

# 烯烃聚合颗粒增长的模型化研究进展

温少桦, 罗正鸿, 王 炜

(厦门大学化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 在聚烯烃生产过程中, 聚烯烃颗粒粒径(大小及其分布)影响聚合速率、气力输送、后处理工序生产成本和最终的聚烯烃物性。为预测甚至调控生产过程中聚烯烃颗粒粒径, 近期出现了许多烯烃聚合颗粒增长的模型化研究报道。本文简要介绍并比较了迄今所出现的主要聚合物颗粒增长模型, 并指出如何用模型来描述聚合物颗粒增长情况。

**关键词:** 烯烃聚合; 颗粒增长模型; 进展

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)S2-0062-03

## Study advances in modeling for polyolefin particle growth

WEN Shao-hua, LUO Zheng-hong, WANG Wei

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** In the polyolefin preparation process polymerization rate, fluid transport, and the cost of post-treatment after polymeric process and polymer properties may be affected by the polymer particle size and its distribution. In order to predict and control the polyolefin particle, many literatures report the models for polyolefin particle growth. In this paper, the main models on the particle growth are introduced and compared each other, while describing the mechanism of the polymer particle growth via model.

**Key words:** olefin polymerization; particle growth model; advance

在聚烯烃材料的制备过程中, 聚烯烃颗粒粒径(大小及其分布)影响聚合速率、气力输送、后处理工序生产成本和最终的聚丙烯物性, 特别对后续工序有流化床烯烃共聚的工艺有重要影响<sup>[1-3]</sup>。此外, 一些反应器中聚烯烃颗粒粒径大小及其分布的变化反映聚合体系中反应程度及某些聚合特征。而这些特征通常由宏观聚合工艺条件(如催化剂、烯烃原料性质等)决定。这意味可以通过测定聚合物颗粒粒径及其分布随时间变化来间接确定聚合工艺<sup>[4]</sup>。因此, 有必要对聚烯烃生产过程中的聚合物颗粒粒径及其分布展开研究, 包括聚合物颗粒粒径分布的影响因素分析。相关研究中, 首先需考虑聚烯烃制备过程中的聚合物颗粒增长情况, 由此出现了许多有关聚烯烃颗粒粒径增长模型。

目前, 出现了许多相关颗粒研究报道, 但对聚合物颗粒增长过程仍存在各种看法, 处于继续研究阶段。本文首先对聚合物颗粒增长过程比较统一的物理模型进行简单介绍, 在此基础上对几种主要的颗粒增长模型进行分析与比较, 最后指出如何用模型来描述聚合物颗粒增长情况。

## 1 聚合物颗粒增长过程及其影响因素

目前对聚烯烃颗粒增长过程存在各种说法, 相对而言, 目前比较一致的看法是<sup>[4-6]</sup>: ①催化剂颗粒由大量初级粒子组成, 初级粒子之间存在空隙和孔道; ②当催化剂进入反应器, 烯烃单体到达催化剂大颗粒表面后扩散进入催化剂颗粒内, 到达催化剂初级粒子上的活性位进行聚合反应; ③活性位只存在于催化剂初级粒子的表面, 单体在活性位上聚合生长成链; ④随着反应的进行, 初级粒子之间的空隙逐渐被聚合物填满, 并膨胀后彼此分开, 由聚合物连接在一起, 这就是所谓的“催化剂破碎”; 催化剂初级粒子被生成的聚合物包裹, 后面的单体必须经过聚合物层才能到达催化剂活性位上反应; ⑤由于现在多用的是高活性催化剂, 反应速率高, 放热量大, 有时可能会造成聚合物发生熔融, 从而影响聚合物颗粒的形态。

聚合物颗粒的增长速度和最终的颗粒粒径大小与很多因素有关, 最根本的因素是聚合反应速率和反应停留时间决定了聚合物颗粒的大小<sup>[5-7]</sup>; 聚合速率大, 反应停留时间长, 则得到的聚合物颗粒就

收稿日期: 2007-05-30

基金项目: 中国石油化工股份有限公司福建炼油化工有限公司资助项目(G7808-06-ZS-1006)

作者简介: 温少桦(1981-), 男, 硕士生, 主要从事聚合反应工程模型研究; 罗正鸿(1972-), 男, 博士, 副教授, 通讯联系人, [luozh@xmu.edu.cn](mailto:luozh@xmu.edu.cn).

©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

大。而聚合速率除了和催化剂活性及烯烃单体本身性质有关,还与反应的温度与烯烃单体的浓度有关。由于聚合反应初期反应迅速,催化剂破碎成很多小的催化剂小粒子,被生成的聚合物所覆盖、包裹。聚合反应是在聚合物颗粒的内、外的催化剂活性位上反应的,由于传递阻力的存在,聚合物颗粒内部沿聚合物颗粒半径方向上形成了温度与单体浓度的梯度。温度和单体浓度不同,颗粒内部各处的反应速率也不同。

其次,催化剂颗粒本身的大小会对聚合物颗粒大小产生影响。大的催化剂经过反应后得到的聚合物颗粒自然就更大,有研究表明,聚合物与催化剂之间存在“复制”的关系,但是最终得到的聚合物颗粒与颗粒之间的大小比例并不是最初的催化剂颗粒大小的比例。比如说,最初的 2 个催化剂颗粒粒径大小比是 1:2,但经过聚合反应后形成的聚合物颗粒的粒径大小比不会还是 1:2。这是因为聚合物颗粒在增长的过程中,聚合物颗粒大小不同,它们的传质传热阻力也会不同,从而造成大小颗粒的聚合反应速率不同。

## 2 聚合物颗粒增长的物理模型

由于非均相催化聚合反应中聚合物颗粒增长过程的复杂性,人们提出了各种用于研究的简化模型,如固核模型、聚流模型、多粒模型等。

### 2.1 固核模型

固核模型(图 1a)假设催化剂是一个致密的球体,烯烃单体不能渗入催化剂颗粒内部,催化剂的活性点只分布在催化剂颗粒表面上,故聚合反应只发生在催化剂颗粒表面。反应生成的聚合物包裹在催化剂颗粒表面,逐渐形成聚合物颗粒。颗粒外面的单体透过生成的聚合物层,到达催化剂表面来进行反应。

### 2.2 聚流模型

聚流模型(图 1b)是由 Schmeal、Singh、Galvan 等提出的<sup>[5-8-9]</sup>。聚流模型假设正在形成中的聚合物和催化剂碎片组成一个连续相,模型用拟均相假设来近似实际的多孔聚合物颗粒,单体和热量的传递都通过这个假设成均相的聚合物层。聚流模型相对于早期的固核模型已经有了很大的改进,但没有考虑催化剂颗粒碎片,并且实际的聚合物颗粒并非均相,故聚流模型仍然存在欠缺。以下是聚流模型在用于计算聚合物颗粒粒径时的方程式:

聚流模型的质量衡算式

$$D_e \left( \frac{2}{r} \frac{\partial M}{\partial r} + \frac{\partial^2 M}{\partial r^2} \right) = R_M$$

边界条件:  $\partial M / \partial r = 0$ , 在  $r = 0$ ;  $\partial M / \partial r = k_s (M_b - M) / D_e$ , 在  $r = D/2$ , 聚流模型的能量衡算式:

$$\lambda_c \left( \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) = R_M \Delta H_r$$

边界条件:  $\partial T / \partial r = 0$ , 在  $r = 0$ ;  $\partial T / \partial r = h (T_b - T) / \lambda_c$ , 在  $r = D/2$ 。其中,  $D_e$  是单体有效扩散系数,  $\lambda_c$  是聚合物的热传导率,  $k_s$  和  $h$  分别是边界层的传质和传热效率,  $D$  为聚合物颗粒的直径,  $M$  为烯烃单体的浓度,  $T$  为聚合物的温度。  $M_b$ 、 $T_b$  分别是烯烃主体的浓度和温度。  $R_M$  是聚合反应速率。  $r$  为聚合物颗粒内的点到颗粒中心的距离。

### 2.3 多粒模型

多粒模型(图 1c)是由 Yermakov、Mikhaichenko、Crabtree 等最早提出来的。多粒模型对烯烃聚合过程聚合物颗粒增长做如下假设:催化剂粒子是由众多的催化剂小粒子组成;聚合反应发生在催化剂小粒子的表面,生成的聚合物包裹在催化剂小颗粒上;聚合物颗粒的长大是众多小颗粒长大的结果。多粒模型假设聚合物颗粒在反应中存在 2 种扩散方式:大颗粒内的扩散(即小粒子之间扩散)和小颗粒内的

(上接第 61 页)

- [5] Azim B R, Ivchenko A. Semi-continuous hydrogenation of glucose[J]. Uzb Khim Zh, 1985(4): 73-74.
- [6] Ivchenko A G, Khakimov Y S, Abidova M F. Use of alloy catalysts for continuous hydrogenation of glucose to sorbitol[J]. Uzb Khim Zh, 1990(3): 66-68.
- [7] 徐三魁, 王向宇, 梁丽珍. 山梨醇生产用催化剂的研究进展[J]. 现代化工, 2006, 26(11): 29-32.
- [8] Hoffer B W, Crææe E, Mooijman M, et al. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose[J]. Catal Today, 2003, 79/80: 35-41.

- [9] Pintauro P N, Johnson D K, Park K. The electrochemical synthesis of sorbitol and gluconic acid on undivided flow cells[J]. Applied Electrochem, 1984(14): 209.
- [10] 鲁战光. 电解葡萄糖合成山梨醇及葡萄糖酸[J]. 青岛化工学院学报, 2001(6): 43-47.
- [11] 吴坤陆. 利用菊粉产山梨醇酵母融合菌株的构建[J]. 厦门大学学报, 2001(9): 112-117.
- [12] 朱建良, 吴振兴. 生物法制备山梨醇的研究进展[J]. 化工时刊, 2006(5): 47-51.
- [13] 张伦. 山梨醇产销分析[J]. 中国医药信息, 2005(6): 30-33.
- [14] 白晓莉. 防冻型山梨醇的研制[J]. 牙膏工业, 2001(1): 23-24. ■

扩散<sup>[10-12]</sup>。

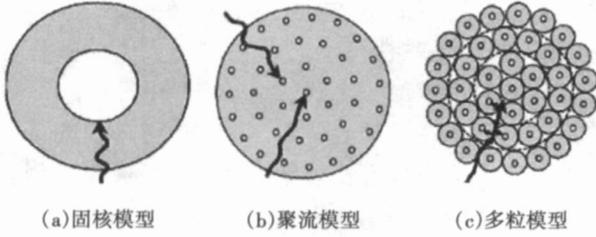


图 1 聚合物颗粒增长的物理模型

多粒模型对烯烃在催化剂颗粒上发生聚合反应的过程进行了详细描述,相对于其他模型更接近在聚合反应中的聚合物颗粒的内部情况,得到的结果也会更精确。同时,用多粒模型来处理问题会比其他模型更复杂。

在多粒模型中,大颗粒的质量衡算式:

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = \frac{1}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial r_s} (D_{eff} r_s^2 \frac{\partial M_s}{\partial r_s}) - R_{pv}$$

初始条件和边界条件:  $\frac{\partial M_s}{\partial r_s} (r_s = 0, t) = 0$ ;

$$D_{eff} \frac{\partial M_s}{\partial r_s} (r_s = R_s, t) = k_s (M_b - M_s); M_s (r_s, t = 0) = M_{s0}$$

其中,  $D_{eff}$  为单体在大颗粒内的有效扩散系数,  $k_s$  是外边界层的传质系数,  $M_b$  是反应器中主体的单体浓度,  $M_s$  和  $M_{s0}$  分别是大颗粒中单体反应浓度和初始浓度,  $R_{pv}$  是大颗粒内的聚合反应体积速率,  $r_s$  是半径位置(即到大颗粒圆心的距离),  $R_s$  是大颗粒的半径,  $t$  为聚合反应时间。需要注意的是,  $R_{pv}$  是在所给半径位置上的平均聚合速率。

大颗粒的能量衡算式:

$$\rho_p C_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{1}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial r_s} (k_e r_s^2 \frac{\partial T_s}{\partial r_s}) + (-\Delta H_p) R_{pv}$$

初始条件和边界条件:  $\frac{\partial T_s}{\partial r_s} (r_s = 0, t) = 0$ ;  $k_e \frac{\partial T_s}{\partial r_s}$

$(r_s = R_s, t) = h (T_b - T_s)$ ;  $T_s (r_s, t = 0) = T_{s0}$ 。其中,  $c_p$  是大颗粒的热容,  $h$  是边界层的传热系数,  $\Delta H_p$  是聚合反应热,  $k_e$  是大颗粒的有效传热系数,  $T_b$  是反应器中连续相的温度,  $T_s$  是大颗粒的温度,  $T_{s0}$  是大颗粒的初始温度,  $\rho_p$  是大颗粒的密度。

在多粒模型中,一个小颗粒实际上就是相当于一个固核模型,它的质量衡算式:

$$\frac{\partial M_p}{\partial t} = \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} (D_p r_p^2 \frac{\partial M_p}{\partial r_p})$$

初始条件和边界条件为:  $4\pi R_c^2 D_p \frac{\partial M_p}{\partial r_p} (r_p = R_c,$

$$t) = \frac{4}{3} \pi R_c^3 R_{pc}; M_p (r_p = R_p, t) = M_{eq} \leq M_s); M_p (r_p,$$

$t) = M_{p0}$ 。其中  $D_p$  是单体在小颗粒上的有效扩散系数,  $M_{eq}$  是小颗粒与大颗粒表面之间的单体平衡浓度,  $M_p$  是在小颗粒上的单体浓度,  $M_{p0}$  是小颗粒上的初始单体浓度,  $R_{pc}$  是在催化剂小颗粒表面上的聚合反应速率,  $r_p$  是小颗粒的半径位置,  $R_p$  是小颗粒的半径。

类似地,小颗粒的能量衡算式:

$$\rho_p C_p \frac{\partial M_p}{\partial t} = \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} (k_e r_p^2 \frac{\partial M_p}{\partial r_p})$$

初始条件和边界条件为:  $-4\pi R_c^2 k_e \frac{\partial T_p}{\partial r_p} (r_p =$

$$R_c, t) = (-\Delta H_p) \frac{4}{3} \pi R_c^3 R_{pc}; T_p (r_p = R_p, t) = T_s; T_p (r_p, t = 0) = T_{p0}$$

其中,  $T_{p0}$  是小颗粒的初始温度。除了上述提到的固核、聚流模型和多粒模型外,人们还提出了其他模型,如对流模型<sup>[9]</sup>、多层模型<sup>[12]</sup>等。对流模型也是建立在聚流模型和多粒模型的基础上,目前对流模型用于研究烯烃聚合还比较少。多层模型可以认为是多粒模型的简化。所以,这里对这 2 种模型就不做详细说明。

### 3 聚合物颗粒增长模型化研究过程

烯烃聚合反应是反应气相或液相烯烃单体在固体催化剂颗粒上进行的非均相催化反应。烯烃单体在催化剂颗粒的内、外表面的活性位上发生聚合,反应生成的聚合物包裹在催化剂小颗粒上,使得颗粒逐渐增长。而包裹在催化剂小颗粒上的聚合物对单体扩散到催化剂活性位有阻碍作用,同时反应生成的反应热也要通过聚合物层传递出去。所以聚合物颗粒的增长过程是单体从聚合物颗粒外表面向颗粒内部扩散,扩散的同时单体又在颗粒中催化剂颗粒的活性位上发生聚合反应,且伴随着传质、传热的复杂的生长过程。前面的各种模型都是对实际的聚合物颗粒进行简化,简化的程度不同,计算得到的结果的精确度也就不同。

由于多粒模型对实际过程描述得更详细、更精确,同时也更复杂,所以笔者以多粒模型为例来说明如何用聚合物颗粒模型来研究聚合物颗粒的增长。对于多粒模型来说,模型认为聚合物颗粒(即模型中的大颗粒)的增长是众多聚合物小颗粒增长的累加结果,这些聚合物小颗粒是反应生成的聚合物包裹着催化剂小颗粒而形成的。聚合物颗粒内分布着大小不一的孔道,也就是多粒模型中小颗粒之间的空隙,模拟过程中在对这些孔道进行简化后,聚合物颗粒的增长就正比于聚合物的体积反应速率和聚合反

