

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА НА ГЕТЕРОГЕННОМ МИКРОСФЕРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

В.С. Станкевич, Г.В. Несын*, С.В. Романенко**

ООО «НИОСТ», г. Томск

*ООО «НИЦТНН», г. Москва

**Томский политехнический университет

E-mail: svse@niost.ru

Получены кинетические уравнения процесса полимеризации гексена в нестационарных условиях, экспериментальным путем рассчитаны константы данных уравнений. Показано, что кинетика полимеризации гексена на гетерогенном микросферическом катализаторе зависит от области протекания химического процесса.

Ключевые слова:

Полимеризация, высшие олефины, микросферический катализатор, кинетические константы, степень конверсии, диффузионная область.

Key words:

Polymerization, higher olefins, microsphere catalyst, kinetic constants, conversion, diffusion area.

Гребнеобразные полимеры высших акрилатов [1], а также высших олефинов [2], способны снижать гидродинамическое сопротивление углеводородных жидкостей при течении их по трубопроводам, благодаря чему они нашли свое применение для получения антитурбулентных присадок. В основе способов получения современных суспензионных антитурбулентных присадок лежит блочная полимеризация высших альфа-олефинов, преимущественно гексена [3]. Себестоимость продукта и способность полимера снижать гидродинамическое сопротивление во многом зависят от продолжительности и условий процесса полимеризации гексена. Изучение кинетических закономерностей полимеризации высших альфа-олефинов в массе мономера, как базовой стадии технологии современных антитурбулентных присадок, дает возможность управлять процессом и проводить его в оптимальных условиях.

В настоящей работе изучалась кинетика блочной полимеризации альфа-гексена, протекающей на поверхности гетерогенного микросферического катализатора (МСК) трихлорида титана с участием сокатализатора диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ). Как известно [4], механизм полимеризации олефинов на каталитических системах Циглера–Натта основан на многократно повторяющейся мономолекулярной реакции, протекающей на активных центрах гетерогенного катализатора. Согласно теоретическим представлениям о механизме гетерогенных каталитических реакций [5–7], скорость химической реакции будет определяться степенью заполнения каталитической поверхности, то есть концентрацией активных центров катализатора, вовлеченных в процесс полимеризации:

$$\frac{dC}{dt} = -k'C_z, \quad (1)$$

где C – концентрация гексена, г/л; k' – эффективная константа скорости полимеризации, ч^{-1} ; C_z – концентрация активных центров, вовлеченных в процесс полимеризации, г/л.

Уравнение (1) является базовым выражением, которое описывает процесс полимеризации в самом общем виде. Чтобы выразить величины, входящие в данное уравнение, рассмотрим полимеризацию гексена более подробно.

Прежде всего, обратим внимание на то, что частицы гетерогенного катализатора имеют размер порядка 10 мкм и равномерно распределены в реакционном объеме. В литературе подобного рода процесс названы микрогетерогенными [8, 9]. Скорость микрогетерогенных процессов зависит как от скорости непосредственно химической реакции, так и от скорости диффузии реагирующего вещества к поверхности микрочастиц катализатора. В этом случае эффективная константа скорости может быть рассчитана следующим образом:

$$k' = \frac{k\beta}{k + \beta}, \quad (2)$$

где k – константа скорости химической реакции, ч^{-1} ; β – константа массоотдачи к поверхности микрочастицы катализатора, ч^{-1} .

Теперь обратимся к величине концентрации активных центров, вовлеченных в процесс полимеризации C_z . Так как реакция полимеризации гексена протекает по мономолекулярному механизму, то степень заполнения поверхности может быть рассчитана из уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда:

$$C_z = \frac{bCZ}{1 + bC + b_{II}C_{II}}, \quad (3)$$

где b – константа адсорбции гексена, л/г; Z – концентрация всех активных центров катализатора, г/л; b_{II} – константа адсорбции полимера, л/г; C_{II} – концентрация полимера, г/л.

Поскольку степень полимеризации гексена достигает значений порядка 10^5 , то справедливо неравенство $bC \gg b_{II}C_{II}$, тогда уравнение (3) можно переписать следующим образом:

$$C_z = \frac{bCZ}{1+bC}. \quad (4)$$

Таким образом, подставляя выражения (2) и (4) в уравнение (1), получим уравнение описывающее процесс полимеризации гексена:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k\beta}{k+\beta} \frac{bCZ}{1+bC}. \quad (5)$$

Как видно из уравнения (5), скорость процесса полимеризации гексена на МСК зависит от нескольких параметров, экспериментальная оценка которых в таком виде требует большого числа опытов. Чтобы упростить задачу экспериментального определения кинетических констант, необходимо учитывать специфические особенности протекающей полимеризации гексена.

Главной особенностью процесса является хорошая растворимость образующего полимера в мономере, что приводит к быстрому увеличению вязкости системы с ростом конверсии. Уже при достижении степени конверсии величины 10...12 % раствор полимера практически не течет, а при 25 % конверсии превращается в студень, что делает невозможным перемешивание реакционной массы. Таким образом, процесс полимеризации можно разбить на три этапа: 1) ранний (до 10 % конверсии), 2) переходный (от 10 до 25 % конверсии) и 3) поздний (свыше 25 % конверсии).

На раннем этапе концентрация мономера достаточно велика, чтобы, с одной стороны, исключить влияние диффузионных осложнений, а с другой, – обеспечить максимально полное заполнение поверхности катализатора и участие всех активных центров в полимеризации. В этом случае справедливы неравенства: $k \ll \beta$ и $1 \ll bC$, что позволяет переписать уравнение (5) следующим образом:

$$\frac{dC}{dt} = -kZ. \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что на раннем этапе процесса скорость полимеризации гексена будет зависеть от общего числа активных центров, иными словами от концентрации катализатора. Здесь остановимся подробнее. Процесс полимеризации гексена является периодическим и протекает в нестационарных условиях (концентрации веществ изменяются со временем). В работе [10] показано, что скорость полимеризации альфа-олефинов в нестационарных условиях определяется скоростью дезактивации катализатора, которая будет приводить к снижению общего числа активных центров катализатора.

Выбор уравнения дезактивации катализатора зависит от механизма процесса дезактивации. Если уменьшение концентрации активных центров происходит в результате мономолекулярной дезактивации центров роста цепи, то уравнение дезактивации имеет первый порядок по концентрации активных центров [11]. Если же допустить, что дезактивация катализатора происходит при взаимодей-

ствии активных центров между собой, то уравнение дезактивации будет иметь второй порядок [12].

В случае полимеризации высших альфа-олефинов дезактивация катализатора протекает в основном по причине взаимодействия активных центров катализатора с каталитическими ядами (внутренними и изомерными алкенами). В этом случае дезактивация катализатора протекает по мономолекулярному механизму, тогда:

$$\frac{dZ}{dt} = -k_1Z, \quad (7)$$

где k_1 – константа скорости дезактивации активных центров катализатора, $ч^{-1}$.

Проинтегрировав уравнение (7) в пределах от Z_0 до Z и от 0 до t_1 получим:

$$Z = Z_0 e^{-k_1 t}. \quad (8)$$

Уравнение (8) характеризует снижение активности катализатора во времени. После подстановки выражения (8) в (6) получим уравнение скорости процесса полимеризации в кинетической области с учетом дезактивации катализатора:

$$\frac{dC}{dt} = -kZ_0 e^{-k_1 t}. \quad (9)$$

Проинтегрировав уравнение (9) в пределах от C_0 до C и от 0 до t , получим:

$$C_0 - C = \frac{kZ_0}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}). \quad (10)$$

Принимая во внимание определение степени конверсии мономера $\varphi = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$, а также

значение исходной концентрации мономера $C_0 = 673$ г/л, перепишем уравнение (10) и получим итоговое кинетическое уравнение:

$$\varphi = \frac{kZ_0}{673k_1} (1 - e^{-k_1 t}). \quad (11)$$

Константы уравнения (11) были рассчитаны путем аппроксимации экспериментальных данных, отражающих зависимость степени конверсии гексена от времени полимеризации при различных температурах (рис. 1). Значения k и k_1 , рассчитанные при различных температурах, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения констант k и k_1 при различных температурах

Температура, °C	20	10	0
$k, ч^{-1}$	658	287	137
$k_1, ч^{-1}$	0,202	0,0688	0,0253

Принимая, что зависимость констант k и k_1 от температуры описывается законом Аррениуса, можно рассчитать значения энергии активации, которые составили 52,1 и 69,0 кДж/моль соответ-

ственно для процессов полимеризации гексена и дезактивации МСК. Таким образом, уравнение (11), основанное на предположении о снижении активности катализатора, в совокупности со значениями энергии активации с высокой точностью может быть использовано для расчета кинетики полимеризации гексена при различных температурах и концентрациях катализатора при степенях конверсии мономера до 10 %.

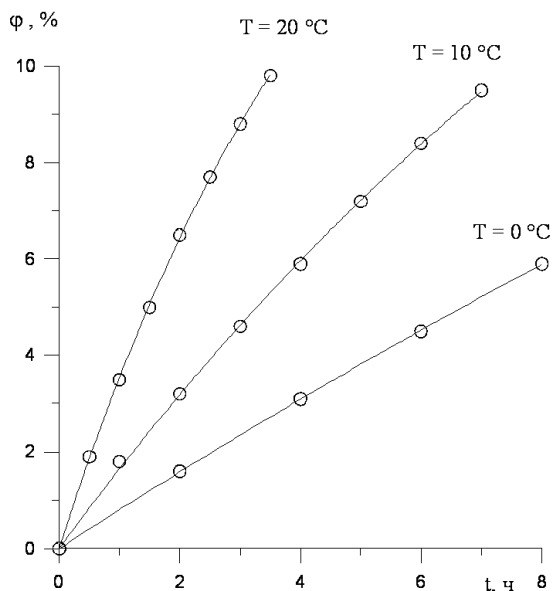
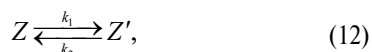


Рис. 1. Зависимость степени конверсии гексена от времени полимеризации при различных температурах

В то же время попытка с помощью уравнения (11) описать кинетику процесса при конверсиях выше 10 % приводит к неверным результатам (рис. 2). Как показали авторы [10, 13], для гетерогенных катализаторов полимеризации наряду с процессом дезактивации первичных активных центров происходит образование вторичных активных центров. Таким образом, для правильного описания скорости процесса при конверсиях мономера на переходном этапе процесса (степень конверсии от 10 до 25 %), следует учитывать обратимость процесса дезактивации активных центров катализатора:



где k_2 – константа образования вторичных активных центров, ч^{-1} .

Тогда изменение количества активных центров катализатора будет описываться уравнением:

$$\frac{dZ}{dt} = -k_1 Z + k_2 Z'. \quad (13)$$

Считая, что общая поверхность катализатора остается неизменной, т. е. $Z + Z' = Z_0$, и подставив $Z' = Z_0 - Z$ в уравнение (13), получим:

$$\frac{dZ}{dt} = -k_1 Z + k_2 (Z_0 - Z). \quad (14)$$

Проинтегрировав уравнение (14) в пределах от Z_0 до Z и от 0 до t , получим:

$$Z = \frac{Z_0}{k_1 + k_2} [k_2 + k_1 e^{-(k_1 + k_2)t}]. \quad (15)$$

Уравнение (15) описывает зависимость количества активных центров катализатора от времени с учетом образования вторичных активных центров. Подставив выражение (15) в уравнение (7), после интегрирования получим:

$$\varphi = \frac{Z_0 k}{0,673(k_1 + k_2)} \left[k_2 t + \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \right]. \quad (16)$$

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (16) показала, что при значениях степени конверсии до 25 % уравнение, основанное на предположении об образовании вторичных активных центров катализатора, более точно описывает кинетику полимеризации гексена, чем уравнение, учитывающее только дезактивацию активных центров (рис. 2). Значения констант k_1 и k_2 приведены в табл. 2.

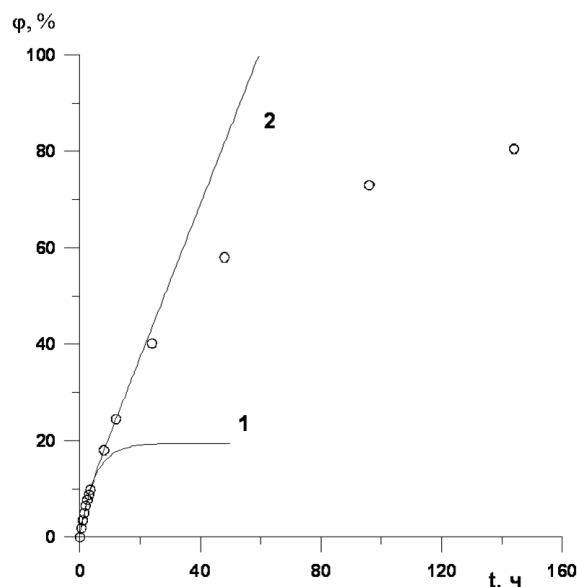


Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных данных с помощью модели, основанной на предположении, что происходит: только дезактивация катализатора (1), обратимая дезактивация активных центров с образованием вторичных активных центров (2)

Таблица 2. Значения констант k_1 и k_2 при различных температурах

Температура, °C	20	10	0
$k_1, \text{ч}^{-1}$	0,212	0,0722	0,0281
$k_2, \text{ч}^{-1}$	0,115	0,0344	0,0154

Таким образом, учет образования вторичных активных центров катализатора, позволяет более точно описать кинетику полимеризации гексена на микросферическом катализаторе в нестационарных условиях. Тем не менее, при степенях конверсии выше 25 % происходит резкое снижение скорости процесса и отклонение эксперименталь-

ных данных от расчетных, что вызвано переходом процесса из кинетической области в диффузионную на позднем этапе полимеризации.

На поздней стадии полимеризации реакционная масса переходит из состояния раствора в состояние студня, что, с одной стороны, приводит к неизбежному возникновению диффузионных осложнений, а с другой – препятствует полному насыщению поверхности катализатора. В данной ситуации уравнение (5) можно переписать следующим образом:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k\beta}{k+\beta}bCZ. \quad (17)$$

При рассмотрении уравнения (17), важно понимать, что концентрация активных центров катализатора Z – это та равновесная концентрация, которая устанавливается на момент перехода процесса полимеризации в позднюю стадию. Чтобы определить значение равновесной концентрации Z , обратимся к ур. (12), из которого (принимая, что $Z+Z'=Z_0$) легко вывести следующее уравнение:

$$Z = \frac{Z_0}{1+k_1/k_2}. \quad (18)$$

Коэффициент массоотдачи к поверхности катализатора β характеризует влияние диффузионных осложнений, возникающих в процессе диффузии мономера из реакционного объема к поверхности катализатора. Чем сильнее диффузионные осложнения, тем меньшее значение принимает β . Поскольку с ростом конверсии все более увеличивается концентрация полимера в реакционном объеме, молекулам мономера становится все труднее диффундировать к поверхности катализатора. Отсюда можно сделать вывод, что коэффициент массоотдачи будет уменьшаться со временем. Зависимость коэффициента массоотдачи от времени хорошо описывается эмпирической зависимостью, согласно которой вначале происходит быстрое снижение значения β , а затем снижение постепенно замедляется:

$$\beta = \frac{\beta_0}{1+\alpha t}, \quad (19)$$

где β_0 – значение коэффициента массоотдачи в начале реакции; α – коэффициент, характеризующий скорость изменения значения β .

Подставляя выражение (19) в уравнение (17), получаем:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k\frac{\beta_0}{1+\alpha t}}{k+\frac{\beta_0}{1+\alpha t}}bCZ. \quad (20)$$

После преобразования и интегрирования уравнения (20) с учетом уравнения (18) получаем следующее выражение:

$$\varphi = 1 - \left(1 + \frac{k\alpha t}{\beta_0 + k}\right)^{-\frac{b\beta_0 Z_0}{\alpha(1+k_1/k_2)}}. \quad (21)$$

Уравнение (21) описывает кинетику процесса полимеризации гексена на микросферическом катализаторе в области внешней диффузии. Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (21) представлена на рис. 3.

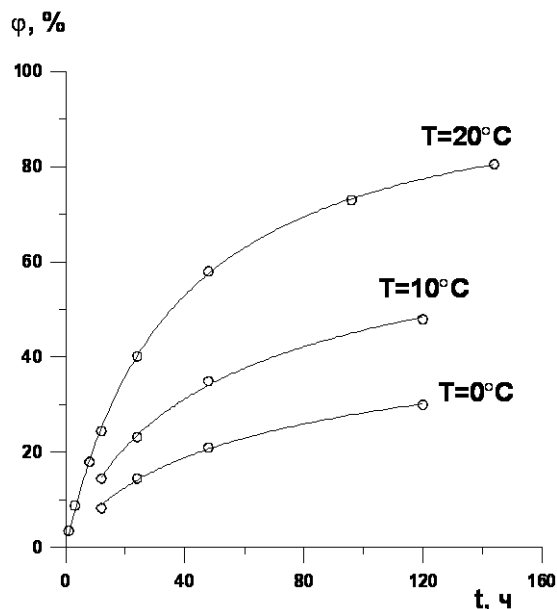


Рис. 3. Зависимость степени конверсии мономера от времени полимеризации при различных температурах, $Z_0=0,04$ г/л

Попытка рассчитать коэффициенты уравнения (21) показала, что коэффициенты α и β_0 могут изменяться в широких пределах, но при этом соотношение β_0/α сохраняется относительно постоянным. Объяснить данное явление достаточно легко. Для этого нужно обратить внимание, что $\beta_0 \gg k$. Приняв указанное условие и обозначив $\beta_0/\alpha = \gamma$, получаем следующее выражение:

$$\varphi = 1 - \left(1 + \frac{kt}{\gamma}\right)^{-\frac{b\gamma Z_0}{1+k_1/k_2}}. \quad (22)$$

Коэффициенты уравнения (22) могут быть определены с высокой точностью, их значения приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения констант b и γ при различных температурах

Температура, °C	20	10	0
$b \cdot 10^3$, л/г	3,17	4,47	5,65
$\gamma \cdot 10^{-3}$	24,3	5,68	2,26

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (22) при различных концентрациях катализатора (рис. 4) показала, что коэффициент γ также будет зависеть от концентрации катализатора (табл. 4). Объясняется это тем, что с увеличением концентрации катализатора возрастает скорость процесса, а значит возрастает и скорость снижения коэффициента массоотдачи β_0 . Другими словами, с увеличением концентрации катализатора будет увеличиваться значение α .

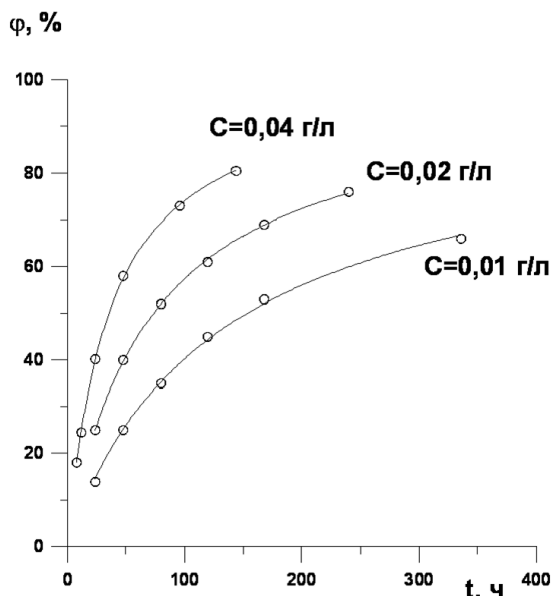


Рис. 4. Зависимость степени конверсии мономера от времени полимеризации при различных концентрациях катализатора, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 4. Значения констант b и γ при различных концентрациях катализатора

Концентрация, г/л	0,04	0,02	0,01
$b \cdot 10^3$, л/г	3,17	3,21	3,35
$\gamma \cdot 10^{-3}$	24,3	42,8	68,3

Математическая модель, представленная уравнением (22) и описывающая кинетику полимеризации гексена в области внешней диффузии, имеет важное практическое значение. В случае планирования синтезов полигексена с высокой степенью конверсии (75 % и выше) предложенная модель позволяет прогнозировать значение величины конверсии в зависимости от времени реакции при различных температурах и концентрациях катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Несын Г.В., Шаховская Л.И., Шибяев В.П. Поведение разбавленных растворов дифильных полимеров в турбулентном режиме течения // *Высокомолекулярные соединения*. – 1981. – Сер. Б. – Т. 23. – № 11. – С. 815–818.
- Несын Г.В., Сулейманова Ю.В., Полякова Н.М., Филатов Г.П. Антитурбулентная присадка суспензионного типа на основе полимеров высших альфа-олефинов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 112–115.
- Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L. *Polymers and Copolymers of Higher alpha-olefins*. – Munich; Vienna; New York: Hanser, 1997. – 243 p.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, V. 8, Ziegler-Natta Catalysts. – N.Y.: Wiley InterScience, 2009. – P. 517–536.
- Краснов К.С. *Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ*. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.
- Боресков Г.К. *Гетерогенный катализ*. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
- Крылов О.В. *Гетерогенный катализ*. – М.: ИКЦ «Академнига», 2004. – 679 с.
- Франк-Каменецкий Д.А. *Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. – Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2008. – 408 с.
- Дельмон Б. *Кинетика гетерогенных реакций*. – М.: Мир, 1972. – 556 с.
- Матковский П.Е., Заворохин Н.Д., Чирков Н.М. *Кинетика процессов формирования комплексных катализаторов и полимеризации альфа-олефинов в нестационарных условиях // Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1966. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 52–59.
- Smith W.E., Zelmer R.G. An interpretation of ethylene polymerization of alkyl-promoted transition metal catalysts // *Journal of Polymer Science*. – 1963. – V. 1. – Iss. 8. – P. 2587–2600.
- Herbert N. Friedlander. Influence of catalyst depletion or deactivation on polymerization kinetics // *Journal of Polymer Science*. – 1964. – V. 2. – Iss. 9. – P. 3885–3900.
- Kissin Y.V., Ришина Л.А. *Кинетика полимеризации пропилена и этилена на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта: новые результаты // Высокомолекулярные соединения*. – 2008. – Сер. А. – Т. 50. – № 11. – С. 1911–1934.

Как видно из уравнений (11) и (22), значительное влияние на процесс оказывает скорость дезактивации катализатора. Скорость дезактивации, также как и удельная поверхность катализатора, во многом зависит от эффективности проведения процесса форполимеризации катализатора, которая заключается в предварительной обработке МСК рассчитанным количеством мономера и ДЭАХ. Предварительная обработка приводит к обрастанию частиц катализатора макромолекулами полимера, которые препятствуют их агломерации и защищают активные центры от дезактивации.

Выводы

- Изучено влияние температуры и концентрации катализатора на скорость полимеризации гексена на гетерогенном микросферическом катализаторе. Предложены формальные кинетические уравнения, описывающие данную зависимость.
- Показано, что в области малых значений степени конверсии мономера (менее 10 %) зависимость скорости полимеризации гексена от времени хорошо описывается уравнением, выведенным из предположения, что происходит дезактивация активных центров катализатора. Рассчитаны кинетические константы полимеризации гексена.
- В области средних значений степени конверсии мономера (от 10 до 25 %) следует учитывать не только дезактивацию активных центров, но и образование вторичных активных центров катализатора.
- В области высоких значений степени конверсии мономера (свыше 25 %) зависимость скорости полимеризации от времени хорошо описывается уравнением, выведенным из предположения, что процесс протекает в области внешней диффузии и лимитирующими факторами являются скорость массоотдачи к поверхности катализатора и полнота заполнения поверхности катализатора молекулами мономера.

Поступила 23.01.2012 г.