

УДК 541.64:547.313

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ТВЕРДЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Скоморохов В. Б., Захаров В. А., Букатов Г. Д.,  
Кириллов В. А., Крюкова Г. Н.

Для полимеризации этилена на высокоактивных катализаторах проанализировано распределение концентрации мономера по радиусу растущей полимерной частицы в зависимости от времени полимеризации, величины коэффициента диффузии, размера микро- и макрочастиц катализатора. Модель роста полимерной частицы выбрана на основе электронно-микроскопического исследования частиц полимера, образующихся в процессе полимеризации. Показано, что диффузия мономера может влиять на скорость процесса на начальном этапе полимеризации; с увеличением выхода влияние диффузии резко снижается. Вероятность диффузионного торможения процесса определяется только размером частицы катализатора и пористой структурой полимера.

Анализ процессов массопереноса при каталитической полимеризации олефинов проводился в ряде работ [1–4]. В некоторых из них [2–4] найдено влияние диффузии мономера на скорость полимеризации и на этой основе объяснены экспериментальные данные о широком ММР полиолефинов, получаемых на твердых катализаторах. Сравнительно недавно [5] показано, что широкое ММР полипропилена, полученного на треххлористом титане и нанесенном титанмагниевом катализаторе, определяется не влиянием диффузии мономера, а связано с неоднородностью активных центров на поверхности катализатора.

При анализе процессов массопереноса важное значение имеют данные о строении полимерных частиц и распределении в них частиц катализатора. Частицы полиолефинов, образующиеся непосредственно в процессе полимеризации, имеют сложную морфологию, которая связана со структурой катализатора [6–8]. В работе [8] предложена схема формирования частиц ПП, получаемого на треххлористом титане. Согласно этой схеме, полимеризация протекает на поверхности микрочастиц катализатора размером 10–100 нм с образованием глобуллярных микрочастиц ПП размером 0,2–1 мкм, составляющих макрочастицу ПП. При этом на каждой макрочастице катализатора образуется одна макрочастица полимера, состоящая из глобуллярных микрочастиц ПП с включенными в них микрочастицами катализатора.

В настоящей работе представлены электронно-микроскопические данные о морфологии частиц ПЭ и ПП, образующихся в процессе полимеризации на высокоактивных нанесенных катализаторах различного состава. Эти результаты использованы при выборе модели растущей частицы полимера, для которой проведены расчеты процесса диффузии этилена при полимеризации на высокоактивном нанесенном титанмагниевом катализаторе.

**Данные электронной микроскопии; модель полимерной частицы.** На рис. 1, 2 представлены снимки образцов ПЭ и ПП, полученных на нанесенных катализаторах различного состава.

Частицы ПЭ (рис. 1, а) и ПП (рис. 1, б, в), полученные на титанмагниевых катализаторах, имеют окружлую форму со сложным рельефом поверхности. Наименьшим структурным элементом частиц ПЭ и ПП яв-

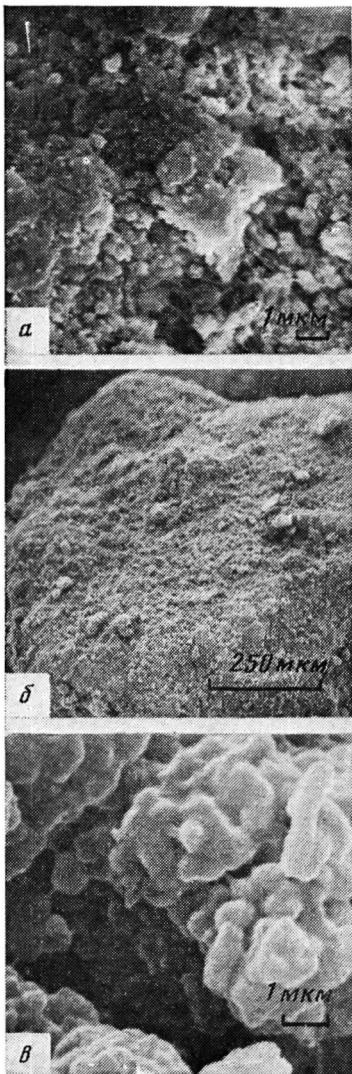


Рис. 1

Рис. 1. Микрофотографии полимеров, полученные на титанмагниевых катализаторах. *а* – ПЭ на катализаторе  $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ ; выход 6000 г ПЭ на 1 г катализатора; *б, в* – ПП на катализаторе (этилбензонат)  $MgCl_2/AlEt_3$ ; выход 860 г ПП на 1 г катализатора

Рис. 2. Микрофотографии ПЭ, полученного на хромсодержащих катализаторах. *а, б* – в гексане на катализаторе  $Cr(C_5H_5)_2/SiO_2$ ; выход 415 г ПЭ на 1 г катализатора; *в* – ПЭ в газовой фазе на катализаторе  $(Ph_3Si)_2CrO_2/SiO_2/Et_2AlEt$ ; выход 760 г ПЭ на 1 г катализатора

ляются глобулы размером 0,2–0,5 мкм. При этом на поверхности частиц ПП глобулы плотно упакованы (сросшиеся); глобулы ПЭ в ряде случаев соединены нитевидными фибриллами.

При полимеризации этилена на нанесенных хромовых катализаторах частицы полимера имеют форму, близкую к сферической (рис. 2, *а*), которая определяется формой частиц катализатора. Частицы ПЭ, полученные с использованием нанесенных хромовых катализаторов как при сусpenзионной (рис. 2, *б*), так и при газофазной полимеризации этилена (рис. 2, *в*) состоят из глобулярных микрочастиц размером 0,3–0,5 мкм. В некоторых случаях глобулы соединены нитевидными фибриллами (рис. 2, *б*).



Рис. 2

Таким образом, из представленных данных видно, что общим структурным элементом, составляющим частицы ПЭ и ПП, полученным с использованием различных катализаторов, являются глобулы размером  $\sim 0,5$  мкм.

На основании экспериментальных данных, полученных ранее [8] и приведенных в настоящей работе, модель растущей полимерной частицы можно представить в виде системы сферических микрочастиц, внутри которых содержатся микрочастицы катализатора. Полимеризация протекает на поверхности микрочастиц катализатора; мономер диффундирует к поверхности через пространство между микрочастицами полимера, а затем через слой образующегося полимера. По мере увеличения выхода полимера в ходе полимеризации увеличивается размер как микрочастиц полимера, так и полимерной макрочастицы в целом.

При анализе процессов переноса важным является вопрос о пористости полимерной частицы. В принципе возможны следующие крайние случаи: 1) полимерная макрочастица является непористой и диффузия мономера к поверхности катализатора осуществляется через слой непористого полимера; коэффициент диффузии при этом находится в интервале  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с [9]; 2) полимерная макрочастица является пористой. Транспорт мономера происходит по порам между микрочастицами полимера (с коэффициентом диффузии, близким к молекулярному в жидкости) ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с), а затем к поверхности катализатора через слой непористого полимера.

Были проанализированы оба варианта. При этом в расчетах использовали следующие размеры отдельных структурных элементов модели, а также значения ряда констант:  $R_k = 3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ ;  $R_{k0} = 2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  см;  $D_s = 10^{-6}$ – $10^{-7}$  [9],  $D_L = 10^{-5}$ – $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с [9];  $k_p = 1 \cdot 10^7$  см<sup>3</sup>/моль·с ( $C_2H_4 \cdot 80\%$ ) [10];  $C_k = 6 \cdot 10^{-2}$  моль/моль Ti,  $[M]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>.

**Математическая модель.** Дифференциальные уравнения, описывающие полимеризацию, представляют собой обычные нестационарные уравнения диффузии в сферических координатах. Для макрочастицы имеем

$$\frac{\partial [M]_L}{\partial t} = \frac{D_L}{r_L^2} \left( \frac{\partial}{\partial r_L} \left[ r_L^2 \frac{\partial [M]_L}{\partial r_L} \right] \right) - v_n, \quad (1)$$

где  $[M]_L$ ,  $D_L$  – концентрация и эффективный коэффициент диффузии мономера в макрочастице соответственно,  $t$  – время,  $r_L$  – координата по радиусу макрочастицы полимера.

**Начальные и граничные условия**

$$r_L=0: \frac{\partial [M]_L}{\partial r_L}=0, \quad r_L=R_p: [M]_L=[M]_0, \quad t=0: [M]_L(r_L)=[M]_0,$$

где  $[M]_0$  – концентрация мономера в объеме реактора,  $R_p$  – радиус макрочастицы полимера.

В уравнении (1)  $v_n$  представляет собой суммарную скорость расходования мономера на всех микрочастицах катализатора в шаровом слое от  $r_L$  до  $r_L+dr_L$ . Для расчета этой величины необходимо одновременно с выражением (1) решать уравнение диффузии мономера через слой полимера, окружающий микрочастицу катализатора

$$\frac{\partial [M]}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial [M]}{\partial r} \right] \quad (2)$$

**Граничные и начальные условия:**

$$r=R_k: A_s \frac{\partial [M]}{\partial r} = v_n, \quad r=R_m: [M]=[M]_L, \quad t=0: [M]=[M]_0.$$

Здесь:  $[M]$ ,  $D_s$  – концентрация и эффективный коэффициент диффузии мономера в микрочастице полимера,  $R_k$ ,  $R_m$  – радиусы микрочастиц катализатора и полимера соответственно,  $r$  – координата по радиусу микрочастицы полимера,  $A_s$  – поверхность микрочастицы катализатора.

Выражение для скорости реакции  $v_k$  принималось

$$v_k = k_p [M]_s C_k, \quad (3)$$

где  $k_p$  — константа скорости роста,  $[M]_s$  — концентрация мономера на поверхности катализатора,  $C_k$  — число активных центров на микрочастице катализатора.

Многие авторы ранее при исследовании полимеризации ограничивались моделью, основанной на рассмотрении лишь одной микрочастицы полимера [2]. Как показано выше, такая модель неверна при использовании пористых катализаторов с развитой поверхностью. Тем не менее важно отметить, что, согласно расчетам по уравнению (2), даже при самом неблагоприятном соотношении параметров, приведенном в таблице, и при достижении любого диаметра полимерной частицы, скорость реакции на отдельной непористой микрочастице катализатора снижается из-за диффузионного торможения не более чем на 15%; при наиболее часто встречающихся условиях указанная величина примерно на порядок меньше. Этот вывод согласуется с расчетными данными, полученными ранее [12] при анализе процесса массопереноса на окиснохромовом катализаторе.

**Анализ полимеризации на микрочастице полимера.** Анализ процессов массопереноса, протекающих в микрочастице полимера, состоящей из полимерных микрочастиц, проводился с помощью численного решения уравнений (1)–(3). В целом применялась та же методика, что и в работе [3]. Решение проводилось с приведенными выше параметрами, соответствующими полимеризации этилена на высокоактивных нанесенных титанмагниевых катализаторах. При численном анализе варьировались коэффициенты диффузии, радиус микрочастиц и микрочастиц катализатора.

На рис. 3 показано распределение концентрации мономера по радиусу растущей микрочастицы полимера при различных временах полимеризации. Радиус микрочастицы увеличивается за время, указанное на рис. 3, от 2 (радиус микрочастицы катализатора  $R_{k0}$ ) до 60 мкм. Из рисунка видно, что на начальной стадии (время 1–60 с) наблюдается резкое снижение концентрации мономера по радиусу. Это соответствует протеканию процесса в диффузионной области. Однако при увеличении времени полимеризации градиент концентрации мономера по радиусу уменьшается и при временах полимеризации более 5 мин становится незначительным, что позволяет сделать вывод о переходе процесса в кинетическую область. Этот эффект связан с тем, что по мере роста полимерной частицы концентрация микрочастиц катализатора в единице объема микрочастицы резко падает.

Следует отметить, что полученные нами результаты по распределению концентрации мономера по радиусу полимерных частиц согласуются с расчетами работы [3] только для начальных моментов времени (интервал времени полимеризации до 100 с), но значительно расходятся для более длительных интервалов ( $10^3$ – $10^4$  с). При этом расчеты в работе [3] для длительных интервалов времени приводят к скоростям полимеризации, значительно отличающимся от их экспериментальных величин. В настоящей работе расчетные скорости полимеризации близки к экспериментальным значениям. В работе [4] были проведены расчеты диффузии мономера для полимеризации этилена при использовании квазигомогенной модели с равномерно распределенным катализатором в виде молекулярных комплексов. Однако, как показано ниже, возможное влияние диффузии на скорость полимеризации определяется во многом размером микро- и микрочастиц, а также пористой структурой, что не учитывается в рамках модели, использованной в работе [4].

Увеличение начального размера микрочастиц катализатора как за счет увеличения числа микрочастиц, так и за счет увеличения их диаметра заметно сказывается на возможности появления диффузионного торможения. На рис. 4 пример влияния этого параметра на распределение концентрации мономера по прошествии 1,5 ч после начала процесса. Видно, что увеличение диаметра микрочастицы катализатора от 4 до 20 мкм при-

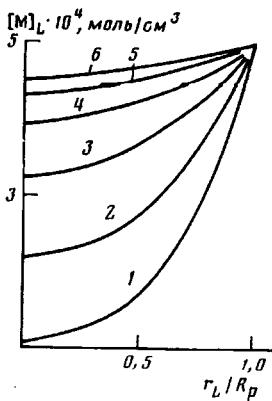


Рис. 3

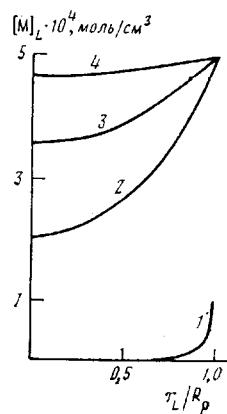


Рис. 4

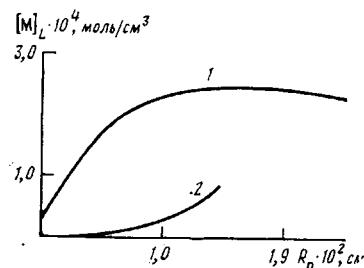


Рис. 5

Рис. 3. Изменение распределения концентрации мономера по радиусу макрочастицы полимера во времени.  $R_{k0}=2$  мкм,  $D_L=5 \cdot 10^{-7}$ . 1 —  $R_p=3$  мкм, 1 с; 2 —  $R_p=7$  мкм, 10 с; 3 —  $R_p=12$  мкм, 1 мин; 4 —  $R_p=21$  мкм, 5 —  $R_p=36$  мкм, 20 мин; 6 —  $R_p=52$  мкм, 1 ч

Рис. 4. Влияние начального радиуса макрочастицы катализатора на распределение концентрации мономера.  $t=1,5$  ч,  $D_L=5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с;  $R_{k0}=10$  (1); 5 (2); 3,5 (3) и 2 мкм (4)

Рис. 5. Изменение концентрации мономера в центре полимерной макрочастицы с увеличением ее радиуса при изменяющемся (1) и постоянном коэффициенте диффузии  $1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (2).  $t=1,5$  ч

водит к тому, что процесс полимеризации переходит из кинетической в глубокую диффузионную область. При этом скорость процесса снижается от 9 до 0,9 кг/(г катализатора) · ч.

Таким образом, расчеты показывают, что существует некоторый критический размер макрочастиц катализатора, в зависимости от которого процесс протекает в кинетической или диффузионной области. В свою очередь этот критический размер зависит от активности катализатора, определяемой концентрацией активных центров и константой скорости роста, и эффективного коэффициента диффузии, зависящего от пористой структуры полимерной частицы.

Из результатов решения, представленных на рис. 4, следует, что в случае образования непористой полимерной частицы, для которой эффективный коэффициент диффузии близок к коэффициенту диффузии мономера через полимер ( $5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с), полимеризация протекает в кинетической области, если диаметр макрочастиц катализатора не превышает 7 мкм (для значений  $C_k$  и  $k_p$ , приведенных выше). Однако экспериментально нами показано, что и при значительно более крупных частицах этого катализатора (до 50 мкм) полученный выход полимера (5–10 кг/(г катализатора) · ч) соответствует скорости процесса в кинетической области. Наши расчеты показывают, что эффективный коэффициент диффузии в данном случае должен составлять величину  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, что возможно при образовании пористой полимерной частицы. Таким образом, модель непористой полимерной частицы не соответствует экспериментальным кинетическим данным и для более точных расчетов необходимо использовать модель пористой полимерной частицы. На практике скорее всего имеет место случай, когда пористость частицы изменяется в процессе полимеризации. Вероятно, наиболее близкой к реальной ситуации является модель частицы с пористостью, уменьшающейся с увеличением радиуса макрочастицы полимера.

Для описания процессов переноса по такой частице необходимо учитывать зависимость эффективного коэффициента диффузии от пористой структуры полимера. В настоящее время мы не располагаем такими данными, однако, чтобы подчеркнуть важность этого момента, проиллюстрируем влияние усредненного по радиусу частицы коэффициента диффузии на концентрацию мономера в центре макрочастицы. При проведении расчетов приняли, что  $D_L$  при росте  $R_p$  уменьшается по экспоненциальному

закону от  $5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с до  $1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (рис. 5). Для сравнения приведены данные, полученные при постоянном коэффициенте диффузии, равном  $1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (рис. 5, кривая 2). Из рисунка видно, что концентрация мономера в случае переменного коэффициента диффузии остается существенно более высокой даже тогда, когда коэффициент диффузии становится минимальным. Выход полимера в первом случае соответствует экспериментальным данным (11 кг/г катализатора); во втором случае он заметно ниже (2,6 кг/г катализатора).

Авторы выражают благодарность Т. М. Ивановой, С. А. Сергееву и С. И. Махтарулину за предоставленные образцы катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Buls V. W., Higgins T. L.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. P. 925.
2. *Grabtree J. R., Grimsby F. N., Nummelin A. N., Skechby J. M.* // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. № 3. P. 959.
3. *Nagel E. J., Kirillov V. A., Ray W. H.* // Industr. and Engng Chem. Prod. Res. Dev. 1980. V. 19. № 3. P. 372.
4. *Ходлов В. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 662.
5. *Keii T., Morinaga A., Echigoya S., Suzuki E., Tamura M., Shinagawa G., Doi Y.* // Proc. IUPAC Macromolec. Symp. Amherst, 1982. P. 237.
6. *Hock C. W.* // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. № 12. P. 3055.
7. *Wristers J. J.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 1601.
8. *Букатов Г. Д., Зайковский В. И., Захаров В. А., Крюкова Г. Н., Фенелонов В. Б., Зарагаская Р. В.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 542.
9. *Michaels A. S., Bixler H. I.* // J. Polymer Sci. 1961. Т. 50. № 154. P. 329.
10. *Zakharov V. A., Chumaevskii N. B., Bukatov G. D., Makhtarulin S. I., Yermakov Yu. I.* // React Kinetic Catal. Letters. 1974. V. 4. № 2. P. 329.
11. *Chumaevskii N. B., Zakharov V. A., Bukatov G. D., Kuznetsova G. I., Yermakov Yu. I.* // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 3. S. 747.
12. *Ермаков Ю. И., Михальченко В. Г., Бесков В. С., Грабовский Ю. П., Эмирова И. В.* // Пласт. массы. 1970. № 9. С. 7.

Институт катализа  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
10.X.1985

#### MASS TRANSFER PROCESSES DURING POLYMERIZATION OF OLEFINES ON SOLID HIGH-EFFECTIVE CATALYSTS

**Skomorokhov V. B., Zakharov V. A., Bul'atov G. D.,  
Kirillov V. A., Kryukova G. N.**

#### Summary

For polymerization of ethylene on high-effective catalysts the distribution of monomer concentration along the radius of growing polymer particle is analysed for various times of polymerization, values of coefficients of diffusion, dimensions of micro- and macroparticles of a catalyst. The model of the growth of a polymer particle is chosen basing on results of electron microscopy. Diffusion of a monomer is shown to affect the rate of polymerization only on the initial stage of polymerization, with increasing of the yield the diffusion effect is sharply decreased. The probability of diffusional retardation of the process depends only on the size of the catalyst particle and porous structure of a polymer.