

УДК 541.64:547.313.2

**О МЕХАНИЗМЕ МАССОПЕРЕНОСА В РАСТУЩЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ
ЧАСТИЦЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

Кокотов Ю. В., Консетов В. В., Яновский Э. А.

Предложена модель роста частицы полиэтилена, основанная на допущении о кипении растворителя на поверхности катализатора и учете конвективного переноса растворенного мономера под действием капиллярных сил. Определены условия, при которых возможно получение крупных частиц полиэтилена, не требующих грануляции.

Одной из основных задач совершенствования процессов производства ПЭВП является получение достаточно крупных и плотных полимерных частиц, переработка которых возможна при исключении энерго- и металлоемкой стадии грануляции. Решение этой задачи при высокой активности катализатора требует создания адекватного описания процесса роста частицы «полимер—катализатор» с учетом явлений тепломассопереноса.

Модель диффузии к ядру. Наиболее простой является модель роста полимерной частицы на твердой, не разрушающейся в процессе полимеризации, сферической частице катализатора, основанная на допущении о диффузии мономера к поверхности катализатора через пористый слой полимера (рис. 1). При этом профиль концентрации мономера в полимерной частице в квазистационарном приближении когда время роста частицы t много больше времени установления профиля концентрации ($\tau \sim R^2/D$) описывается уравнением

$$\frac{1}{x^2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0,$$

решение которого имеет вид

$$c = a - b/x, \quad a = \frac{c^* R - c_{\text{нов}} r}{R - r}, \quad b = \frac{c^* - c_{\text{нов}}}{1/r - 1/R}, \quad R = R(t),$$

где c — концентрация этилена в полимерной частице, c^* — равновесная концентрация этилена в реакторе, $c_{\text{нов}}$ — концентрация этилена на поверхности частицы катализатора, r — радиус частицы катализатора на носителе, R — радиус частицы полимера, x — текущее значение радиуса.

Диффузионный поток мономера к ядру катализатора равен

$$q_{\text{ст}} = 4\pi R^2 D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=R} = 4\pi D (c^* - c_{\text{нов}}) \frac{rR}{R-r},$$

где D — коэффициент диффузии этилена в пористой частице. Рост частицы описывается уравнением

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Dr(c^* - c_{\text{нов}})}{R(R-r)(1-\varphi)\rho_n},$$

где φ — пористость частицы, а ρ_n — плотность ПЭ.

При $R \gg r$ получим соотношение для радиуса полимерной частицы

$$R \approx \left[3D \frac{c^* - c_{\text{нов}}}{(1-\varphi)\rho_n} rt \right]^{1/3} \quad (1)$$

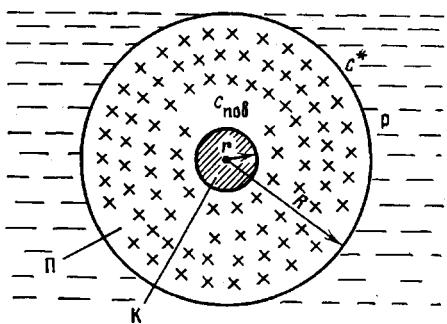


Рис. 1

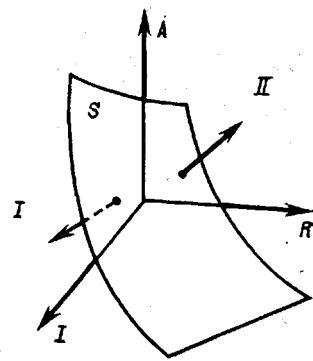


Рис. 2

Рис. 1. Модель диффузии к ядру; П – полимер, К – катализатор, Р – растворитель

Рис. 2. Граница достижимых параметров процесса: I – область возможных и II – область недостижимых параметров процесса

Введем следующие характеристики качества процесса полимеризации: A – активность, равная выходу ПЭ на единицу веса катализатора за единицу времени ($A = \frac{\rho_k(1-\varphi)R^3}{t\rho_k r^3}$, где ρ_k – плотность катализатора); $I = At$ – относительный выход ПЭ на единицу веса катализатора; R – радиус частиц полимера.

Совершенствование полимеризационного процесса связано с увеличением каждой из трех указанных характеристик.

Соотношение (1) позволяет в первом приближении получить следующую связь между величинами A , I , R :

$$A \cong 3D \frac{c^* - c_{\text{нов}}}{\rho_k(1-\varphi)^{\frac{1}{3}}} \left(\frac{\rho_k}{\rho_k} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot I^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{1}{R^2}$$

Учитывая, что $c_{\text{нов}} > 0$ ($c_{\text{нов}} \rightarrow 0$ при неограниченном повышении активности катализатора), $D < D_m$ (D_m – коэффициент молекулярной диффузии этилена в растворителе) и

$$\left(\frac{\rho_k}{\rho_k} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{(1-\varphi)^{\frac{1}{3}}} \sim 1, \quad \text{получим} \quad A \leq 3D_m \frac{c^*}{\rho_k} \cdot \frac{I^{\frac{1}{3}}}{R^2}.$$

Таким образом, если перенос мономера в частице осуществляется по рассматриваемому механизму, то соотношение $A = 3D_m \frac{c^*}{\rho_k} \cdot \frac{I^{\frac{1}{3}}}{R^2}$ задает в пространстве параметров A , I , R поверхность S , ниже которой лежат принципиально достижимые характеристики процесса, а параметры, лежащие выше данной поверхности, не могут быть достигнуты путем совершенствования каталитической системы (рис. 2).

Расчеты показывают, что параметры всех существующих и создаваемых в настоящее время процессов сусpenзионной полимеризации этилена лежат ниже поверхности S , т. е. в области возможных параметров реакции.

Однако известны процессы, параметры которых лежат существенно выше упомянутой поверхности. Примером может служить разработанный итальянской фирмой «Montedison» процесс, в котором за время пребывания ~0,5 ч получают плотные сферические частицы ПЭ диаметром 2–3 мм, а выход составляет несколько килограммов ПЭ на 1 г катализатора [1]. При этом обращается особое внимание на прочность частиц носителя.

Необходимо выявить физические механизмы, обеспечивающие столь высокую скорость роста частицы ПЭ.

Дробление частицы носителя с катализатором и распределение его по объему полимерной частицы. Ряд авторов [2, 3] предлагает модель, предполагающую дробление катализатора на множество мелких субчастиц. Предельный случай такой модели (непрерывное распределение активных центров по объему частицы) подробно рассмотрен в работе [4]. Распределение мономера по радиусу частицы в квазистационарном приближении описывается уравнением

$$D\Delta c = \frac{D}{x^2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial c}{\partial x} \right) = k\psi c, \quad (2)$$

где ψ – концентрация активных центров, k – константа скорости реакции с граничными условиями

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad c|_{x=R} = c^*$$

При этом зависимость $R(t)$ определяется уравнением

$$\frac{dR}{dt} = D \frac{1}{\rho_n(1-\varphi)} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=R} = \frac{k}{R^2(1-\varphi)\rho_n} \int_0^R c(x)\psi(x)x^2 dx, \quad (3)$$

$$R|_{t=0} = r$$

Однако в работе [4] не учитывается, что распределение активных центров $\psi(x)$ также формируется в процессе роста полимерной частицы. Это распределение принимается равномерным, что приводит к значительным ошибкам при оценке скорости роста частицы.

Пренебрегая диффузией субчастиц катализатора в частице полимера, получим уравнение для $\psi(x, t)$. Выделим элементарный объем растущей полимерной частицы δV

$$\frac{d}{dt}(\delta V) = \frac{k\psi c}{\rho_n(1-\varphi)} \delta V$$

Поскольку $\psi\delta V = \text{const}$, получим

$$\frac{d\psi}{dt} = -\frac{\psi}{\delta V} \cdot \frac{d(\delta V)}{dt} = -\frac{k\psi^2}{\rho_n(1-\varphi)} \quad (4)$$

Здесь $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + V_x \frac{\partial}{\partial x}$ – полная производная; V_x – радиальная составляющая скорости рассматриваемого элементарного объема относительно центра полимерной частицы. Начальное условие для уравнений (2)–(4) имеет вид

$$\psi|_{t=0} = \psi_0(x), \quad x \in (0, r)$$

Непосредственное численное решение системы уравнений (2)–(4) представляет значительные трудности. Однако нами был разработан достаточно простой метод ее численного решения, основанный на одновременном использовании переменных Эйлера и Лагранжа. Полученные расчетные зависимости при некоторых значениях параметров процесса представлены на рис. 3. Анализ результатов расчета позволяет сделать следующие выводы. Модель дробленного катализатора не обязательно дает более высокую скорость роста частицы, чем модель диффузии к ядру, поскольку значительная часть катализатора находится в области $x < r$ даже при $R \gg r$. Отметим, что этот результат не мог быть получен в предположении о равномерном распределении катализатора по объему полимерной частицы. Учет дробления катализатора деформирует поверхность S , однако при этом все равно не достигаются характеристики, позволяющие проводить процесс без грануляции.

Таким образом, диффузия как при наличии, так и в отсутствие дробления катализатора, не может обеспечить наблюдаемой скорости роста частиц, достаточной для проведения процесса без грануляции т. е. имеет место конвективный перенос мономера к поверхности катализатора.

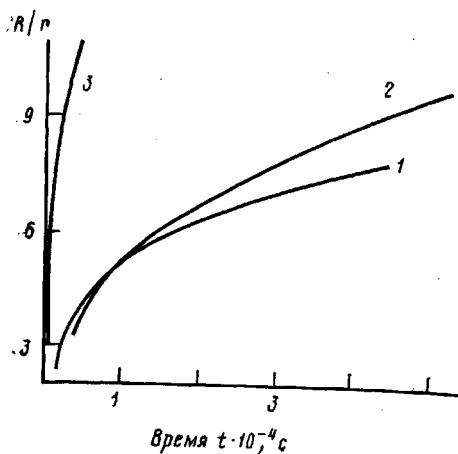


Рис. 3

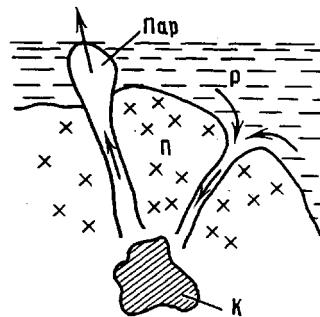


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость безразмерного радиуса от времени по моделям диффузии к ядру (1), раздробленного катализатора (2), отсутствия диффузионного торможения (3).

Значения параметров $r = 100$ мкм, $D = 1,35 \cdot 10^{-9}$ м²/с; $k\phi_0 = 15$ 1/с; $c^* = 50$ кг/м³

Рис. 4. Модель теплового насоса; П – полимер, К – катализатор, Р – растворитель, Пар – паровая фаза

Модель «теплового насоса». Оценка перепада температуры в полимерной частице, исходя из соотношения

$$\Delta T \sim \rho_n q R^3 / 3t\lambda r$$

(λ – коэффициент теплопроводности, q – тепловой эффект полимеризации), показывает, что при полимеризации этилена на высокоактивных нанесенных катализаторах температура на поверхности катализатора может быть на несколько десятков градусов выше средней температуры в реакторе. При этом могут возникнуть условия, обеспечивающие конвективный перенос насыщенного мономером растворителя к поверхности катализатора по узким порам под действием капиллярных сил, испарение растворителя за счет тепла реакции и удаление паров растворителя через крупные поры полимерной частицы (рис. 4). Таков механизм работы получивших в последние годы широкое распространение тепловых трубок, которые обеспечивают чрезвычайно высокую интенсивность продольного теплопереноса.

Для осуществления подобного механизма конвективного переноса необходимо выполнение двух условий.

Во-первых, теплота полимеризации этилена должна быть достаточной для испарения растворителя, в котором растворен этилен, т. е. $qc > \hat{r}p$, где p – плотность раствора, \hat{r} – теплота испарения растворителя. Выполнение этого условия легко обеспечить, и оно действительно выполняется во многих процессах супензионной полимеризации.

Во-вторых, парциальное давление растворителя при температуре на поверхности катализатора должно быть больше, чем давление в полимеризаторе.

Оценки показывают, что для этого необходимо использовать легкокипящий растворитель, например пропан или бутан. (Фирма «Montedison» проводит свой процесс в смеси пропан – бутан). В то же время при использовании в качестве растворителя гексана или более тяжелых фракций бензина, парциальное давление которых в условиях полимеризации много меньше парциального давления этилена, возможность осуществления механизма конвективного переноса исключена.

Оценим скорость роста частицы, исходя из модели теплового насоса. В первом приближении будем считать, что вся энергия, выделяемая за счет полимеризации растворенного этилена, расходуется на испарение растворителя и преодоление сопротивления течению в порах частицы, имеющих характерный диаметр b .

Диссипация энергии в слое жидкости толщиной dx равна

$$dN = \frac{64}{Re} \rho \frac{V^2}{2} \cdot \frac{dx}{b} V \cdot 4\pi x^2 \varphi \alpha = 128\pi \alpha \mu V^2 \frac{x^2}{b^2} dx,$$

где V — радиальная составляющая скорости растворителя в порах, μ — вязкость раствора, α — доля объема узких пор.

Положим $V(x) = V_0 R^2 / x^2$, где V_0 — скорость у поверхности частицы полимера. Тогда

$$N = \int_0^R dN \approx 128\pi \alpha \mu \frac{R^4}{rb^2} V_0^2$$

С другой стороны, при полимеризации этилена выделяется энергия $W \approx 4\pi R^2 V_0 c^* q \alpha \varphi$, а затраты энергии на испарение растворителя составляют $W_1 = 4\pi R^2 V_0 \rho r \alpha \varphi$. Полагая $N \sim W - W_1$, получим

$$V_0 \sim \frac{rb^2(c^* q - \rho \hat{r})}{32\mu R^2} \quad (5)$$

В то же время, $V_0 c^* \alpha \varphi = \rho_\pi (1 - \varphi) \frac{dR}{dt}$, откуда, с учетом соотношения

(5), имеем

$$R^2 \frac{dR}{dt} \sim \frac{\alpha \varphi}{1 - \varphi} \cdot \frac{c^*(c^* q - \rho \hat{r}) B^2 r}{32\rho_\pi \mu}$$

или

$$R \sim \left(0,1 \frac{\alpha \varphi}{1 - \varphi} \cdot \frac{c^*(c^* q - \rho \hat{r})}{\rho_\pi} \cdot \frac{B^2 r}{\mu} t + r^3 \right)^{1/4}$$

Полагая $\varphi = 0,25$; $\alpha = 0,1$; $q = 4 \cdot 10^6$ Дж/кг; $r = 2 \cdot 10^{-5}$ м; $\hat{r} = 2 \cdot 10^5$ Дж/кг; $B = 10^{-7}$ м; $\rho_\pi = 10^3$ кг/м³; $\rho = 4 \cdot 10^2$ кг/м³; $c^* = 30$ кг/м³; $\mu = 2 \cdot 10^{-4}$ кг/м·с; $t = 10^3$ с, получим $R \sim 1,6$ мм, т. е. конвективный перенос по рассмотренному механизму при соответствующей активности катализатора может обеспечить очень высокую скорость роста частицы, что объясняет имеющиеся в литературе экспериментальные данные. Подробная математическая модель полимеризации должна учитывать, что реакция происходит не при температуре сuspензии, а при температуре кипения растворителя при давлении полимеризации. Температура же в реакторе определяет лишь концентрации мономера и водорода в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cimriani C., Trischman C. A. Chem. Engng, 1982, № 10, p. 66.
 2. Nagel E. J., Kirilov V. A., Ray W. H. Industr. and Engng Chem. Product Res. Development, 1980, v. 19, № 3, p. 372.
 3. Букатов Г. Д., Зайковский В. И., Захаров В. А., Крюкова Г. Н., Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 542.
 4. Хохлов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 9, с. 662.
- Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
10.XI.1984

ON THE MECHANISM OF MASS TRANSFER IN THE GROWING POLYMER PARTICLE IN THE COURSE OF POLYMERIZATION OF ETHYLENE

Kokotov Yu. V., Konsetov V. V., Yanovskii E. A.
Summary

The model of the growth of the PE particle is proposed with the assumption about boiling of a solvent on the catalyst surface and taking into account the convective transfer of the dissolved monomer under the action of capillary forces. The conditions of formation of large PE particles not demanding the granulation have been determined including the use of low-boiling solvents and suitable choice of the process parameters.