
УДК 66.011:51-7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА КИНЕТИЧЕСКУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Г.В. Мануйко*, В.В. Бронская*, Г.А. Аминова*, А.С. Антонов*

**Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, Казань, galiya_vm@mail.ru*

Аннотация. Изучено влияние температуры суспензионной полимеризации пропилена на кинетическую неоднородность нанесенного титан-магниевого катализатора оптимизированным методом деконволюции экспериментального молекулярно-массового распределения полипропилена на компоненты Флори. Расчеты показали наличие четырех типов активных центров и возможность регулирования молекулярно-массового распределения синтезированного полипропилена изменением температуры полимеризации.

Ключевые слова: титан-магниевого катализаторы, полимеризация пропилена, деконволюция молекулярно-массового распределения, неоднородность активных центров

EFFECT OF TEMPERATURE OF PROPYLENE POLYMERIZATION ON KINETIC INHOMOGENEITY OF TITANIUM-MAGNESIUM CATALYST

G.V. Manuyko, V.V. Bronskaya, G.A. Aminova, A.S. Antonov

*Kazan National Research Technological University,
Russia, Kazan, galiya_vm@mail.ru*

Abstract. The effect of the temperature of suspension polymerization of propylene on the kinetic inhomogeneity of the supported titanium – magnesium catalyst by the optimized deconvolution method of the experimental molecular mass distribution of polypropylene on Flory components was studied. The calculations showed the presence of four types of active sites and the possibility of controlling the molecular mass distribution of the synthesized polypropylene by variation the polymerization temperature.

Keywords: titanium-magnesium catalysts, propylene polymerization, deconvolution of molecular mass distribution, active site nonuniformity

С использованием титан-магниевого катализаторов производится практически весь полипропилен в России (это почти 1,5 млн. тонн) и треть полиэтилена, но 100% этих катализаторов импортируется, то есть целая отрасль зависит от поставок импортных катализаторов [1, 2]. В связи с этим планируется построить Томский завод катализаторов, чтобы реализовать промышленное производство российских титан-магниевого катализаторов. Учитывая важность производства полиолефинов, непрерывно проводят научные и промышленные исследования процессов полимеризации олефинов. Наиболее важными различиями промышленных титан-магниевого катализаторов, принадлежащих к каталитическим системам Циглера-Натта, являются: активность катализатора, чувствительность к водороду, степень изотактичности полученного полимера, чувствительность к температурам реакции полимеризации. Эти различия могут быть особенно важны для технологии процесса, так как скорость подачи катализатора, температура реакции и скорость подачи водорода обычно регулируются для контроля молекулярной массы и скорости производства полимера на заводской установке.

Физические, химические, механические и реологические свойства определяют пригодность полимера для конкретного применения. Характеристики микроструктуры полимерных цепей, такие как молекулярно-массовое распределение (ММР) и тактичность, влияют на конечные свойства полимера. Микроструктура полимерных цепей в значительной степени контролирует реологические свойства и перерабатываемость полимеров. Полиолефины с высокой молекулярной массой

показывают улучшенные механические свойства (ударную вязкость, прочность, устойчивость к растрескиванию под воздействием окружающей среды), но они также имеют более высокую вязкость расплава, и поэтому их труднее обрабатывать. Полиолефины, имеющие широкое или бимодальное ММР, проявляют улучшенную технологичность, в частности, экструдирруемость. Поэтому точный контроль молекулярной структуры и ММР полиолефинов с точки зрения рабочих условий процесса [3-5] и состава катализатора важен при производстве полиолефинов.

Основой подхода к анализу кинетики полимеризации олефинов с гетерогенными катализаторами является анализ экспериментальных ММР, который проводится в предположении, что эти катализаторы содержат несколько типов активных центров (АЦ) [3-5].

Анализ реакции полимеризации может быть основан на усредненных кинетических свойствах, средних выходах полимера или средних скоростях. Более детальный подход к кинетике полимеризации включает два независимых набора данных: скорости реакции (скорости расхода мономера) как функции времени, которая измеряется непосредственно в ходе данной реакции полимеризации, и выходы компонентов Флори, производимых каждым типом активных центров, которые оцениваются разложением (деконволюции) кривых ГПХ полимеров. Способность идентифицировать компоненты Флори, производимые каждым из нескольких типов активных центров катализатора, значительно расширяет понимание реакции полимеризации. Анализ компонентов Флори дает более подробную информацию о функционировании активных центров. Производство общего выхода полимера и содержания (весовой доли) данного компонента Флори соответствует выходу полимера на активных центрах определенного типа.

При анализе публикаций, посвященных деконволюции экспериментальных ММР полимеров можно выделить два подхода. Первый подход предполагает постепенное (последовательное) увеличение числа типов АЦ с анализом суммы квадратов отклонений экспериментального ММР и рассчитанного ММР как суммы распределений Флори, полученных на отдельных типах АЦ [6-8]. Второй подход предусматривает построение функции распределения АЦ по кинетической активности, которая предоставляет информацию о числе типов АЦ [9,10]. Число типов АЦ соответствует (равно) числу максимумов функции распределения АЦ по кинетической неоднородности, а абсциссы максимумов этой функции позволяют определить наиболее вероятные значения молекулярных масс фракций полимера, производимых на отдельных типах АЦ. Далее массовые доли фракций полимера, синтезированных на каждом типе АЦ можно вычислить, либо используя ту же функцию распределения АЦ по кинетической активности [9], либо минимизируя сумму квадратов отклонений экспериментального ММР и рассчитанного ММР [10].

В этой работе предлагается с помощью построения функции распределения АЦ по кинетической активности получить информацию о числе типов АЦ, а абсциссы максимумов этой функции использовать в качестве начальных приближений наиболее вероятных значений молекулярных масс, производимых на отдельных типах АЦ, что позволяет оптимизировать процедуру деконволюции экспериментального ММР полимера (сократить время расчетов).

Предлагаемая методика деконволюции применена к серии экспериментальных ММР полипропиленов, синтезированных по суспензионной технологии в присутствии каталитической системы $TiCl_4/D1/MgCl_2+TЭA/D_2$ (внутренний донор D_1-

диизобутилфталат, внешний донор D₂ - циклогексил-диметоксиметилсилан) при температурах полимеризации 10, 25, 40, 55 °С [11].

Распределение Флори является однопараметрическим, поэтому каждый тип АЦ характеризуется значением единственного параметра $v_i = v_{p,i}/(v_{p,i} + v_{t,i})$ и весовой долей полимера, синтезированного на этом типе АЦ ($v_{p,i}$, $v_{t,i}$ – скорости роста и передачи (обрыва) цепей на i -м типе АЦ). При разложении ММР на функции Флори предполагается, что процесс полимеризации контролируется химической кинетикой. Есть два основных способа изучения того, являются существенными ограничения массопереноса в процессе полимеризации с суспензионной фазой. Первый заключается в проведении полимеризации с различными скоростями перемешивания, если различия в скорости полимеризации (потребления мономера) не наблюдаются, ограничения внешнего массопереноса считаются незначительными. Второй включает фракционирование синтезированных частиц полимера по размеру, если ММР не зависит от размера частиц, ограничения внутреннего массопереноса не являются значительными.

Согласно моделированию, с использованием мультимерной модели ограничения внутреннего массопереноса в процессе полимеризации незначительны для большинства гетерогенных катализаторов Циглера-Натта [12]. Представленные в работе [13] кривые поглощения пропилена в процессе полимеризации с титан-магниевым катализатором IV поколения при разных скоростях перемешивания (500-650 об/мин.) показывают, что ограничения внешнего массопереноса незначительны.

Функции распределения АЦ по кинетической неоднородности рассчитаны по программе, реализующей метод регуляризации для решения интегрального уравнения Фредгольма I рода переходом к системе уравнений, аппроксимирующей уравнение Эйлера для сглаживающего функционала (число расчетных точек $n_s=100$, невязка $\alpha \leq 10^{-6}$) [10]. Полученные функции распределения АЦ по кинетической неоднородности имеют четыре хорошо разделенных локальных максимума, соответствующие четырем типам центров полимеризации (рисунок 1).

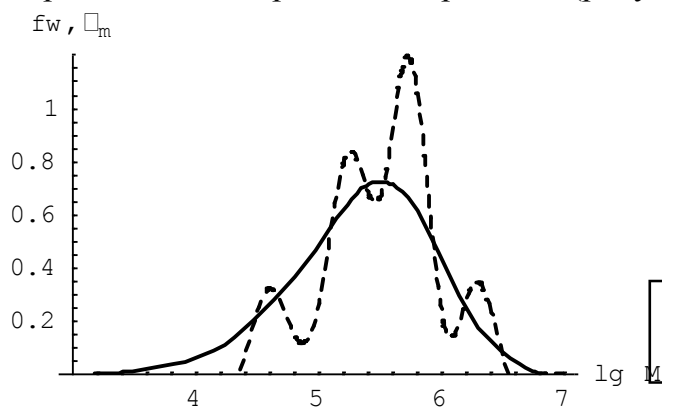


Рис. 1. Экспериментальная функция $f_w(\lg M)$ – сплошная линия ($T=25^\circ\text{C}$), расчетная функция распределения АЦ по кинетической активности $\psi_m(\lg M)$ – пунктир ($n_s=100$, $\alpha=10^{-6}$)

Если в каталитической системе имеется N_c типов АЦ, полное ММР полимера представляет суперпозицию распределений Флори, производимых на каждом типе АЦ:

$$f_{w,c}(y) = \ln 10 \cdot 10^{2y} \sum_{i=1}^{N_c} p_i [1 - \exp(-2 \cdot 10^{-y_{0,i}})]^2 [\exp(-2 \cdot 10^{-y_{0,i}})]^{10^y - 1} \cdot \sum_{i=1}^{N_c} p_i \quad (1)$$

где $y = \lg M$, $y_{0,i}$ – абсциссы локальных максимумов функции распределения АЦ по кинетической активности, p_i – весовая доля полимера, произведенного на АЦ i -го типа.

Весовые доли p_i полимера, произведенные на выделенных АЦ, и уточненные значения параметров $v_i = \exp(-2 \cdot 10^{-y_{0,i}})$, определили из условия минимума функционала

$$G[\vec{z}] = \sum_{j=1}^{ns} [f_w(y_j) - f_{w,c}(y_j)]^2, \quad \vec{z} = \{p_1, p_2, \dots, p_{N_c}, y_1, y_2, \dots, y_{N_c}\} \quad (2)$$

Для поиска минимума функционала использовалась функция NMinimize [{G, cons}, z] пакета Mathematica, где cons – ограничения вида $p_{0,i} - hp < p_i < p_{0,i} + hp$, $y_{0,i} - hy < y_i < y_{0,i} + hy$, $i=1, \dots, N_c$. В качестве начальных приближений $y_{0,i}$ использовались абсциссы локальных максимумов функции распределения АЦ по кинетической активности, что позволило оптимизировать процедуру деконволюции экспериментального ММР полипропилена.

Для представленного на рис. 1 экспериментального распределения $f_w(y)$ полимера, синтезированного при $T=25$ °С, абсциссы локальных максимумов рассчитанной функции распределения АЦ по кинетической активности $\psi_m(y)$ равны $y_{0,1}=4.602$, $y_{0,2}=5.218$, $y_{0,3}=5.711$, $y_{0,4}=6.260$, уточненные с помощью минимизации функционала (2) значения y_1, y_2, y_3, y_4 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения десятичных логарифмов среднемассовых молекулярных масс и массовых долей полипропилена, синтезированного на выделенных типах АЦ каталитической системы $TiCl_4/D1/MgCl_2+TЭA/D2$ (D1- диизобутилфталат, D2 - циклогексилдиметоксиметилсилан); условия полимеризации: [катализатор]= $1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $Al/Ti=400$, $D2/Al=0.1$, $VH/VM=0.05$, $P=1$ атм

T, °C	y_1	y_2	y_3	y_4	p_1	p_2	p_3	p_4	δ
10	4.737	5.332	5.793	6.270	0.064	0.264	0.460	0.212	0.0027
25	4.575	5.146	5.610	6.081	0.090	0.271	0.430	0.209	0.0026
40	4.475	5.018	5.507	6.032	0.119	0.362	0.351	0.168	0.0049
55	4.250	4.764	5.250	5.797	0.208	0.403	0.278	0.111	0.0031

$$\delta = \sum_{j=1}^{ns} [f_w(y_j) - f_{w,c}(y_j)]^2, \quad n_s=100.$$

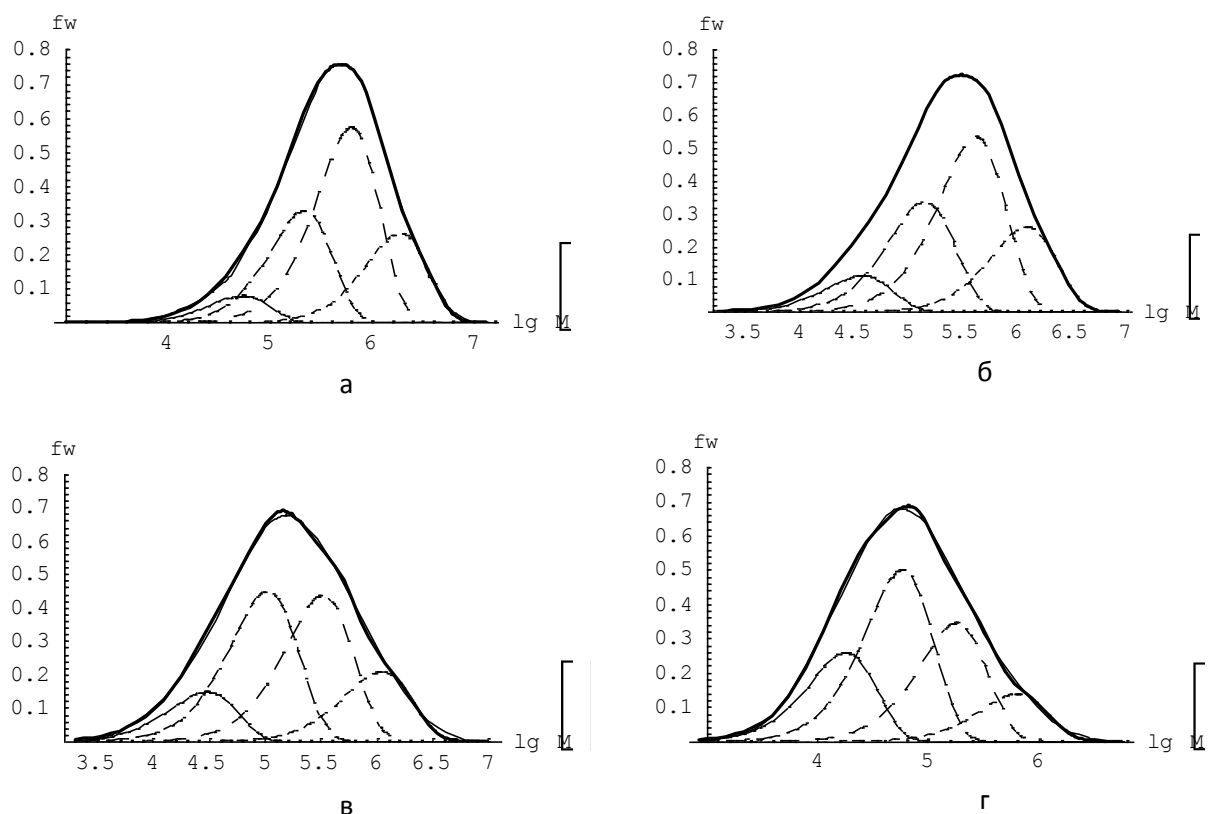


Рис. 2. Деконволюции экспериментальных ММР полипропиленов, синтезированных на каталитической системе $TiCl_4/D_1/MgCl_2+TЭA/D_2$ (D1- диизобутилфталат, D2 - циклогексил-диметоксиметилсилан) при температурах: а) $T=10$ °С, б) $T=25$ °С, в) $T=40$ °С, г) $T=55$ °С (условия полимеризации приведены в таб. 1)

Уточненные абсциссы локальных максимумов y_i равны $\lg(2M_{n,i})$, $i = \overline{1, N_c}$, так как для распределения Флори среднечисленная молекулярная масса M_n совпадает с наиболее вероятным значением молекулярной массы, расчетное значение

среднемассовой молекулярной массы полимера, синтезированного на выделенных АЦ, вычислили по формуле

$$M_w = \sum_{i=1}^{N_c} p_i 10^{y_i}$$

и сравнили с экспериментальными значениями [8]. Относительные погрешности определили по формуле $\Delta_{M_w} = |M_{w,e} - M_w|/M_{w,e}$.

Расчетные значения среднечисленных молекулярных масс M_n полипропиленов, синтезированных при рассматриваемых температурах, определили через моменты соответствующих функций $f_{w,c}(y)$:

$$M_n = \int_{lgM_n}^{lgM_k} f_{w,c}(y) dy / \int_{lgM_n}^{lgM_k} 10^{-y} f_{w,c}(y) dy,$$

далее вычислили коэффициенты полидисперсности $K_{wn}=M_w/M_n$. Результаты расчетов, приведенные в табл. 2 и на рис. 2, показывают, что представленная методика деконволюции приводит к адекватному представлению ММР полипропилена.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений среднемассовых молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности полипропиленов, синтезированных при рассматриваемых температурах (условия полимеризации приведены в табл. 1)

T, °C	$M_{w,e}$	M_w	Δ_{M_w}	$K_{wn,e}$	K_{wn}	$\Delta_{K_{wn}}$
10	752000	740046	0.0159	4.7	4.7397	0.0084
25	448000	468429	0.0456	5.1	4.9503	0.0294
40	333000	334801	0.0054	5.4	5.4044	0.0008
55	145000	146278	0.0088	5.6	5.5927	0.0013

Таблица 3. Зависимость активности выделенных типов центров полимеризации от температуры реакции (условия полимеризации приведены в табл. 1)

T	$A_{c,e}$, кг/мм/ГГ·ч	A_{c1}	A_{c2}	A_{c3}	A_{c4}
10	1.5	0.0930	0.4050	0.6660	0.3360
25	2.8	0.2520	0.7588	1.2040	0.5852
40	3.6	0.4284	1.3032	1.2636	0.6048
55	2.7	0.5616	1.0881	0.7506	0.2997

Анализ результатов деконволюции экспериментальных ММР полипропилена показал, что снижение M_w полимера с ростом температуры обусловлено снижением значений $M_{w,i}$ для всех компонентов Флори, увеличением массовых долей двух фракций с меньшими средними молекулярными массами и снижением массовых долей двух фракций с большими средними молекулярными массами. Это может происходить из-за изменений реакционной способности активных центров в реакциях роста и переноса цепи с изменением температуры полимеризации.

Из табл. 3 видно, что активности (производительности) выделенных типов АЦ ($A_{ci}=A_{c,e} \cdot p_i$) с ростом температуры полимеризации изменяются по-разному: активность A_{c1} самая низкая, но монотонно увеличивается с ростом температуры от 10 до 55°C; A_{c2} значительно выше, чем A_{c1} , и увеличивается с большей скоростью в интервале от 10 до 40°C, немного снижаясь при изменении температуры от 40 до 55 °C. A_{c3} наиболее стабильно высокая, уступая A_{c2} только при 55 °C; A_{c4} стабильно невысокая, превышая A_{c1} при 10-40 °C и уступая при 55 °C.

Представленные результаты расчетов с использованием дополнительных опытных данных о молекулярных массах фракций разной стереорегулярности полипропилена, синтезированного при разных условиях полимеризации, позволяют идентифицировать кинетические константы для выделенных типов активных центров и получить информацию о функционировании изоспецифических активных центров при различных температурах.

Библиографический список

1. Салахов И.И., Батыршин А.З., Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Барабанов А.А., Сахабутдинов А.Г., Захаров В.А., Гильманов Х.Х. Полимеризация пропилена в жидком мономере в присутствии современных высокоэффективных титанмагниевого катализаторов // Катализ в промышленности. 2014. № 2. С.27-31.
2. Салахов И.И., Батыршин А.З., Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Барабанов А.А., Мацько М.А., Сахабутдинов А.Г., Захаров В.А. Влияние морфологии титан-магниевого катализатора в процессе полимеризации пропилена в среде жидкого мономера на свойства полипропилена // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16, № 2. С.30-33.
3. Аминова Г.А., Мануйко Г.В., Бронская В.В., Игнашина Т.В., Исмагилова А.И., Литвиненко Г.И., Дьяконов Г.С., Башкиров Д.В. Определение оптимальных режимных параметров технологического процесса синтеза СКДН с целью получения полимера с заданными характеристиками разветвленности Инженерно-физический журнал. 2007. Т. 80. № 2. С. 153-160
4. Аминова Г.А., Мануйко Г.В., Бронская В.В., Игнашина Т.В., Дьяконов Г.С., Башкиров Д.В. Контроль и управление характеристиками бутадиенового каучука на основе молекулярно-массового распределения. Теоретические основы химической технологии. 2009. Т. 43. № 2. С. 218-224.
5. Аминова Г.А., Бронская В.В., Игнашина Т.В., Дьяконов Г.С., Башкиров Д.В., Литвиненко Г.И., Мануйко Г.В., Демидова Э.В., Исмагилова А.И. Анализ молекулярно-массового распределения и основных характеристик разветвленности полимера при синтезе каучука на неодимсодержащем катализаторе в каскаде реакторов непрерывного действия. Химическая промышленность сегодня. 2007. № 12. С. 36-44.
6. Y.V. Kissin, Ethylene polymerization kinetics with heterogeneous Ziegler- Natta catalysts // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 83-94.
7. Y.V. Kissin, Kinetics of olefin copolymerization with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1995. V. 89. pp. 113-123.
8. Y. V. Kissin, R. I. Mink, T. E. Nowlin, Brandolini A. J. Kinetics and mechanism of ethylene homopolymerization and copolymerization reactions with heterogeneous Ti-based Ziegler–Natta catalysts // Topics in Catalysis. 1999. V. 7. pp. 69-88.
9. Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия. 2004.
10. Г. В. Мануйко, Г. А. Аминова, Г. С. Дьяконов, И. Г. Ахметов, Бронская В. В. Кинетическая неоднородность неодимовой каталитической системы, модифицированной метилалюмоксаном // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49. № 3. с. 261-266.
11. H. X. Zhang, Y. J. Lee, J. R. Hark, D. H. Lee, Yoon K. B. Control of molecular weight distribution for polypropylene obtained by commercial Ziegler-Natta catalyst: effect of temperature // Polym. Bull. 2011. 67. P.1519-1527.
12. McKenna T.F., Soares J.B.P. Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. N. 13. pp. 3931-3949.
13. Alshaiban A. Propylene polymerization using 4th generation Ziegler-Natta catalysts: polymerization kinetics and polymer microstructural investigation. Thesis requirement for the degree of doctor of philosophy in Chemical Engineering, Waterloo, Ontario, Canada. 2011.