

УДК 541.64:547.313.3

РОЛЬ ДИФФУЗИИ МОНОМЕРА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1993 г. В. Б. Скоморохов, В. А. Захаров, В. А. Кириллов

Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 05.08.92 г.

Проанализированы экспериментальные данные о влиянии размера частиц катализатора и соответственно размера образующихся на них частиц полимера на молекулярную массу полимера при полимеризации этилена на высокоактивных нанесенных катализаторах. С использованием полученных результатов предложен метод оценки величины эффективного коэффициента диффузии мономера внутри образующихся полимерных частиц.

Опубликованные в последнее время работы по математическому моделированию полимеризации олефинов на высокоактивных нанесенных катализаторах [1 - 3] показывают, что на скорость процесса в ряде случаев может влиять диффузия мономера внутри растущих частиц полимера. Диффузионное торможение существенно зависит от величины эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эфф}}$ и от начального радиуса частиц катализатора R_k . Влияние диффузии мономера на скорость полимеризации в наибольшей степени проявляется в начальной стадии процесса [2]. Вместе с тем следует отметить, что результаты расчетов и выводы о роли диффузионных процессов существенно зависят от выбранных величин $D_{\text{эфф}}$. Однако достаточно точное определение величины эффективного коэффициента диффузии сопряжено со значительными трудностями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов использовали образцы, приготовленные в одинаковых условиях, имеющие близкий химический состав, но различный размер частиц; в качестве активного компонента катализаторы содержали тетрахлорид титана, нанесенный на высокодисперсный хлорид магния, модифицированный электронодонорным соединением ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot nD$). Катализатор I имел размер частиц 15 - 40 мкм и содержал 1.8 мас. % Ti; катализатор II - 20 - 60 мкм и 1.1 мас. % Ti; катализатор III - 12 - 26 мкм и 2.2 мас. % Ti; катализатор IV - 3 - 9 мкм и 2.3 мас. % Ti.

Полимеризацию этилена проводили в реакторе объемом 0.7 л в среде гексана при интенсивном перемешивании, постоянной температуре и постоянном давлении этилена в присутствии сока-тализатора - триизобутилалюминия. В ряде опы-

тов полимеризацию проводили в присутствии водорода в качестве агента переноса цепи.

Индекс расплава ПЭ (ИР⁵) определяли при нагрузке 5 кг, температуре 190°C. Характеристическую вязкость $[\eta]$ ПЭ находили по данным о величинах ИР⁵, используя эмпирическую зависимость между индексом расплава и характеристической вязкостью. ММ рассчитывали из соотношения

$$[\eta] = 2.55 \times 10^{-4} \bar{M}_{\eta}^{0.74}.$$

ММ полимера оценивали по величинам реологического фактора γ , определяемого из отношения величин индексов расплава, определенных при различных нагрузках

$$\gamma^{21.6} = \text{ИР}^{21.6}/\text{ИР}^5 \text{ или } \gamma^5 = \text{ИР}^5/\text{ИР}^{2.16}$$

Математическое моделирование проводили по методике, описанной в работах [2, 3]. К диффузионным уравнениям было добавлено уравнение скорости образования активных центров

$$\frac{dc_p}{dt} = k_i (c_p^m - c_p),$$

где c_p^m - максимально возможная концентрация активных центров, моль/моль Ti; k_i - константа скорости инициирования, с⁻¹. Величина константы скорости роста полимерной цепи $k_p = 10^7$ см³/моль с, взята на основании экспериментальных данных [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, диффузия мономера в растущей частице полимера осуществляется как через сплошную пленку полимера, окружающую отдельные микрочастицы катализатора, так и в порах макрочастицы полимера. Однако если для определения коэффициента диффузии через сплошной полимер существуют эксперименталь-

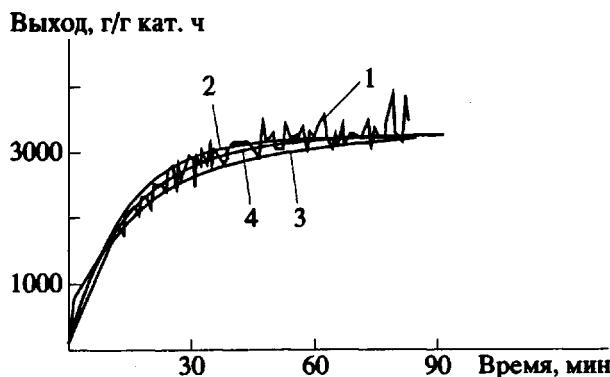


Рис. 1. Экспериментальная (1) и расчетные (2 - 4) кинетические кривые полимеризации этилена на катализаторе I. 1 - $T = 70^\circ\text{C}$, давление этилена 2 атм; 2 - $D_{\text{эфф}} = 5 \times 10^{-5}$, $c_p^{\text{н}} = 0.043$, $\eta = 0.88$; 3 - $D_{\text{эфф}} = 10^{-6}$, $c_p^{\text{н}} = 0.155$, $\eta = 0.22$; 4 - $D_{\text{эфф}} = 1.3 \times 10^{-5}$, $c_p^{\text{н}} = 0.047$, $\eta = 0.74$.

ные методы [5], то определить коэффициент диффузии в порах растущей частицы полимера, исходя из размеров и структуры пор, как это может быть сделано для обычных катализаторов, весьма сложно уже потому, что пористая структура изменяется в процессе роста частицы. Попытка определить эффективный коэффициент диффузии, основываясь на форме кинетической кривой, является также трудно разрешимой задачей, поскольку как форма кривой в начале реакции, так и значение скорости после выхода процесса на стационарный режим являются следствием суммарного влияния ряда кинетических параметров, определяемых составом катализатора (константы роста k_p , концентрации активных центров c_p , константы скорости образования активных центров $k_{\text{и}}$). Величина c_p обычно растет на начальной стадии процесса в результате образования активных центров при взаимодействии алюминийорганического сокатализатора с соединением титана на поверхности катализатора (стадия инициирования). Одновременно с этим, как отмечалось ранее [2], диффузионное торможение, наиболее сильное на начальной стадии процесса, уменьшается с увеличением частиц полимера. Это явление также может влиять на форму кинетической кривой.

Иллюстрацией трудностей, возникающих при оценке величины $D_{\text{эфф}}$ из кинетических данных, могут служить результаты, представленные на рис. 1. Здесь приведена экспериментальная кинетическая кривая полимеризации этилена и расчетные кривые, полученные путем математического моделирования при различных значениях $D_{\text{эфф}}$.

Эффективный коэффициент диффузии в пористом твердом теле обычно определяется как коэффициент диффузии во внешней среде D , умноженный на фактор ε/t , где ε – пористость твер-

дого тела и t – извилистость пор, т.е. $D_{\text{эфф}} = D(\varepsilon/t)$. Пористость частиц катализатора или полимера не превышает 0.4, а величина t по оценкам [6] лежит в интервале 2 - 8. Принимая D для мономера в растворе равным $8 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [7], получим область изменения $D_{\text{эфф}}$ от 10^{-6} до $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

При моделировании было определено, что вариация $D_{\text{эфф}}$ в пределах от 10^{-6} до $5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для частиц катализатора с радиусом $R_k = 15 \text{ мкм}$ перекрывает все режимы протекания процесса, от глубокой диффузионной области со средней степенью использования катализатора (фактор эффективности) $\eta = 0.22$, до близкой к кинетической области, где $\eta = 0.88$. Константа $k_{\text{и}}$ при расчетах подбиралась исходя из крутизны кривой скорости процесса в его начальной стадии, а $c_p^{\text{н}}$ при каждом значении $D_{\text{эфф}}$ – из величины максимальной или стационарной скорости реакции. Решение показало, что величина $k_{\text{и}}$ имеет значения, близкие для всех $D_{\text{эфф}}$ и для всех образцов катализаторов ($k_{\text{и}} = 1.3 \times 10^{-3}$). Расчетная величина $c_p^{\text{н}}$, напротив, значительно зависела от $D_{\text{эфф}}$: для $D_{\text{эфф}} = 5 \times 10^{-5}$ $c_p^{\text{н}} = 0.043$, а для $D_{\text{эфф}} = 10^{-6}$ $c_p^{\text{н}} = 0.16$.

Однако данные рис. 1 показывают, что как первая пара значений $D_{\text{эфф}}$ и $c_p^{\text{н}}$ (кривая 2), так и вторая пара этих значений (кривая 3) дают результаты, лежащие внутри интервала ошибок эксперимента, т.е. фактически неразличимые.

Следует заметить, что поскольку скорость полимеризации w определяется как

$$w = k_p c_p c_m, \quad (1)$$

(c_m – концентрация мономера, моль/см³), мы в данном случае определяем величину произведения $k_p c_p$, которое изменяется от 4.3×10^5 до 1.6×10^6 .

Более точно величину $D_{\text{эфф}}$ можно было бы оценить в том случае, если известны величины $c_p^{\text{н}}$ и k_p , найденные из экспериментальных данных для одного образца катализатора независимыми методами. В частности, известны способы определения величины $c_p^{\text{н}}$ методом ингибиции полимеризации различными соединениями (например, радиоактивной окисью углерода [4, 8]). Однако в данном случае величина k_p определяется из данных о скорости полимеризации, числе активных центров и концентрации мономера по уравнению (1) в предположении об отсутствии диффузионного торможения, что в каждом случае требует дополнительных доказательств. Известен также независимый метод определения величины k_p по данным о влиянии времени полимеризации на ММ полимера на начальной стадии процесса [9]. Но этот метод использовался только для случая полимеризации пропилена на нанесенных титанмагниевых катализаторах, где величина k_p , вероятно, существенно ниже, чем в случае

полимеризации этилена. Кроме того, здесь также величина k_p рассчитывается из предположения об отсутствии диффузионного торможения, что требует дополнительного обоснования, особенно для начальной стадии полимеризации.

Дополнительные возможности для оценки $D_{\text{эф}}$ и соответственно роли процессов массопереноса появляются при анализе данных о влиянии размера частиц катализатора на ММ полимера, получаемого в присутствии водорода в качестве агента переноса цепи. Как известно [10, 11], при полимеризации олефинов на твердых катализаторах наблюдается эффект репликации, в соответствии с которым размер частиц полимера определяется размером частиц катализатора. Нами было найдено, что при полимеризации этилена в присутствии водорода на высокоактивных нанесенных титанмагниевых катализаторах в ряде случаев наблюдается влияние размера частиц полимера на индекс расплава (или ММ) полимера (табл. 1). Данные, приведенные в табл. 1, получены для отдельных фракций порошков ПЭ, пропущенных через сита соответствующего размера. Видно, что в случае катализаторов I и II с размером частиц 15 - 60 мкм наблюдаются различия по величинам индексов расплава для отдельных фракций полимеров. При этом фракции полимеров с более крупным размером частиц имеют более низкую ММ. В случае катализаторов II и IV с меньшим размером частиц образуются и полимеры с меньшим размером частиц; для отдельных фракций этих полимеров практически не наблюдается различий в величине индекса расплава полимера. Следует также отметить, что во всех случаях величина реологического фактора γ^{21} для различных фракций, характеризующего ММР полимеров, практически не различается.

По нашему мнению, наблюдаемый эффект влияния размера частиц полимера на ММ в случае катализатора с размером частиц 15 - 60 мкм может быть связан с влиянием процесса диффузии, определяющего соотношение концентраций этилена и водорода внутри зерна катализатора-полимера. Эти экспериментальные данные могут быть использованы при анализе процессов массопереноса и, в частности, для независимой оценки величины эффективного коэффициента диффузии.

Как известно [12], ММ полимера в принятой для полимеризации олефинов на твердых катализаторах кинетической схеме определяется соотношением

$$M_n = 1/(1 - \alpha), \quad (2)$$

где α – вероятность роста цепи, определяемая как

$$\alpha = \frac{k_p c_m}{k_p c_m + k_n^H c_H},$$

где k_n^H – константа скорости переноса цепи на водород. В этом выражении в связи с незначитель-

Таблица 1. Данные об индексе расплава (ИР⁵) и ММ отдельных фракций ПЭ

Катализатор	Размер частиц катализатора, мкм	Выход*, кг ПЭ/г катализатора	Фракция ПЭ, мм	R_k^{**} , мкм	ИР ⁵ , г/10 мин	$M_w \times 10^5$	S	γ^{21}
I	15 - 40	3.1	1 - 0.63	20	1.48	2.63	1.18	11.9
			0.5 - 0.315	10	1.12	3.09		11.6
II	20 - 60	2.5	1 - 0.63	25	2.20	1.95	1.62	11.8
			0.5 - 0.315	12.5	1.04	3.16		11.3
III	12 - 26	3.8	0.63 - 0.50	12	2.35	1.91	1.09	10.3
			0.5 - 0.315	7	2.20	2.09		10.0
IV	3 - 9	6.5	0.5 - 0.315	–	4.85	–	1.06	–
			0.10 - 0.07	–	4.56	–		–

* Полимеризация в течение 1 ч при 80°C, давлении этилена 3.5 атм и давлении водорода 1 атм.

** Средний радиус частиц катализатора, ответственных за образование соответствующих фракций ПЭ.

ным вкладом не учитываются перенос цепи на мономер и другие маловероятные процессы переноса. Известно также [2], что средняя концентрация мономера в частице растущего полимера может значительно меняться в зависимости от размера зерна катализатора, и это изменение будет тем больше, чем больше в данной частице диффузионное торможение. В то же время можно предположить, что концентрация водорода c_H в этой же частице равна его концентрации в объеме при любых размерах зерна катализатора в связи с большим коэффициентом диффузии водорода и малым его расходованием в ходе реакции. Тогда имеем

$$S = \frac{M_{n1x}}{M_{n2}} = \frac{k_p \bar{c}_{m1} + k_n^H c_m}{k_p \bar{c}_{m2} + k_n^H c_H}, \quad (3)$$

где индексы 1 и 2 относятся к частицам с разными размерами. В результате чем сильнее в частице полимера диффузионное торможение и, следовательно, большее различие в средних концентрациях мономера для частиц разных размеров, тем больше отношение (3) будет отличаться от единицы.

При расчетах величины отношения S для процессов полимеризации этилена на катализаторах I, II и III были сделаны следующие допущения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными: степень полидисперсности частиц полимера различного диаметра, полученных в одной реакции, остается одинаковой;

Таблица 2. Расчетные значения отношения S в зависимости от коэффициента диффузии при полимеризации этилена на катализаторах I - III

Катализатор	$D_{\text{эфф}} \times 10^{-5}$, см 2 /с	C_p^m	R_k , мкм	η	S
I	5	—	10	0.85	1.05
		—	20	0.74	
	1	—	10	0.79	1.22
		—	20	0.62	
	0.5	—	10	0.71	1.45
		—	20	0.47	
	0.1	—	10	0.32	1.94
		—	20	0.17	
	1.3	0.045	10	0.81	1.16
		—	20	0.67	
II	5	—	12.5	0.84	1.076
		—	25	0.77	
	1	—	12.5	0.74	1.41
		—	25	0.50	
	0.5	—	12.5	0.59	1.76
		—	25	0.33	
	0.1	—	12.5	0.21	1.96
		—	25	0.11	
	0.65	0.067	12.5	0.62	1.61
		—	25	0.38	
III	5	—	7	0.91	1.007
		—	12	0.90	
	1	—	7	0.89	1.034
		—	12	0.85	
	0.5	—	7	0.87	1.071
		—	12	0.80	
	0.1	—	7	0.69	1.41
		—	12	0.48	
	0.4	0.017	7	0.86	1.093
		—	12	0.77	

M_n полимера при достаточно длительном проведении процесса перестает меняться. В связи с малостью величины $k_n^H c_H$ по сравнению с $k_n c_n$ точность ее определения практически не влияет на точность расчета S . Приближенную величину отношения S определяли с помощью модели по экспериментально найденному значению M_n , используя выражение (2). В нашем случае порядок $M_n \sim 10^5$, $k_n^H c_H = 8 \times 10^{-2}$ и 10^{-6} до 5×10^{-5} см 2 /с.

В табл. 2 представлены результаты моделирования, по которым можно судить, в частности, о чувствительности величины отношения S к значению коэффициента диффузии. Там же приве-

дены значения η , иллюстрирующие существенное влияние размера частиц катализатора на его эффективность. В последней строчке для каждого катализатора приведены значения $D_{\text{эфф}}$, c_p^m и η для отношения S , соответствующего экспериментальной величине. Найденное нами значение $D_{\text{эфф}}$ для полимеризации этилена на катализаторах этого типа составляет величину $(0.85 \pm \pm 0.45) \times 10^{-5}$ см 2 /с. Показателем "работоспособности" метода может служить также кривая 4 на рис. 1, при построении которой использовалось значение $D_{\text{эфф}} = 1.3 \times 10^{-5}$ см 2 /с, найденное представленным здесь методом для того же катализатора I, но при других условиях эксперимента.

Таким образом, проведенный анализ позволяет с точки зрения влияния процессов диффузии мономера объяснить экспериментальные данные о влиянии размера частиц полимера на величину индекса расплава, предложить независимый метод для оценки эффективного коэффициента диффузии при полимеризации олефинов на высокоактивных нанесенных катализаторах и дать оценку $D_{\text{эфф}}$ для одного из типов катализаторов.

Авторы благодарят Л.Г. Ечевскую за определение ММ полимеров и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Floyd S., Heiskanen N., Taylor T.W., Mann G.E., Ray W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. P. 1021.
2. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Букатов Г.Д., Кириллов В.А., Крюкова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 882.
3. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Кириллов В.А., Букатов Г.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 1295.
4. Zakharov V.A., Chumaevskii N.B., Bukatov G.D. // React. Kinetic. Catal. Lett. 1975. V. 4. No. 5. P. 329.
5. Michaels A.S., Bixler H.J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. No. 154. P. 329.
6. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М., 1986. С. 238.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 498.
8. Bukatov G.D., Zakharov V.A., Yermakov Yu.I. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. S. 2097.
9. Keii T., Tetano M. // Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization / Ed. by Kaminsky W., Sinn H. Berlin. Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. P. 3.
10. Galli P., Luciani L., Cecchin G. // Angew. Makromol. Chem. 1981. B. 94. S. 63.
11. Букатов Г.Д., Зайковский В.И., Захаров В.А., Фенелонов В.Б., Крюкова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 542.
12. Ray W.H. // J. Macromol. Sci. C. 1972. V. 1. P. 17.

Evaluation of the Effective Diffusivity in Polymerization of Ethylene on High Activity Supported Catalysts

V. B. Skomorokhov, V. A. Zakharov, and V. A. Kirillov

*Institute of Catalysis, Siberian Division of Russian Academy of Sciences,
Ul. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, Russia 630090*

Abstract – The effect of catalyst particle sizes on the molecular mass of the polymer formed in the reaction of polymerization of ethylene over high activity supported catalysts is studied. Based on the result obtained, an experimental means for evaluation of the effective diffusivity of monomer in the interior of polymer particles are suggested.