

文章编号: 1003-9015(2009)02-0258-05

环管反应器中聚丙烯颗粒内部的质量与热量传递模型

罗正鸿, 温少桦, 苏培林, 王 炜

(厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘 要: 针对环管反应器中 Ziegler-Natta 催化剂催化的聚丙烯颗粒增长过程, 采用多层模型建立了聚丙烯颗粒内部的质量与热量传递预测模型。通过模型模拟得到聚丙烯颗粒内部的丙烯单体浓度梯度和温度梯度。此外, 通过模型分析了聚丙烯颗粒的增长规律。结果表明, 环管反应器中的聚丙烯颗粒内部的单体浓度梯度明显, 该浓度梯度值随扩散系数的增大而减小, 随催化剂初始粒径减小而减小; 相比于浓度梯度而言, 聚丙烯颗粒内部温度梯度并不明显, 温度值随聚合进行而增加, 温度梯度则随催化剂初始粒径的增加而增加; 不同大小的催化剂颗粒增长得到的聚丙烯颗粒的增长倍数不同。

关键词: 环管反应器; 聚丙烯颗粒; 多层模型; 质量与热量传递

中图分类号: O643.32; TQ325.14; TQ021.3; TQ021.4 **文献标识码:** A

Intraparticle Mass and Heat Transport Model of Polypropylene in a Loop Reactor

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

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

Abstract: In the present study, the multilayer model (MLM) was used to describe the intraparticle mass and heat transport phenomena of polypropylene produced by propylene polymerization with the Ziegler-Natta catalyst in a loop reactor. Accordingly, the monomer concentration gradient and temperature gradient in the polymer particles and the rule of polymer particle growth were obtained based on the MLM. The results show that the intraparticle monomer concentration gradient is obvious, while the intraparticle temperature gradient is not so evident. Moreover, the simulated intraparticle monomer concentration gradient decreases with the increase of the value of the diffusion coefficient and decreases with the decrease of the original catalyst particle size. In addition, the intraparticle temperature increases with the increase of the polymerization time and the intraparticle temperature gradient increases with the increase of the catalyst original particle size. The results also show that the growth multiple of the polypropylene particle changes with the change of the original particle diameter of the catalyst.

Key words: loop reactor; polypropylene particle; multilayer model; mass and heat transport

1 引 言

自 1980 年高效载体聚丙烯(PP)催化剂在本体聚合装置上应用以来, 液相本体聚合工艺越来越受到人们的重视并得到迅速发展, 已成为我国 PP 工业中主要生产工艺。液相本体法丙烯聚合主要使用环管反应器, 该类反应器具有单位体积生产能力高, 单程转化率高, 产品转换快及产品牌号切换时间较短等优点^[1,2]。

迄今为止, 对包含丙烯聚合在内的烯烃聚合研究可分为三个层次^[3,4]: (1)宏观反应器层次, 研究反应器的温度、压力和混合情况等对聚合物产品的影响; (2)聚合物颗粒层次, 研究单个聚合物颗粒内的传质传热、颗粒增长和颗粒粒径分布等; (3)微观层次, 研究聚合本征动力学、催化剂活性位和分子量分布等。

收稿日期: 2007-10-16; 修订日期: 2008-04-10。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助项目(x505029)。

作者简介: 罗正鸿(1972-), 男, 江西泰和人, 厦门大学副教授, 博士。通讯联系人: 罗正鸿, E-mail: luozh@xmu.edu.cn

其中, 聚合物颗粒层次上(聚合物颗粒内传质传热与颗粒增长)研究是联系宏观反应器与微观聚合反应的桥梁, 在该层次展开研究具有重要的理论和现实意义。

目前国内外从颗粒层次上开展环管反应器中丙烯液相聚合过程的研究不多。就已有的烯烃本体聚合过程中颗粒层次方面的研究而言, 国内外学者主要通过构建聚合物颗粒物理模型来对颗粒内的传递情况进行研究。如 Floyd, Hutchinson, Zacca 等^[5-7]采用多粒模型(Multigrain Model, MGM)对乙烯气相聚合过程进行了较为深入的研究, 这些学者也尝试把气相聚合研究成果扩展到丙烯本体液相聚合过程, 但在丙烯本体聚合过程方面的研究不成系统; 我国学者孙建中^[8]分别用多层模型(Multilayer Model, MLM)和 MGM 研究了丁二烯气相聚合过程; 范顺杰、徐用懋等^[4]用 MGM 对丙烯聚合过程的扩散作用进行了较为系统的研究。该研究处理的仍然是气相聚合体系, 且没考察聚合物颗粒增长影响。

本文把在别的烯烃聚合体系中发展较成熟的 MLM 应用来研究环管反应器中聚丙烯颗粒内部的质量与热量传递现象, 通过 MLM 模拟得到 PP 颗粒内部的丙烯单体浓度梯度和温度梯度以及 PP 颗粒的增长规律。

2 理论部分

2.1 聚丙烯颗粒增长过程

根据文献^[3-5]提出的环管反应器中聚合物颗粒增长过程主要包括如下几步: (1) 催化剂破碎, (2) 催化剂破碎与聚合耦合, (3) 聚合物颗粒形成。关于以上各步的详细介绍参见文献^[3-5]。

可以采用 MLM 描述上述过程(见图 1)。为简化模型及数学表达方便, 有如下假设^[6]:

- (1) 聚合物颗粒为球形, 并且聚合物颗粒可以划分为若干同心球层;
- (2) 每层温度、单体浓度和催化剂活性位浓度均等, 初始时刻的各层活性位浓度均等;
- (3) 每层的聚合速率由每层的平均单体浓度和温度求算;
- (4) 聚合过程中的聚合颗粒增长可以用每层体积在一定时间间隔进行更新增长表示;
- (5) 每层活性位浓度由该层的体积与催化剂失活速率决定。

2.2 聚丙烯颗粒增长数学模型

基于 2.1 节的说明, 可对图 1 中每层进行质量衡算, 得 MLM 的质量衡算方程:

$$\frac{\partial M(r,t)}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial M}{\partial r}) - R_p \quad (1)$$

初始和边界条件:

$$M(r,0) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial M(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

$$M(R,t) = M_0 \quad (4)$$

聚合速率:

$$R_p = k_p C^* \rho_{cat} M \quad (5)$$

其中, $k_p = k_p^0 \exp(-E_A / R_{gas} T)$, 催化剂失活按一级失活考虑: $C^* = C_0^* \exp(-k_d t)$ 。

多层模型的能量衡算方程:

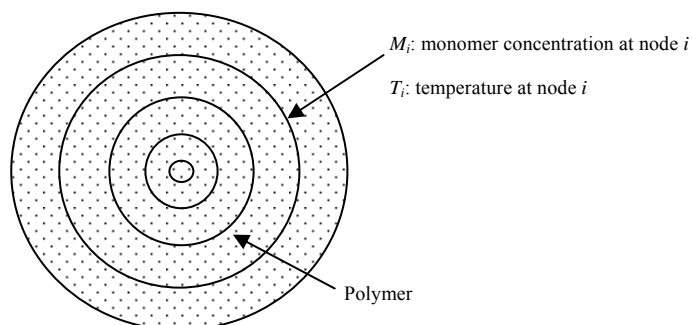


图 1 聚合物多层模型

Fig.1 The polymeric multilayer model

$$\rho_p C_p \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{k_c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - Q_p \quad (6)$$

聚合反应热:

$$Q_p = \Delta H_p k_p C^* \rho_{cat} M \quad (7)$$

初始和边界条件:

$$T(r,0) = T_0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

$$T(R,t) = T_0 \quad (11)$$

2.3 数学模型求解及模型参数取值

采用 MLM 可得到环管反应器中 PP 颗粒内的传质传热及颗粒增长规律。模型求解过程如下:

(1) 设定 Δt , 采用 Matlab 中 PDEPE 函数求解衡算方程(1)与(6), 得丙烯单体浓度和温度;

(2) 取每层中间位置的单体浓度和中间时刻作为该时段的聚合物每层浓度和温度值, 并采用以上值求解每层聚合速率和该时间间隔所生成的聚合物体积;

(3) 由于聚合过程会有聚合物生成, 聚合物颗粒变大。故, 每层体积需更新。更新采用的方程见文献[7]。每层初始活性位数量一定, 随聚合进行, 每层聚合物体积增大, 催化剂活性位浓度也将变化。活性位浓度随体积变化的关系式也见文献[7]。

体积及催化剂活性位浓度更新后, 进入下一时间间隔计算。由于经过上一 Δt , 聚合物颗粒内的单体浓度和温度都发生变化, 衡算方程(1)、(6)在下个 Δt 的初始条件也将改变。新的初始条件是上一个时间间隔中求解得的单体浓度和温度分布函数。

计算所用的参数数据见表 1。

表 1 环管反应器中聚丙烯颗粒模拟参数^[6,7,9]

Table 1 Parameters for polymerization simulation of propylene in a loop reactor^[6,7,9]

Parameter	Value	Parameter	Value
$M_0 / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	3×10^4	$\rho_p / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	905
T_0 / K	343	$k_c / \text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.12
$R_0 / \mu\text{m}$	40-100	$C_0^* / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	2.5
$\Delta H_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	85829	$D_c / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-12} \sim 10^{-10}$
$\rho_p C_p / \text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	1.26×10^6	$E_A / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	41.868
$\rho_{cat} / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	560	$k_p^0 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1.5×10^7
k_d / s^{-1}	1.66×10^{-4}	-	-

Note: (1) $M_0, T_0, D_c, \rho_p C_p$ relate to reactors; (2) C_0^*, k_p^0, ρ_{cat} relate

3 结果与讨论

3.1 颗粒内单体浓度分布

丙烯从环管反应器的液相主体向聚合物颗粒中心扩散过程是一个扩散兼反应的过程。颗粒内的丙烯单体浓度分布受反应时间、扩散系数及催化剂初始粒径等多因素影响。图 2 为通过 MLM 模拟得到的 PP 颗粒内丙烯的浓度分布图, 图 3、4 分别是扩散系数及催化剂初始粒径对颗粒内的丙烯浓度影响关系图。

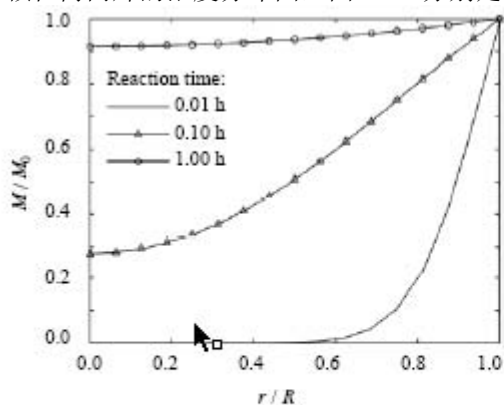


图 2 反应时间对颗粒浓度分布的影响
Fig.2 Effects of reaction time on the radial propylene concentration

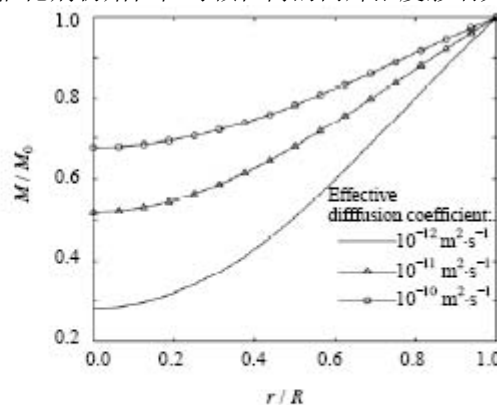


图 3 D_e 对颗粒内丙烯浓度分布的影响 ($t = 0.5 \text{ h}$)
Fig.3 Effects of D_e on the radial propylene concentration

图 2 表明, 环管反应器中聚合物颗粒内的丙烯浓度梯度在反应初期较大。到 1 h 处, 丙烯浓度梯度已很小, 聚合物颗粒中心的丙烯浓度与边界处的丙烯浓度相差不大。以上结果产生的主要原因是, 聚合初期的催化剂活性高及聚合速率大, 丙烯向颗粒内扩散时很快就消耗掉。随聚合进行, 催化剂活性衰减导致聚合速率下降, 有更多的未反应丙烯单体扩散进入颗粒内部。因而, 前者浓度梯度大, 后阶段浓度梯度小。

图 3 表明, D_e 值越大, 丙烯在聚合物颗粒内的扩散就越容易, 聚合物颗粒内的丙烯浓度梯度就越小。图 4 是不同初始粒径的催化剂, 在反应 0.5 h 时聚合物颗粒内的丙烯单体浓度分布图。该图表明, 在丙烯聚合过程, 初始粒径大的催化剂得到的聚合物颗粒内的丙烯浓度梯度越大。

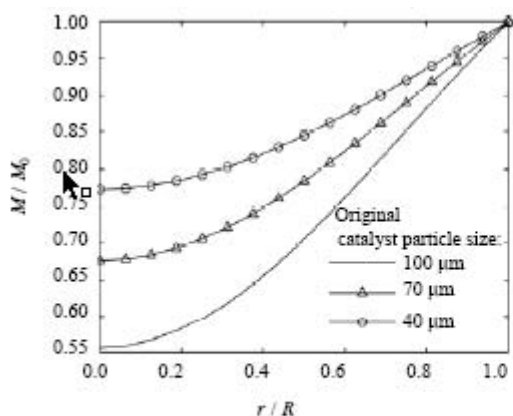


图 4 R_0 对颗粒内丙烯浓度分布的影响($t=0.5$ h)

Fig.4 Effects of R_0 on the radial propylene concentration

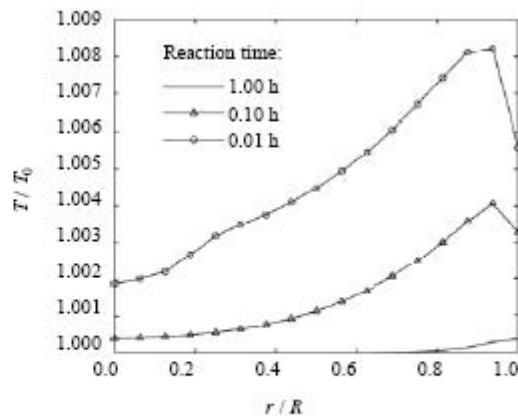


图 5 反应时间对颗粒内温度分布的影响

Fig.5 Effects of reaction time on the radial temperature

3.2 颗粒内温度分布

图 5 是通过 MLM 模拟得到的环管反应器中 PP 颗粒内温度分布与反应时间的关系曲线。由图 5 知, 随聚合反应的进行, 颗粒内部温度增加, 但不明显。此外, 因聚合放热, 颗粒内部温度要高于反应器内液相主体温度。模拟得到的最大升温约 $0.008 T_0$ ($t=0.01$ h 的聚合物颗粒靠外层处)。在聚合初期, 催化剂活性高, 颗粒外层丙烯单体浓度相应也高(见图 3), 故聚合初期颗粒外层处的聚合速率最大, 放热也就越多, 造成初期聚合物外层升温较高。图 6 是固定 $t=0.01$ h, 不同初始粒径的催化剂颗粒得到的 PP 颗粒内部温度分布与催化剂初始粒径大小的关系曲线。图 6 表明, 催化剂初始粒径大的颗粒生成的聚合物颗粒内部温度梯度也大。总之, 模拟表明, 环管反应器中 PP 颗粒内的温度梯度较小, 聚合过程不会产生剧烈升温。这和 Floyd, Hutchinson, Zacca 等^[5-7]用 MGM 对丙烯淤浆聚合颗粒模拟结果类似。

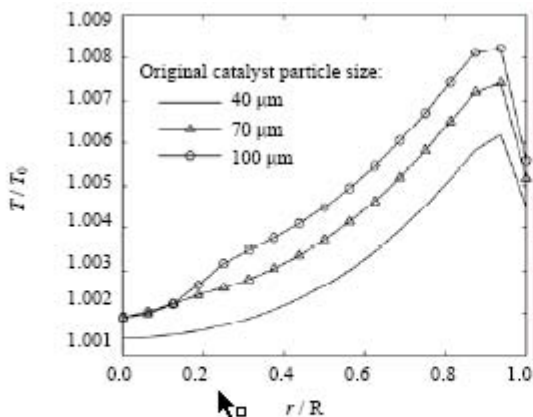


图 6 催化剂颗粒大小对颗粒内温度分布的影响($t=0.01$ h)

Fig.6 Effects of catalyst size on the radial temperature

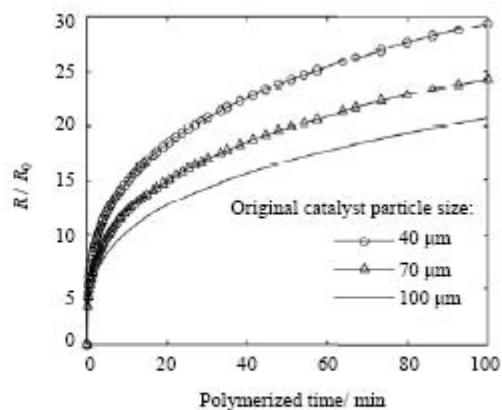


图 7 催化剂大小对 PP 颗粒粒径的影响

Fig.7 Effects of catalyst size on PP particle size

3.3 聚丙烯颗粒增长

图 7 是环管反应器中不同初始粒径 R_0 的催化剂得到的 PP 颗粒粒径 R 随时间的变化情况。从图 7 可

知, 聚合初期, PP 颗粒增长很快。随反应进行, 颗粒增长速度减慢, 这与丙烯催化聚合是一个反应速率逐渐衰减过程一致。此外, 虽然初始粒径大的催化剂颗粒增长得到的 PP 颗粒大, 但粒径较小的催化剂颗粒增长得到的 PP 颗粒的增长倍数要比大粒径催化剂颗粒增长得到的 PP 颗粒增长倍数大。这说明 PP 颗粒并不是完全按催化剂粒径成比例增长。由前面的分析中可知, 催化剂颗粒的初始粒径大小也对聚合得到的聚合物颗粒内的丙烯浓度分布有影响。越小的催化剂得到的 PP 颗粒内的丙烯浓度梯度越小, 即颗粒内部的丙烯浓度越大, 所以, 小颗粒的催化剂聚合得到的 PP 颗粒的增长倍数大于大粒径催化剂颗粒聚合得到 PP 颗粒增长倍数。

4 结 论

(1) 环管反应器中 PP 增长过程的颗粒内单体浓度梯度明显, 表明颗粒内传质阻力对单体扩散影响明显;

(2) 在环管反应器中 PP 颗粒内的温度梯度总体很小, 对于液相环管反应器而言, 大部分情况下聚合物颗粒内的温度梯度可以忽略;

(3) 初始粒径大的催化剂颗粒增长得到的 PP 颗粒大, 但小颗粒的催化剂聚合得到的 PP 颗粒的增长倍数大于大粒径催化剂颗粒聚合得到 PP 颗粒增长倍数。

符号说明:

C^*	— 催化剂活性位浓度, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Q_p	— 丙烯聚合在单位时间与体积的聚合热, $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$
$C_j^{*(i)}$	— i 时间第 j 层的活性位浓度, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	r_j^i	— i 时间第 j 层到聚合物颗粒中心的距离, m
C_0^*	— 初始催化剂活性位浓度, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	R_0	— 催化剂颗粒初始粒径, μm
C_p	— 聚合物热容, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	R_p	— 聚合速率, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
D_e	— 有效扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	T_j^i	— i 时间的第 j 层温度, K
E_A	— 活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	T_0	— 聚合物颗粒外边界温度, K
k_d	— 催化剂失活速率常数, $1\cdot\text{s}^{-1}$	V_j^i	— i 时间第 j 层聚合物体积, m^3
k_e	— 聚合物热传导系数, $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	ρ_{cat}	— 催化剂密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
k_p	— 聚合速率常数, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$	ρ_p	— 聚合物颗粒密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
k_p^0	— 频率因子, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	ΔH_p	— 聚合热, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_j^i	— i 时间第 j 层的单体浓度, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Δt	— 时间间隔, s
M_0	— 液相主体的单体浓度, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$		

参考文献:

- [1] YUAN Qing-tang(袁晴棠). Technology progress of polypropylene(聚丙烯的技术进展) [J]. **Engineering Science (China)** (中国工程科学), 2001, 3(9): 29-36.
- [2] LI Wen-yi(李文义), CHEN Guo(陈果), WANG Jing-dai(王靖岱) *et al.* Mathematical modeling of polypropylene quality for Spheripol process(Spheripol 工艺丙烯聚合质量模型) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2008, 22(1): 100-105.
- [3] Timothy F M, Soares B J. Single particle modeling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future development [J]. **Chemical Engineering Science**, 2001, 56(13): 3931-3949.
- [4] FAN Shun-jie(范顺杰), XU Yong-mao(徐用懋). Modeling of propylene polymerization : effect of diffusion(丙烯聚合建模研究: 扩散作用的影响) [J]. **J Chem Ind and Eng(China)**(化工学报), 2000, 51(6): 771-777.
- [5] Floyd S, Chio K Y, Taylor T W *et al.* Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. III. Polymer particle modeling with an analysis of intraparticle heat and mass transfer effects [J]. **J Appl Polym Sci**, 1986, 32(1): 2935-2960.
- [6] Hutchinson R A, Chen C M, Ray W H. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis X: Modeling of particle growth and morphology [J]. **J App Poly Sci**, 1992, 44(8): 1389-1414.
- [7] 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(12): 4859-4886.
- [8] Sun J Z, Enrtdyrin C, Reichert K H. Particle growth modeling of gas phase polymerization of butadiene [J]. **J App Poly Sci**, 1997, 64(2): 203-212.
- [9] Lin S Y, Choung S J. Studies on the catalytic deactivation in propylene polymerization [J]. **Applied Catalysis A: General**, 1997, 153(1-2): 103-118.