

知识介绍

工业丙烯聚合过程的模型化研究进展

罗正鸿^{*}, 郑屹, 曹志凯

(厦门大学化学工程与生物工程系, 厦门 361005)

摘要:基于我国聚丙烯生产状况,指出我国在聚丙烯合成技术上的研究缺陷。针对国内缺陷并遵循“聚丙烯合成过程模型化”主线,本文从聚丙烯生产工艺、丙烯聚合机理、丙烯聚合动力学以及聚合反应器模型四方面对丙烯聚合过程模型化的近期研究进展进行综述,重点简述我国科研工作者在相关方面的研究进展。

关键词:聚丙烯;聚合机理;聚合动力学;综述

引言

聚丙烯(PP)是一类通过丙烯聚合得到的热塑性材料。自1957年工业化以来,由于性能优异、原料来源丰富,已成为通用树脂中发展最快的一种。目前,全球PP年需求量增长大约为6%,亚洲南部地区的增长速度超过10%,而我国的年需求量则远超过10%^[1]。

我国于1962年由北京化工研究院开始研制PP,1965年建成年产60t PP中试装置。在大型工业聚丙烯生产方面,从上世纪70年代起,我国陆续引进了十几套第三代高活性、高等规度催化剂的Himont公司Spheripol-PP和三井油化Hypol-PP生产工艺。由于我国企业与高校及其它研究机构在技术合作方面联系不紧密;同时,生产企业自身研发能力有限。至今我国除环管丙烯聚合反应器是在引进装置基础上自主设计外,其它装置仍需由发达国家引进。主要原因:虽然我国对PP生产过程进行了大量研究工作(包括模型化研究),但是我国对引进装置并未在反应工程方面展开系统与深入的研究,缺乏多尺度尤其从分子尺度上的聚合过程模拟。这就限制了PP生产装置的进一步改造和产能提升,更谈不上自主创新。

实际上,结合工业现场数据进行PP反应器中PP生产过程的模型化研究,能得到反应器内各参数分布特征,在此基础上甚至可以对新型反应器技术进行剖析,实现工业生产过程的调优、工艺调优,扩产并提高产品质量。本文跟踪了基于反应器内PP生产过程模型化技术近期的进展,分别从PP的主要生产工艺、聚丙烯的聚合动力学机理、动力学模型及聚丙烯反应器模型等方面进行了综述,重点是我国在以上各方面的研究情况。

1 聚丙烯的主要生产工艺

上世纪80年代以后,世界PP生产技术发展迅速,催化效率高、副产物少、产品性能优化成为共同目标。表1列出了世界主要PP生产工艺技术。

我国自上世纪80年代起,陆续引进了十几套第三代高活性、高等规度催化剂的Montell公司Spheripol聚丙烯生产工艺(环管反应器)和三井油化Hypol聚丙烯生产工艺(釜式反应器),到2005年底,中国PP生产能力约为420万吨/年,生产厂家约有70个,主要大型企业有:燕山石化、大庆石化、齐鲁石

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.20406016);

作者简介:罗正鸿,博士,副教授.主要从事高分子材料合成及过程模拟工作. E-mail: luozh@xmu.edu.cn.

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

化、扬子石化、上海石化和抚顺石化等。

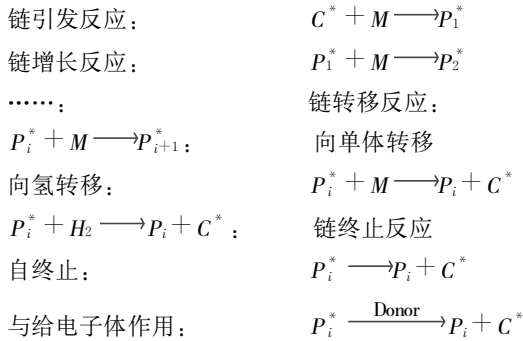
表 1 工业 PP 的典型合成工艺过程^[2]
Table 1 Typical Processes for Producing Polypropylene^[2]

工艺名称	所属公司	工艺特点	发展状况
Spheripol 工艺	Montell 公司	①特殊的环管设计,效率高;②单耗低;③品种多,熔融指数范围广。	①上世纪 80 年代初开发成功;②工艺目前已发展到第二代,应用广。
Hypol 工艺	三井石化公司	①油化液、气相本体组合工艺;②一液一气生产均聚产品,两液两气生产抗冲产品。	①年总生产能力 200 万吨;②对于抗冲共聚物来说,其产品质量更好。
Amoco 气相法工艺	Amoco 公司	①独特的反应器设计,科学的反应撤热方式,气锁系统;②单耗低。	①70 年代初发明;②应用广泛,仅次于 Spheripol 工艺。
Novolen 气相法工艺	ABB-Lummus(BASF)公司	①单台反应器生产能力大;②不需预聚合;③油化液、气相本体组合工艺。	①全世界采用 Novolen 工艺合计生产能力为 313 万吨/年。
Unipol 工艺	UCC/Shell 公司	①把应用于聚乙烯生产中的流化床工艺移植到 PP 生产;②可以配合超冷凝态操作。	①采用 Shell 公司的超高活性载体催化剂;②生产能力 500 万吨/年。

2 聚合机理

所有 PP 产品中的绝大部分由 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯聚合得到。PP 合成机理虽然迄今尚未做较详细的研究,但普遍认为与普通的 Ziegler-Natta 催化体系的聚合机理相同,属于配位阴离子聚合反应,即由链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应组成。

Zacca 和 Ray^[3]在总结前人研究基础上后提出了一个详细的 PP 合成机理。国内外研究者根据实际需要做了一定的简化,提出了一个共识化的机理。



其中: C^* 、 P^* 分别代表反应活性中心和聚合物活性链; M 、 P 分别代表丙烯和聚合物; H_2 代表氢气,是分子量调节剂。

罗正鸿等^[4]根据这个共识化的机理,简化认为链转移只考虑向催化剂、氢气的转移。范顺杰、徐用懋^[5]和 Alizadeh 等^[6]则认为链转移需考虑向氢气、丙烯单体、助催化剂的转移。Mattos 等^[7]则认为链转移不仅需考虑向氢气、丙烯单体、助催化剂的转移,而且要考虑丙烯链自发转移。

就以上链引发而言,通常认为配位阴离子引发机制;在研究链增长反应时,一般引入 3 个假定,拟稳态假定、等活性假定和长链假定,在此基础上导出链增长速率方程。关于链增长速率常数(k_p),有一些学者进行了研究,一般认为, k_p 与引发方式无关。在聚合前、中期,该值通常不变,但在聚合后期,该值随转化率提高而下降。但是几乎所有文献在对 k_p 处理时,尤其是实际工况的反应器模拟时,均没有考虑到 k_p 随聚合转化率增加时的变化。

总之,目前有关 PP 合成动力学参数的研究限于经验性的数据关联^[8,9],尚未建立完善的理论基础。通常情况下,链终止包括自动终止及链转移终止,活性基团的寿命很长,自动终止概率较少,也即自动终止的速率常数很低。活性基团主要向烷基铝、 H_2 转移,实际上,对于 Spheripol 工艺,除以上转移外,还有

向单体、聚合物、杂质等的转移。链转移对 PP 合成反应速率影响不大,但会使平均分子量降低。链转移的活化能较大,聚合温度也将增大,对聚合物平均分子量的影响也增大。对链转移常数的变化规律的研究不多,较高温下的链转移因子系数数据更是缺乏。从本质上而言,同链增长一样,随单体转化率上升,链转移反应逐渐转变为扩散控制,链转移速率常数和链增长速率常数的变化规律也类似。

3 聚合动力学模型

以往有许多研究者对聚丙烯合成过程进行了动力学实验,提出了相应的聚合动力学模型。各模型基本上是在共识化聚合机理基础上按几个假定(采用上述三个假定),甚至有的模型还加入了其它假定,如不考虑引发反应速率,相关的动力学参数通过各自实验关联起来。表 2 列出了几种针对现场工况对反应器模拟时所采用的动力学模型。

由表 2 可以看出,由于动力学机理、聚合反应条件、催化剂和反应器类型的不同,动力学参数取值相差很大。

表 2 几种典型的 PP 合成动力学模型
Table 2 The Typical Models for kinetics of polypropylene

研究者	观点	模型主要方程	备注说明
Dube Soares ^[10] 罗正鸿,等 ^[4,11]		$R_p = k_{p0} \exp(-E_p/RT) [I^*] [M]$ $-R_{tr} = k_{tro} \exp(-E_{tr}/RT) [H_2]^{0.5} [I^*]$ $-R_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT) [I^*]$ $[M], [I^*], [H_2] \text{ 分别代表丙烯单体、}$ $\text{催化剂活性中心及氢气浓度, kmol/m}^3。$	应用到工业现场(齐鲁石化公司塑料厂)考核环管反应器时,所采用的动力学参数数据: $k_{p0} = 1.5 \times 10^6 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ $k_{tro} = 1.5 \times 10^4 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-0.5}$ $k_{d0} = 7.92 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ $E_p = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_{tr} = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_d = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Dube Soares ^[10] 杨爱新 ^[12]		模型同上,但动力学参数取值不同。 $R_p = k_{p0} \exp(-E_p/RT) [I^*] [M]$ $-R_{tr} = k_{tro} \exp(-E_{tr}/RT) [H_2]^{0.5} [I^*]$ $-R_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT) [I^*]$ $[M], [I^*], [H_2] \text{ 分别代表丙烯单体、}$ $\text{催化剂活性中心及氢气浓度, kmol/m}^3。$	应用到工业现场(中国石化荆门石油化工厂)考核环管反应器时,所采用的动力学参数数据: $k_{p0} = 7.65 \times 10^6 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ $k_{tro} = 7.65 \times 10^4 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-0.5}$ $k_{d0} = 40.392 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ $E_p = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_{tr} = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_d = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hutchinson, Chen, Ray ^[13] McAuley, MacGregor ^[14] 范顺杰,徐用懋 ^[15]	简单处理了扩散效应,但针对的是釜式反应器	$R_p = k_p [I^*] [M]$ $-R_{tr} = k_{trH} [H_2] [I^*] + k_{trM} [M]_s [I^*]$ $+ k_{trAl} [Al] [I^*] + k_{trS} [I^*]$ $M_{wl} = \frac{k_p C_p \gamma_s}{k_{trH} \sqrt{k_H C_p A_H / 100} + k_{trS}} \times 42Q$ $[M], [I^*], [H_2] \text{ 分别代表丙烯单体、催化}$ $\text{剂活性中心及氢气浓度, kmol/m}^3。M_{wl} \text{ 瞬}$ $\text{重均分子量, } C_p: \text{液相单体浓度, } \gamma_s: \text{丙烯单}$ 体吸附系数。	主要应用到采用 Hypol 工艺的反应器工业现场考核 CSTR, 所采用的动力学参数数据见文献 ^[18] 。

Chen^[16]、Di Drusco 和 Rinaldi^[17]也提出了各自的动力学模型来描述烯烃聚合反应,而且有不同的动力学参数应用在这些模型中。

4 反应器模型

流动模型是指装置内的流体质点的运动轨迹和混合特性所决定的流体流动状况。由于停留时间分布直接关系流体质点的运动和轨迹,因此流动模型的确定就成为分析聚合反应器操作性能的一项前提。流动模型分为理想和非理想两大类,为了方便,假想出两种极端的全混流(CSTR)和平推流(PFR)流动模

型。

Zacca 等^[18]以表 1 中所列 Spheripol 环管工艺、Amoco 气相法工艺、Novolen 气相法工艺和 Unipol 工艺为例,用催化剂颗粒的停留时间分布来表征聚物流体在反应器内的的流动和混合性能,并分析停留时间分布对丙烯聚合反应过程的影响。

国内 PP 生产工艺主要是 Spheripol 环管工艺和 Hypol 工艺,故国内主要以这两种工艺的反应器为对象。以下是几个国内聚丙烯合成反应器模型的介绍。

罗正鸿等^[4,11]和杨爱新等^[12]以 Spheripol 工艺聚丙烯反应器(环管)为研究对象,建立了稳态数学模型,通过对模型的求解,得到了固含率、单体浓度、反应器温度、冷却水温度、聚合反应速率、链转移速率和催化剂失活速率等参数与环管反应器管长度的关系。傅烈勇、顾钟文^[19]在此稳态模型的基础上,建立了动态数学模型。

范顺杰、徐用懋^[5]以 Hypol 工艺聚丙烯反应器(釜式)为研究对象,根据汽液平衡和聚合反应动力学方程,建立了丙稀聚合机理模型,模型可以实时预报聚丙烯的熔融指数、聚合釜的聚合率、浆液浓度、聚合热等重要参数,重点是对熔融指数的模拟。

表 3 几种典型的 PP 合成反应器模型
Table 3 The Typical Models for Reactor of polypropylene

研究者	的基本假设	反应器模型类型	备注
Zacca, Ray ^[3]	①反应器由两个管状部分连接;②每个管状部分描述成轴向扩散模型;③反应物是均相的;④体系湍流,不考虑径向速度、浓度或温度梯度;⑤催化剂颗粒速度与液相速度相同,且忽略其沉降速度;⑥粒子相对反应器尺寸足够小;⑦入口和出口近似完全混合区。	把反应当作普通的一级自由基反应来对待。	环管反应器
罗正鸿,等 ^[11] , 杨爱新 ^[12] 傅烈勇,等 ^[19]	①PP 颗粒悬浮在流体中不沉降,物料视为均相流体;②反应器总体效应相当 PFR 反应器;③反应器内温度和催化剂活性中心浓度认为基本恒定。	反应拟一级处理,稳态模型 PFR、CSTR	环管反应器
韦建利,等 ^[20]	①强烈搅拌作用,使 CSTR 釜各处的温度、浓度均匀,汽液相达到平衡;②等活性理论,即活性中心活性与聚合物链长无关;③拟稳态处理,体系活性中心浓度不变,即引发速率和终止速率相等,构成动态平衡;④聚合总速率等于链增长速率;⑤颗粒的流动过程为一个 CSTR 过程。	动态模型, CSTR	丙烯液相本体聚合连续搅拌釜式反应器, Hypol 工艺。
陈欠平,等 ^[21]	①固体颗粒内部的浓度的度和温度以及相界面的扩散阻力较小,忽略传递过程对聚合反应的影响;②反应器内液相的浓度和温度均一。	稳态模型, CSTR	Hypol 工艺,对反应器的各工艺参数进行了考察,但缺少对聚合物分子量分布的模拟。

5 结论

我国 PP 生产装置大部分是引进国外的生产工艺,在引进的工艺包中没有相应的定量关系,也无法确定各参数在反应器中的分布,尤其是随着原料量和组成的变化,品种牌号不断切换,装置的实际运行条件都不同程度偏离了原设计或适应外部条件变化的最佳工况,给生产管理和质量控制造成诸多不便和困难,降低了经济效益。因而有必要对 PP 生产过程进行模型化研究,提高装置生产效率,提高我国 PP 工业的竞争能力。

有关 PP 的模型化研究(主要指国内)主要集中在宏观尺度上对反应器的模拟,而在微观(分子)尺度上的研究工作较少。同时,相应的研究方法仍集中于传统的研究方法,而基于生成函数方法,随机模拟(MC)与分子模拟(MD)方法在该方面的应用还不见报道。

参考文献:

[1] 张雪珍. 石油化工, 2003, 32(7): 615~619.
[2] 张佩君. 反应器内聚丙烯合金的形态结构与性能. 杭州: 浙江大学, 2002.
[3] Zacca J J, Ray W H. Chem Eng Sci, 1993, 48(22): 3743~3765.

- [4] 罗正鸿,曹志凯,朱乃靖·厦门大学学报(自然科学版),2005,44(3):395~398.
- [5] 范顺杰,徐用懋·清华大学学报(自然科学版),2000,40(1):132~136.
- [6] Alizadeh M, Mostoufia N, Pourmahdian S· Chem Eng J,2004,97(1):27~35.
- [7] Mattos N A G, Pinto J C· Chem Eng Sci, 2001, 56(13):4043~4057
- [8] McKenna T F, Dupuy J, Spitz R· J Appl Poly Sci, 1995, 57(3):371~376.
- [9] Yiagopoulos A, Yiannoulakis H, Dimos V, et al· Chem Eng Sci, 2001, 56(13):3979~3984.
- [10] Dube M A, Soares J B P, Penlidis A, et al· Ind Eng Chem Res, 1997, 36(4):966~1015.
- [11] 罗正鸿,曹志凯,朱乃靖·厦门大学学报(自然科学版),2005,44(4):534~537.
- [12] 杨爱新·化学工程,2002,30(6):37~40.
- [13] Hutchinson R A, Chen C M, Ray W H· J App Polym Sci, 1992,44(8):1389~1414.
- [14] McAukey K B, MacGregor J F, Hamielec A E· Poly Eng Sci, 1992,32(11):732~742.
- [15] 范顺杰,徐用懋·过程控制,2000,27(5):5~8.
- [16] Chen C M· Gas phase olefin copolymerization with Ziegler~Natta catalysts·Madison:University of Wisconsin, 1993.
- [17] Di Drusco G, Rinaldi R· Hydrocarbon Processing, 1984, 55(1):113~117.
- [18] Zacca J J, Dehling J A, Ray W H· Chem Eng Sci,1996, 51(21):4859~4886.
- [19] 傅烈勇,顾钟文·化工自动化及仪表,2000,27(1):18~20.
- [20] 韦建利,范顺杰,徐用懋·系统仿真学报,2001,13(S1):140~142.
- [21] 陈欠平,王弘轼,宋维端·化学反应工程与工艺,1994,10(1):32~39.

Study Advances on Modeling for Industrial Propylene Polymerization

LUO Zheng-hong^{*}, ZHENG Yi, CAO Zhi-kai

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

Abstract: The disadvantages of studies on the propylene polymerization were indicated based on its industrial actuality in china. As to above disadvantages and following the topic of “Modeling for industrial propylene polymerization”, the recent study advances on modeling for propylene polymerization, especially in china, were introduced from four aspects: the polymerization technology, polymerization mechanism, polymerization kinetics and the polymerization reactor model.

Key words: Polypropylene; Polymerization mechanism; Polymerization kinetics; Advance