

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В ЧАСТИЦЕ КАТАЛИЗАТОРА НА МОРФОЛОГИЮ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

© 2000 г. В. Б. Скоморохов, В. А. Захаров, В. А. Кириллов

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 30.11.1999 г.

Принята в печать 27.01.2000 г.

Методом математического моделирования процесса полимеризации этилена (многочастичная модель) показано, что на морфологию образующейся частицы ПЭ может оказывать существенное влияние начальная неоднородность распределения активного компонента в частице катализатора. Ранее предполагалось, что строение полимерной частицы целиком определяется строением частицы катализатора. Оказывается, что локальные изменения концентрации активного компонента могут приводить как к образованию разряжений и пустот в частице, так и к локальным уплотнениям полимера. Показано также, что внутридиффузионное торможение по мономеру приводит к тому, что плотность внутренних областей полимерных частиц понижена, что в свою очередь ведет к уменьшению насыпного веса полимерного порошка.

В настоящее время математическое моделирование полимеризации олефинов на нанесенных катализаторах в большинстве случаев производится с помощью модели, предложенной впервые в работе [1]. Эта модель представляет собой сферическую макрочастицу катализатора, состоящую из плотно упакованных сферических микрочастиц. Полимер образуется на поверхности микрочастиц, в результате увеличения которых возрастает объем макрочастицы. Форма и строение макрочастицы остаются неизменными на протяжении всего процесса полимеризации.

Анализ кинетики полимеризации на основе многочастичной модели позволил объяснить многие экспериментально наблюдаемые явления, в частности повышение скорости полимеризации во времени или начальный перегрев при газофазной полимеризации. Оба эти явления связаны с максимальной концентрацией активных центров в начальный период реакции с последующим уменьшением этой концентрации по мере увеличения объема растущей макрочастицы полимера [2–8].

Однако, удовлетворительно воспроизводя некоторые свойства процесса, описанная модель не отражает ряда его важных особенностей, таких, например, как возможное изменение коэффици-

ента диффузии в макрочастице полимера, связанное с изменением пористости частицы полимера по мере его роста. Исследованию морфологии макрочастиц полимера посвящено много работ [9–15]. Наиболее распространенная точка зрения, высказанная еще в 1965 г. [9], заключается в том, что морфология растущей частицы полимера зависит от исходной морфологии частицы катализатора, что, собственно, и отражено в многочастичной модели. Более подробные исследования пористых катализаторов показывают, что во многих образцах микрочастицы катализатора размером 0.02–0.04 мкм агрегированы в субчастицы размером 1–5 мкм [10]. Это позволяет говорить о бидисперской структуре частиц катализатора и соответствующих им частиц полимера [11].

В работе [11] была рассмотрена математическая модель бидисперской макрочастицы полимера, где ее составляющими являлись субчастицы, в свою очередь состоящие из микрочастиц. Для каждого уровня задавался свой коэффициент диффузии, который мог изменяться по произвольно заданному закону. Результаты расчета удельной поверхности полимера при различных выходах, полученные с помощью модели частицы с бидисперской структурой, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, бидисперская

модель более точно отражает внутреннюю структуру макрочастицы, хотя результаты расчета скорости полимеризации по многочастичной и по бидисперсной моделям не отличаются при соответствующем подборе значений эффективных коэффициентов диффузии.

Некоторые исследователи связывают форму кинетических кривых полимеризации олефинов на нанесенных катализаторах со структурными изменениями, происходящими с макрочастицей в процессе ее роста. Так, в работе [12] макрочастица катализатора рассматривается как пористая сфера, а реакция начинается только в приповерхностном слое. Итак, на начальной стадии полимеризации происходит послойное заполнение макрочастицы катализатора полимером и только после заполнения полимером всей частицы полимеризация протекает по механизму многочастичной модели [1]. Используя эти представления, авторы получили удовлетворительное совпадение результатов математического моделирования с экспериментальными кинетическими данными для начальной стадии полимеризации этилена на нанесенных металлоценовых катализаторах.

Ранние работы по математическому моделированию процессов каталитической полимеризации на пористой частице катализатора были посвящены преимущественно анализу процессов массо- и теплопереноса в растущей частице полимера и их возможному влиянию на кинетику полимеризации [1–8]. В этих работах не рассматривались факторы, определяющие пористость образующихся частиц полимера и соответственно насыпную плотность порошка полимера.

Общепринято, что и морфология и пористая структура растущей частицы полимера определяются морфологией исходных частиц катализатора. Однако имеются данные о том, что на морфологию растущих полимерных частиц могут влиять и другие параметры, в частности условия начальной стадии проведения полимеризации [13], а также распределение активного компонента по радиусу частицы катализатора [14, 15].

В настоящей работе провели математическое моделирование полимеризации этилена на пористой частице катализатора с различным характером распределения активного компонента по радиусу частицы и на основе полученных данных проанализировали влияние характера распределения активного компонента в частице катализатора на пористость образующегося полимера.

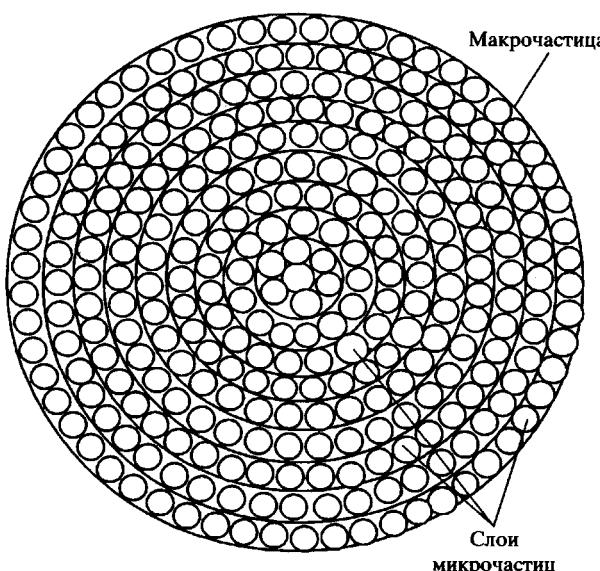


Рис. 1. Схема модели многочастичной послойной макрочастицы.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

За основу принята хорошо известная многочастичная модель [1], представляющая собой сферическую макрочастицу, состоящую из концентрических шаровых слоев, в свою очередь заполненных сферическими микрочастицами (рис. 1). Принято, что толщина слоя равна диаметру микрочастицы, количество микрочастиц в каждом слое неизменно, и в начальный момент доля твердой фазы в слое равна 0.524.

В этой модели расчет диаметра растущей в ходе реакции макрочастицы основывается на том, что разрыв между слоями микрочастиц не может возникать, т.е. внутренняя граница каждого слоя оказывается внешней границей предыдущего слоя. Таким образом, внутренняя структура слоя не меняется на протяжении всего процесса.

В данной работе расчет положения границ проводили исходя только из приращения полимера в данном слое, т.е. из увеличения диаметра микрочастиц в слое. Поэтому положение его границ не зависит от положения границ предыдущего и последующего слоев (лишь бы они не перекрывались).

В результате, например, в случае более быстрого образования полимера в данном слое (скажем, из-за более высокой концентрации в нем активных центров), образуется разрыв между ним и предыдущим слоем. В случае же большей концентрации активных центров во внутреннем слое соседний внешний слой будет раздвигаться быстрее, чем это обусловлено скоростью образования в нем полимера, и, следовательно, количество по-

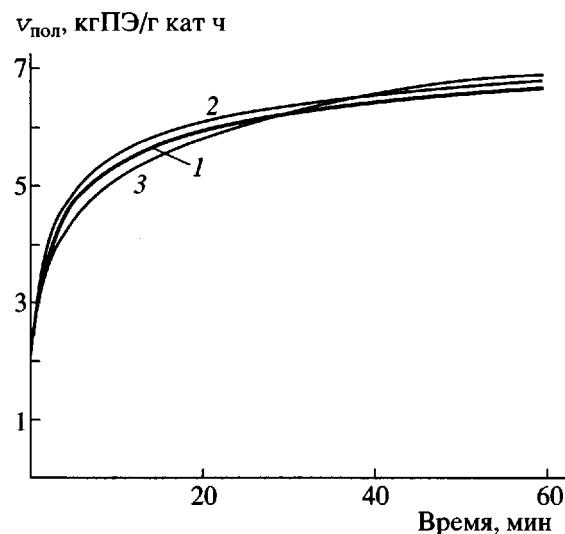


Рис. 2. Скорость полимеризации для различных вариантов распределения концентрации активных центров. Число концентрических слоев в макрочастице равно 100: 1 – равномерное распределение активных центров; 2 – уменьшенная в 2 раза концентрация активных центров в центральной части (50 слоев по радиусу или 0.15 всего объема); 3 – увеличенная в 2 раза концентрация активных центров в том же объеме.

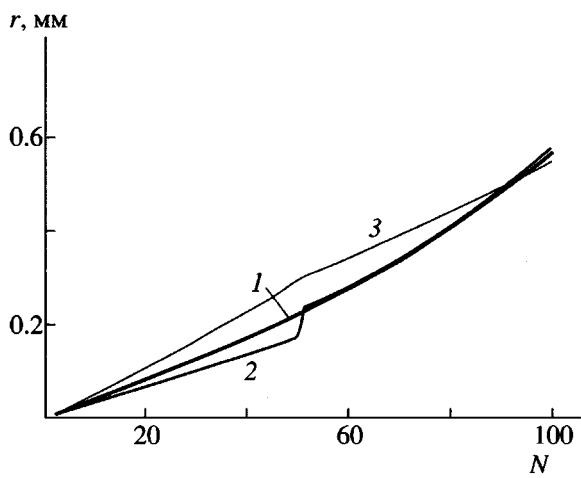


Рис. 3. Расстояние каждого слоя макрочастицы от ее центра для случаев, приведенных на рис. 2.  $N$  – номер слоя.

лимера на единицу объема будет меньше (между микрочастицами появятся пустоты), т.е. будет наблюдаться локальное снижение плотности макрочастицы. Таким образом, с помощью этой модели становится возможным моделировать структуру макрочастицы полимера.

Моделирование проводили для полимеризации этилена в супензионном режиме (растворитель гексан) при следующих основных параметрах процесса: константа скорости полимеризации  $k_n(T) = 2.9 \times 10^{11} \exp(E/RT)$ , где  $E = 28 \text{ кДж/моль}$ ,  $k_n(70^\circ\text{C}) = 1 \times 10^7 \text{ см}^3 \text{ смеси}/\text{моль}_{\text{акт}} \text{ с}$ ; эффективный коэффициент диффузии в макрочастице  $D_{\text{эфф}} = 5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ; температура реакции  $T = 70^\circ\text{C}$ ; диаметр макрочастицы катализатора  $d_m = 50 \text{ мкм}$ ; давление мономера  $4 \times 10^5 \text{ Па}$ ; концентрация мономера на поверхности частицы  $c_m = 2.3 \times 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$ ; концентрация активных центров  $c_{\text{акт}} = 0.1 \text{ моль}/\text{моль}_{\text{акт}}$ ; содержание титана в катализаторе  $a = 1.8 \text{ мас. \%}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Во всех рассматриваемых случаях принято, что количество активных центров в макрочастице остается неизменным, меняется только их распределение по радиусу, следовательно, сохраняется средняя концентрация активных центров в макрочастице. Это позволяет корректно сравнивать результаты, полученные для различных условий. Рисунок 2 показывает рассчитанные скорости полимеризации при различных вариантах распределения концентрации активных центров: 1 – равномерное распределение активных центров по радиусу макрочастицы; 2 и 3 – неоднородное распределение активных центров по радиусу – с уменьшенной концентрацией активных центров в центральной части 2 и с увеличенной концентрацией активных центров в центральной части 3. Из представленных на рис. 2 данных видно, что скорость реакции мало зависит от характера распределения активных центров по радиусу частицы.

На рис. 3 представлены рассчитанные расстояния шаровых слоев, количество которых принято равным 100, от центра макрочастицы, а на рис. 4 – расстояния между соседними слоями  $\Delta r$  для различных вариантов распределения концентрации активных центров, приведенных на рис. 2.

Рассмотрим подробнее результаты расчетов для этих вариантов.

**Вариант 1.** Кривая 1 (рис. 3) представляет расстояния слоев от центра для частицы с равномерным распределением активных центров. Расстояния между слоями в этом случае (рис. 4, кривая 1) плавно увеличиваются к поверхности макрочастицы; в то же время они остаются очень малыми по сравнению с размером самой частицы. Рост

расстояний связан с диффузионным сопротивлением в частице, из-за которого концентрация мономера уменьшается к центру. Это приводит к большей скорости полимеризации в слоях расположенных ближе к поверхности.

**Вариант 2.** На рис. 3 (кривая 2) представлен случай, когда в центральной части макрочастицы (50 слоев от центра, т.е. 0.15 от всего объема) концентрация активных центров в 2 раза меньше, чем их концентрация в частице при равномерном распределении. В остальном объеме концентрация равна, в соответствии с условием равенства средней концентрации, 1.06 от средней. На кривой 2 рис. 3 видно, что на 50-м слое произошло скачкообразное увеличение расстояния от центра, т.е. образовалось пустое пространство между 50 и 51 слоями. Размеры этого пространства при выбранных здесь условиях соизмеримы с размерами макрочастицы. На рис. 4 (кривая 2) этот скачок показан в масштабе 1/10. В дальнейшем кривая 2 практически совпадает с кривой 1.

**Вариант 3.** Изменение расстояния слоев от центра для случая, когда в центральной части макрочастицы концентрация активных центров в 2 раза больше средней (в остальном объеме она равна 0.87 от средней), показано на кривой 3 (рис. 3). Как видно из рисунка, эти расстояния не испытывают скачкообразных изменений, как в предыдущем случае, однако видно, что на 50 слое происходит резкое уменьшение скорости нарастания этих расстояний, в результате чего диаметр макрочастицы становится даже немного меньше, чем в обоих предыдущих примерах. На рис. 4 (кривая 3) видно, что расстояния между слоями после 50 слоя скачком уменьшаются до нуля. Подобное уменьшение  $\Delta r$  свидетельствует о том, что образующийся с большей скоростью во внутренней области частицы полимер расталкивает внешние по отношению к нему слои, где скорость образования полимера меньше, уменьшая этим их плотность. Поясним, что это означает.

Относительная плотность слоя  $\rho_{\text{отн}}$  (далее просто плотность, т.е. доля твердого вещества в объеме) определяется в модели плотностью упаковки шаров в объеме. Максимальное значение  $\rho_{\text{отн}}$  (когда все шары касаются друг друга) равно 0.524. В случае же растягивания слоя лежащими ниже слоями шары отдаляются друг от друга, и плотность уменьшается. Это уменьшение для варианта с большей активностью в центре показано на

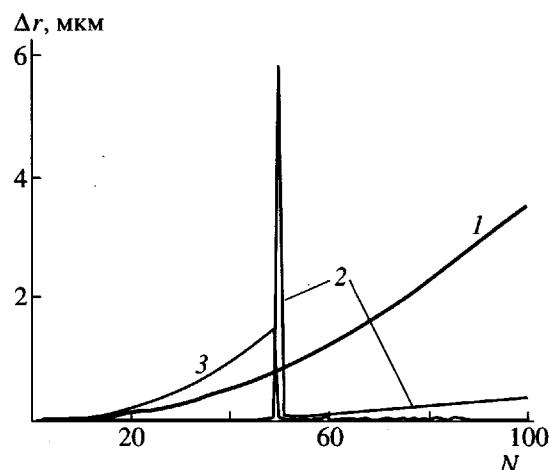


Рис. 4. Расстояния между слоями макрочастицы для случаев, приведенных на рис. 2.

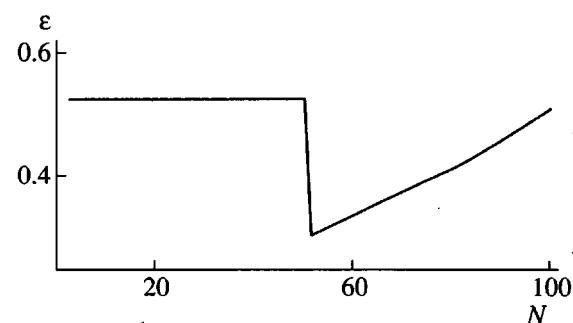


Рис. 5. Изменение плотности макрочастицы по ее радиусу для варианта 3 (рис. 2) распределения активных центров.

рис. 5. Подобное изменение плотности можно интерпретировать как изменение (увеличение) пористости и, следовательно, как увеличение эффективного коэффициента диффузии в макрочастице.

Как видно из представленных выше результатов, общая плотность (пористость) частицы может зависеть от распределения активных центров. От пористости частиц зависят их диффузионные характеристики (и соответственно скорость полимеризации), а также такая существенная характеристика как насыпная плотность порошка полимера. Поэтому важно знать, насколько сильно влияют на пористость различные варианты распределения активных центров в частице катализатора. Общая плотность макрочастицы  $\rho_{\text{отн}}$  определялась нами как отношение суммарно-

## Характеристики полимерной макрочастицы при различных вариантах распределения активных центров

Вариант	$D_{\text{эфф}} \times 10^5$	$V_0 \times 10^4$	$V_{\text{п}} \times 10^4$	$V_{\text{пол}} \times 10^4$	$\rho_{\text{отн}}$
1	5	7.9	2.24	2.96	0.375
1а	10	7.91	1.12	3.56	0.45
2	5	8.41	2.64	3.03	0.36
3	5	6.86	0.315	2.94	0.427
3а	$D_m$	7.23	0.17	3.09	0.427

Примечание.  $V_0$  – объем макрочастицы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{п}}$  – объем пустот в макрочастице,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{пол}}$  – объем полимера в макрочастице,  $\text{см}^3$ ;  $\rho_{\text{отн}} = V_{\text{пол}}/V_0$  – относительная плотность макрочастицы;  $D_m = 5 \times 0.524/\rho(i)_{\text{отн}}$  – модифицированный по слоям коэффициент диффузии, переменная по радиусу величина, зависящая от плотности  $\rho(i)$  каждого слоя. Номер варианта соответствует обозначению кривых на рис. 2.

го объема полимерных микрочастиц  $V_{\text{пол}}$  (принято, что это сплошной полимер) к полному объему макрочастицы  $V_0$ . Общие характеристики частиц при различных вариантах распределения активных центров приведены в тексте и сведены в таблицу, детальное же расположение и величина пустот и локальных плотностей слоев показаны на рис. 4 и 5.

Как показано выше (вариант 1), при равномерном распределении межслойные расстояния плавно увеличиваются к поверхности частицы. Плотность самих слоев остается постоянной; это означает, что коэффициент диффузии в данном случае существенно не меняется по мере роста частицы. Для принятых здесь условий моделирования плотность частицы оказалась равной 0.375. При объеме частицы  $V_0 = 7.9 \times 10^{-4} \text{ см}^3$ , объем пустот между слоями составляет  $V_{\text{п}} = 2.24 \times 10^{-4} \text{ см}^3$ , а объем полимера  $V_{\text{пол}} = 2.96 \times 10^{-4} \text{ см}^3$ .

Рассмотрим теперь влияние коэффициента диффузии на общую плотность макрочастицы (таблица, вариант 1а). Для оценки этого было проведено решение с вдвое большим ( $D_{\text{эфф}} = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ) коэффициентом диффузии. Результаты показали, что плотность частицы значительно возросла, увеличился, естественно, и объем (выход) полимера (таблица). Контрольное решение с нулевым диффузионным сопротивлением показало, что при этом расстояния между слоями везде близки к нулю.

Из этих результатов можно сделать заключение, что благодаря меньшему перепаду концентрации мономера по радиусу, размеры микрочастиц различаются между собой меньше, и в ре-

зультате межслойные расстояния уменьшаются, причем в рассмотренном здесь случае настолько, что общий объем макрочастицы не увеличился, несмотря на повышение выхода полимера.

Таким образом, меньшее диффузионное сопротивление макрочастицы катализатора имеет двойкий положительный эффект. Во-первых, это приводит к росту скорости полимеризации и соответственно выхода полимера. Во-вторых, повышается плотность полимерной макрочастицы в результате более равномерного распределения микрочастиц по размерам на всем протяжении процесса.

При меньшей активности катализатора в центре частицы (вариант 2), как было видно на рис. 3 и 4, внутри ее могут образовываться значительные пустоты и значит следует ожидать меньшей общей плотности макрочастицы. Действительно, при втором варианте объем частицы оказался увеличенным ( $V_0 = 8.41 \times 10^{-4} \text{ см}^3$ ), плотность уменьшилась,  $\rho_{\text{отн}} = 0.36$ , в то же время несколько возрос объем полимера ( $V_{\text{пол}} = 3.03 \times 10^{-4} \text{ см}^3$ ). Объем полимера увеличился в связи с большей концентрацией активных центров во внешних частях частицы, где также больше концентрация мономера. Коэффициент диффузии здесь также не меняется.

Большая активность катализатора в центре частицы (вариант 3) приводит к растягиванию внешних слоев частицы и, следовательно, к уменьшению их плотности. Результаты моделирования показали, что заметно увеличилась общая плотность частицы, уменьшились выход полимера и объем частицы (таблица). Однако этот результат относится к частице, у которой оставался неизменным эффективный коэффициент диффузии мономера

$D_{\text{эфф}}$ , в то время как из-за уменьшения плотности внешних слоев, как было отмечено выше, он должен увеличиться. Как известно,  $D_{\text{эфф}} = D\varepsilon/\tau$ , где  $D$  – коэффициент диффузии во внешней среде,  $\varepsilon$  – пористость твердого тела и  $\tau$  – извилистость пор. Для рассматриваемого варианта решения можно принять, что пористость слоев макрочастицы изменяется обратно пропорционально их плотности (извилистость оставим прежней). Тогда  $D_{\text{эфф}}$  для каждого слоя будет выражаться как  $D_{\text{эфф}}(i) = D_{\text{эфф}} \times 0.524/p_{\text{отк}}(i)$ , где  $D_{\text{эфф}}$  – коэффициент диффузии, принятый для исходной модели. В этом случае характеристики частицы изменились так, что выход и размер частицы увеличились, а плотность осталась прежней (таблица, вариант 3а).

Таким образом, результаты математического моделирования показали что внутреннее строение макрочастицы полимера может зависеть не только от строения исходной макрочастицы катализатора, как принято считать в настоящее время, но и в значительной мере от распределения по частице катализатора активных центров. Так, если в макрочастице катализатора изначально существует область, обединенная активными центрами, то в полимерной частице вокруг нее образуется каверна, уменьшающая ее плотность. Однако возможно, что вследствие увеличения активности внешних областей выход полимера может быть несколько больше, чем при равномерном распределении. Если же в этой области создается большая концентрация активных центров, то вокруг нее окажется более рыхлый (пористый) полимер, хотя благодаря давлению, создаваемому внутренней областью, частица будет более плотной, чем даже частица с равномерным распределением (таблица). Кроме того, поскольку в этом случае эффективный коэффициент диффузии во внешних областях может увеличиваться с повышением пористости, общий выход полимера также может возрасти. Необходимо отметить также, что меньшее диффузионное сопротивление в макрочастице катализатора приводит в конечном итоге к большей общей плотности макрочастицы полимера.

Таким образом, целенаправленное регулирование характера распределения активного компонента по радиусу пористой частицы катализатора может являться эффективным способом регулирования пористой структуры частицы полимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagel E.J., Kirillov V.A., Ray W.H. // IEC Prod. Res. Dev. 1980. V. 19. № 3. P. 372.
2. Yuan H.G., Taylor T.W., Choi K.Y., Ray W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 1691.
3. Floyd S., Choi K.Y., Taylor T.W., Ray W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 2231.
4. Yoon Y.S., Ray W.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 415.
5. Hutchinson R.A., Chen C.M., Ray W.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1389.
6. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Букатов Г.Д., Кириллов В.А., Крюкова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 882.
7. Skomorokhov V.B., Zakharov V.A., Kirillov V.A. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 1615.
8. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Кириллов В.А., Сергеев С.А. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 464.
9. Berger M.N., Grieveson B.M. // Makromol. Chem. 1965. В. 83. С. 80.
10. 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.
11. Скоморохов В.Б., Захаров В.А., Кириллов В.А., Букатов Г.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 31. № 6. С. 1295.
12. Bonini F., Fraaije V., Fink G. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1995. V. 33. № 14. P. 2393.
13. Nooijen G.A.H. // Catal. Today. 1991. V. 11. № 1. P. 35.
14. Przybyla C., Zechlin J., Steinmetz B., Tesche B., Fink G. // Metalloorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by Kaminsky W., Berlin: Springer, 1999. P. 321.
15. Minoz-Escalona A., Mendez L., Sancho J., Lafuente P., Pefia B., Michiels W., Hidalgo G., Mettinez-Munoz M. // Metalloorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization // Ed. by Kaminsky W., Berlin: Springer, 1999. P. 384.

## Effects of the Active Component Distribution in a Catalyst Particle on the Polymer Product Morphology

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

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

**Abstract**—The results of mathematical modeling of the catalytic polymerization of ethylene, performed within the framework of a multiparticle model, showed that morphology of the final polyethylene (PE) particles may be significantly affected by inhomogeneity of the initial active component distribution in the catalyst particles. It was found that, in contrast to the existing notions according to which the catalyst particle structure uniquely determines the final structure of polymer grains, local changes in concentration of the active component may lead to both loosening (void formation) and densification of the local polymer structure. It was also established that retarded internal diffusion of the monomer may lead to a decrease in the density of internal regions of PE grains and, eventually, in the polymer powder density.