличении концентрации водорода и достигает максимума, равного 8,3, при $[H_2]/[C_2H_4] = 1,5$ (табл. 1). Из этих данных следует, что в ТМК с высоким содержанием титана существует неоднородность активных центров по отношению к реакции переноса полимерной цепи с водородом [6, 7].

Степень окисления титана в ТМК и модификация катализатора электронодонорными и электроноакцепторными соединениями. Как отмечалось, активные центры ТМК неоднородны по природе. Предполагалось, что широкое ММР ПЭ, получаемого на ТМК, связано с образованием активных центров разных типов, содержащих соединения Ti(II), Ti(III)

и Ti(IV) после взаимодействия этого катализатора с алюминийорганическим сокатализатором. Однако экспериментальных данных, подтверждающих эту гипотезу, недостаточно.

С использованием соединений титана разных составов: растворимых соединений Ti(II) — $[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]$, Ti(III) — $TiCl_3 \cdot nDBE$, Ti(IV) — $TiCl_4$ и $Ti(OEt)_2Cl_2$, нами были синтезированы нанесенные титанмагниевого катализаторы, содержащие изолированные и ассоциированные ионы титана в разных степенях окисления [8, 9]. В отличие от изученного катализатора $TiCl_4/MgCl_2$, содержащего после взаимодействия с AlR_3 поверхностные соединения Ti^{3+} как в виде изолированных ионов, так и в форме ассоциатов, катализатор $\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8/MgCl_2$, согласно нашим данным, содержит преимущественно изолированные ионы Ti^{2+} , а этот же катализатор, окисленный пентафторхлорбензолом, — только изолированные ионы Ti^{3+} [9].

Исследованиями было установлено, что высокоактивные нанесенные катализаторы полимеризации этилена могут быть получены при использовании в качестве активного компонента соединений Ti(II), Ti(III) и Ti(IV). Причем максимально активен катализатор, приготовленный с использованием комплекса Ti(II) состава $[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]$ (табл. 2). Характерная особенность этого катализатора — возможность полимеризации этилена в отсутствие алюминийорганического сокатализатора [8, 9]. Таким образом, активные центры (АЦ) высокоактивных ТМК катализаторов формируются после взаимодействия с АОС из поверхностных соединений как Ti(IV), Ti(III), так и из Ti(II).

Изучено влияние водорода на активность ТМК разного состава и регулирование ММ-характеристик ПЭ. Показано, что, несмотря на радикальные отличия исследованных катализаторов по степени окисления и соотношению ионов Ti^{3+} в изолированной форме и форме ассоциатов, все они катали-

Таблица 2

Влияние степени окисления титана в активном компоненте ТМК на активность, ММ и ММР ПЭ

Катализатор	[Ti], мас.%	Активность, кг/(г Ti·ч·МПаC ₂ H ₄)	Mw, кг/моль	Mw/Mn
TiCl ₄ /MgCl ₂	0,6	500	220	3,9
TiCl ₃ /MgCl ₂	1,0	430	280	4,7
(η ⁶ -BenzeneTiAl ₂ Cl ₈)/MgCl ₂	0,7	1070	310	5,2

Примечание. Условия полимеризации: гептан, 80 °С, давление этилена 0,4 МПа, давление водорода 0,1 МПа, сокатализатор ТИБА.

зируют производство ПЭ с близкой ММ и одинаковым ММР (см. табл. 2) [9, 10].

Изменение лигандного окружения соединения титана (введение OR-групп) в ТМК заметно влияет на ММ-характеристики ПЭ. Характерной особенностью катализатора, содержащего диэтаксидхлорид титана в качестве активного компонента, по сравнению с другими катализаторами, является получение ПЭ с пониженной ММ и более узким ММР ($Mw/Mn = 4,5$) даже при высокой концентрации водорода. Катализаторы, полученные с использованием хлоридов титана (II) и (IV), используют при производстве в этих условиях ПЭ с уширенным ММР ($Mw/Mn = 6,7\div 8,0$) [6, 7]. Таким образом, введение (OR)-групп в состав ТМК позволяет увеличить способность катализатора к регулированию ММ водородом и получать ПЭ с более узким ММР.

Модификация носителя хлорида магния во время его приготовления — более простой метод введения электронодонорных групп в состав ТМК, исключая синтез алкоксидхлоридов титана. В качестве примеров нами было изучено влияние модификации ТМК введением в магнийсодержащий носитель алкоксигрупп (OEt) (15,7 мас.%), а также алкилароматического эфира — дибутилфталата — традиционного внутреннего донора катализаторов полимеризации пропилена на каталитические свойства в полимеризации этилена [10].

Влияние лигандного окружения титана (эффект OR-групп) в ТМК на ММ и ММР ПЭ^{*1}:

Соединение титана	TiCl ₄ ^{*2}	Ti(OEt) ₂ Cl ₂ ^{*3}
[H ₂]/[C ₂ H ₄]	0,25	1,0
Активность, кгПЭ/(гTi·ч)....	28,0	176
Mw, кг/моль.....	280	120
Mw/Mn.....	4,7	8,0

^{*1} Условия полимеризации: гептан, 80 °С, давление этилена 4 атм.

^{*2} Сокатализатор ТИБА.

^{*3} ТЭА — 1 ч.

Как видно из табл. 3, ПЭ, полученный на ТМК, модифицированном алкоксигруппами носителя, аналогично полимерам, полученным на катализаторах с Ti(OR)₂Cl₂ в качестве активного компонента, характеризуется более узким ММР ($Mw/Mn = 3,5$) (опыт № 2) по сравнению с ПЭ, синтезированным на катализаторах состава TiCl₄/MgCl₂ (опыт № 1). Кроме того, использование для синтеза ТМК MgCl₂, модифицированного алкоксигруппами, обусловило резкое увеличение способности катализатора к регулированию молекулярной массы водородом по сравнению с немодифицированными ТМК: требуется вдвое меньше водорода для получения соответствующего индекса расплава (молекулярной массы) ПЭ (ср. оп. № 1 и оп. № 2).

Введение алкилароматического эфира в состав ТМК привело к снижению активности катализатора и к формированию ПЭ с максимально узким ММР в изученном ряду катализаторов (опыт № 3): значение Mw/Mn изменяется с 5,5 (стандартный ТМК состава TiCl₄/MgCl₂ (опыт № 1) до 2,8 (ТМК, модифицированный ДБФ). Напротив, дополнительные акцепторные центры в виде AlCl₃ или TiCl₄ (TiCl₃ при высоком содержании титана) увеличивают неоднородность поверхностных соединений в ТМК, что приводит к уширению ММР получаемого ПЭ ($Mw/Mn \geq 6$).

Из представленных данных можно заключить, что широкое ММР ПЭ, полученного на титанмагниевого катализаторах разных составов связано, вероятно, не с неоднородностью АЦ, обусловленной разными степенями окисления титана или его ассоциативности в активном центре, а с образованием разных координационных (структурных) состояний соединения титана при взаимодействии с носителем — хлоридом магния. Блокирование части акцепторных центров носителя электронодонорными модификаторами увеличивает однородность поверхностных центров адсорбции для соединений

Таблица 3

Влияние модификации MgCl₂-содержащего носителя электронодонорными соединениями на каталитические свойства ТМК (TiCl₄ в качестве активного компонента)

Опыт	Состав носителя	Ti, мас.%	$\frac{H_2}{C_2H_4}$	Активность		ИР(5), г/(10 мин)	M_w , г/моль	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{M_z}{M_w}$
				кг ПЭ/(г _{кат} ·ч)	кг ПЭ/(г _{Ti} ·ч)				
№ 1	MgCl ₂ (I)	2,0	0,25	3,0	150	0,29	330	5,5	3,8
№ 2	MgCl _x (OEt) _{2x} ·nEtOH* ¹	2,2	0,13	3,6	164	0,37	195	3,5	2,6
№ 3	MgCl ₂ ·nDBPh* ²	2,2	0,25	2,0	91	0,42	208	2,8	2,0

Примечание. Условия полимеризации: гептан, $P_{C_2H_4} = 0,4$ МПа; 80 °С; [ТИБА] = 4,8 ммоль/л; 1 ч.
^{*1} Содержание OEt = 15,7 мас.% (Н¹ – ЯМР анализ).
^{*2} Содержание DBPh = 16,5 мас.% (хроматографический анализ).

титана и, соответственно, приводит к получению ПЭ с более узким ММР. Напротив, дополнительные акцепторные центры (в виде AlCl₃ или TiCl₄ (TiCl₃) (при высоком содержании титана)) на носителе — хлориде магния усиливают неоднородность поверхности ТМК, что приводит к уширению ММР получаемого ПЭ.

Состав соединения переходного металла. Данные, полученные нами при сравнительном исследовании нанесенных катализаторов TiCl₄/MgCl₂ и VCl₄(VOCl₃)/MgCl₂, позволяют заключить, что активные центры ванадиймагниевого катализатора (АЦ ВМК) еще более неоднородны по сравнению с АЦ ТМК в реакции переноса полимерной цепи с водородом. В результате ПЭ, полученный на ВМК, имеет широкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 17 \div 30$) с бимодальным характером [11–13]. Эти катализаторы отличает более высокая сополимеризующая способность по сравнению с ТМК при сополимеризации этилена с α -олефинами [14]. Сополимеры, получаемые на ВМК, характеризуются намного более высокой композиционной однородностью по сравнению с сополимерами, полученными на ТМК [15]. Сополимеризация этилена с α -олефинами — основной метод модификации полимера при получении ПЭ ряда марок, например, трубных, и ВМК, позволяющего получать композиционно-однородные полимеры с широким бимодальным ММР, является оптимальным катализатором для получения трубных марок ПЭ.

Полученные в ходе изучения процессов формирования активного компонента катализатора и влияния его состава на регулирование молекулярно-массовых характеристик ПЭ данные были ис-

пользованы нами при разработке новых модификаций нанесенных катализаторов полимеризации этилена.

Разработка новых модификаций нанесенных катализаторов циглерового типа с оптимальным составом и контролируемой морфологией частиц катализаторов и полимеров

Современные катализаторы, используемые в производстве полиолефинов, помимо высокой активности должны удовлетворять ряду требований, связанных с технологией их применения и необходимостью получения полимеров с регулируемой молекулярной структурой. Одним из таких требований является заданный гранулометрический состав и оптимальная пористая структура катализаторов, позволяющих получать полимеры с узким распределением частиц по размеру и повышенной насыпной плотностью.

Для оптимизации морфологии частиц катализаторов и полимеров, а также с целью оптимизации состава этих катализаторов нами был применен новый подход при синтезе носителей: использование в качестве исходных соединений при формировании носителя растворимых соединений магния, в частности, магнийорганических соединений (МОС) состава Ph₂Mg·nMgCl₂·mR₂O, где R₂O — дибутиловый или диизоамиловый эфир. Хлорирование МОС оптимальными хлорирующими агентами в контролируемых условиях позволило получать частицы катализатора разных размеров, плотности и состава.

В результате исследований были разработаны

Таблица 4

Характеристики нанесенных катализаторов в процессе получения ПЭВП суспензионным методом

Катализатор	Полиэтилен	Выход ПЭ, кг/г Ti	[H ₂] ^{*1} , об.%	ИР(5 кг), г/10 мин	ММР Mw/Mn	НП ^{*2} , г/л	SPAN ^{*3}	Лит. источник
ТМК (ИКТ-8-12М)	Литьевой	200–400	60	8–15	6–8	350–400	0,5–0,8	[16, 17]
		600–1000	20	8–15	4–6	400–450	0,5–0,8	[18]
ВМК (ИКТ-8-13М)	Трубный пленочный	250–350	5–6	0,3-0,5	18–28	400–450	0,5–0,8	[19]
ТМК (ИКТ-8-20)	СВМПЭ ^{*4}	500–4000	0	0	–	350–450	0,5–0,8	[20–25]

^{*1} Количество H₂, необходимое для получения литьевых марок ПЭВП с ИР(5) = 10 г/10 мин.
^{*2} Насыпная плотность порошка полимера.
^{*3} Распределение частиц по размеру.
^{*4} ММ = (1÷9)·10⁶ г/моль, размер частиц порошка СВМПЭ 60–350 мкм (регулируется).

высокоактивные нанесенные катализаторы с улучшенной морфологией и оптимальным составом, которые можно использовать для получения суспензионным методом ПЭ разных марок (табл. 4).

Была отработана технология синтеза ТМК и ВМК разных модификаций, заключающаяся в оценке масштабного перехода от лабораторных к опытным образцам катализаторов. Нарботаны опытные партии катализаторов (0,2–1,0 кг) с характеристиками, соответствующими исходным лабораторным образцам.

Нарботанные катализаторы, отличающиеся размером частиц и составом активного компонента, позволяют получать требуемый широкий набор марок ПЭ высокой плотности суспензионным методом, а также перспективный конструкционный материал — СВМПЭ. Опытные партии этих катализаторов успешно испытаны на опытно-промышленных российских (получения СВМПЭ) и зарубежных (получение ПЭВП суспензионным методом) установках.

Литература

1. *Kashiwa N.* // Journal of Polymer Science, Part A.: Polymer Chemistry. 2004. Vol. 42. P. 3.
2. *Zakharov V.A., Paukshtis E.A., Mikenas T.B.* et al. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1995. Vol. 89. P. 55.
3. *Микенас Т.Б., Витус Е.Н., Захаров В.А.* и др. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 1. С. 150.
4. *Захаров В.А., Микенас Т.Б., Витус Е.Н.* и др. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 2. С. 301.
5. *Zakharov V.A., Makhtarulin S.I., Perkovets D.V., Moroz E.M.* Catalytic Polymerization of Olefins. (Eds Keii T., Soga K.). N-Y.: Elsevier, 1986. P.71.
6. *Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B.* et al. // Journal of Applied Polymer Science. 2006. Vol. 102. № 6. P. 5436.
7. *Zakharov V., Matsko M., Echevskaya L., Mikenas T.* // Macromolecular Symposia. 2008. Vol. 260. Issue 1. P.184.
8. *Mikenas T.B., Tregubov A.A., Zakharov V.A.* et al. // Polimery. 2008. Vol. 53. № 5. P. 353.
9. *Tregubov A.A., Zakharov V.A., Mikenas T.B.* // Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry. 2009. Vol. 47. P. 6362.
10. *Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., Matsko M.A.* et al. // Journal Applied Polymer Science. 2010. Vol. 115. P. 2432.
11. *Захаров В.А., Микенас В.А., Ечевская Л.Г.* // Химическая промышленность. 1997. № 12. С. 808.
12. *Zakharov V., Echevskaya L., Mikenas T.* et al. // Chinese Journal of Polymer Science. 2008. Vol. 26. № 5. P. 553.
13. *Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B., Zakharov V.A.* // Polymer International. 2006. Vol. 55. № 2. P. 165.
14. *Захаров В.А., Ечевская Л.Г.* // Высокомолекулярные соединения. 1997. Т. 39. С. 1396.
15. *Matsko M.A., Echevskaya L.G., Zakharov V.A.* et al. Study of Multi-Site Nature of Supported Ziegler-Natta Catalysts in Ethylene-Hexene-1 Copolymerization//Macromolecular Symposia. 2009. Vol. 282. Issue 1. P. 157.
16. Пат. 2064836 (РФ). Способ получения нанесенного катализатора для полимеризации и сополимеризации этилена с альфа-олефинами / В.А. Захаров, С.И. Махтарулин, С.А. Сергеев, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, Л.Г. Ечевская, А.Д. Хмелинская. 1996.
17. Пат. 2257263 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, Т.Б. Микенас, В.А. Захаров. 2005.

18. Пат. 2303605 (РФ). Способ получения полиэтилена / Т.Б. Микенас, В.А. Захаров, В.Е. Никитин, Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько. 2007.
19. Пат. 2356911 (РФ). Способ получения полиэтилена и сополимеров этилена с альфа-олефинами с широким молекулярно-массовым распределением / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, А.А. Трегубов, Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько. 2009.
20. Пат. 2303608 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, Н.В. Мозгунова. 2007.
21. Пат. 2320410 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, В.А. Захаров, Н.В. Мозгунова. 2008.
22. Пат. 2303608 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, Н.В. Мозгунова. 2007.
23. Пат. 2 346 006 (РФ). Катализатор и способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием этого катализатора / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, Н.В. Мозгунова. 2007.
24. Пат. 2306178 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации с использованием этого катализатора / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин. 2007.
25. Пат. 2346006 (РФ). Катализатор и способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием этого катализатора / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, Н.В. Мозгунова. 2009.

УДК 541.128 : 661.183.6 :
: 665.644 : 665.622.24

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОБЛАГОРОЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

© 2011 г. **Е.В. Уржумова**¹,
Л.М. Величина¹, **А.В. Вос-**
мериков¹, **А.Е. Ермаков**²

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Введение

Наноразмерные порошки (НРП) металлов обладают свойствами, существенно отличающимися от свойств соответствующих массивных металлов. Они характеризуются малым размером частиц, большой удельной поверхностью, особым фазовым состоянием, высокой каталитической и химической активностью [1]. Физико-химические и каталитические свойства НРП металлов стали изучать сравнительно

недавно, а данных о возможности их применения в качестве модифицирующих добавок к высококремнеземным цеолитам (ВКЦ) типа ZSM-5 в литературе очень мало. Нанопорошки металлов как активные компоненты катализаторов исследованы в процессах переработки низкооктановых бензинов, конверсии метана, восстановления оксидов азота, синтеза Фишера—Тропша, гидрирования органических соединений [2–6]. Учитывая взаимосвязь размерного фактора частиц с их каталитической способностью, есть основания предполагать, что НРП металлов, добавленные к цеолитам, способствуют повышению их каталитической активности в процессе превращения углеводородов разных классов.

Известно, что цеолиты семейства пентасил высоко гидрофобные, термостабильные, не требующие

Уржумова Е.В. – аспирант Института химии нефти СО РАН. Тел.: (382) 249-24-91. E-mail: Urzhumova@t-sk.ru.

Величина Л.М. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Телефон тот же. E-mail: dmps@ipc.tsc.ru.

Восмериков А.В. – докт. хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел.: (382) 249 10-21. E-mail: pika@ipc.tsc.ru.

Ермаков А.Е. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией Института физики металлов УрО РАН. Тел.: (343) 374-43-54. E-mail: yermakov@imp.uran.ru.