

Streszczenie

Katalizator Phillipsa ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) to jeden z najczęściej stosowanych w przemyśle układów katalitycznych umożliwiających otrzymanie polietylenu wysokiej gęstości (HDPE). Pomimo wielu lat intensywnych prac badawczych wiele kwestii związanych z jego naturą chemiczną nie zostało w pełni zrozumianych. Struktura form tlenkowych chromu na powierzchni utlenionego i zredukowanego katalizatora nie jest jednoznacznie zdefiniowana. Ponadto, nieznanym jest mechanizm redukcji oraz powstawania centrów aktywnych. Celem badań teoretycznych (DFT) prowadzonych w ramach tej pracy doktorskiej było poznanie tych mechanizmów oraz struktury form tlenkowych katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$.

W pierwszej części pracy badano strukturę form tlenkowych chromu na powierzchni amorficznej krzemionki. Otrzymane wyniki wskazują, że formy dimeryczne są mniej stabilne termodynamicznie w porównaniu do form monomerycznych, stąd te drugie powinny dominować na powierzchni badanego katalizatora. Redukcja niektórych formy monomerycznych może przebiegać z wytworzeniem formy Cr(IV), niemniej, w większości przypadków prowadzi do Cr(II). Cr(III) może natomiast powstawać na skutek hydrolizy wiązań Cr-O-Si form powierzchniowych lub podczas hydratacji potencjalnych form dimerycznych.

W kolejnej części pracy badano mechanizm polimeryzacji etylenu w obecności układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. Analizowano potencjalne mechanizmy generowania centrów aktywnych z udziałem form Cr(II), Cr(III) oraz Cr(V), w tym kilka nowych, niepostulowanych w literaturze. W przypadku form Cr(II) najniższe bariery aktywacji związane są z powstawaniem cyklicznych produktów przejściowych. Dla form Cr(III) wyznaczone bariery analogicznych przekształceń są wyższe. Mechanizm polimeryzacji zaproponowany w oparciu o formę Cr(III)-OH, do tej pory nie postulowaną w literaturze, charakteryzuje się najniższą całkowitą barierą aktywacji. W pierwszym etapie tego mechanizmu dochodzi do wytworzenia centrum aktywnego Cr(III)-CH=CH₂. Analizowano również możliwą rolę rodnikowych defektów powierzchniowych w generowaniu centrów aktywnych oraz w przekształcaniu form monomerycznych Cr(II) do Cr(III).

W ostatniej części pracy badano różne potencjalne mechanizmy redukcji katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ etylenem. Otrzymane wyniki wskazują, że najkorzystniejsza kinetycznie jest redukcja formy diokso Cr(VI) przebiegająca z wytworzeniem centrum Cr(II) oraz dwóch cząsteczek HCHO. Formaldehyd może następnie ulegać utlenieniu do CO₂ i H₂O. Mniej prawdopodobne jest jego przekształcenie do estru.