

烯烃聚合数学模拟研究与现状

高 倩, 苏宏业, 褚 健

(浙江大学先进控制研究所, 工业控制技术国家重点实验室, 杭州, 310027)

摘要:综述了近年来国内外在烯烃聚合微观形态和宏观反应器数学模拟方面取得的研究成果, 指出了烯烃聚合过程数学模拟的发展方向。

关键词:聚烯烃; 动力学模拟; 活性中心; 分子量分布; 熔融指数

近年来, 聚烯烃在世界塑料市场的增长十分惊人, 从 1999 到 2000 年, 世界聚烯烃的产量达到 85,000~95,000kt, 据预测, 2000 到 2005 年世界 PP 和 PE 生产能力将分别以 30% 和 18% 的速率增长^[1], 世界各国都在增建烯烃聚合装置。由于烯烃聚合机理以及反应器操作的复杂性, 聚合过程设计与优化很大程度上依赖于过程数学模型的建立以及计算机仿真的实现。因此, 近年来烯烃聚合过程的数学模拟与仿真成了各国学者研究的热点, 发表了大量的数学模型^[2~7], 并诞生了各种商业聚合模拟软件, 如 PolymerPlus、HYSIM、Pro/II、POLYRED、POLYSIM 以及 Simupol 等软件。这些软件正越来越多地用于实际生产中, 利用这些软件可以清楚地认识工艺过程、减少工艺开发试验次数, 优化工艺流程、改善过程控制以及增进安全性。

有关烯烃聚合的计算机模拟, 国外的报道很多, 主要集中在聚合机理^[8~10]以及聚合物颗粒间传热传质过程^[11~15]的研究, 宏观反应器分析与模拟方面的报道相对较少。国内在烯烃聚合机理过程模拟方面的研究十分贫乏, 虽然也发表了一些数学模型^[16~20], 但常常忽略发生在催化剂表面的微观动力学行为以及颗粒内部的传热传质影响, 反应常数一般采用文献发表的数据, 聚合物宏观物性(如分子量分布 MWD、熔融指数 MI 和聚合物密度 ρ 等)的数学模拟与预测也很少。由于烯烃催化聚合机理十分复杂, 聚合物宏观物性与聚合颗粒^[21]、催化剂^[22]、链转移剂^[23]以及反应条件^[24, 25]都有很大关系, 采用相同的动力学参数必将带来较大误差。

本文分别从聚合机理、热质传递以及宏观反应器形式出发, 简要综述了国内外在烯烃聚合数学模拟方面的研究成果, 指出了烯烃聚合过程数学模拟的发展方向。

1 微观粒子模型

Ray^[26]指出, 烯烃聚合模型可以分为三个层次: 微观动力学模型(microscale)、中间物理传输模型(mesoscale)和宏观动力学模型(macroscale)。微观动力学模型主要研究催化剂表面发生的化学反应, 中间传输模型主要用于描述相间和相内的热质扩散阻力, 宏观反应器模型主要考察反应器的操作性能以及对聚合产品性质的影响。微观粒子模型主要用于描述发生在聚合颗粒内部的动力学和热力学行为, 对聚合物最终使用性能的预测有着直接的影响。

基金项目:国家杰出青年科学基金资助项目(NSFC:60025308); 高等学校优秀青年教师教学和科研奖励基金资助项目;

作者简介:高倩(1972—), 女, 四川泸州人, 硕士, 主要从事复杂工业过程的建模、仿真与优化研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.1 物理模型

物理模型认为聚烯烃的宽 MWD 是由生长着的聚合物颗粒内部的热质扩散阻力引起的。其主要代表为固体核模型^[27] (solid core model, SCM) 和聚合核模型^[28] (polymeric core model, PCM), 如图 1 所示。

固体核模型没有考虑催化剂颗粒的碎裂, 聚合物颗粒在固体催化剂表面集聚生长, 该模型不能预测出聚烯烃的宽分子量分布(MWDs)和化学组成分布(CCDs)^[27]。聚合核模型考虑了催化剂的碎裂, 聚合物在由催化剂次级粒子和聚合物颗粒形成的聚合中心表面生长。聚合核模型是固体核模型的改进, 虽然仍不能解释聚烯烃的宽 MWDs 和 CCDs 现象, 但揭示了聚合物颗粒和催化剂碎片对加宽 MWDs 和 CCDs 的重要性^[28]。这两种模型是单活性中心、扩散控制模型的典型代表。

其他热质传递模型还包括聚合物流动模型(polymeric flow mode, PFM)^[29], 多粒模型(multigrain model, MGM)^[30], 聚合物多粒模型(polymeric multigrain model, PMGM)^[4], 聚合物多层模型(polymeric multilayer model, PMLM)^[31]和均匀分布多粒模型(uniformly-distributed multigrain model, UMGM)^[32]。其中, 聚合物流动模型与多粒模型在非均相催化聚合中研究较多, 其他模型的提出大多是在这两种模型上的改进, PFM 和 MGM 模型机理如图 2 所示。

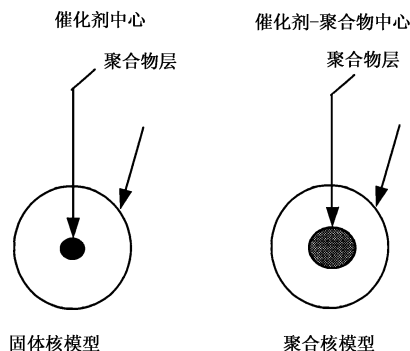


图 1 固体核模型与聚合核模型示例图

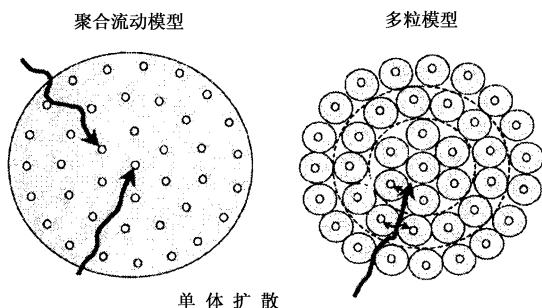


图 2 聚合物流动模型与多粒模型示例图

PFM 将生长着的聚合链和催化剂碎片当作一个连续的整体, 热质传递在聚合物基质中进行, 它没有考虑到催化剂粒子的分裂, 与大量实验现象不符。多粒模型 MGM 是研究最多也是最重要的模型, 它是在考虑到反应时催化剂粒子很快破裂成若干小碎片, 分散于聚合物的情况下提出的。模型如图 3 所示, 假定在一大粒子中延半径方向相互接触地排列这许多小粒子, 同一径向位置上的小粒子假定具有相同的大小, 并呈球形。建模时既考虑到了小粒子空隙间的扩散, 同时也考虑到小粒子内部的粒内扩散, 是对发生在 Ziegler-Natta 催化剂表面的聚合过程的较完整描述, 被广泛用于 α 烯烃在淤浆和气相反应器中发生均聚和共聚反应时的热质传递研究^[33]。

多粒模型 MGM 中, 大粒扩散, 用下标 s 表示, 小粒扩散, 用下标 p 表示, 两者的有效扩散系数分别为 D_{eff} 和 D_p 。对大粒子扩散, 其微分方程为:

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

$$\frac{\partial M_s}{\partial r_s} (r_s = 0, t) = 0 \quad (2)$$

$$D_{\text{eff}} \frac{\partial M_s}{\partial r_s} (r_s = R_s, t) = k_s (M_b - M_s) \quad (3)$$

$$M_s(r_s, t = 0) = M_{s0} \quad (4)$$

式中, M_s 和 M_{s0} 分别表示大粒子中单体浓度和单体初始浓度, t 表示聚合时间, R_{pw} 表示大粒子内平均聚合速率, R_s 为大粒子半径, k_s 为外部传质系数, M_b 为液相单体主体浓度。

对小粒子扩散, 其微分方程为:

$$\frac{\partial M_p}{\partial t} = \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} (D_p r_p^2 \frac{\partial M_p}{\partial r_p}) \quad (5)$$

$$4\pi R_c^2 D_p \frac{\partial M_p}{\partial r_p} (r_p = R_c, t) = \frac{4}{3} \pi R_c^3 R_{pc} \quad (6)$$

$$M_p(r_p = R_p, t) = M_{eq} \leq M_s \quad (7)$$

$$M_p(r_p, t = 0) = M_{p0} \quad (8)$$

式中 R_c 表示催化剂粒子半径, M_p 和 M_{p0} 分别表示小粒子中单

体浓度和单体初始浓度, t 表示聚合时间, M_{eq} 表示大小粒子界面处单体的平衡浓度, R_{pc} 表示催化剂表面聚合速率, R_p 为小粒子半径。

尽管 MGM 模型在烯烃 Ziegler-Natta 聚合中获得了较好的模拟结果, 但是, 还是有许多较深入的问题没有考虑到, 如聚合初期为非定常态, 生成的聚合物分子量非常大; 初始催化剂颗粒存在一定的分布; 各大粒子中所含的小粒子数目不同, 以及液相本体中单体和氢浓度在不断变化。

聚合多粒模型 PMGM 是将聚合物流动模型和多粒模型两者结合在一起, 它将聚合颗粒看成是一个个同心球层组成, 不考虑微观粒子的动力学行为, PMGM 模型的提出在一定程度上解决了多粒模型的计算速度问题。均匀分布多粒模型 UMG 考虑了聚合过程中催化剂粒子的分裂, 假设初级粒子催化剂在大粒子中均匀分布。这些模型引入了热质扩散系数, 较好地预测了烯烃聚合物的宽 MWDs 和 CCDs 现象。但是, 由于烯烃配位聚合的情况十分复杂, 计算机模拟中比较可行的方法是在一定的简化下求得适合于实际的结果。

1.2 化学模型

化学模型认为聚烯烃的宽 MWDs 与催化剂表面存在多活性中心有关, 每种活性中心都有各自的动力学参数, 可以生成不同 MWD、CCD 和立体规整度的聚合物。在大多数烯烃非均相聚合反应中, 可以认为催化剂的活性中心对聚合物物性的影响较颗粒内部的热质扩散显著得多^[31], 建立数学模型时可以忽略热质扩散阻力, 只考虑发生在不同活性位点的动力学行为。

化学模型属于微观动力学模型范畴, 主要研究催化剂的活性中心数目种类以及发生在活性位上的聚合反应。这类模型在淤浆反应器^[34] 和气相聚合反应器^[35] 得到成功应用。

1.3 混合模型

Soare^[31] 指出, 催化剂的多活性中心是引起聚合物宽 MWDs 和 CCDs 的主要原因, 但某些情况下颗粒内部的热质传递阻力对聚合物物性影响较大, 不应忽略。混合模型是物理模型和化学模型的综合, 将聚合过程中催化剂多活性中心理论和热质传递阻力包括在内^[29~31], 是对 Ziegler-Natta 非均相催化聚合过程最完整的描述, 在 Ziegler-Natta 催化聚合反应的计算机模拟中获得了较好的预测效果。

2 宏观反应器模型

(C) 2002 China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

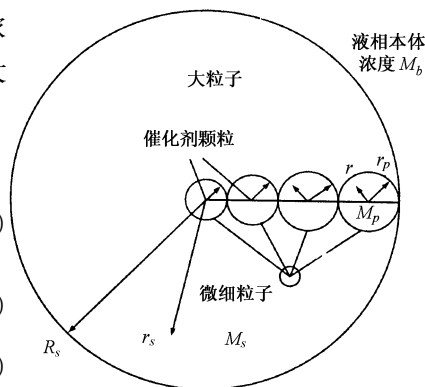


图 3 多粒模型示例图

液相平衡以及聚合热的撤离过程等。一直以来,在聚合机理以及聚合物微观形态模拟两方面的研究很多,但是随着烯烃装置的不断增建,以及反应器模型对装置的优化操作、设计以及过程监控、故障诊断产生的重要作用,越来越多的学者开始对不同工艺的聚合装置进行宏观模拟^[2,3,5~7,16~20,36~46]。

烯烃聚合的典型反应设备包括搅拌釜式反应器、环管反应器以及流化床气相聚合反应器。

2.1 搅拌釜式反应器

本位淤浆搅拌釜聚合工艺被广泛用于聚烯烃生产之中。在具体工艺中,搅拌釜可以单独使用,也可以多釜串联或并联使用。在 CSTR 聚合反应器数学模拟方面,Gupta 等进行了大量的研究。他们在 1992 年提出了基于聚合多粒模型 PMGM^[4] 的连续搅拌聚合釜稳态模型^[5],计算出了聚合物的产率以及分子量分布,同时指出随着反应停留时间的增加,产率与聚合分散度(重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比)呈现相反的变化趋势,并发展了一种有效的算法^[37]以改进该模型计算时间长的缺点。随后他们提出了一种适用于反应器优化控制的简化动态模型^[6],以描述淤浆釜式聚合釜的动态行为。1993 年他们又将 PMGM 模型用于半间歇等温釜式搅拌釜的数学模拟之中^[7]。

另外,Soare 等^[3]建立了多釜串联烯烃聚合的动态模型。范顺杰等^[16,17]建立了 Hypol 工艺的稳态模型,以及适用于在线应用的聚丙烯 MI 在线预测模型。Mattos 和 Pinto^[36]建立了淤浆法和本位法聚丙烯 CSTR 反应器的稳态模型,并对聚合树脂的 MWD、链组成分布 CCD、立体结构分布 SBD、颗粒尺寸分布 PSD 以及熔融指数 MI、重均分子量 M_w 、密度 ρ 等聚合物宏观物性进行预测,该模型与实际生产数据较好吻合。

2.2 环管反应器

环管反应器由于具有传热效果好、聚合物不易沉积在壁面、结构简单、生产成本低、易于放大等优势,在烯烃聚合工艺中发挥着重要作用,可用于溶剂淤浆聚合以及本位淤浆聚合。国外在烯烃环管聚合工艺方面的研究较早,文献[38]综述了烯烃聚合环管反应器数学模拟方面的研究成果。

环管反应器的操作循环比 R_{ec} ,即循环流体体积流量 Q_R 与出口流体体积流量 Q_{out} 之比:

$$R_{ec} = Q_R / Q_{out} \quad (9)$$

是过程模拟研究中至关重要的一个操作参数。烯烃聚合工业中,环管反应器的管长和管径比很大,管内物料流速较高,可以忽略环管内的轴向反混和径向浓度温度梯度,认为浆液在环管内的流动为平推流模型^[39],当操作循环 R_{ec} 较大时,环管反应器的整体效应相当于全混流反应器^[39]。一般认为,当循环比 $R_{ec} > 30$ 时,可以将环管反应器作为全混处理^[41]。

Brandolin 等^[42]采用活塞流假设建立了高压聚乙烯环管反应器数学模型,Ferrero 和 Chiovetta^[42]使用连续搅拌釜反应器 CSTR 模型来描述环管反应器。Zacca 和 Ray^[40]提出了一个更为通用的环管模型,可以预测任何循环比下的环管反应器行为,同时还可以描述颗粒沉积和热质传递方面的情况。

2.3 流化床气相聚合反应器

公开发表的流化床反应器数学模型非常多,但有关烯烃流化床催化气相聚合过程模拟的报道却十分有限。Choi 和 Ray^[44]首先对烯烃气相聚合流化床反应器的操作行为进行模拟,提出用一个恒定气泡尺寸模型来描述流化床的动态行为,该模型假设反应器中存在两个相态,乳化相为全混流,气泡相为柱塞流。McAuley 等^[45]提出一种全混流模型,假设乳化相和气泡相之间的热质传递为自由扩散。

烯烃气相聚合流化床反应器的动态行为可以用三类模型来描述:全混流模型、恒定气泡尺寸模型和气泡生长模型。当气泡尺寸很小或相间热质扩散速率很大时,可以将流化床反应器处理为一个单相连续搅拌釜反应器^[45]。假设流化床中存在乳化相和气泡相,可以采用恒定气泡尺寸模型^[44]。将恒定气泡尺寸模型进一步改进,假定气泡尺寸随反应器高度改变就可以得到气泡生长模型^[46]。Hatzantonis 等^[46]分别将三种模型用于烯烃气相聚合,指出全混流模型和恒定气泡尺寸模型在对乳化相温度、乙烯转化率和聚合物平均分子量的预测上出现过预报现象,计算出的反应器操作区较气泡生长模型窄。尽管气泡尺寸是衡量反应器动态行为的重要参数,但实际运用中,为了模型的简单实用,可以不作考虑。

3 结束语

由于烯烃聚合催化剂的多样性和聚合机理的复杂性,很难用一类固定的数学模型描述不同的聚合过程,这意味建立烯烃聚合模型的长期性、必要性和复杂程度,它不仅依赖于包括单体、催化剂、链转移剂等物质在内的聚合数据库的不断完善,也依赖于模拟优化方法与手段的不断更新和发展。

目前,计算机速度的不断加快以及计算机图形学的不断发展为聚合微观行为的研究提供了有利保障,将微观动力学模型、传热传质物理模型与宏观反应器模型结合起来,建立烯烃配位聚合机理模型,实现烯烃聚合计算机精确模拟已经成为可能,随着高分子科学和计算机模拟技术的发展,以数学模型为基础的聚合模拟软件将成为指导实际生产的强大工具。

参考文献:

- [1] Foxely D. Chemistry and Industry, 1998, 20, 305.
- [2] Mattos Neto A G, Pinto J C. Chemical Engineering Science, 2001, 56, 4043.
- [3] Soare J B P, Hamielec A E. Poly React Eng, 1996, 4, 153.
- [4] Sarkar P, Gupta S K. Polymer, 1991, 32, 2842.
- [5] Sarkar P, Gupta S K. Polymer Engineering and Science, 1992, 32, 732.
- [6] Sarkar P, Gupta S K. Polymer Engineering and Science, 1993, 33, 368.
- [7] Sau M, Gupta S K. Polymer, 1993, 34(21), 4417.
- [8] Huang J, Rempel G L. Prog Polym Sci, 1995, 20, 459.
- [9] Soare J B P, Hamielec A E. Polym React Eng, 1995, 3, 131.
- [10] Fink G, Steinmetz B, Zechlin J, et al. Chemical Reviews, 2000, 100(4), 1377.
- [11] Yiagopoulos A, Yiannoulakis H, Dimos V, et al. Chem Eng Sci, 2001, 56, 3979.
- [12] McKenna T F, Dupuy J, Spitz R. J Appl Polym Sci, 1995, 57, 371.
- [13] McKenna T F, Barbotin F, Spitz R. J Appl Polym Sci, 1996, 62, 1835.
- [14] McKenna T F, Dupuy J, Spitz R. J Appl Polym Sci, 1997, 63, 315.
- [15] McKenna T F, Cokljat D, Spitz R. Catalysis Today, 1999, 48, 101.
- [16] 范顺杰, 徐用懋. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(1), 31.
- [17] 范顺杰, 徐用懋. 化工自动化及仪表, 2000, 27(5), 5.
- [18] 杨荆泉, 陈伟, 等. 高校化学工程学报, 1998, 12(1), 44.
- [19] 陈欠平, 王弘弢. 化学反应工程与工艺, 1994, 10(1), 32.
- [20] 陈欠平, 王弘弢. 化学反应工程与工艺, 1994, 10(1), 40.
- [21] Hatzantonis H, Kiparissides C. Computers Chem Eng, 1998, 22, 127.
- [22] Ha K S, Yoo K Y, Rhee H K. J Appl Polym Sci, 2001, 79, 2480.

- [23] Soare J B P, Hamielec A E. *Polymer*, 1996, 37, 4606.
- [24] Zacca J J, Debling J A, Ray W H. *Chem Eng Sci*, 1996, 51, 4859.
- [25] Zacca J J, Debling J A, Ray W H. *Chem Eng Sci*, 1997, 52, 1941.
- [26] Ray W H, R P Quirk (Ed). *Harwood*, New York, 1988.
- [27] Nagel E J, Kirilov V A, Ray W H. *Ind Eng Chem: Prod Res Dev*, 1980, 19, 372.
- [28] Schmeal W R, Street J R. *J Poly Sci Ed*, 1972, 10, 2173.
- [29] Galvan R, Tirrell M. *Chem Eng Sci*, 1986, 41, 2385.
- [30] Floyd S, Heiskanen T, Ray W H. *Chem Eng Prog*, 1988, 84, 56.
- [31] Soare J B P, Hamielec A E. *Polym Reac Eng*, 1995, 3(3), 261.
- [32] 范顺杰, 徐用懋. *化工学报*, 2000, 51(6), 771.
- [33] Timothy F Mekenna, Joao B P Soares. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56, 3931.
- [34] Lee T Y, Nitirahardjo S, Lee S. *J Appl Poly Sci*, 1994, 53, 1605.
- [35] Xie T, McAuley K B, Hsu J C C, Bacon D W. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 32, 2087.
- [36] Mattos Neto A G, Pinto J C. *Chem Eng Sci*, 2001, 56, 4043.
- [37] Sarkar P, Gupta S. *Polymer*, 1992, 33(7), 1477.
- [38] Zabisky R C, Chan W M, Gloor P E, et al. *Polymer*, 1992, 33(11), 2243.
- [39] Holland C D, Anthong R G. *Englewood Cliffs*, 1979, 54.
- [40] 张为民, 宋维端, 等. *化学反应工程与工艺*, 1991, 7(1), 68.
- [41] Zacca J J, Ray W H. *Chem Eng Sci*, 1993, 48, 3743.
- [42] Brandolin A, Lacunza M H, Ugrin P E, Capiati N. *J Polym Reac Eng*, 1996, 4(4), 193.
- [43] Ferrero M A, Chiovetta M G. *Poly Plast Technol Eng*, 1990, 29, 263.
- [44] Choi K Y, Ray W H. *Chem Eng Sci*, 1985, 40, 2261.
- [45] McAuley K B, Macgregor J F, Harris T J. *Chem Eng Sci*, 1994, 49, 2035.
- [46] Hatzantonis H, Yiannoulakis H, Yiagopolos A, et al. *Chem Eng Sci*, 2000, 55, 3237.

Development and Present Situation for Mathematical Model of Olefin Polymerization: A Review

GAO Qian, SU Hong-ye, CHU Jian

(*Institute of Advanced Process Control, National Key Laboratory of Industrial Control Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Mathematical models for polymerization processes can be divided three levels: microscale, mesoscale and macroscale. This paper concentrates on the topics of detailed mathematical models of olefins polymerization in different levers, with the goals of outlining the development and present situation of computer simulation both in domestic and abroad, introducing the research methods and study fields, and discussing its development prospect.

Key words: Olefin polymerization; Mathematical model; Active site; Kinetics; MWD; Melt index