

CS-1 型聚丙烯催化剂的聚合动力学行为

王 静¹, 罗正鸿², 朱 勇²

(1. 兰州石化职业技术学院 石油化学工程系, 甘肃 兰州 730060)

2. 厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用聚合实验并结合理论模拟技术对 CS-1 型高效聚丙烯催化剂的聚合动力学进行了研究。对通过聚合实验所获取的聚丙烯凝胶渗透色谱 (GPC) 进行解析, 得到 CS-1 型聚丙烯催化剂的最可几活性中心数目。以此为基础, 通过理论模型耦合实验结果确定了各活性中心的聚合动力学方程及各自动力学参数取值。此外, 采用扩充的实验结果对模型进行了考核。结果表明, 文中所建立的多活性中心动力学方程可以用来表征 CS-1 型聚丙烯催化剂的聚合动力学行为。

关键词: CS-1 型聚丙烯催化剂; 丙烯聚合动力学; 多活性中心

中图分类号: O 643.32 文献标识码: A 文章编号: 1005-9954(2009)04-0041-04

Kinetics of propylene polymerization catalyzed with CS-1 catalyst

WANG Jing¹, LUO Zheng-hong², ZHU Yong²

(1. Department of Chemical Engineering Lanzhou Petrochemical College of Technology Lanzhou 730060

Gansu Province, China 2. Department of Chemical and Biochemical Engineering

Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract Based on the experiment and simulation technology, the kinetics of propylene polymerization catalyzed with CS-1 catalyst was studied. The gel permeation chromatography (GPC) data of polypropylene obtained by polymerization experiment were analyzed and the number of the most probable active sites was obtained. In addition, the corresponding propylene polymerization kinetic model was established and its parameters were also obtained. Furthermore, the kinetic model was testified by the polymerization experiment. The results show that the model established can be used to characterize the kinetics of propylene polymerization catalyzed with CS-1 catalyst.

Key words CS-1 polypropylene catalyst; propylene polymerization kinetics; multiple active sites

CS-1 型聚丙烯 (PP) 催化剂是由中国科学院化学所于 1986 年自行研发成功, 并在 1990 年与营口向阳化工厂合作, 成功实现产业化的第三代高效 PP 催化剂^[1]。迄今为止, 对于 CS-1 型 PP 催化剂的研究报道主要集中在该催化剂的工业应用方面, 如肖士镜、周爱武等^[1-2]对 CS-1 型催化剂应用于小本体及连续法 PP 生产过程进行了工业考察。然而, 以往研究中在聚合工程层次上的 CS-1 型催化剂的丙烯聚合动力学报道极少。

目前, 国内 PP 市场需求广阔, 每年仍以超过 3% 的速度递增。此外, 国内主要的大型 PP 生产装置几乎都来自国外专利技术^[3]。因而, 我国企业面临对已有 PP 生产装置或生产工艺的扩能技术改

造。扩能技改必须站在聚合工程角度对装置核心 (聚合反应器) 中的聚合动力学进行剖析。PP 催化剂是丙烯聚合动力学的主要影响因素, 不同催化剂下的丙烯聚合动力学相差很大。因而, 对 CS-1 型催化剂的丙烯聚合动力学进行研究具有重要的现实意义。

本文采用聚合实验并结合理论模拟手段对 CS-1 型高效 PP 催化剂的丙烯聚合动力学进行系统的研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

CS-1 型 PP 催化剂, 营口向阳化工厂生产; 丙

基金项目: 2008 年度甘肃省教育厅科研项目 (0814B-01)

作者简介: 王静 (1964-), 女, 副教授, 工程硕士, 从事催化和聚合反应工程研究, 电话: (0931) 7969582, E-mail wang_jing 6688@126.com;

罗正鸿 (1972-), 男, 副教授, 博士, 通讯联系人, E-mail luozh@xmu.edu.cn

烯,聚合级,兰州石油化工有限公司生产,未经处理直接使用。

1.2 聚合及测试

聚合在使用 Schlenk 技术真空处理后的 250 mL 聚合瓶中进行,并通过与聚合瓶相连的电磁阀来控制加料及聚合压力。

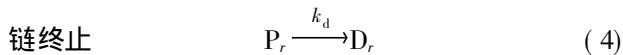
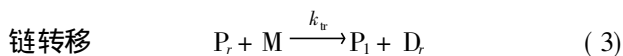
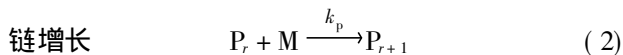
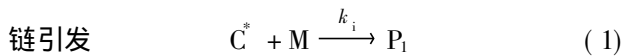
聚合转化率采用称量法测定,聚合物相对分子质量及其分布用 Alliance GPCV 2000 凝胶渗透色谱仪测定。

2 理论部分

通过机理建模方法建立单活性中心催化剂的聚合动力学模型,并结合实验结果进行凝胶渗透色谱(GPC)解析确定 CS-1 型催化剂的活性中心数目。以此为基础,对丙烯聚合的多活性中心模型参数进行拟合,建立 CS-1 型催化剂的多活性中心聚合动力学模型。

2.1 单活性中心动力学模型

首先建立单活性中心催化剂的聚合动力学模型。建模采取的聚合机理如下^[4]:



式中: C^* 为活性中心; M 为丙烯单体; P_1, P_r, P_{r+1} 分别为链长为 1, r 及 $r+1$ 的活聚体; D_r 为死聚体; 各 k 值为相应基元反应的速率常数; 下标 i, p, tr, d 分别表示链引发、链增长、链转移及链终止。假设活性位瞬时形成,故 k_i 与 k_p 相等。

考虑到丙烯主要消耗在链增长反应,总聚合速率 R_p 可近似由链增长速率表示:

$$R_p = k_p [M] \sum_{r=1}^{\infty} [P_r] \quad (5)$$

式中: $[M], [P_r]$ 分别表示 M, P_r 的浓度,单位均为 mol/L。

分别对 P_1, P_r 进行物料衡算:

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -[(k_p + k_{tr})[M] + k_d][P_1] + k_{tr}[M] \sum_{r=1}^{\infty} [P_r] \quad (6)$$

$$\frac{d[P_r]}{dt} = -k_p[M][P_{r-1}] -$$

$$[(k_p + k_{tr})[M] + k_d][P_r] \quad (7)$$

并假设 c_0 为初始活性中心浓度, mol/L, 引入矩方程概念,活性链的零阶距定义为

$$Y^0 = \sum_{r=1}^{\infty} [P_r] = [P_1] + \sum_{r=2}^{\infty} [P_r] \quad (8)$$

因此有

$$\frac{dY^0}{dt} = \frac{d[P_1]}{dt} + \sum_{r=2}^{\infty} \frac{d[P_r]}{dt} \quad (9)$$

结合式(6),(7)得式(5)的解析解:

$$R_p = k_p [M] \sum_{r=1}^{\infty} [P_r] = k_p [M] c_0 e^{-k_d t} \quad (10)$$

对式(10)积分可得到单个活性位上聚丙烯产量曲线:

$$P(t) = \int_0^t R_p dt = \frac{k_p [M] c_0}{k_d} (1 - e^{-k_d t}) \quad (11)$$

此外,数均相对分子质量 \bar{M}_n 定义:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} N_r M_r}{\sum_{r=1}^{\infty} N_r} \quad (12)$$

式中: M_r 为瞬间相对分子质量, N_r 是相对分子质量为 M_r 的聚合链个数。由生成函数法可得式(13):

$$\bar{M}_n = m_w \frac{(k_{tr} + k_p)[M]c_0}{k_d} \frac{(1 - e^{-k_d t})}{c_0 \left[\frac{k_{tr}[M]}{k_d} (1 - e^{-k_d t}) + 1 \right]} \quad (13)$$

式中: m_w 为丙烯单体的分子质量,取值为 42 g/mol

式(11),(13)即单活性中心的聚合产率及聚合物数均相对分子质量解析式。详细推导见文献[5]。

2.2 GPC解析

采用序贯二次规划法对实测的聚合产物 GPC 进行解析得到最可能的催化剂活性中心个数和每个催化剂活性中心的 GPC。解析过程见文献[6]。

2.3 多活性中心聚合动力学模型

采用聚合产率实验数据对多活性中心的聚合动力学参数进行拟合。

$$\text{令 } A = \frac{k_p [M] c_0}{k_d}, \text{ 则式 (11) 变为}$$

$$P(t) = A (1 - e^{-k_d t}) \quad (14)$$

对单活性中心而言,

$$P_i(t) = A_i (1 - e^{-k_d t}) = m \cdot F_i \quad (15)$$

式中: m 为聚合物产量; F_i 为 i 活性位产生的聚合物

权重; k_{di} 为第 i 个活性中心上所发生的链终止反应速率常数。则聚合物总产量为多个活性中心得到 PP 产量的求和:

$$P = \sum_{i=1}^5 P_i = \sum_{i=1}^5 k_{p_i} [M] c_{i0} \left[k_{d_i} (1 - e^{-k_{d_i} t}) \right] \quad (16)$$

由式 (15), (16) 可得

$$P(t) = \sum_{i=1}^5 A_i \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\ln \left(1 - \frac{m \cdot F_i}{A_i} \right)}{t_0} \right] \right\} \quad (17)$$

式中: A_i 为唯一未知参数, t_0 为总聚合时间。由聚合实验并通过式 (17) 就可拟合每个活性中心上的聚合动力学参数, 代入式 (11) 与 (13) 即得多活性中心聚合动力学方程。

3 结果与讨论

3.1 GPC 解析

在温度为 40 °C, $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 为 100, $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 为 0.05 的聚合条件下, 在不同时间段取样并用酸醇终止反应, 得到的 PP 样品按 2.2 节方法进行 GPC 解析, 解析结果见表 1 (以下仅列 1 h 与 1.5 h 样品的解析结果)。表 1 表明, 通过对 GPC 解析, 可以确定 CS-1 型催化剂在聚合过程中产生的活性中心数为 5 个。且得到每个活性中心类型的数均相对分子质量与组成。

表 1 聚丙烯相对分子质量分布解析结果

Table 1 Deconvolution results of relative molecular mass distributions of polypropylene

时间/h	活性位种类	$\bar{M}_n/10^4$	$F_i/10^{-2}$
1	A	0.56	12.33
	B	1.27	17.38
	C	2.90	39.94
	D	7.12	24.88
	E	22.39	6.47
1.5	A	0.54	6.28
	B	1.75	34.19
	C	3.46	20.86
	D	5.78	26.21
	E	15.82	12.46

3.2 多活性中心动力学参数求解结果

实验得到的聚合产物产率随时间关系见图 1。

聚合物 GPC 随时间关系数据见 3.1 节。按 2.3 节方法得到的多活性中心动力学参数数据见表 2。

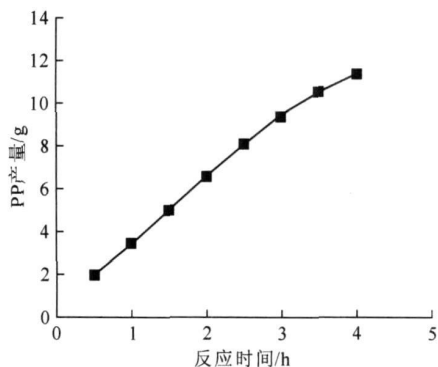


图 1 聚丙烯产量与聚合时间的关系

Fig 1 PP yield vs polymerization time

表 2 CS-1 型催化剂催化的丙烯聚合动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of propylene polymerization catalyzed by CS-1 catalyst

活性位种类	$k_p(k_i) / (s \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$	$k_t / (s \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$	k_d / s^{-1}	$F_i / 10^{-2}$
A	4 279.97	36.45	4.2E-5	10.70
B	5 268.77	15.32	4.2E-5	18.70
C	3 996.04	4.68	4.2E-5	40.87
D	3 996.04	3.79	4.2E-5	22.70
E	4 278.89	1.73	0.8E-5	7.88

根据表 2 数据, 代入式 (11), (13) 中得到 40 °C 下 CS-1 型催化剂的丙烯聚合完整动力学模型。其他温度的参数求解过程与之一致。

3.3 模型验证

取 40 °C 下的聚合实验结果对模型进行验证。比较结果见表 3 与图 2。表 3 与图 2 表明, 模型计算值与实验值吻合较好, 说明可以用本文模型表述 CS-1 型聚丙烯催化剂的聚合动力学行为。

表 3 各活性中心权重模拟值与实验值的比较

Table 3 Comparison between simulated and experimental data of active site content in catalyst

$F_i/10^{-2}$	活性位种类	模拟值				
		A	B	C	D	E
模拟值		10.70	18.70	40.87	22.70	7.88
实验值		8.12	17.30	39.95	27.54	7.09

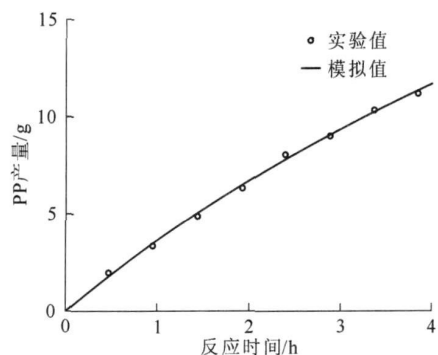


图 2 聚丙烯产量模拟值与实验值的比较

Fig 2 Comparison between simulated and experimental data of PP yield

4 结论

(1)建立了 CS-1型催化剂催化的丙烯聚合动力学模型,得到了该催化剂的活心中心数及各中心权重。

(2)通过实验验证了本文模型。结果表明,本文模型可以用来表述 CS-1型催化剂催化的丙烯聚合动力学行为。

参考文献:

- [1] 肖士镜. CS-1型和 CS-2型高效催化剂的研制、生产和应用 [J]. 高分子通报, 2005, 62(4): 95-99.
- [2] 周爱武, 谢丹. CS-1型高效催化剂应用于液相本体聚丙烯生产过程中几个问题的探讨 [J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(8): 32-36.
- [3] 张雪珍. 聚丙烯工艺及产品开发新进展 [J]. 石油化工, 2003, 32(7): 615-619.
- [4] LUO Zhenghong, ZHENG Y i, CAO Zhikai, et al. Mathematical modeling of the molecular weight distribution of polypropylene produced in a loop reactor [J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(10): 1643-1649.
- [5] WANG Q i, WENG Jianhua, XU L i, et al. Multiple active sites model of ethylene polymerization with the Cp_2ZrCl_2 -aluminoxanes catalytic system [J]. Polymer, 1999, 40(11): 1863-1870.
- [6] 贾军纪, 苏培林, 韦少义, 等. 序贯二次规划算法应用于聚丙烯分子量分布的解析 [J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(11): 1174-1179.

【上接第 10页】

- [3] BAILLARGEON M W, SONNET P E. Polyethylene glycol modification of *Candida rugosa* lipase [J]. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65(11): 1812-1815.
- [4] WU J C, HE Z M, YAO C Y, et al. Increased activity and stability of *Candida rugosa* lipase in reverse micelles formed by chemically modified AOT in isooctane [J]. J Chem Tech Biotech, 2001, 76(9): 949-953.
- [5] OKAHATA Y, IJRO K. A lipid-coated lipase as a new catalyst for triglyceride synthesis in organic solvent [J]. Chem Soc Chem Comm, 1988, 20(1): 1392-1394.
- [6] OKAHATA Y, MORIT. Lipid-coated enzyme as efficient catalysts in organic media [J]. Tech February, 1997, 15(2): 50-54.
- [7] GOTO M, KAMIYA N, NAKASHI D E. Enzymatic interesterification of triglyceride with surfactant-coated lipase in organic media [J]. Biotechnol Bioeng, 1995, 45(1): 27-32.
- [8] KAMIYA N, KASAGI H, NOUE M, et al. Enantiose-

- lective recognition mechanism of secondary alcohol by surfactant-coated lipases in nonaqueous media [J]. Biotechnol Bioeng, 1999, 65(2): 227-232.
- [9] CAO S G, LIU Z B, FENG Y, et al. Esterification and transesterification with immobilized lipase in organic solvent [J]. Appl Biochemistry Biotechnology, 1996, 59(2): 177-186.
- [10] ORSAT B, DRTNA G J, WILLIAMS M G, et al. Effect of support material and enzyme pretreatment on enantioselectivity of immobilized subtilisin in organic solvents [J]. Biotechnol Bioeng, 1994, 44(10): 1265-1269.
- [11] GREEN K D, NAKA J M A M. Evaluation of immobilized modified lipase aqueous preparation and reaction studies in *n*-hexane [J]. JAOCS, 1998, 75(11): 1519-1525.
- [12] BALCAO V M, PAIVA A L, MALCATA F X. Bioreactors with immobilized lipases: state of the art [J]. Enzyme Microb Technol, 1996, 18(6): 392-416.

欢迎来稿, 欢迎订阅, 欢迎刊登广告!