

УДК 541(127+64)

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ ПРИ ПОЛИЦЕНТРОВОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИЗАТОРА¹

© 1996 г. В. Г. Крашенинников, Л. А. Новокшонова

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 30.01.95 г.

Предложен метод математического описания кинетики полимеризации олефинов на гетерогенных катализаторах Циглера–Натта. В основу метода положена полицентровая модель катализатора, обусловленная неоднородностью активных центров и предполагающая существование распределения активных центров по кинетическим параметрам.

Полимеризация олефинов на металлокомплексных катализаторах Циглера–Натта является сложным многостадийным процессом. Анализ кинетики полимеризации и ММР образующихся полимеров свидетельствует о неоднородности активных центров (АЦ) и полицентровом характере гетерогенных катализаторов. Неоднородность АЦ катализаторов удобно описывать функцией распределения по кинетическим параметрам. В общем случае такая функция многомерна, и все параметры системы являются независимыми величинами. Однако для физической системы можно предположить существование некоторых стохастических зависимостей между параметрами, что позволяет свести задачу к функции одной переменной. В данной работе мы попытались рассмотреть подобную функцию.

ФОРМАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ПОЛИЦЕНТРОВОЙ МОДЕЛИ

Результаты многочисленных исследований кинетики полимеризации олефинов [1 - 4] позволяют достаточно обоснованно принять кинетическую схему процесса. В общем случае она включает следующие стадии: 1) реакцию инициирования – присоединение к потенциальным АЦ c_i , образовавшимся в результате алкилирования соединения переходного металла, первой молекулы мономера с превращением в АЦ роста c_p [1 - 4]. Скорость инициирования пропорциональна концентрации мономера. Константа скорости этого процесса k_i может быть существенно ниже константы скорости всех последующих стадий внедрения мономера k_p ; 2) рост полимерной цепи; 3) реакции дезактивации АЦ – необратимая гибель как центров роста, так и потенциальных АЦ

(центров инициирования) по первому порядку с константой скорости дезактивации k_d ; 4) реакции ограничения роста цепи, приводящие к обрыву полимерной цепи с регенерацией АЦ, подобных исходным потенциальным АЦ.

При такой схеме процесса и моноцентровой модели катализатора изменение числа АЦ роста во времени описывается уравнением [4]

$$c_p(t) = c_0 k_i c_m / (k_i c_m + \sum k_{ix} c_x) \times \\ \times (1 - \exp[-(k_i c_m + \sum k_{ix} c_x)t]) \exp(-k_d t), \quad (1)$$

где c_0 – начальное число потенциальных АЦ, k_{ix} – константы скорости реакций ограничения роста цепи на агентах x , c_m – концентрация мономера.

В случае существования на поверхности j типов АЦ выражение для скорости полимеризации как функции времени имеет вид $R(t) = \sum_j k_{pj} c_{pj}(t) c_m$. Величина k_p не зависит от длины макрочепи. При $j \rightarrow \infty$ неоднородность АЦ можно характеризовать функциями $c_p(\xi, t)$, $k_p(\xi)$, где формальный параметр ξ есть некоторый “непрерывный” аналог типа АЦ. Полимеризация на АЦ каждого типа описывается своими параметрами $k_p(\xi)$, $k_i(\xi)$, $k_d(\xi)$. Тогда из уравнения (1) следует

$$R(t) = \int_0^\infty c_m^2 k_p(\xi) c_0(\xi) k_i(\xi) c_m^2 / (k_i(\xi) c_m + \sum k(\xi)_{ix} c_x) \times \\ \times (1 - \exp(-[k_i(\xi) c_m + \sum k(\xi)_{ix} c_x]t)) \exp(-k_d(\xi)t) d\xi \quad (2)$$

Для конкретных расчетов будем использовать вместо формального параметра ξ тот параметр катализитической системы, который в конкретном случае позволяет наилучшим образом описать систему.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09696) и Международного научного фонда (грант M17000).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рамки статьи не позволяют привести полный анализ уравнения (2). Рассмотрим некоторые частные случаи решения, соответствующие типам кинетических кривых полимеризации олефинов, наиболее часто встречающимся на практике.

Схема быстрого инициирования с учетом дезактивации АЦ

Предположим, что инициирование протекает быстро ($k_i = k_p$) и сразу формируется некоторое распределение АЦ роста $c_0(\xi)$, изменение числа АЦ происходит в результате их дезактивации и возможное влияние реакций ограничения роста цепи на число АЦ отсутствует. Таким образом, процесс начинается с некоторой максимальной скорости, которая затем уменьшается во времени. Тогда при постоянной концентрации мономера

$$R(t) = c_m \int_0^\infty k_p(\xi) c_0(\xi) \exp(-k_d(\xi)t) d\xi \quad (3)$$

Будем характеризовать неоднородность АЦ распределением по константе скорости дезактивации, т.е. по их стабильности. Тогда из уравнения (3), введя обозначение $F(k_d) = k_p(k_d)c_0(k_d)$, получаем

$$R(t) = c_m \int_0^\infty F(k_d) \exp(-k_d t) dk_d \quad (4)$$

Для анализа кинетики можно воспользоваться свойствами интегрального преобразования Лапласа и на основании экспериментальных данных численно получить вид $R(t)$ и $F(k_d)$.

Для оценки неоднородности АЦ и сопоставления свойств различных катализаторов в некоторых случаях удобно использовать не функцию распределения, а ее числовые характеристики – моменты распределения M_n . Моменты $F(k_d)$, по определению, равны

$$M_n = \frac{\int_0^\infty k_d^n F(k_d) \exp(-k_d t) dk_d}{\int_0^\infty F(k_d) \exp(-k_d t) dk_d} = \frac{(-1)^n d^n R(t)/dt^n / R(t)}{} \quad (5)$$

Числовые характеристики могут быть получены без каких-либо предположений о виде функции $F(k_d)$. Для описания функции обычно достаточно первых двух – трех моментов.

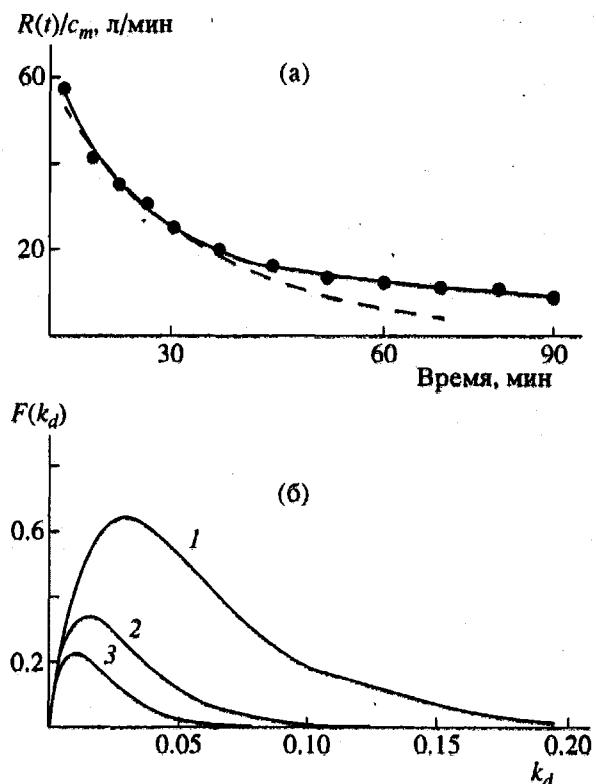


Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена на VCl_3 , насыщенном на ГЭ, и $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (а), а также рассчитанная на ее основе зависимость $F(k_d)$ от k_d (б). Условия полимеризации: растворитель – *n*-гептан, температура 80°C, концентрация мономера 0.0156 моль/л, содержание ванадия в катализаторе 0.024×10^{-4} моль/м², мольное отношение Al : V = 1.3. а: сплошная линия – кинетическая кривая, рассчитанная при поликентровой модели катализатора, штриховая – кинетическая кривая, рассчитанная при моноцентровой модели; б: 1 – начальное распределение $F(k_d)$; 2, 3 – распределения $F(k_d)$ через 30 и 60 мин после начала полимеризации соответственно.

Первый момент (математическое ожидание) – это мгновенное среднее значение \bar{k}_d для распределения $F(k_d)$

$$\bar{k}_d(t) = M_1(t) = -[dR(t)/dt]/R(t) \quad (6)$$

Дисперсия $D = M_2 - M_1^2 = (d^2R(t)/dt^2) - (dR(t)/dt)^2/R(t)$.

Среднее значение k_d за некоторый интервал времени от t_1 до t_2 есть

$$\tilde{k}_d = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \bar{k}_d(t) dt}{(t_2 - t_1)} = \frac{\ln [R(t_1)/R(t_2)]}{(t_2 - t_1)} \quad (7)$$

Для моноцентровой модели из уравнения (6) $\bar{k}_d = \text{const}$ и совпадает с \tilde{k}_d . В остальных случаях

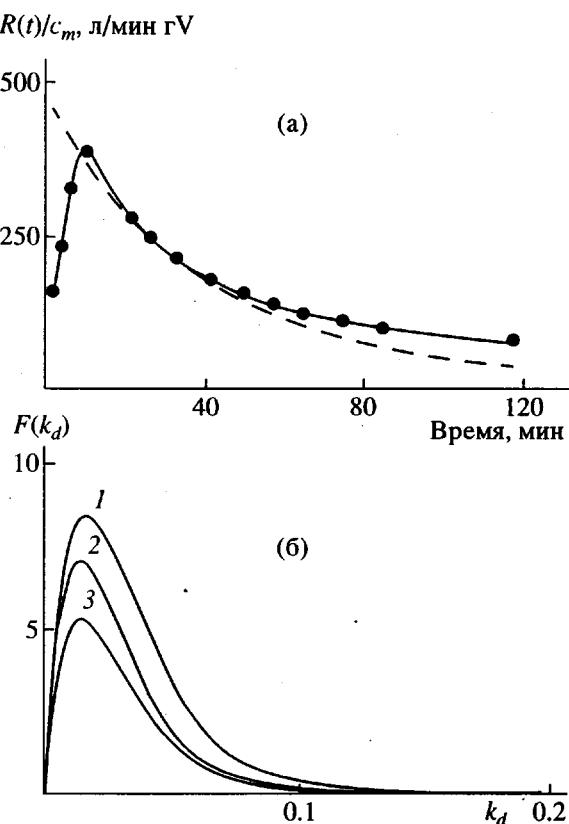


Рис. 2. Кинетика полимеризации пропилена на VCl_3 , нанесенном на ПЭ, и $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, а также рассчитанная на ее основе зависимость $F(k_d)$ от k_d (б). Условия полимеризации: растворитель – *н*-гептан, температура 60°C, концентрация мономера 0.231 моль/л, содержание ванадия в катализаторе 1.62×10^{-4} моль/м² от веса носителя, мольное отношение $\text{Al} : \text{V} = 1.5$. а: сплошная линия – кинетическая кривая, рассчитанная при полицентровой модели катализатора, штриховая – кинетическая кривая, рассчитанная при моноцентровой модели; б: 1 – начальное распределение $F(k_d)$; 2 – распределение $F(k_d)$ в максимуме кинетической кривой; 3 – распределение $k_p(k_d)c_p(k_d)$ в максимуме кинетической кривой, полученное с учетом инициирования.

мгновенное среднее значение \bar{k}_d будет изменяться во времени в результате изменения функции распределения за счет дезактивации части АЦ и существенно отличаться от \tilde{k}_d .

На рис. 1 показаны кинетическая кривая полимеризации $R(t)$ и распределение $F(k_d)$ к различным моментам времени, рассчитанные по уравнению (3) на основе экспериментальных данных по полимеризации этилена на ванадиевом катализаторе. Полицентровая модель катализатора позволяет описать наблюдаемое изменение скорости полимеризации во времени в целом (рис. 1а, сплошная линия), в отличие от моноцентровой модели (рис. 1а, штриховая линия). Ширина распределения $F(k_d)$ характеризует неоднородность АЦ

по их стабильности. Как видно из рис. 1б, распределение АЦ сужается в процессе полимеризации за счет дезактивации части АЦ. Расчет значения k_d по моноцентровой модели для разных участков кинетической кривой дает разные значения. Например, на начальном участке кривой (рис. 1а, сплошная линия) $k_d = 0.045 \text{ мин}^{-1}$, а на конечном – 0.01 мин^{-1} , в то время как \bar{k}_d для исходного распределения $F(k_d)$ (рис. 1б, кривая 1) составляет 0.032 мин^{-1} . Функция $F(k_d)$ для любого момента времени t может быть либо рассчитана по формуле

$$F(k_d)_t = F(k_d)_{t=0} \exp(-k_d t), \quad (8)$$

либо вычислена непосредственно из экспериментальных данных при переносе начала координат в точку t . Это дает возможность соотнести различные участки кинетической кривой $R(t)$ с соответствующими им АЦ (рис. 1а и 1б) и рассматривать кинетическое поведение определенной части АЦ независимо от других АЦ.

Интересно проанализировать закон изменения $R(t)$, задавшись видом функции $F(k_d)$. Достаточно точным приближением для $F(k_d)$ является комбинация экспоненциальных функций – $\sum k_d^{v_i} \exp(-\alpha_i k_d)$, что соответствует $R(t) \sim \sim \sum 1/(t + \alpha_i)^{v_i+1}$, где α_i – некоторая постоянная. В частном случае $R(t) \sim 1/(t + \alpha)$ при $v_i = 0$, а при $v_{i+1} = v_i + 1$ получаем $1/R(t) = kt + a + \phi(t)$, где $\phi(t)$ – быстро убывающая функция. Формально такая зависимость $R(t)$ соответствует гибели АЦ по бимолекулярному закону при моноцентровой модели, хотя в схеме при расчете заложен первый порядок реакций дезактивации АЦ. Возможно, именно таким образом можно объяснить второй порядок дезактивации АЦ, часто формально получаемый при анализе кинетики полимеризации олефинов, например, на титанмагниевом катализаторе [5, 6].

Схема, учитывающая медленное инициирование и дезактивацию АЦ

В данном приближении мы полагаем, что $k_i \ll k_p$. В рассматриваемом случае зависимость скорости полимеризации от времени описывается кривой с максимумом. В качестве параметра ξ удобно выбрать k_i или k_d . Рассматривая неоднородность, например, по k_d и используя $F(k_d) = k_p(k_d)c_0(k_d)$, из уравнения (2) получаем

$$R(t) = I_1(t) - I_2(t), \quad (9)$$

где

$$I_1(t) = c_m \int_0^{\infty} F(k_d) \exp(-k_d t) dk_d,$$

$$I_2(t) = c_m \int_0^{\infty} F(k_d) \exp(-(k_i(k_d)c_m + k_d)t) dk_d$$

Решение уравнения (9) в общем случае слишком громоздко. Для каждого конкретного случая можно предложить свой способ решения. Например, при больших значениях c_m произведение $k_i c_m$ велико и $R_1(t) \approx I_1$. Комбинируя с данными при другом значении c_m , можно свести уравнение (9) к выражению только для $I_2(t)$. Если отсутствуют такие экспериментальные данные, то расчет проводится по уравнению (9).

На рис. 2 показаны рассчитанные с использованием экспериментальных данных по полимеризации пропилена на ванадиевом катализаторе кинетическая кривая полимеризации $R(t)$ и распределения $F(k_d)$ — начальное и при достижении максимальной скорости. Как и в рассмотренном выше случае, полицентровая модель катализатора позволяет описать кинетическую кривую в целом в отличие от моноцентровой модели (рис. 2а, кривая 2).

Начальное распределение $F(k_d)$ (рис. 2б, кривая 1) получено экстраполяцией к $t = 0$ по уравнению (9). В максимуме кривой $R(t)$ (рис. 2б, кривая 2) число АЦ, естественно, меньше за счет необратимой дезактивации части АЦ и составляет в данном случае в среднем около 75% от начального. При этом меняется качественный состав АЦ — увеличивается доля более стабильных АЦ. В отличие от схемы быстрого инициирования, когда

общее число АЦ c_0 и их распределение $c_0(k_d)$ совпадает с числом и распределением АЦ роста, в данном случае распределение $c_p(k_d)$ отличается от $c_0(k_d)$ и зависит от функции $k_i(k_d)$. Рассчитанное распределение $k_p(k_d)c_p(k_d)$, характеризующее $c_p(k_d)$, для приведенных экспериментальных данных показано на рис. 2б, кривая 3.

Предлагаемое математическое описание позволяет рассчитывать кинетические параметры процесса в виде распределений, которые характеризуют неоднородность АЦ катализатора. Предлагаемый подход может быть использован и при более сложных кинетических схемах, и для других типов катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chirkov N.M. // IUPAC Intern. Symp. on Macromolecular Chemistry. Budapest, 1969. P. 297.
- Keii T. // Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization. Tokyo: Kodansha, 1972.
- Новокшонова Л.А., Берсенева Г.П., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 3. С. 562.
- Kim I., Choi H.K., Kim J.H., Woo S.I. // Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. P. 971.
- Keii T., Suzuki E., Tamura M., Murata M., Doi Y. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. S. 2285.
- Аладышев А.М., Исиченко О.Р., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.

Analysis of the Kinetics of Olefin Polymerization in Terms of Polycenter Model of a Catalyst

V. G. Krasheninnikov and L. A. Novokshonova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Moscow

Abstract—The method is suggested for mathematical description the kinetics of olefin polymerization with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. This method is based on a polycenter model of catalyst, which takes into account the heterogeneity of active centers and the distribution of active centers by kinetic parameters.