

文章编号: 1001-8719(2009)05-0697-05

# 单、多活性中心种类聚丙烯催化剂的 Monte Carlo 模拟

苏培林, 王 炜, 罗正鸿

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用 Monte Carlo 模拟技术研究了在不考虑聚合物颗粒内物料与热量传递效应及不存在氢气作用下的单、多活性中心种类催化剂催化的丙烯聚合动力学。探讨了聚合产率、催化剂活性中心分率以及多分散指数随时间的变化规律, 并对单、多活性中心种类催化的反应体系分别作了比较。基于 Monte Carlo 方法的模型得出的聚合动力学结果与文献相一致。此外, 由 Monte Carlo 模拟也得到, 催化剂多活性中心种类的性质对聚合产物的分布性质有很大影响; 以多分散指数而言, 多活性中心种类催化剂催化得到的聚丙烯多分散指数要比单活性中心种类催化剂催化得到的产物多分散指数宽。

**关键词:** Monte Carlo 模拟; 单、多活性中心种类催化剂; 丙烯聚合动力学

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

## MONTE CARLO SIMULATION OF SINGLE-/MULTI-ACTIVE SITE CATALYSTS FOR PROPYLENE POLYMERIZATION

SU Pei-lin, WANG Wei, LUO Zheng-hong

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

**Abstract:** A Monte Carlo model was established to describe the propylene polymerization kinetics catalyzed by single- or multi-active site catalyst, ignoring the effects of intraparticle mass and heat transfer and the effect of hydrogen. Corresponding propylene polymerization kinetic data, including polymerization yield, concentration transformation of catalyst active sites, polydispersity etc., were obtained via the model. Comparisons of the kinetic results between the polymerization catalyzed by the single-active site catalyst and the multi-active site type catalyst were conducted via the model. The simulated kinetic results are found to be in agreement with the reference ones obtained experimentally. The studied results showed that nature of multi-active site type could have a significant influence on polymer distribution properties. As of the polydispersity (PDI), polypropylene catalyzed by multi-active site type catalyst has a broader PDI than the one catalyzed by the single-site catalyst, under the same reaction circumstance.

**Key words:** Monte Carlo simulation; single- or multi-active site catalyst; propylene polymerization kinetics

收稿日期: 2008-08-19

基金项目: 中国石油兰州石油化工研究中心课题(2007019)和固体表面物理化学国家重点实验室(厦门大学)课题(200505)项目资助

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

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

聚丙烯(PP)是近年来发展最快的一种树脂,主要得益于催化剂技术的飞速发展。自 1954 年 Natta 用  $TiCl_3-AIR_3$  催化剂合成出等规 PP 以来, Ziegler-Natta 催化剂已发展至第 6 代。在现代工业中, Ziegler-Natta 及茂金属催化剂已成为丙烯聚合最具代表性的两类催化剂。

非均相 Ziegler-Natta 催化剂都有一个共同性质,即,它们催化得到的聚合产物具有较宽相对分子质量分布(多分散指数可达 5~10 甚至更大)。就上述性质产生的原因目前的研究已达成共识<sup>[1-2]</sup>。大家认为,非均相 Ziegler-Natta 催化剂有多种活性中心,每种活性中心都对应不同的链增长、链转移与链终止、链失活速率,以及不同的立体选择性等,因而每种活性中心上产生的聚合物具有不同的平均链长、化学组成和不同的立构规整度。因此,非均相 Ziegler-Natta 催化剂又被称为“多活性中心种类催化剂”。与之相对应,对于单活性中心种类催化剂,比如多数茂金属催化剂,其不同种类活性中心所表现出来的动力学特性相同,每种活性中心上的聚合物链长度接近,整体而言,得到的产物具有相对分子质量分布窄的特点。因此,多活性中心种类催化剂催化得到的混合物,在分子层面,其聚合物链有着不同的平均性质,宏观上来讲,这些不同的平均性质表现为宽相对分子质量分布和化学组成分布。单活性中心种类催化剂的情况则与之截然相反。

另一方面,随着计算机模拟技术在聚合领域广泛应用,数学方法的进步以及计算机计算能力的显著提高,使得计算机模拟在揭示分子层面的聚合物链特征与聚合产物的宏观物理性质之间对应关系上起着不可替代的作用, Monte Carlo 模拟方法就是其中代表性模拟方法之一。然而,迄今为止极少有关联单、多活性中心种类催化剂的烯烃聚合过程的 Monte Carlo 研究报道。有关聚合动力学方面的 Monte Carlo 模拟的文献几乎集中在非烯烃聚合体系或单独的聚合动力学模拟方面。如, Platkowski 等<sup>[3]</sup>采用 Monte Carlo 方法模拟了多相缩聚反应和反乳液聚合的动力学,从分子水平上揭示了聚合反应的微观动力学规律。Luo 等<sup>[4]</sup>曾应用 Monte Carlo 方法考察了主要活性杂质对丙烯聚合动力学的影响,从分子水平上得到主要活性杂质对 PP 链长的影响规律,并研究了有氢气作用下的丙烯均聚

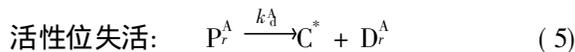
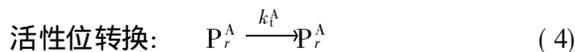
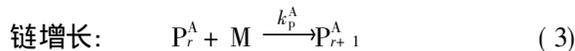
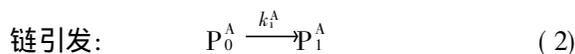
动力学规律<sup>[5]</sup>。这表明 Monte Carlo 模拟在基于单、多活性中心种类 PP 催化剂的丙烯聚合动力学研究方面具有广阔的前景。

笔者采用 Zacca<sup>[6]</sup>提出的两类活性中心的 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂作为多、单活性中心类催化剂各自代表,运用 Monte Carlo 技术研究丙烯聚合的微观动力学规律。

## 1 理论模型

### 1.1 动力学模型

从机理来讲,单、多活性中心类催化剂催化丙烯聚合的 4 个主要基元反应如式(1)~(5)所示<sup>[1-2,4-6]</sup>。



对带有 2 类活性中心催化剂催化丙烯聚合反应模型,采用以下 6 点假设<sup>[4-6]</sup>。

- (1) 活性位瞬时激活;
- (2) 长链假定,这样相比于总的链增长和引发速率,链转移速率显得十分小;
- (3) 引发步骤与增长步骤的速率相同;
- (4) 活性链拟稳态;
- (5) 与活性中心对应的 Ti 原子总摩尔分率为 40%。1 类和 2 类活性中心的初始分率分别为 80.64% 和 19.36%,这表明催化剂与助催化剂以及给电子体事先已混合良好;

(6) 1 类活性中心不会失活,但会向 2 类活性中心转化。2 类活性中心会失活。这是用来表现催化剂从  $Ti^{3+}$  到  $Ti^{2+}$  的价态变化导致其氧化状态变化。

对单活性中心类催化剂催化丙烯聚合反应模型(以下简称单活性中心类模型),除基元反应(4)无需考虑外,各基元反应的速率常数与多活性中心类催化剂催化丙烯聚合反应模型(以下简称多活性中心类模型)不尽相同。表 1 给出了聚合温度为 70℃ 下的单、多活性中心类模型所需要的动力学参数<sup>[5-6]</sup>。(与文献[5]相比,本模拟研究中没有考虑向氢气转移的反应。)

表 1 单、多活性中心类催化剂催化丙烯聚合模型所需模拟参数

Table 1 Simulated parameters used for the single-/multi-site catalyst models of propylene polymerization

Model	$c(\text{Al})$	$k_d^1$	$k_d^2$	$k_p^1$	$k_p^2$	$k_t^1$	$k_t^2$	$c(\text{M})$
Single-site	10	$1.811 \times 10^{-4}$	-	0.2691	-	-	-	9917
Multi-site	10	-	$7.95 \times 10^{-5}$	0.3428	0.03428	$2.835 \times 10^{-4}$	$2.835 \times 10^{-4}$	9917

## 1.2 Monte Carlo 模拟过程

笔者采用基于 Gillespie<sup>[7]</sup> 首创传统方法改进的 Monte Carlo 模拟方法, 其原始方法见文献[7]。基元反应发生概率由其反应速率决定, 在  $t \rightarrow t + \tau$  间隔内, 发生第  $\mu$  个基元反应的概率由  $(0, 1)$  间均匀分布的随机数确定。对于本研究的丙烯均聚体系, 链增长速率常数  $k_p$ 、活性位转换速率常数  $k_t$  和自失活速率常数  $k_d$  的相对大小约为  $1$ 、 $10^{-3}$  和  $10^{-4}$ 。相应基元反应概率  $P_p$ 、 $P_t$ 、 $P_d$  的计算式如式(6)~(8)所示。

$$P_p = \frac{k_p c(P_r) c(\text{M})}{P_p + P_t + P_d} \quad (6)$$

$$P_t = \frac{k_t c(P_r)}{P_p + P_t + P_d} \quad (7)$$

$$P_d = \frac{k_d c(P_r)}{P_p + P_t + P_d} \quad (8)$$

假设单体转化率为 90% 时体系达到稳态, 以初始单体分子数  $10^9$  计算, 则  $P_p/P_t$ 、 $P_p/P_d$  的计算如式(9)、(10)所示。

$$\begin{aligned} P_p/P_t &= k_p c(P_r) c(\text{M}) / k_t c(P_r) \\ &= k_p c(\text{M}) / k_t \cong 10^{11} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} P_p/P_d &= k_p c(P_r) c(\text{M}) / k_d c(P_r) \\ &= k_p c(\text{M}) / k_d \cong 10^{12} \end{aligned} \quad (10)$$

式(9)、(10)的计算结果意味着, 若要使模拟能正确反映体系性质需要大量随机数 ( $> 10^{11}$ ), 计算机耗时巨大。如用少量随机数 ( $\leq 10^{11}$ ) 来对体系抽样, 则会导致对活性位转换及失活反应的欠抽样或对链增长反应过抽样问题。笔者引进“偏倚抽样”技术<sup>[8]</sup>来解决这个问题。其原理是将小概率基元反应的概率 ( $P_i$ ) 扩大  $B$  倍 (见式(11)), 使彼此间概率大小更为接近。作为补偿, 抽样时大概率反应一旦被选中, 则自动重复发生  $B$  次, 而一次反应所需时间仍为  $\tau$ 。

$$P_i = B \cdot P_i \quad (11)$$

同时, 考虑到单、多活性中心类催化剂催化的反应体系不同之处在于其独立的一系列基元反应方程和动力学参数, 为方便起见引入物理量  $w$  代表

1 类活性中心的权重, 单活性中心类催化剂情况下  $w = 1$ , 多活性中心类催化剂情况下  $w$  等于 1 类活性中心的初始质量分率; 动力学参数则独立引入。

笔者采用 VC++ 编制程序, 其中随机数由 VC++ 编译器产生; 采用 CPU 时钟来产生 2 个随机种子, 进而确定 1 个随机数, 确保随机数周期足够长。同时考虑到计算机 CPU 和内存限制, 初始单体分子数设定为  $1 \times 10^9$ , 即所选取的聚合反应微元体积为  $1.66 \times 10^{-15} \text{ m}^3$ , 其他参数则根据表 1 类比得到。程序在 Inter 2.13 GHz 微机上运行一次需要时间约为 11 h。

## 2 结果与讨论

模拟所选取的反应体系温度为  $70^\circ\text{C}$ 。模拟目的在于通过分子层面的模拟给出宏观产物的物理性质, 并建立丙烯聚合过程的 Monte Carlo 模拟方法。模拟结果从聚合物产率、活性中心浓度变化以及多分散性指数等几个具有代表性的指标来体现。

图 1 给出了单、多活性中心类催化剂催化丙烯聚合反应产率随时间的变化曲线。由图 1 可见, 单、多活性中心类催化剂反应体系得到的聚合物产率差别并不明显, 这与 Luo 等<sup>[5]</sup>的实验结果相一致。可见催化剂的单、多活性中心种类的性质对反应速率影响十分有限。从聚合反应动力学角度而言, 图 1 所表示的聚合过程大致可以分为 3 个阶段: 第 1 阶段为反应初始的 1 h (文献[5]中用到的时间为停留时间, 为不产生歧义, 本模型中反应时间与停留时间尺度一致), 在这一阶段聚合物产率与时间几乎呈线性关系, 此时反应器内单体浓度大, 催化剂活性浓度高, 反应速率快, 单位时间产率也大; 第 2 阶段为聚合产率达到  $25 \text{ kg}/(\text{g cat})$  后的 3h, 在这段时间随着单体的大量消耗和催化剂活性中心浓度的降低, 单位时间聚合物产率也逐渐降低; 第 3 阶段为产率达到  $43 \text{ kg}/(\text{g cat})$  后的阶段, 这时聚合物产率变化很小, 可以认为这以后反应体系达到了“稳态”, 链增长反应几乎停止, 而死聚链浓度越来越大, 产物的分布性质也基本稳定。

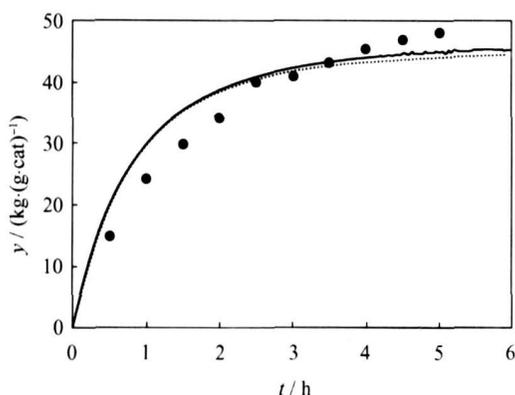


图 1 单、多活性中心类催化剂催化丙烯聚合反应的产率( $y$ )随时间( $t$ )的变化曲线

Fig. 1 Product yield ( $y$ ) vs time ( $t$ ) in propylene polymerization on the single- and multi-site model catalysts  
... Single-site; — Multi-site; • Data from Ref. [6]

图 2 为在丙烯聚合反应中, 单、多活性中心类催化剂的活性中心浓度与时间的关系(用活性中心质量分率的变化来体现其浓度的变化)。由图 2 可见, 由于单活性中心类催化剂不存在活性中心转化, 因此, 随反应进行其浓度逐渐下降, 变化趋势逐渐平坦, 在反应最后阶段活性中心浓度几乎为 0。多活性中心类催化剂的情况则略显复杂。由于存在 1 类活性中心向 2 类活性中心的转化, 1 类活性中心浓度很快达到痕量; 2 类活性中心浓度的变化是 1 类活性中心的转化以及自身失活反应的共同作用结果, 在反应开始后 1.5 h, 其质量分率达到峰值 0.24, 随

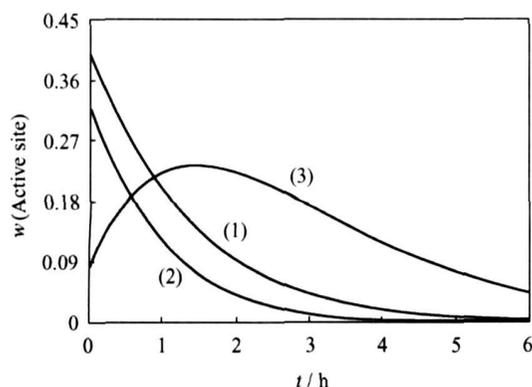


图 2 模拟得到的丙烯聚合反应中单、多活性中心类催化剂活性中心质量分率( $w(\text{Active site})$ )与时间( $t$ )关系  
Fig. 2 Mass fraction of active site ( $w(\text{Active site})$ ) in the single- and multi-site model catalysts vs time ( $t$ ) of propylene polymerization

(1) Single-site; (2) Multi-site 1; (3) Multi-site 2

后因自身失活反应占据主导, 其浓度随时间一直下降, 在反应开始 6 h 后, 2 类活性中心质量分率降到约 0.05。

此外, 通过 Monte Carlo 模拟也可得到聚合产物分布性质, 即多分散性指数(PDI)随聚合反应时间的变化, 见图 3。可以看出, 单活性中心类催化剂催化得到的聚合产物的 PDI 在聚合 2 h 后即达到 2 左右, 这与传统烯烃聚合的多分散指数理论值<sup>[9]</sup>相符。聚烯烃催化剂多活性中心的性质对聚合产物的多分散性指数的影响显著。反应前期的 PDI 变化相对平缓主要是 1 类活性中心向 2 类转化造成的; 而当 2 类活性中心浓度高于 1 类, 同时其自失活反应占据主导之时, 反应体系 PDI 也基本稳定在 2.4 左右。Flory<sup>[9]</sup>指出, 多活性中心类催化剂催化得到的聚合物多分散指数要大于 2, 本模拟结果也符合这样的结论。

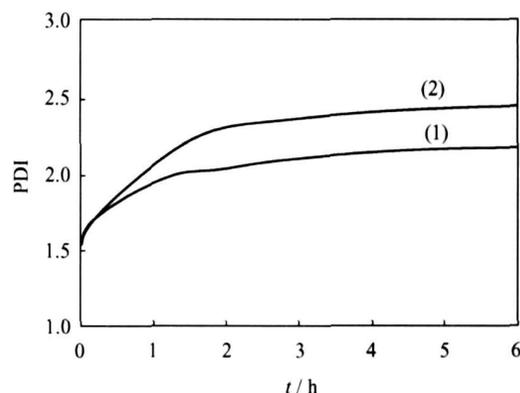


图 3 模拟得到的单、多活性中心类催化剂上聚合产物多分散性指数(PDI)与聚合时间( $t$ )的关系

Fig. 3 PDI vs polymerization time ( $t$ ) on single- and multi-site model catalysts  
(1) Single-site; (2) Multi-site

### 3 结论

(1) Monte Carlo 模拟表明, 在不考虑反应体系中的扩散效应时, 单、多活性中心类催化剂对产物分布性质有显著影响, 多活性中心类催化剂催化得到的聚合产物的分散性指数显然要大于同等条件下单活性中心类催化剂催化得到的聚合产物分散性指数。

(2) 多活性中心类催化剂催化的本质在于每一类活性中心都有其与众不同的基元动力学方程和参数, 而这些数据单靠实验无法得到, 显然需要依靠

一定的数学模型, 因此 Monte Carlo 模拟为后人提供了模拟聚合反应动力学的参考和借鉴。

符号说明:

- $B$ ——偏倚因子;  
 $C^*$ ——催化剂活性中心;  
 $c(A)$ ——催化剂浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  
 $c(M)$ ——丙烯单体浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  
 $c(P_r)$ ——链长为  $r$  ( $r$  为 0, 1, 2, …) 的活性链浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  
 $D_r^A$ ——A 类活性中心上产生的具有链长为  $r$  ( $r$  为 0, 1, 2, …) 的死聚链;  
 $k_a$ ——活性位激活基元反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $k_d$ ——链失活基元反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $k_i$ ——链引发基元反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $k_p$ ——链增长基元反应速率常数,  $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ;  
 $k_t$ ——链转移基元反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  
 $M$ ——丙烯单体;  
 $P_0^A$ ——A 类活性中心上产生的具有链长为 0 的活性链;  
 $P_r^A$ ——A 类活性中心上产生的具有链长为  $r$  ( $r$  为 0, 1, 2, …) 的活性链;  
 $P_d$ ——活性位失活概率;  
 $P_i$ ——链引发概率;  
 $P_i'$ ——经“偏倚抽样”技术后获得的链引发概率;  
 $P_p$ ——链增长概率;  
 $P_t$ ——活性位转换概率;  
 $\text{PDI}$ ——多分散性指数;  
 $t$ ——聚合反应时间,  $\text{s}$  (用于公式计算);  
 $y$ ——聚合反应产率,  $\text{kg}/(\text{g cat})$ ;  
 $\tau$ ——相邻两基元反应发生反应的时间间隔,  $\text{s}$ ;  
 $\mu$ ——基元反应类型;

上标:

A——活性中心类型, 用 1, 2 表示。

作者简介:

- 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;  
 罗正鸿(1972-), 男, 副教授, 博士, 从事化学反应工程和聚合反应工程研究。

## 参 考 文 献

- [1] SOARES J B P, HAMIELEC A E. Kinetics of propylene polymerization with a non-supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst—Effect of hydrogen on rate of polymerization, stereoregularity, and molecular weight distribution[J]. *Polymer*, 1996, 37(20): 4607–4614.
- [2] SOARES J B P. Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: A review [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(13): 4131–4153.
- [3] PLATKOWSKI K, REICHERT K H. Application of Monte Carlo methods for modeling of polymerization reactions[J]. *Polymer*, 1999, 40(4): 1057–1065.
- [4] LU O Z H, CAO Z K, SU Y T. Monte Carlo simulation of propylene polymerization I Effects of impurity on propylene polymerization[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006, 14(2): 194–197.
- [5] LU O Z H, WANG W, SU P L. Modeling of propylene polymerization catalyzed by single-/multi- active site catalyst: A Monte Carlo study[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 119(6): 3060–3067.
- [6] ZACCA J J, DEBLING J A, RAY W H. Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins I Basic principles and illustrative examples, polypropylene [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(21): 4859–4886.
- [7] GILLESPIE D T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81(25): 2340–2361.
- [8] HE J P, CHEN J M, YANG Y L. Monte Carlo simulation of kinetics and chain length distributions in living free-radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(25): 8010–8018.
- [9] FLORY P J. *Principles of Polymer Chemistry* [M]. Ithaca: Cornell University Press, 1953: 45–73.