

© 1990 г. Ю. В. Чернышова, В. Б. Скоморохов, В. А. Кириллов

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ НА НАБЛЮДАЕМЫЙ ПОРЯДОК РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

С использованием математической модели монодисперсной частицы полимера рассмотрен эффект изменения наблюдаемого порядка реакции в ходе полимеризации в зависимости от степени диффузионного торможения в полимерной частице. Полученные выводы могут быть использованы для оценки влияния диффузии на кинетику реакции.

В работах [1, 2] было показано, что в процессах полимеризации олефинов на твердых катализаторах диффузионное торможение в отдельной частице полимера с ее ростом уменьшается. В результате, несмотря на то что реакция полимеризации имеет первый порядок по мономеру, наблюдавшая скорость реакции может отличаться от первого порядка для зерен катализатора, работающих в области заметного внутридиффузионного торможения [3, 4].

Действительно, наблюдаемая скорость превращения для реакции первого порядка запишется как $v_{\text{наб}} = k c_0 \eta$, где k – константа скорости, с^{-1} ; c_0 – концентрация мономера в объеме реактора (вблизи поверхности растущей частицы), моль/л; η – степень использования катализатора в полимерной частице. Поскольку для реакции первого порядка степень использования для обычных катализитических систем не зависит от c_0 , то $v_{\text{наб}}$ отвечает первому порядку. Когда же, как в рассматриваемом случае, η в результате роста частицы и соответствующего уменьшения диффузионного торможения увеличивается, среднее значение $v_{\text{наб}}$ за определенный отрезок времени будет зависеть от степени изменения η на протяжении этого отрезка времени. Зависимость $v_{\text{наб}}$ от c_0 , таким образом, можно записать

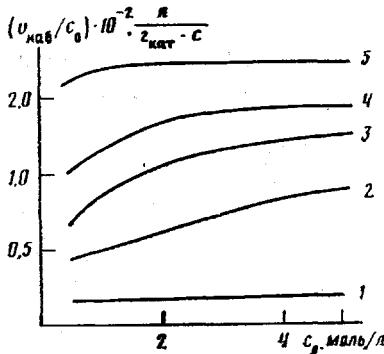
$$\frac{dv_{\text{наб}}}{dc_0} = k \left(\eta + c_0 \frac{d\eta}{dc_0} \right)$$

Рассмотрим этот эффект подробнее, пользуясь математической моделью монодисперсной частицы полимера [2] (заметим, что в случае бидисперсной модели [4] полученные выводы остаются неизменными). Основные параметры модели соответствуют их средним значениям для процесса полимеризации этилена на высокоактивных титан-магниевых катализаторах, а именно: константа скорости роста $k_p = 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, концентрация активных центров $c_a = 6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/моль Ti}$, радиус микрочастиц катализатора $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, радиус макрочастиц катализатора $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Коэффициент диффузии в макрочастице варьировали от $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (глубокая диффузионная область) до $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ (практически кинетическая область). Степень использования $\eta_{\text{ср}}$ изменялась соответственно от 0,09 до 0,90.

На рисунке приведены значения $v_{\text{наб}}/c_0$ в зависимости от c_0 для различных коэффициентов диффузии, где $v_{\text{наб}}$ – скорость полимеризации, измеренная как средняя за 1 ч, $\text{г}/\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{с}$. Видно, что наблюдаемый порядок реакции n изменяется в зависимости от степени диффузионного торможения. Порядок остается первым как для очень сильных, так и для слабых степеней торможения ($\eta_{\text{ср}}$ соответственно 0,09 и 0,90) и становится промежуточным между первым и вторым для средних степеней торможения ($\eta_{\text{ср}}$ в пределах от 0,3 до 0,6). Величина n достигает максимума при значении $\eta_{\text{ср}} = 0,3$ и составляет при этом $\sim 1,4$.

Максимум n довольно слабо зависит от константы скорости реакции, т. е. от активности катализатора. Так же мало величина порядка реакции зависит и от того, в области малых или больших концентраций мономера производится ее определение (отличие имеет место во втором знаке после запятой с тенденцией к увеличению при малых концентрациях). Наблюдается слабый оптимум и при изменении интервала времени t , за который определяется средняя скорость полимеризации. Так, для ус-

Зависимость $v_{\text{изб}}/c_0$ от c_0 . Значения $D(D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с})$, $\eta_{\text{ср}}$ и n соответственно: 1—0,10; 0,09; 1,00; 2—0,50; 0,30; 1,38; 3—0,70; 0,40; 1,23; 4—1; 0,60; 1,10; 5—5; 0,90; 1,01



ловий кривой 3 на рисунке получено, что при $t=10$ мин порядок $n=1,27$, при $t=30$ мин $n=1,29$, и при $t=60$ мин $n=1,23$.

В некоторых работах по исследованию полимеризации олефинов на катализаторах Циглера — Натта [5, 6] отмечали, что при низких концентрациях мономера c_0 порядок по мономеру становится больше первого. Авторы объясняют этот эффект различными химическими особенностями процесса, например участием мономера в реакции инициирования цепи. Однако, учитывая отмеченное выше, можно предположить, что в некоторых случаях заметный вклад в увеличение порядка реакции вносит диффузионное торможение в макрочастицах полимера. Более того, именно такое увеличение порядка реакции, наблюдаемое, однако, в отличие от упомянутых работ в широком диапазоне изменения концентраций мономера, может служить признаком наличия диффузионного торможения, и наоборот — строгий первый порядок при достаточно высокой активности катализатора (например, более 1 кг/Г_{кат}·ч при $c_0=0,5$ моль/л) — отсутствием такового.

Поскольку, как правило, получить экспериментальное доказательство того, что исследование полимеризации проводится в кинетической области, представляет известные трудности, обсуждаемое здесь явление изменения порядка реакции может служить одним из методов определения наличия или отсутствия диффузионного торможения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Floyd S., Mann G. E., Ray W. H. // Intern. Symp. on Future Aspects of Olefin Polymerization. Tokyo, 1985.
2. Скокорогов В. Б., Захаров В. А., Букатов Г. Д., Кириллов В. А., Крюкова Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. С. 882.
3. Floyd S., Heiskanen T., Taylor T. W., Mann G. E., Ray W. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. P. 1021.
4. Скокорогов В. Б., Захаров В. А., Кириллов В. А., Букатов Г. Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1295.
5. Keil T. Kinetics of Ziegler — Natta Polymerization. Tokyo, 1972.
6. Чирков И. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976.

Институт катализа
СО АН СССР

Поступила в редакцию
10.05.89