

文章编号: 1001-8719(2008)02-0170-07

基于粒群衡算的环管反应器中聚丙烯颗粒粒径分布影响因素的分析

罗正鸿, 苏培林, 王 炜, 温少桦

(厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 在液相本体法环管反应器聚丙烯生产过程中, 聚丙烯颗粒粒径分布影响聚合速率、气力输送、后处理工序生产成本和最终的聚丙烯物性, 特别是对后续工序有流化床烯烃共聚的工艺有重要影响。为预测环管反应器中聚丙烯的粒径分布, 考察各操作变量和动力学参数对聚丙烯粒径分布的影响, 运用了粒群衡算方法。在综合分析环管反应器中物料流型、聚丙烯颗粒动力学和聚丙烯颗粒生长的基础上, 建立了稳态操作时聚丙烯颗粒粒径分布预测模型。模型计算结果表明, 当单一粒径催化剂进料时, 随着催化剂粒径或是预聚合与主聚合反应温度的增加, 聚丙烯粒径分布向大粒径方向偏移, 且分布变宽; 相比于反应温度, 催化剂粒径作用更为显著。同时发现, 丙烯进料流速对聚丙烯粒径分布的影响很小。在催化剂粒径有分布的情况下, 不同粒径催化剂的质量比不但影响聚丙烯的平均粒径, 而且也影响其粒径分布曲线, 并在一定的质量比下会出现双峰颗粒粒径分布曲线。

关键词: 聚丙烯; 环管反应器; 粒径分布; 粒群衡算; 模型

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

ANALYSIS ON INFLUENCING FACTORS OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION IN PROPYLENE POLYMERIZATION LOOP REACTOR BASED ON PARTICLE POPULATION

LUO Zheng-hong, SU Pei-lin, WANG Wei, WEN Shao-hua

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

Abstract: In a propylene polymerization loop reactor, polymerization rate, fluid transport, and cost of post-treatment after polymeric process and polymer properties may be affected by polymer particle size distribution, especially when a co-polymerization technology including olefin polymerization fluidized-bed reactor is followed. In order to investigate the effects of operation parameters and kinetics parameters on the polypropylene particle size distribution in the loop reactor, a steady-state particle size distribution model was developed, in which the flow type in the loop reactor, polypropylene particle dynamics and the particle growth were taken synthetically into account based on the mass balance and solid population balance. The result showed that for uniform size catalyst feed, by increasing either initial catalyst size or the reaction temperature of the main polymeric reactor, the polypropylene particle size distribution in loop reactors became boarder and shifted to larger size, in comparison with the reaction temperature, the effect of catalyst particle size was obvious. The effect of propylene feed rate on polypropylene particle size distribution was much smaller. It's also shown that the ratio of catalyst masses with different sizes in the case of

收稿日期: 2007-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(20406016)和中国石油化工股份有限公司福建炼油化工有限公司项目(G7808-06-ZS-1006)资助

通讯联系人: 罗正鸿, Tel: 0592-2187190; E-mail: luozh@xmu.edu.cn

multi-size catalyst feed strongly affected not only the average polypropylene particle size, but also the particle size distribution in the loop reactor. Bimodal polypropylene particle size distribution can be obtained by using a catalyst feed with a distinct particle size distribution.

Key words: polypropylene; loop reactor; particle size distribution; particle population balance; model

在液相环管反应器聚丙烯生产过程中, 聚丙烯颗粒粒径分布影响聚合速率、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工艺有重要影响^[1-3]。此外, 环管反应器中聚合物颗粒粒径分布的变化反映聚合体系中反应程度及某些液相聚合特征, 这些特征通常由宏观聚合工艺条件(如催化剂、丙烯原料性质等)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液相聚合工艺^[1]。因此, 有必要对环管反应器中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。

自 20 世纪 80 年代以来, 许多学者对反应器(含环管)中丙烯聚合进行了大量的研究^[4-7], 这些研究主要集中在丙烯聚合机理及基于机理的动力学模型化方面, 有关环管反应器中聚丙烯颗粒形态的影响因素和控制策略却鲜有报道。近年来, 杨宝柱等^[2]运用质量衡算方法开展了气相流化床中聚乙烯颗粒粒径分布的模型化研究, 建立了稳态操作下聚乙烯颗粒粒径分布的预测模型。Harshe 等^[3]模拟了气相丙烯聚合反应器中颗粒粒径分布, 基于混合微元模块和聚合动力学模块并与粒群衡算模块耦合建立了气相工艺条件下的聚丙烯颗粒粒径大小及其分布预测模型。Mattos 等^[1]则较全面地开展了稳态条件下丙烯本体聚合的模型化研究工作, 包括建立了聚合物颗粒粒径及其分布模型。但是, 大多研究者采用的聚合物颗粒粒径分布模型是稳态衡算模型, 通常假定反应速率在各个颗粒粒径级别中均相同。实际上, 产生聚合物颗粒粒径的多分散性主要是由于颗粒在反应器内的停留时间的多分散性引起的, 因此不同粒径的颗粒其停留时间是不一致的, 在颗粒粒径逐渐增大的过程中, 单体的传质, 颗粒的传热阻力以及由于失活等引起的催化剂活性降低都在改变; 另外, 上述气相流化床乙烯聚合颗粒粒径分布模型并没有考虑乙烯颗粒粒径分布对流化床反应过程的其它动力学参数的影响; 再者, 模型没有考虑不同颗粒粒径的催化剂在宏观反应动力学方面的差异。

为预测环管反应器中聚丙烯的粒径分布、考察

各操作变量和动力学参数对聚丙烯粒径分布的影响, 在本研究中, 笔者结合已有的研究基础^[5,8-11], 以具体工业在役的环管反应器为建模对象, 在综合分析环管反应器中物料流型、聚丙烯颗粒动力学和聚丙烯颗粒生长的基础上, 建立了稳态操作下的聚丙烯颗粒粒径分布预测模型; 应用模型分析现有操作工况对颗粒粒径分布的敏感性程度、优化现有产品的操作参数, 从理论上指导工业生产, 提高了生产装置的经济效益; 还探讨了生产特殊粒径分布的聚丙烯颗粒的思路。拟以衰减函数的形式综合考虑聚合反应过程中颗粒的传质和传热阻力以及催化剂随反应的失活过程, 另外引入内扩散控制因子来考虑不同颗粒粒径的催化剂在宏观反应动力学上的差异, 即实现纵向(反应停留时间)和横向(催化剂粒径分布)的耦合, 最后运用粒群质量衡算方程, 建立颗粒粒径分布的稳态预测模型, 求出颗粒粒径分布, 再通过停留时间与催化剂的衰减函数进行关联比较及迭代, 实现全程耦合运算。

1 粒径分布模型的建立

要模拟丙烯液相本体聚合环管反应器内的颗粒粒径大小及分布, 必须充分了解丙烯聚合工艺流程、丙烯聚合机理、环管反应器内物料流动模型及聚合物颗粒生长模型, 在此基础上建立聚合物颗粒粒径物理模型及颗粒粒径分布的数学模型。在本研究中, 笔者以某公司的丙烯液相本体均聚(Spheripol 工艺)环管反应器为具体建模对象, 研究了主聚合反应器中聚合物颗粒粒径分布。

1.1 环管反应器、丙烯聚合机理及环管反应器内物料流动模型

Spheripol 工艺的核心装置是环管反应器。丙烯在环管反应器内的聚合为配位阴离子聚合, 普适的基元反应主要由链引发、链增长、链终止等组成。某厂采用的 Spheripol 工艺主要流程图见图 1。流程图及环管反应器已在笔者以前的论文中详细介绍^[5,8,11], 所采用的丙烯聚合机理(基元反应)也已报道^[9-11]。考虑到在工业实际生产, 环管反应器采用

的循环比(循环物料体积流量/采出体积流量)大于 100。这种情况下的反应器总体效应相当于全混流反应器(CSTR)^[5,7,11]。

1.2 丙烯聚合动力学及颗粒动力学模型

采用的机理速率方程^[5,7,11]包括式(1)、(2)。

$$r_p = k_p [M][C^*] \quad (1)$$

$$-r_d = k_d [C^*] \quad (2)$$

至今,并不完全清楚丙烯配位阴离子聚合机理,且动力学影响因素除机理外,还涉及丙烯在固体催化剂中的扩散和固体催化剂在聚合过程中的破碎等复杂行为。因此,假设进入环管反应器中的催化剂活性随反应时间的延长而衰减^[12],其动力学模型采用的形式如式(3)所示。

$$R = \frac{r_p}{cat} \cdot M_p = R_0 e^{k_d t} \quad (3)$$

在环管反应器中,聚丙烯颗粒粒径分布与停留时间分布(含催化剂的停留时间分布)密切相关。对单个产物颗粒进行质量衡算,并耦合式(3),得到式(4)。

$$t = -\frac{1}{k_d} \ln \left[1 - \left[\frac{D}{D_c} \right]^3 \frac{p}{cat} \frac{k_d}{R_0} \right] \quad (4)$$

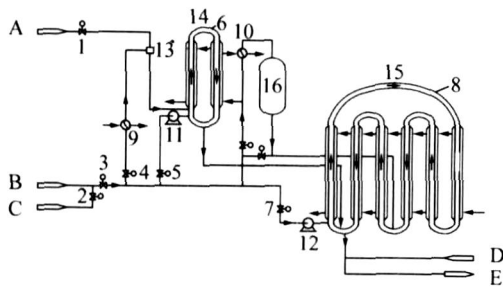


图 1 主要的聚合反应单元流程图

Fig. 1 Schematic representation of propylene polymerization in loop reactor

A—Catalyst; B—Propylene; C—Hydrogen;
D—Coolant in; E—Coolant out;

1—8—Control sites; 9—E201, Heat exchanger;

10—E203, Heat exchanger; 11—P200, Pump; 12—P201, Pump;

13—Z203, Mixer; 14—R200, Pre-polymerization reactor;

15—R201, Main polymerization reactor; 16—D202, Buffer tank

1.3 聚丙烯粒径分布预测模型

1.3.1 聚丙烯颗粒生长速率

假定环管内催化剂和颗粒粒子均为球形且密度均一,单个聚丙烯粒子的质量可由式(5)表示。

$$M_p(D) = \frac{1}{6} \rho D^3 \quad (5)$$

将式(5)对 t 求导,得到颗粒质量因聚合而增大的速率方程式(6)。

$$\left(\frac{dM_p(D)}{dt} \right)_g = \frac{1}{2} \rho D^2 \left(\frac{dD}{dt} \right)_g \quad (6)$$

从聚合本身出发,上述速率可写成式(7)。

$$\left(\frac{dM_p(D)}{dt} \right)_g = r_p \cdot M_p \frac{D^3}{6} \quad (7)$$

将式(7)代入式(6)得颗粒粒径生长速率方程式(8)。

$$R_p(D) = \left(\frac{dD}{dt} \right)_g = r_p \cdot M_p \cdot \frac{D^3}{(3 \rho D^2)} \quad (8)$$

1.3.2 聚丙烯颗粒粒径磨损、聚并速率

在聚合过程中,聚合物粒径不断长大^[1]。最终聚合物颗粒的粒径分布非常广,主要是由于进料催化剂的粒径分布和催化剂在反应器内停留时间分布引起的。笔者认为,聚丙烯颗粒聚并和磨损对反应器内的颗粒粒径分布不重要,这在 Freitas 的实验里得到证明^[1,7]。颗粒粒径增大速率主要由 3 个因素决定,即催化剂颗粒的粒径分布、颗粒在反应器内停留时间分布和催化剂衰减失活速率。

1.3.3 模型的建立

按 CSTR 模式进行建模。

因环管反应器内与出料的聚丙烯颗粒粒径分布密度函数等同,显然,密度函数满足式(9)。

$$\int_{D_{min}}^{D_{max}} P_b(D) dD = 1 \quad (9)$$

在聚丙烯工业生产环管反应器中,多种因素综合作用使最终的聚合物颗粒具有很宽的粒径分布,如图 2 所示。

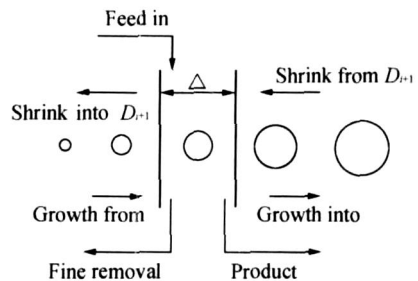


图 2 聚丙烯颗粒在环管反应器中经历的变化过程

Fig. 2 Schematic representation of particle size variation during propylene polymerization in loop reactor

将稳态时环管反应器内所有聚丙烯粒子按粒径从小到大排列,以 D 间隔将其从粒径上划分为若干个区间,并将 D_i 记为第 i 个区间内聚丙烯颗粒的平均粒径。系统稳态生产时,第 i 区间内粒子的总

质量为 w_i 保持不变。即,第 i 个粒径区间内增加的颗粒粒子质量与减少的颗粒粒子质量之和为 0,其中粒子质量增加项有催化剂进料、更小粒子聚合和区间内聚合反应而导致质量增加 3 项;减少的粒子质量项有产品出料和因聚合反应成为更大粒子而减少的颗粒粒子质量 2 项,见式(10)。

$$F_1 w_1 P_{b1}(D_i) - D - F_2 w_2 P_{b2}(D_i) - D + W P_{b2}(D_{i-1}) R_{P2}(D_{i-1}) - W P_{b2}(D_i) R_{P2}(D_i) + W \frac{3 R_{P2}(D_i)}{D_i} P_{b2}(D_i) - D = 0 \quad (10)$$

将式(10)两边同时除以 $W \cdot D$,令 $D \rightarrow 0$ 时,可得微分方程(11)。

$$-\frac{dP_{b2}(D) \cdot R_{P2}(D)}{dD} + \left[\frac{3}{D} R_{P2}(D) - \frac{F_2 w_2}{W} \right] \cdot P_{b2}(D) = 0 \quad (11)$$

式(11)为单一粒径催化剂进料时环管反应器内聚丙烯颗粒粒径分布密度函数。对非单一粒径催化剂进料情况,将催化剂以粒径划分为若干区间,以每一催化剂区间的平均粒径 D_c 作为单一粒径催化剂进料时的催化剂粒径进行计算,并按式(12)计算整体粒径分布密度函数。

$$P_{b2}(D) = \int_{D_{1min}}^{D_{1max}} P_{b2}(D, D_c) P_c(D) dD_c \quad (12)$$

在模型的求解过程中,要考虑在环管反应器中由于催化剂颗粒粒径差异引起的表观反应速率差异。在主聚合阶段,反应温度达到 70℃,聚合反应速率

很快,催化剂颗粒在瞬时破碎成微小颗粒,包藏在聚丙烯中,此时比表面因素的影响已经不明显,内扩散已成为不可忽略的因素之一,因此模型在主聚合阶段的反应速率方程式(1)中引入内扩散控制因子 η 。内扩散控制因子 η 在模型的调试过程中由式(13)近似给出。

$$\eta = 0.119 \quad (13)$$

方程式(1)~(13)即为笔者所建立的环管反应器中聚合物颗粒粒径分布通用模型。

2 结果与讨论

方程式(11)微分项中均含有两个变量 $P_b(D)$ 和 $R_P(D)$,且都是聚丙烯颗粒粒径 D 的函数,而且 $R_P(D)$ 是一个复合函数,其衰减参数,即催化剂颗粒停留时间 t 也是粒径 D 的函数。此外,方程式(13)除 $P_b(D)$ 是未知量外,环管内物料的固含率 w 也是未知的。故在用 Matlab 7.0 软件进行求解时,先赋予固含率 w 一假定值,解得这一假定 w 下的 $P_b(D)$,然后用式(9)、(12)分别验证聚合反应器模型,若不满足则调整 w 值,求解新的 $P_b(D)$,直至式(9)、(12)两式成立。以某公司聚丙烯分厂环管反应器为对象,该分厂使用的催化剂是北京奥达石化新技术开发中心的 N 型催化剂。以下计算过程中采用的动力学及操作参数与之相应,除非特别指出。模型中使用的动力学和操作参数^[13]列于表 1。

表 1 模型计算使用的反应动力学参数和操作条件

Table 1 Process parameters and kinetic parameters used in model calculation

Process parameter	$p/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$cat/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$Mp/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	V_{R200}/m^3	V_{R201}/m^3	$[C^*]/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$
Value	910	2840	0.042	0.46	56	7.1×10^4
Kinetic parameter	$k_{op}/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$E_{op}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	k_{od}/s^{-1}	$E_{od}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		
Value	4.97×10^4	5.04×10^4	7.92×10^2	5.04×10^4		

2.1 催化剂颗粒粒径对聚丙烯颗粒粒径分布的影响

图 3 反映了催化剂颗粒粒径对环管反应器中聚丙烯颗粒粒径分布的影响。由图 3 可知,增加进料催化剂颗粒粒径,聚丙烯颗粒粒径分布向粒径增大方向偏移,且粒径分布变宽。当进料催化剂粒径从 20 μm 增加到 80 μm 时,在主聚合反应器里聚丙烯颗粒的中位粒径从 0.65 mm 增加到 2.5 mm。这主要由于聚丙烯颗粒粒径的长大速率 $R_P(D)$ 与催化剂颗粒粒径 D_c 的 3 次方成正比,因此,聚丙烯颗粒粒径随着进料催化剂颗粒粒径的增加而增加。故厂

家需要得到较大颗粒的聚丙烯粉料时,应采用粒径较大的催化剂进行投料生产。

不难理解,当催化剂本身含有大量破碎、不规整小颗粒时,由聚丙烯的复形原理^[13]可知,其生产出来的产品亦为不规则的聚丙烯小颗粒,乃至细粉、超细粉。所以在采购催化剂球形颗粒时应注意它的颗粒粒径分布参数以及催化剂颗粒本身的颗粒度。

以下模拟结果与分析除特别说明外,均以 60 μm 的单一粒径催化剂进料条件进行讨论。

2.2 催化剂进料速率对聚丙烯颗粒粒径分布的影响

图 4 为催化剂进料速率对环管反应器内聚丙烯颗粒粒径分布的影响。从图 4 可以看出, 随反应体系催化剂进料流率增加, 聚丙烯产品粒径分布曲线发生明显变化, 曲线整体向大粒径方向偏移, 但变化幅度不大, 中位粒径从 1.8 mm 增大到 2.0 mm。这是因为, 随着催化剂进料流量增加, 环管反应器内固含率增加, 管内物料密度增加, 而物料的质量流率和环管体积一定, 导致管内的体积流率变小, 物料平均停留时间增大, 反应时间延长, 因此颗粒不断长大。

由此, 聚合物的颗粒粒径分布主要和催化剂的颗粒粒径分布、颗粒在环管内的停留时间以及催化剂的失活有关。而催化剂含量则是通过影响物料转化率, 导致反应器内物料的密度变化来影响聚丙烯颗粒粒径分布。

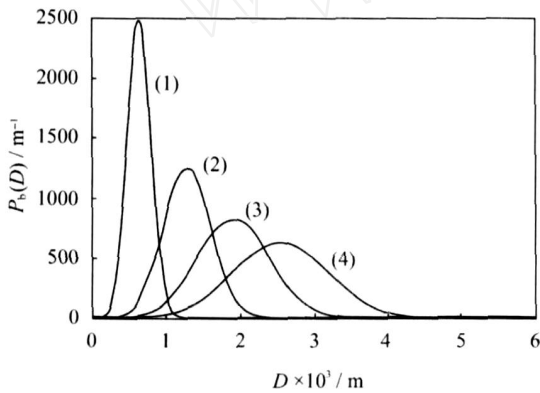


图 3 催化剂粒径对聚丙烯产品粒径分布的影响

Fig. 3 Effect of catalyst particle diameter on polypropylene particle size distribution

$d_{\text{cat}}/\mu\text{m}$: (1) 20; (2) 40; (3) 60; (4) 80

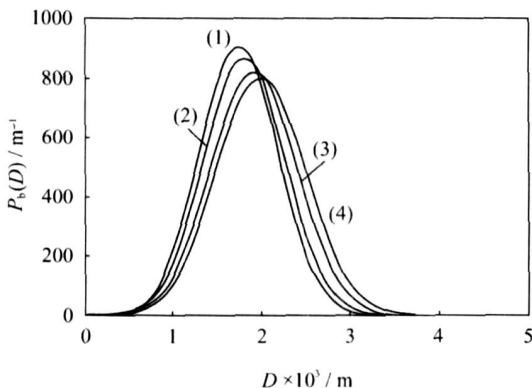


图 4 催化剂进料速率对聚丙烯产品粒径分布的影响

Fig. 4 Effect of catalyst feed flow rate on polypropylene particle size distribution

$P\%$: (1) 20; (2) 40; (3) 60; (4) 80

Where catalyst flow rate $V_{\text{cat}} = 175 \times 6.6 \times P\%$

2.3 聚合温度对聚丙烯颗粒粒径分布的影响

图 5 为聚合温度对环管反应器聚丙烯颗粒粒径分布的影响。当聚合反应温度增加, 聚合反应速率加快, 聚丙烯颗粒粒径长大速率递增。因此, 反应器内聚丙烯颗粒粒径分布朝粒径增大方向移动。结合笔者前期研究^[13], 提高聚合温度可以明显提高管内固含率。但是实际工艺操作温度没有为追求更高转化率而选择更高温, 只是选择 70。如前所述, 这主要因为当温度过高, 管内反应速率、浆液固含率高, 粘度大, 不利于传热, 容易引起局部过热而导致结块, 造成浆液输送管线堵塞, 使聚合反应难以控制, 另外浆液固含率高也会使轴流泵的功率过大而烧坏。

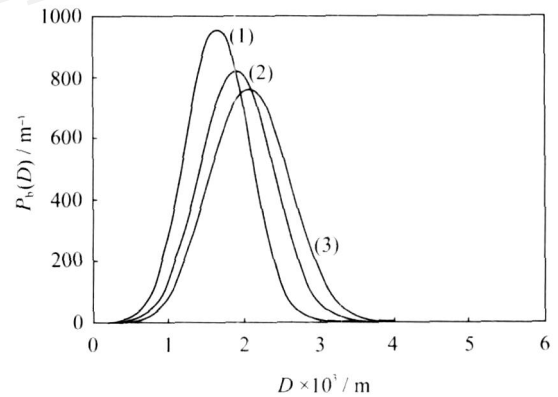


图 5 聚合温度对产品聚丙烯粒径分布的影响

Fig. 5 Effect of polymerization temperature on polypropylene particle size distribution

The effect of polymerization temperature on the polypropylene particle size distribution is via changing k according to Eq.

$$k = k_0 \exp(-E_0/RT)$$

T/K : (1) 336; (2) 343; (3) 350

2.4 丙烯进料流量对聚丙烯颗粒粒径分布的影响

提高丙烯进料流量, 物料在反应管内平均停留时间减少, 平均反应时间缩短, 因此, 当粒径长大速率一定时, 聚丙烯颗粒粒径减小。图 6 为当丙烯进料流量增加时环管内聚丙烯颗粒粒径分布情况。流量增大, 聚丙烯颗粒中位粒径减小, 同时固含率也下降。因此, 工厂操作时应选择适宜的丙烯进料流量, 避免过低流量时使停留时间增大, 引起聚丙烯颗粒粒径和固含率的增大, 堵塞反应管线; 另外也要避免过大流量时引起聚丙烯颗粒粒径和固含率下降, 丙烯转化率降低, 使后续丙烯回收量增大, 经济效益下降。

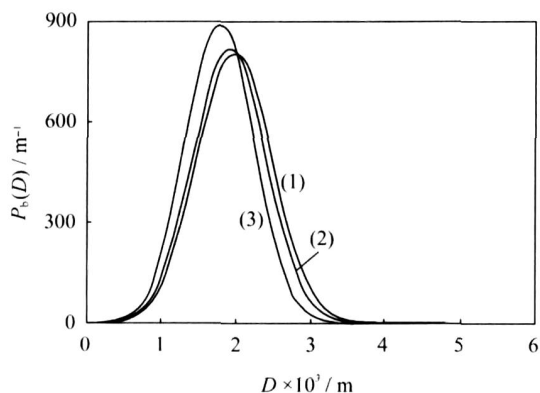


图 6 丙烯总进料量对聚丙烯产品粒径分布的影响

Fig. 6 Effect of propylene feed flow rate on polypropylene particle size distribution

$F_1 / (\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$: (1) 22154; (2) 24616; (3) 27077

2.5 催化剂粒径分布对聚丙烯颗粒粒径分布的影响

当进料催化剂具有一定的粒径分布时, 不同的粒径分布对聚丙烯颗粒的粒径分布有显著的影响。

以 4 种不同粒径(分别为 20、40、60 和 80 μm)的催化剂, 按质量比分别为 5 2 2 1、1 5 2 2、1 2 5 2、1 2 2 5、6 1 1 12 混合成 5 种不同粒径的催化剂分别进料为例, 来模拟不同粒径催化剂质量比对聚丙烯粒径分布的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 不同粒径催化剂的质量比不但影响聚丙烯的平均粒径, 而且, 随着大粒径催化剂颗粒比例的增加, 聚丙烯颗粒中大颗粒含量也相应增加。研究还发现, 在一定的不同粒径催化剂质量比下, 聚丙烯会出现双峰的粒径分布曲

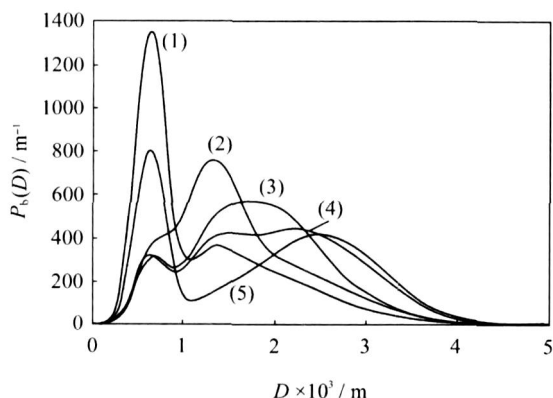


图 7 不同粒径催化剂质量比对聚丙烯产品粒径分布的影响

Fig. 7 Effect of different size catalyst mass ratio on polypropylene particle size distribution

m_{20} m_{40} m_{60} m_{80} : (1) 5 2 2 1; (2) 1 5 2 2;

(3) 1 2 5 2; (4) 1 2 2 5; (5) 6 1 1 12

m_x is the mass fraction of catalyst with particle size of $x \mu\text{m}$

线, 如当 4 种不同粒径催化剂质量比为 6 1 1 12 时, 粒径分布曲线在 0.6 和 2.4 mm 各出现了 1 个峰, 这为设计生产特殊粒径分布的聚丙烯产品提供了思路。

3 结 论

(1) 针对本体法聚丙烯的生产过程, 在从纵向(聚丙烯颗粒的停留时间 t)和横向(催化剂颗粒粒径, 即内扩散控制因子)综合考虑环管反应器中聚丙烯颗粒生长、及其生长过程中的传递阻力和催化剂颗粒对反应速率影响的基础上, 运用粒群质量衡算的方法, 建立了稳态操作条件下主聚合环管反应器中聚丙烯颗粒粒径分布预测模型。

(2) 利用本颗粒分布模型, 系统考察了聚丙烯生产过程中各个操作变量, 即催化剂粒径及其分布、进料流速和反应温度对聚丙烯颗粒粒径分布的影响。模拟结果表明, 催化剂粒径及其分布、预聚合与主聚合环管反应器的温度相比于进料流量对粒径分布的影响较为显著。由此, 从对颗粒粒径分布影响作用程度区分, 可将前者定义为敏感变量, 是聚丙烯颗粒粒径分布的主要控制变量, 而将进料流量定义为非敏感变量, 是聚丙烯颗粒粒径分布的次要控制变量。

本模型对实际生产和环管反应器的进一步优化与改造具有一定的指导意义。

符号说明:

$[C^*]$ —— 催化剂活性中心浓度, mol/m^3 ;

D —— 聚丙烯颗粒粒径, m ;

D_c —— 每一催化剂区间的平均粒径, m ;

D_i —— 每一聚丙烯颗粒区间的平均粒径, m ;

E_{0d} —— 失活反应活化能, J/mol ;

E_{0p} —— 增长反应活化能, J/mol ;

F_1 —— 进料物料流量, kg/h ;

F_2 —— 出料物料流量, kg/h ;

k_d —— 失活反应速率常数, s^{-1} ;

k_p —— 聚合反应速率常数, $\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$;

k_{0d} —— 失活速率常数的指前因子, s^{-1} ;

k_{0p} —— 增长速率常数的指前因子, $\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$;

$[M]$ —— 丙烯单体浓度, mol/m^3 ;

m_p —— 丙烯摩尔质量, kg/mol ;

$m_p(D)$ —— 单个聚丙烯粒子的质量, kg ;

$P_b(D)$ —— 聚丙烯颗粒粒径分布密度, m^{-1} ;

$P_c(D)$ —— 催化剂颗粒粒径分布密度, m^{-1} ;

- $P\%$ —— 催化剂进料泵冲程;
 r_d —— 失活反应速率, $\text{mol} / (\text{m}^3 \cdot \text{s})$;
 r_p —— 聚合反应速率, $\text{mol} / (\text{m}^3 \cdot \text{s})$;
 R —— 反应速率, $\text{kg} / (\text{kg} \cdot \text{s})$;
 R_0 —— 初始反应速率, $\text{kg} / (\text{kg} \cdot \text{s})$;
 R_p —— 聚合物的生成速率, $\text{kg} / (\text{kg} \cdot \text{s})$;
 $R_p(D)$ —— 粒径生长速率, m / s ;
 t —— 停留时间, s ;
 T —— 反应温度, K ;
 V —— 反应器体积, m^3 ;
 V_{cat} —— 催化剂的进料速率, kg / h ;
 V_{R200} —— 预聚合反应器体积, m^3 ;
 V_{R201} —— 主聚合反应器体积, m^3 ;
 w —— 固含率;
 W —— 环管内固体颗粒总质量, kg ;
 w_i —— 第 i 个粒径区间的固体颗粒质量, kg ;
 cat —— 催化剂颗粒密度, kg / m^3 ;
 p —— 聚丙烯颗粒密度, kg / m^3 ;
—— 内扩散控制因子。

参 考 文 献

- [1] MATTOS NETO A G, PINTO J C. Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerizations [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56(13): 4043 - 4057.
- [2] 杨宝柱, 江伟, 王靖岱, 等. 气相流化床聚乙烯颗粒粒径分布模型的研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(4): 461 - 467. (YANG Bao-zhu, JIANG Wei, WANG Jing-dai, et al. Simulation of particle size distribution in gas phase ethylene polymerization fluidized-bed reactor[J]. J Chem Eng of Chinese Univ, 2005, 19(4): 461 - 467.)
- [3] HARSHE Y M, UTIKAR R P, RANADE V V. A computational model for predicting particle size distribution and performance of fluidized bed polypropylene reactor[J]. Chem Eng Sci, 2004, 59(24): 5145 - 5156.
- [4] 范顺杰, 徐用懋. 本体法聚丙烯 CSTR 建模研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(1): 132 - 136. (FAN Shun-jie, XU Yong-mao. Modeling of bulk propylene polymerization in CSTR[J]. Journal of Tsinghua University (Natural Science), 2000, 40(1): 132 - 136.)
- [5] 罗正鸿, 曹志凯, 朱乃靖. 稳态操作下的万吨级聚丙烯环管反应器模型的建立[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(3): 395 - 398. (LUO Zheng-hong, CAO Zhi-kai, ZHU Nai-jing. Simulation in a loop reactor for polypropylene under a steady operating condition[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2005, 44(3): 395 - 398.)
- [6] ZACCA J J, DEBLING J A, RAY W H. Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefin I Basic principles and illustrative examples, polypropylene[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(21): 4859 - 4865.
- [7] REGINATO A S, ZACCA J J, SECCHI A R. Modeling and simulation of propylene polymerization in nonideal loop reactors[J]. AIChEJ, 2003, 49(10): 2642 - 2654.
- [8] 罗正鸿, 曹志凯, 朱乃靖. 稳态操作下万吨级聚丙烯环管反应器模型的考核与分析[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 534 - 537. (LUO Zheng-hong, CAO Zhi-kai, ZHU Nai-jing. An analysis on model of a loop reactor for polypropylene under a steady operating condition[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2005, 44(4): 534 - 537.)
- [9] LUO Zheng-hong, CAO Zhi-kai, SU Yao-tang. Monte Carlo simulation of propylene polymerization (I) Effects of impurity on propylene polymerization[J]. Chinese J of Chem Eng, 2006, 14(2): 194 - 199.
- [10] LUO Zheng-hong, HUANG Kai, CAO Zhi-kai. Study on kinetics of propylene polymerization at different temperatures via Monte Carlo simulation[J]. J Southeast Univ (English Edition), 2006, 22(1): 117 - 121.
- [11] 罗正鸿, 郑屹, 曹志凯, 等. 环管反应器中稳态操作的丙烯液相本体聚合的模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(6): 85 - 91. (LUO Zheng-hong, ZHEN Yi, CAO Zhi-kai, et al. Simulation for liquid phase bulk propylene polymerization in loop reactor at steady operation conditions[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2006, 22(6): 85 - 91.)
- [12] 杨宝柱, 王靖岱, 阳永荣. 乙烯气相聚合反应器中颗粒动力学的研究[J]. 石油化工, 2004, 33(12): 1130 - 1132. (YANG Bao-zhu, WANG Jing-dai, YANG Yong-rong. Polyethylene particle dynamics of gas phase ethylene polymerization in fluidized bed reactor[J]. Petrochemical Technology, 2004, 33(12): 1130 - 1132.)
- [13] ZACCA J J, RAY W H. Modeling of the liquid phase polymerization of olefin in loop reactors[J]. Chem Eng Sci, 1993, 48(22): 3743 - 3765.

作者简介:

- 罗正鸿(1972 -), 男, 工学博士, 从事化学反应工程和聚合反应工程研究;
 苏培林(1983 -), 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究;
 王 炜(1982 -), 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究;
 温少桦(1981 -), 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究。