

石油化工 技术参考资料

高压聚乙烯技术报告选编

31

兰化公司化工设计院

5.1

石油化工技术参考资料

(总编号: 31)

内部资料 注意保存

编辑出版: 兰化公司化工设计院

印刷: 重庆印刷一厂

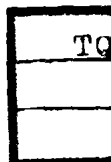
发行: 兰化公司化工设计院技术室情报组

(兰州市西固区)

本期印数: 4000

定价: ~~1.00~~

1.10



说 明

1. 本资料包括国外有关高压聚乙烯研究的内部报告共15篇，未曾公开发表过，因此请凡是收到本资料的单位和读者，务必妥善保管。

2. 这部份资料从时间上说，比较老些，但从其内容来看，对我国高压聚乙烯的研究和生产，仍有一定参考价值。我们把它整理出来，供大家参考。

3. 本册资料整理完毕后，除目录中的第二、第四、第五三篇外，均由成都工学院徐一僖教授作了审订，特此致谢。

· 本 刊 ·

目 录

乙烯聚合动力学一些问题的讨论·····	(1)
乙烯高压聚合的研究·····	(9)
聚乙烯/乙烯二元系统的相结构·····	(23)
连续式完全搅拌的聚乙烯反应器理想反应动力学·····	(27)
聚乙烯均化的中向试验报告·····	(36)
聚乙烯制造过程中乙炔对产品的影响·····	(60)
聚乙烯中低分子物质的来源和组成·····	(87)
双区聚乙烯的气味和催化剂 B 的分解产物·····	(99)
爆炸分解的研究——第一部份·····	(107)
压缩乙烯的爆炸分解·····	(128)
250 立升 I 型反应器用于实验操作时的最大压力、温度和温度梯度的极限值·····	(139)
用丙烷作为链传递剂·····	(151)
用丙烷作为链传递剂控制聚乙烯熔融指数的列线图解·····	(157)
从反应温度、压力及产品熔体的流速判断聚乙烯密度的列线图解·····	(160)
聚乙烯的天然老化·····	(162)

乙烯聚合动力学一些问题的讨论

建立聚乙烯反应器数学模型有两个主要目的：第一是用数学方程式代表一个聚乙烯反应器的操作，从这些方程式的解可获得在不同操作条件下的正确的温度范围。一个合适的解尚可提供控制反应器的方法。第二是明确在整个反应器中聚合反应的详细情况，了解产品分子量和分子结构的分布。对这两个问题将分别进行讨论。

反应器情况

建立一个数学模型方程式的先决条件，是要有一个合适的乙烯聚合反应的速率方程式。遗憾的是这个问题现在还没有得到解决。有人认为反应是有自动催化的，但有些数学模型还没有考虑这个影响。从 Morrell 得到的反应/时间曲线（见图 1），很明显地可看出自动催化的影响，这一反应约占乙烯总的转化率的 15%。若将这些数据在同一图上重新作图，可以看出（生成的聚乙烯/时间）² 是时间的直线函数。从附录中可以看出，这一关系相当于聚合速率 (dp/dt) 与生成的聚合物的三分之一一次方 ($P^{1/3}$) 成正比。Gilchrist 曾得到符合自动催化机理的试验结果，观察到每一瞬变的最大温升 (θ_m) 与生成的聚合物量成正比。如果将温升的初速 θ_0 （与聚合速率成正比），对与最大温升总和的三分之一一次方， $\Sigma\theta_m^{1/3}$ ，（与 $P^{1/3}$ 成正比）作图，亦可得一条直线（见图 2）。虽然这两组试验结果是在差别很大的情况下获得的，但是反应速率对生成的聚合物量的依赖关系是相同的。应该强调的是，这里指的不是反应速率与聚合物浓度的真正关系，而是

反应速率随着转化率的增加而增快。假如乙烯的聚合是非均相反应，则这一结论即可用以说明反应是在加速进行的。

对于大多数由一级反应催化剂引发的游离基聚合反应来说，聚合速度是与催化剂浓度的平方根成正比的（图 2 中有十字标记的一点是按假定催化剂指数为 $\frac{1}{2}$ 进行校正的）。多数数学模型的计算是按催化剂指数（Catalyst exponent）为 1 进行的。但 C. A. Cross 的数学模型采用指数为 $\frac{1}{2}$ ，Stirling 及 West 的计算中也采用指数为 $\frac{1}{2}$ 。Buckthrought 认为催化剂 B 的指数为 1，催化剂 A 的指数为 $\frac{1}{2}$ ，但在计算中对催化剂 A 的指数仍采用 1。由于链终止反应的机理不可能因催化剂的不同而异，在聚合反应中催化剂 B 的分解是二级反应。催化剂 B 的分解使催化指数变为 1。对催化剂 B 的分解虽未作详细的研究，但对过氧化二苯甲酰的分解则进行过详细的研究，它的分解似乎包括一个一级反应和一个高级反应（1.5~2.0 级，取决于所用溶剂）。一般认为，高级反应是因为过氧化物与游离基发生诱导分解而导致的。

通过简单计算，可以说明在表 1 所列的各种聚合速率下，生成的聚合物量随分解的催化剂量而变化的关系。计算结果见表 2、图 3 和图 4。在催化剂指数为 $\frac{1}{2}$ 的简单情况下，从表 2 的第二栏中可以看出，最初分解的 10% 催化剂只能产占总量 5% 的聚合物，而最后分解的 10% 催化剂则能产占总量 30% 的聚合物。在公式中引入 $P^{1/3}$ 后，催化剂分解的量相同，但产生的聚合物量则分别改变为 1.2% 和 44%。图 3a 所示为聚合物产率与分解的催化剂浓度的关系曲线。图 3b 所示为

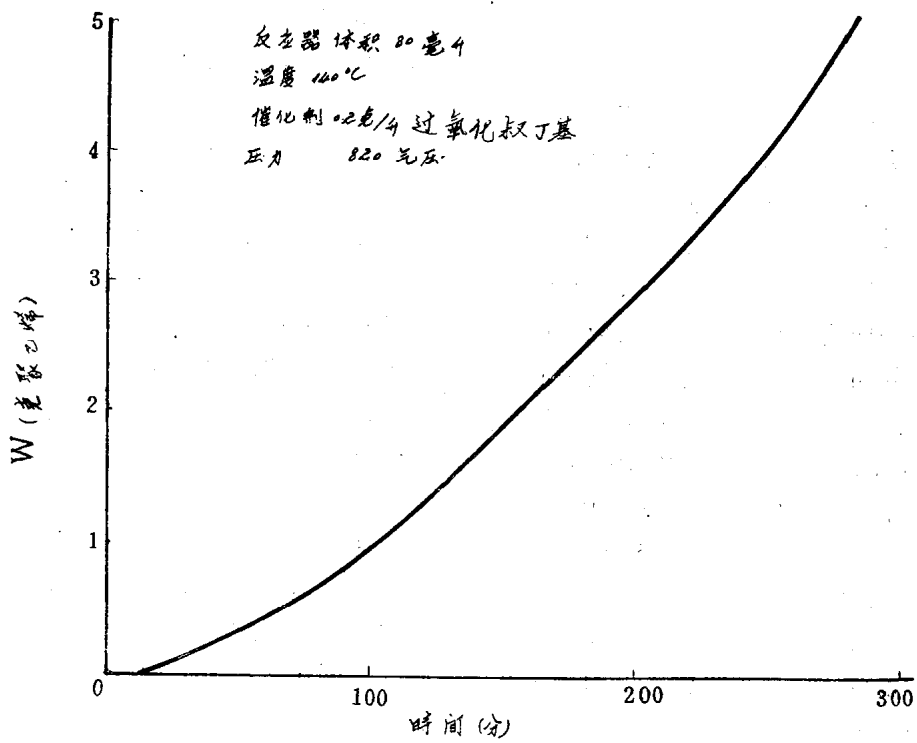
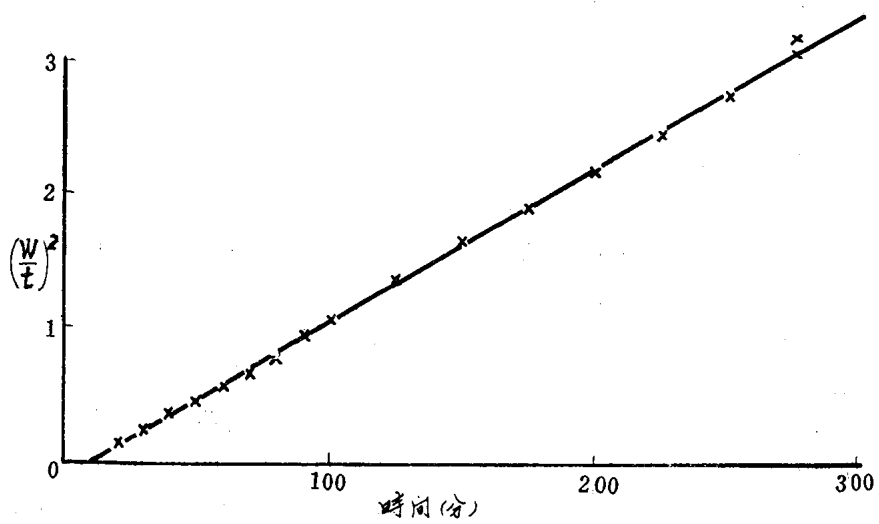


图 1

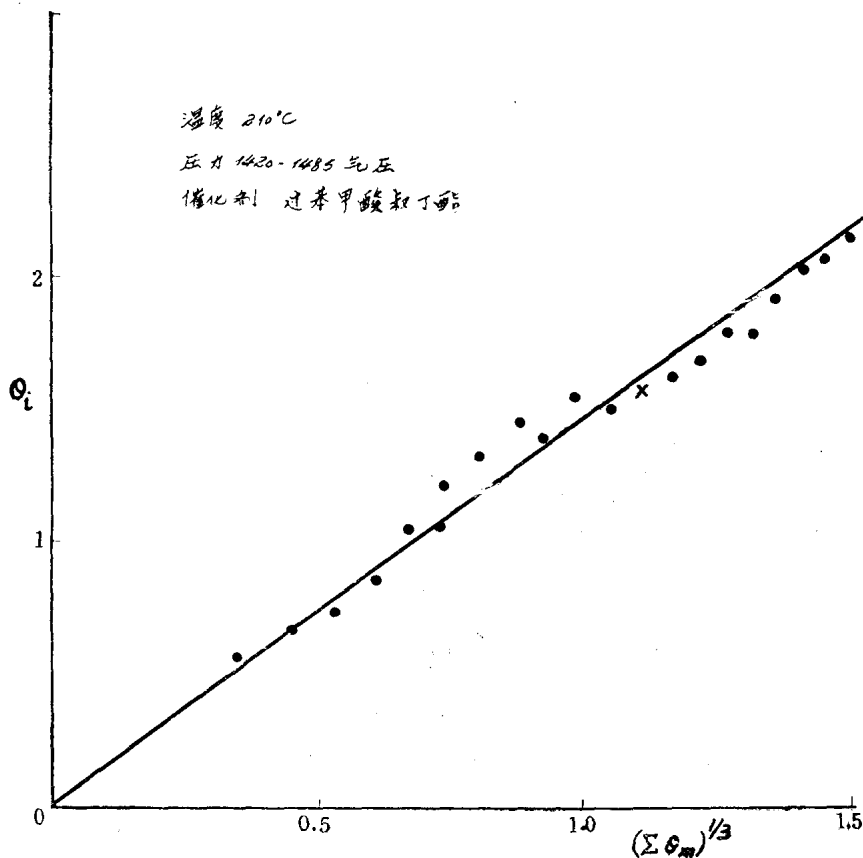


图 2

聚合物产率与 $\log C_0/c$ (与时间成正比) 的关系曲线。

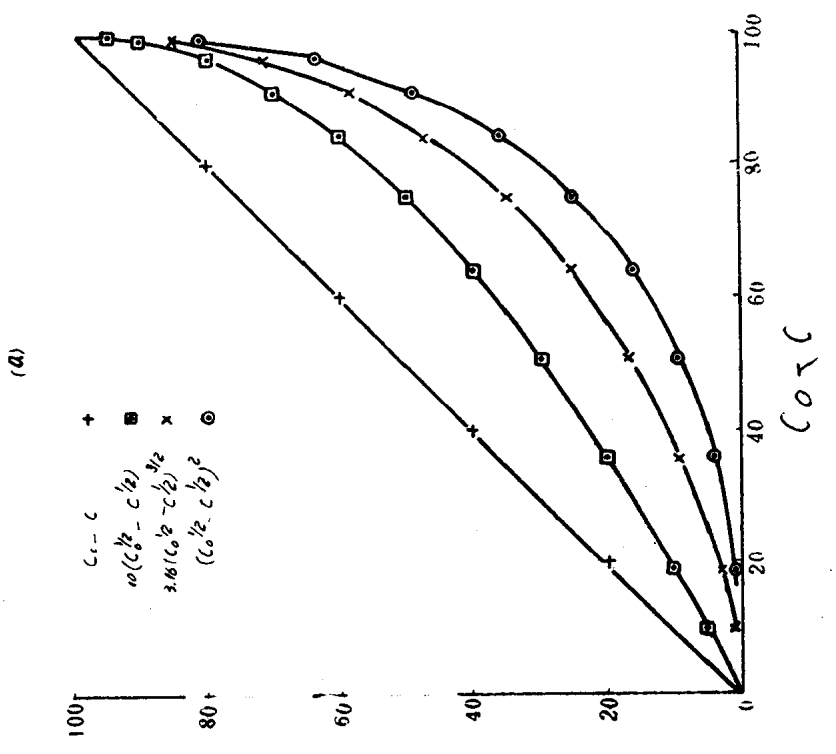
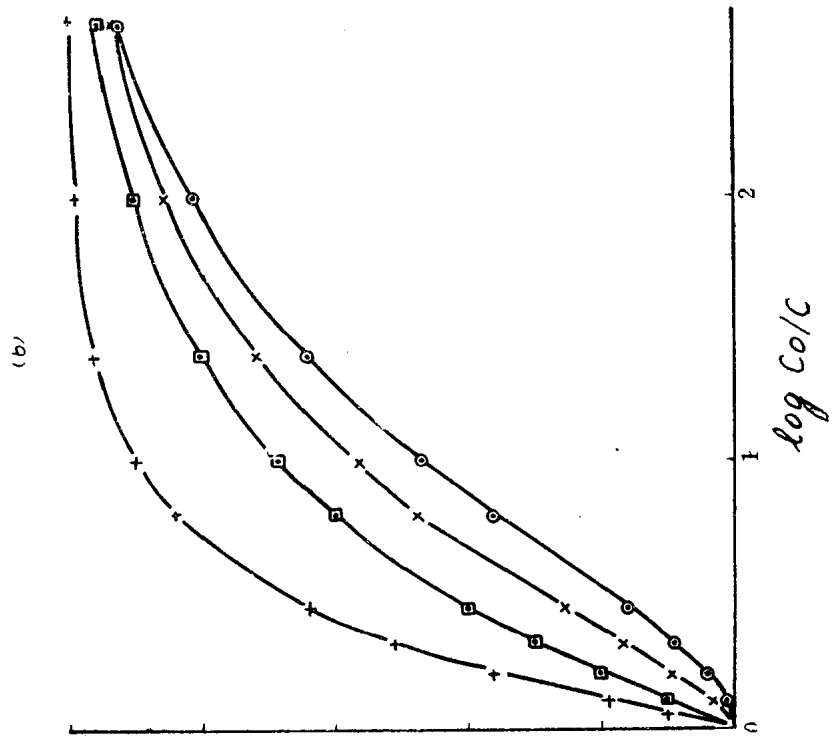
表 2 第五栏所列为催化剂二级衰变和聚合速率与催化剂浓度的一次方成正比的情况。表 2 第六栏为引入 P^{\ddagger} 后的校正值。由此可以再一次看出, 首批分解的 10% 催化剂所产的聚合物远远少于最后分解的 10% 催化剂所产的聚合物。图 4a 所示为所获结果与分解的催化剂浓度的关系, 图 4b 所示为与 $(C_0 - C)/C$ (与时间成正比) 的关系。

从这些计算可以看出, 催化剂的一级分解反应以及聚合反应速率与催化剂浓度一次方成正比等假设, 将使聚合物的形成分布产生误差。

值得提出的是催化剂指数为 $\frac{1}{2}$ 的另一特

点。假如注入的催化剂在反应器的一个小体积 (U) 内分解, 则聚合速率与 $\left(\frac{W}{U}\right)^{\frac{1}{2}} (U/V)$ 成正比, 式中 W 为催化剂注入量, V 为反应器体积。当催化剂全部分散时, 聚合速率与 $\left(\frac{W}{V}\right)^{\frac{1}{2}}$ 成正比, 这两个速率的比为 $(U/V)^{\frac{1}{2}}$, 其值小于 1。这对催化剂活性在高温一端的效应较低可能是一种解释, 也就是说, 催化剂仍尚未分散到整个反应器之前在高浓度下就已分解了。

催化剂指数由 1 变为 $\frac{1}{2}$, 对模拟计算有何影响, 尚有待于进一步研究。以上论证与计算结果必然是有关的。



3

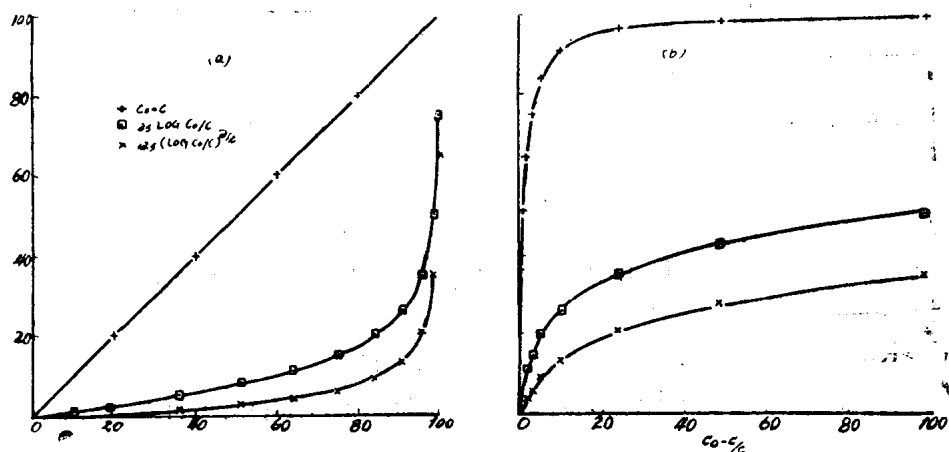


图 4

表 1

聚合速率	催化剂分解反应的级数	生成的聚合物
$C^{\frac{1}{2}}$	1 级	$Co^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}}$
$C^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}}$	1 级	$(Co^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}})^{\frac{3}{2}}$
$C^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}}$	1 级	$(Co^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}})^2$
C	2 级	$\log(Co/C)$
$CP^{\frac{1}{2}}$	2 级	$\log[(Co/C)]^{\frac{3}{2}}$

表 2

C	$10(Co^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}})$	$10^{\frac{3}{2}}(Co^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}})^{\frac{3}{2}}$	$(Co^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}})^2$	$25 \log Co/c$	$12.5(\log Co/c)^{\frac{3}{2}}$	$(Co - C)/C$
100	0	0	0	—	—	0
90	5.2	1.2	0.3	1.15	0.12	0.111
81	10	3.2	1	2.27	0.34	0.426
64	20	8.95	4	4.85	1.07	0.563
49	30	16.5	9	7.75	2.71	0.96
36	40	25.3	16	11.1	3.84	1.78
25	50	35.2	25	15.1	5.84	3.0
16	60	47.5	36	19.9	8.83	5.25
9	70	58.5	49	26.1	13.35	10.1
4	80	71.5	64	35.0	20.6	24
1	90	85.4	81	50	35.2	99
0.1	99.9	99.9	99.8	75	65	99.9
0.01	99.999	~100	~100	100	100	99.99
0	100	100	100	—	—	—

产 品 性 能

过程中每一步骤的反应动力学常数。此外，还需要有测定这些结构的方法。

如想了解聚乙烯的分子量和结构的全面的、详细的分布情况，必须知道乙烯在聚合

下列动力学程序反映了在乙烯的聚合过程中一些重要反应。

过 程	化 学 反 应	速率常数
引 发		
催化剂 $\rightarrow R_c$	$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2CH_3\cdot + 2(CH_3)_2CO$	I
增 长		
$R_c + M \rightarrow R\cdot$	$CH_3\cdot + C_2H_4 \rightarrow CH_3CH_2CH_2\cdot$	KPC
$R\cdot + M \rightarrow R\cdot$	$to\cdot R(CH_2)_nCH_2\cdot + C_2H_4 \rightarrow R(CH_2)_{n+2}CH_2\cdot$	KP
终 止		
$R\cdot + R\cdot \rightarrow P$	$R(CH_2)_nCH_2\cdot + R(CH_2)_mCH_2\cdot \rightarrow R(CH_2)_{n+m+2}R$	Kt
短链支化		
$R\cdot \rightarrow R_s$	$R(CH_2)_4CH_2\cdot \rightarrow R\dot{C}H(CH_2)_3CH_3$	Ki
$R_s + M \rightarrow R_h$	$R\dot{C}H(CH_2)_3CH_3 + C_2H_4 \rightarrow RCH \begin{matrix} (CH_2)_3CH_3 \\ CH_2CH_2\cdot \end{matrix}$	KPS
$R_h\cdot \rightarrow R_{ss}$	$RCH \begin{matrix} (CH_2)_3CH_3 \\ CH_2CH_2\cdot \end{matrix} \rightarrow RCH \begin{matrix} CH_2CHCH_2CH_3 \\ CH_2CH_3 \end{matrix}$	Ki
$R_{ss}\cdot + M \rightarrow R\cdot$	$RCH \begin{matrix} CHCH_2CH_3 \\ CH_2CH_3 \end{matrix} + C_2H_4 \rightarrow RCH \begin{matrix} CH_2CH_3 \\ CH \\ CH_2CH_2\cdot \\ CH_2CH_3 \end{matrix}$	KPS
$R_h\cdot + M \rightarrow R\cdot$	$RCH \begin{matrix} (CH_2)_3CH_3 \\ CH_2CH_2\cdot \end{matrix} + C_2H_4 \rightarrow RCH \begin{matrix} (CH_2)_3CH_3 \\ (CH_2)_3CH_3 \\ (CH_2)_3CH_2\cdot \end{matrix}$	KPS
传 递		
$R\cdot + S \rightarrow P + R\cdot$	$R\cdot + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow RH + CH_3CH_2CH_2\cdot$	Kf
$R\cdot + S \rightarrow P + S_s$	$R\cdot + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow RH + CH_3\dot{C}HCH_3$	KfS
$S_s\cdot + M \rightarrow R\cdot$	$(CH_3)_2\dot{C}H\cdot + C_2H_4 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2\cdot$	KPS
长链支化		
$R\cdot + P \rightarrow R_s'\cdot + P$	$R\cdot + R(CH_2)_nCH_2(CH_2)_mR \rightarrow RH + R(CH_2)_n\dot{C}H(CH_2)_mR$	KfS
$R_s'\cdot + M \rightarrow R'\cdot$	$R(CH_2)_n\dot{C}H(CH_2)_mR + C_2H_4 \rightarrow R(CH_2)_nCH(CH_2)_mR \begin{matrix} \\ CH_2CH_2\cdot \end{matrix}$	KPS

在上述程序中没有考虑在本文中曾经讨论过的有关反应的加速问题。为简化起见，对一些相类似的反应的速率常数假定是相同

的。此外为避免推导方程式的复杂化，也没有考虑除 $R\cdot$ 以外的游离基参加的链终止反应。

在引发反应中考虑的是由过氧化叔丁基分解而得的甲基游离基的引发。短支链产生的机理是由 Turner 提出来的。其可靠性虽未得到证实，但它是目前最可接受的解释。用丙烷作链传递剂（因为现在对这一传递剂最感兴趣），长支链化可认为是按上述机理发生的。设此项聚合反应与一般稳定态聚合反应同，则可导得以下各方程式。

$$\text{聚合速率 } RP = KP K t^{-\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}} (M) \quad (1)$$

$$\frac{\text{短支链数目}}{\text{已聚合的乙烯分子数}} = \frac{K_i}{2K_i + KP(M)} \approx \frac{K_i}{KP(M)} \quad (2)$$

$$\frac{\text{长支链数目}}{\text{已聚合的乙烯分子数}} = \frac{K_f S(P)}{KP(M)} \quad (3)$$

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{R_p} + \frac{(K_f + K_f S) (S)}{KP(M)} = \frac{1}{DP_0} + \frac{(K_f + K_f S) (S)}{KP(M)} \quad (4)$$

遗憾的是，这些方程式的真实程度尚不知道。例如，在速率方程式（1）中乙烯的真正表现并不清楚。随着乙烯压力的下降和温度的升高，短支链化反应将会增加，如 K_i 的活化能高于 KP ，这一事实与方程式（2）是大致相符的。由于 $K_f S$ 的活化能大于 KP ，几乎是肯定的，因此由方程式（3）可以看出，长支链的数目将随温度的升高而增加。因为聚合度（无长支链的分子）是随温度的升高而减小的，可以预料温度的变化将会使分子量的分布发生重大的变化。升高温度可导致基本上不会有支链的聚乙烯聚合度的下降，而含有长支链的聚乙烯的比例则将因之增加。事实也是如此，据 Yearsley 报导，“Alkathene” 20 的重均分子量大于“Alkathene” 2。显然，企图通过熔融指数与重均分子量之间的一个简单的关系，概括所有能予控制熔融指数的变数的变化是不可能的。聚合度与链传递之间的关系（方程式

4），需要在严格控制的条件下测定产品的数均分子量，最好采用沸点升高法进行测定。

如果用数学模型予测反应器真实情况的工作已得到充分的改善，可以想象，通过使用在乙烯聚合过程中一系列假定的各有关步序的速率系数，即可获得在不同反应条件下聚乙烯的分子结构。下一步是需要一个非常精密的方法区别这些结构，这并不完全可能。

Buckthought 应用数学模型仅对产品性能进行了研究，从他的工作很难看出数学模型同产品性能之间有些什么联系。

因为数据有限，解有关说明产品性能一些必要的方程式目前是非常艰巨的。目前，首先需要设计出能予测定速率常数和产品结构的实验方法。这些数据可以从 I.C.I 公司建立的小规模试验室连续反应器中得到。

附 录

$$1) \text{ 设聚合速率 } \frac{dP}{dt} \text{ 为 } \frac{dP}{dt} = kP^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中 P 为生成的聚合物的浓度， K 在所在条件下为常数。

将上式积分，得

$$P^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3} k t \quad (2)$$

因而

$$(P/t)^2 = \left(\frac{2}{3} k\right)^2 t \quad (3)$$

$$2) \text{ 设聚合速率 } \frac{dP}{dt} \text{ 为}$$

$$\frac{dP}{dt} = kC^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中 C 为催化剂浓度。

当催化剂的分解为一级反应时，

$$C = C_0 \cdot e^{-k_d t} \quad (5)$$

式中 C_0 为催化剂起始浓度, K_d 为单分子速率常数, t 为时间。

将式 (5) 代入式 (4) 并加以积分, 得:

$$P = 2kk_d^{-1}C_0^{\frac{1}{2}}[1 - e^{(-k_d t)}] \quad (6)$$

$$= 2kk_d^{-1}(C_0^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}}) \quad (7)$$

3) 设聚合速率为:

$$\frac{dP}{dt} = KC^{\frac{1}{2}} \cdot P \quad (8)$$

积分后得

$$P = (2K)^{\frac{1}{2}}(C_0^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

4) 设聚合速率为

$$\frac{dP}{dt} = KC^{\frac{1}{2}}P^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

积分后得

$$P = (\frac{1}{2}k)^{\frac{1}{2}}(C_0^{\frac{1}{2}} - C^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$5) \text{ 如 } \frac{dP}{dt} = kC \quad (12)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C^2 \quad (13)$$

$$\text{则 } \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_d t \quad (14)$$

$$P = kk_d^{-1} I_n(C_0/C) \quad (15)$$

$$6) \text{ 如 } \frac{dP}{dt} = kCP \quad (16)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C^2 \quad (17)$$

$$\text{则 } P = (kk_d^{-1})^{\frac{1}{2}} [I_n(C_0/C)]^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

乙烯高压聚合的研究

摘 要

为了研究乙烯聚合的反应动力学，曾建了一套试验装置。试验结果已用于建立反应器（工业规模）的聚合反应速率数学模型。

当使用催化剂 B 时：

$$\text{聚合速率} = 3.2 \times 10^{11} \exp(-24 \times 10^3/RT) I^{0.5} \text{克/厘米}^3 \cdot \text{秒}$$

（式中 I 为催化剂浓度，克/厘米³）

当使用催化剂 C 时：

$$\text{聚合速率} = 4.9 \times 10^{11} \exp(-26 \times 10^3/RT) I^{0.5} \text{克/厘米}^3 \cdot \text{秒}$$

试验结果是很不完善的，特别是聚合速度与 I 的关系更不完善，因此上述方程式只能作为试验中间阶级的结果。

前 言

高压下乙烯游离基聚合过程动力学基础的研究工作已进行了多年，并已发表了一些研究报告和文章。本报告仅包括较近期的用热引发剂（催化剂）引发聚合的研究，至于光引发聚合及示踪原子引发剂将另文介绍。

这些研究结果主要是用于发展工业规模反应器的数学模型，而这些数学模型又用来控制反应器的操作。为此，在进行动力学的试验时采用的压力和温度应与工业规模相近似是很重要的。以前的试验装置已不能达到这个要求，因此，又建立了一个比较完备的装置。设计装置时考虑了各种因素。

试验是在一个小型的连续聚合反应器中进行的。试验的主要目的是观察在聚合反应条件下，注入催化剂后聚合反应在瞬间（5~50秒）的变化情况。

理 论

本报告中采用的符号和单位表示如下：

压力	P	公斤/厘米 ²
绝对温度	T	°K
与反应器平衡温度的温差	θ	°C 或毫伏（铬-铝热电偶）
时间	t	秒
引发剂浓度	I	克/厘米 ³
聚合物浓度	S	克/厘米 ³

以上可变数的所有下标都与时间有关，特别是使用“O”和“∞”下标时更为明显。带点的符号，例如 \dot{S} ，表示时间导数。

速度常数用 K 表示：

K_i = 引发剂分解的速度常数

K_s = 聚合速度常数（定义见方程式

[1]）

K 的单位为克/厘米³·秒

此外，尚有下列符号：

ϵ = 引发剂的“效率因数”

m = 引发剂的指数（定义见方程式 [1]）

A, B, α , β = 冷却常数（定义见方程式

[8]）

q = 聚合反应热，卡/克（设为 810）

C_p = 反应流体的热容, 卡/°K (设为88)

C = 常数 (定义见方程式 [13])

由于聚合反应速率方程或其常数值靠直接分析瞬变条件 (transients) 的方法来求得是不实际的, 故必须先拟定出一个近似方程式, 然后用试差法由试验数据比较其符合程度。本文所选用的方程式是已在数学模型中使用过的, 并利用其它乙烯系聚合反应的经验及这次试验所得的一些资料得出如下方程式:

$$\dot{S}_t = K_s \epsilon K_i^n I_t^m \quad (1)$$

式中除 I_t 外, 其它各项均受压力或温度的影响, 但 K_s 的数值与引发剂的种类无关。将式 (1) 与引发剂浓度的指数分解方程式合并, 可得出一个表示瞬变过程的聚合反应速度方程式:

$$\dot{S}_t = K_s \epsilon K_i^n I_0^m \exp(-mk_i t) \quad (2)$$

用各种分析瞬变条件的方法对此方程式进行验证。在所有方法中均假定反应器具有完全搅拌并置于恒温介质中; 引发剂溶液注入后能立即得到混合; 压力及温度记录器也非常灵敏。

(1) 根据瞬变温度的起始斜率和生成聚合物的总量进行的简单分析如下:

将式 (2) 对 t 由 $0 \rightarrow \infty$ 积分, 得出:

$$S_\infty = K_s \epsilon K_i^{(m-1)} I_0^{m/m} \quad (3)$$

再将式 (2) 及式 (3) 合并得:

$$\dot{S}_0 / \dot{S}_\infty = m K_i \quad (4)$$

由于各种原因, 试验中反应器的操作是将引发剂分多次注入每次的进料乙烯中, 并保持 P 和 T 不变。在这种情况下, 式 (4) 可以等量地写成:

$$\Sigma \dot{S}_0 / \Sigma S_\infty = m K_i \quad (5)$$

同时又假设 m 和 K_i 在试验操作中均为恒定值。

\dot{S}_0 与 θ_0 (瞬变温度的起始斜率) 的关系为:

$$\theta_0 = \dot{S}_0 \frac{q}{C_p} \quad (6)$$

式 (5) 可变为:

$$\Sigma \theta_0 / \Sigma S_\infty = \frac{q}{C_p} m K_i \quad (7)$$

假设 q 和 C_p 在试验操作中也为恒定值。

(2) 根据反应流体的冷却函数 (Cooling function) 来分析温度的瞬变值。

在恒温介质和搅拌完全的反应器中, 流体冷却函数的定义系根据 $t = 0$ 时输入一个热脉冲后温度瞬变的曲线形状来决定的 (可试验测定)。在一般情况下, 冷却函数为:

$$\theta(t) = \frac{1}{C_p} [A \exp(-at) + B \exp(-\beta t) + C \exp(-rt) \dots] \quad (8)$$

式中 $A + B + C \dots = 1$

在这一特定的条件下, 上式不需超过两项。为方便起见, 可写成运算符号来表示:

$$\theta(t) = \frac{1}{C_p} D(t) \quad (9)$$

由于有热输入 $H(t)$, 瞬变温度则会有下列形式:

$$\theta_u = \frac{1}{C_p} \int_0^u H(t) D(u-t) dt \quad (10)$$

当其中有两个热输入函数 $H(t)$ 时, 上述方程式可以积分, 而在其余情况下, 必需用数字积分法, 此时将式 (10) 写成:

$$\theta_u = \frac{1}{C_p} \Sigma_t H(t) D(u-t) \quad (10a)$$

其中 t 的间隔根据具体情况而定。

当 $H(t) = H_0$, 在 $0 < t < V$ 及 0 的间隔内, 式 (10) 积分成:

$$\theta_u = \frac{H_0}{C_p} \left\{ \frac{A}{\alpha} \exp(-\alpha u) [\exp(\alpha V) - 1] + \frac{B}{\beta} \exp(-\beta u) [\exp(\beta V) - 1] \right\} \quad (11)$$

当 $H(t) = H_0 \exp(-ht)$, 式 (10) 积分成:

$$\theta_u = \frac{H_0}{C_p} \left\{ \frac{A \exp(-\alpha u)}{\alpha - h} \left[\exp \cdot \right. \right. \\ \cdot (u \cdot \alpha - h) - 1 \left. \left. \right] + \frac{B \exp(-\beta u)}{\beta - h} \cdot \left[\exp(u \cdot \beta - h) - 1 \right] \right\} \quad (12)$$

当 $h = 0$ 和 $u = V$ 时, 上式可还原成式 (11)。

这些方程式是根据不同的函数 $H(t)$ 用来从试验中得出 A 、 B 、 α 和 β 等常数的, 该试验是用电加热反应流体的。试验所得的瞬变温度数值用试差法与方程式所算得的数值对比以求符合。用以上方法求得各常数的典型数值, 在没有聚合物存在的情况下为:

$$A = 0.8 \sim 0.9 \quad \alpha = 0.13 \sim 0.09 \\ B = 0.2 - 0.1 \quad \beta = 0.018 - 0.008$$

当反应器中有几克以上的聚合物存在时, 可以假定 $B = 0$, α 的数值则为 $0.01 \sim 0.04$ 。

假定聚合反应速度按照式 (2), 当 $B = 0$ 时, 聚合反应的瞬变温度将为:

$$\theta_u = \frac{q}{C_p} K_s \epsilon K_i^m I_0^m \frac{\exp(-\alpha u)}{\alpha - m K_i} \cdot [\exp(u \cdot \alpha - m K_i) - 1] \quad (13)$$

以后使用这个方程式时, 特令:

$$\frac{q}{C_p} K_s \epsilon K_i^m I_0^m = C$$

θ_u 在时间为 U_{max} 时有一个最大值, 此时 $m K_i \exp(-m K_i u_{max}) = \alpha \exp(-\alpha u_{max})$ (14)

和所有具有 $X \exp(-x) = \text{常数}$ 的方程式一样, 给定 α 值用试差法很容易从式 (14) 中解出 $m K_i$, 可得到两个答数。必须注意选择其中一个答数, 即当 α 减少时 $m K_i$ 会增加这个答数显然才是正确的。

(3) 分析聚合反应时的压力降:

可压缩相中反应的压力降可根据反应时在恒定容积内的压力变化来测出, 这是一种常用的方法。但这种方法用于现行的反应系

统是较复杂的, 因为压力同时受温度变化的影响而变化。

$$\Delta P_{\text{总}}(t) = \Delta P_c(t) + \frac{(dp)}{(dT)V} \theta(t) + \Delta P_{\text{SOL}} \quad (15)$$

式中: $\Delta P_{\text{总}}(t)$ = 总压力的变化, 为时间的函数。

$\Delta P_c(t)$ = 聚合过程中分子组成改变所导致的压力变化 $\frac{(dp)}{(dT)V}$ = 反应流体的有效 (压力/温度) 常数

ΔP_{SOL} = 注入催化剂溶液所引起的瞬间压力变化

式 (15) 可写成:

$$\Delta P_c(t) + \Delta P_{\text{SOL}} = \Delta P_c'(t) = \Delta P_{\text{总}}(t) - \frac{(dp)}{(dT)V} \theta(t) \quad (16)$$

代表 $\Delta P_c'$ 的信号实际上可能由代表 $\Delta P_{\text{总}}$ 及 θ 的信号中导出并记录, 因为

$\frac{(dp)}{(dT)V}$ 在试验时的 P 和 T 范围内实际上是恒定的。

假定聚合反应符合于式 (2), 则 $\Delta P_c(t)$ 函数的形式为:

$$\dot{\Delta P}_c = (f) \dot{S} \\ \dot{\Delta P}_c = (f) K_s K_i^m I_0^m \exp(-m k_i t) \quad (17)$$

在足够小的 P 及 T 变化范围内, (f) 将是一个常数, 其单位为气压/克, 该值很难从理论上算出, 但很容易从经验上推导出来, 亦可用 Q 来表示。

将式 (17) 由 $t = 0$ 到 u 的范围内积分得:

$$\Delta P_{c \cdot u} = Q \frac{K_s}{m k_i} K_i^m I_0^m \left[1 - \exp \cdot \right. \\ \cdot (-m k_i u) \left. \right] \quad (18)$$

$$\text{特定的 } \Delta P_{c \cdot \infty} = Q \frac{K_s}{m} K_i^{(m-1)} I_0^m \quad (18a)$$

因此, $\frac{\Delta P_{c,u}}{\Delta P_{c,\infty}} = 1 - \exp(-mk;u)$ (19)

试验结果讨论

迄今为止, 只进行过催化剂 B 及 C 的注入试验, 其试验结果的分析如前所述。由于催化剂是分多次注入反应器的, 温度会逐步变化, 同时压力会发生瞬变, 因此很难由试

验结果得出一套准确的反应速度常数。一组试验的瞬间变数曲线从起始斜率到最高峰的过程是这样的: 第一次注入逐渐斜升, 大约在第十次注入至第二十次注入之间即达到最大值(即曲线的最高峰)。

为了弄清这些起始斜率变动的原因, 曾进行过试验, 但未获得好的结果。

(一) 催化剂 C

在本试验设备开始运转和上述分析方法

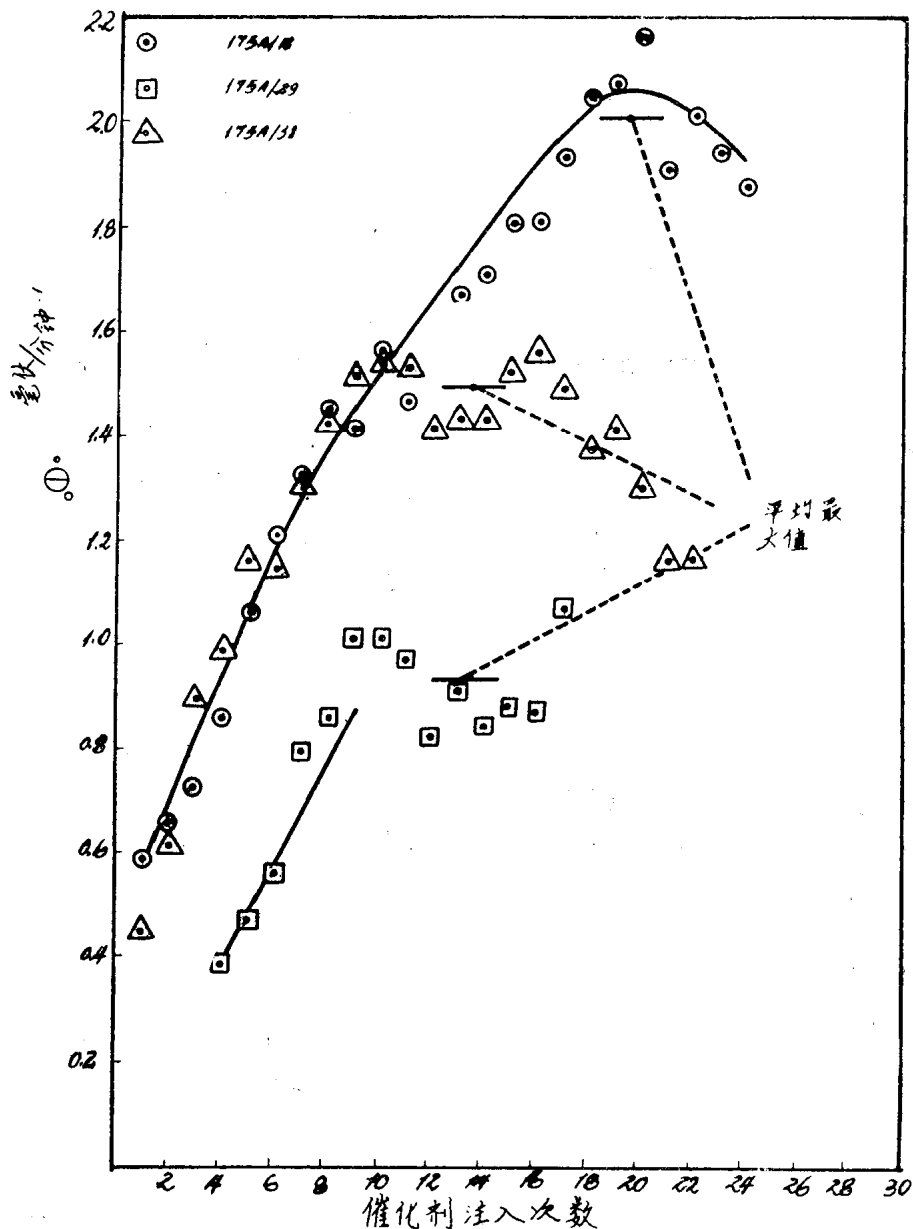


图1 一组注入实验中起始斜率的变化情况

尚未完备时，迫切需要适用于建立工厂反应器数学模型的动力学资料。用这种催化剂最初进行的试验，只是为了满足这个要求，可将试验所得的结果和已知催化剂分解数据合并使用来达到这个要求。

在这些试验中反应的最大起始速率，是在每注入一定量的催化剂后，在 1450 气压下，温度变化范围为 195—214°C 时测定的。催化剂注入量的多少应能使反应器中的催化剂起始浓度基本上相当于工厂反应器（操作温度 200°C，压力 1450 气压）的典型催化剂浓度。用这种方法，可不考虑反应速度与催化剂浓度的关系，就可比较由试验室和工厂规模（完全搅拌）的反应器（200°C）所得的结果。

反应起始速率的全部数据示于图 1，图中列出了三组试验的数据并表示出每组试验的倾向。反应速度采用方程式（6）根据瞬变起始斜率推导出。所有试验的最大起始速率列于表 1，其 Arrhenius 曲线绘于图 2。从图中数值周围的分散点可以看出试验结果的准确度。

从这些结果得出的表示速度的数字方程

式 ($m=0.5$) 在 P 等于 1450 气压时为:

$$\dot{S} = 4.9 \times 10^{11} \exp(-26 \times 10^3/RT) I^{0.5} \quad (20)$$

$m=0.5$ 的数值是一个值得怀疑的问题，但是一方面由于它具有一些理论根据，另一方面可以简化数学模型的数据处理，因此还是选用了这个数值。这个数值与 Laird 的研究结果符合，但与下面所述某些情况不相符合。

当然我们希望方程式（20）能准确地预测一个工厂规模、完全搅拌的反应器的生产，结果。曾对工厂规模反应器（操作温度 202°C 压力 1450 气压）的一次记录进行分析，测得 \dot{S} 值为 2.8×10^{-4} 克/厘米³·秒，而由式（20）计算的 \dot{S} 值为 2.1×10^{-4} 克/厘米³·秒，这说明两者是比较接近的。

一组试验的 mk_i 值可用式（7）算出。对编号 175A/38 试验来说，当生产的聚合物总量为 25 ± 5 克， $\Sigma \dot{S}_0$ 为 1.2 克/秒时，则 $mk_i = 0.05$ 秒⁻¹。而较为可靠的数值约比此值大三倍（见表 3）。这两个数值之差别，可能是导出式（7）所用的一些假设错误所致。下述事实说明，瞬变末期的聚合率远大

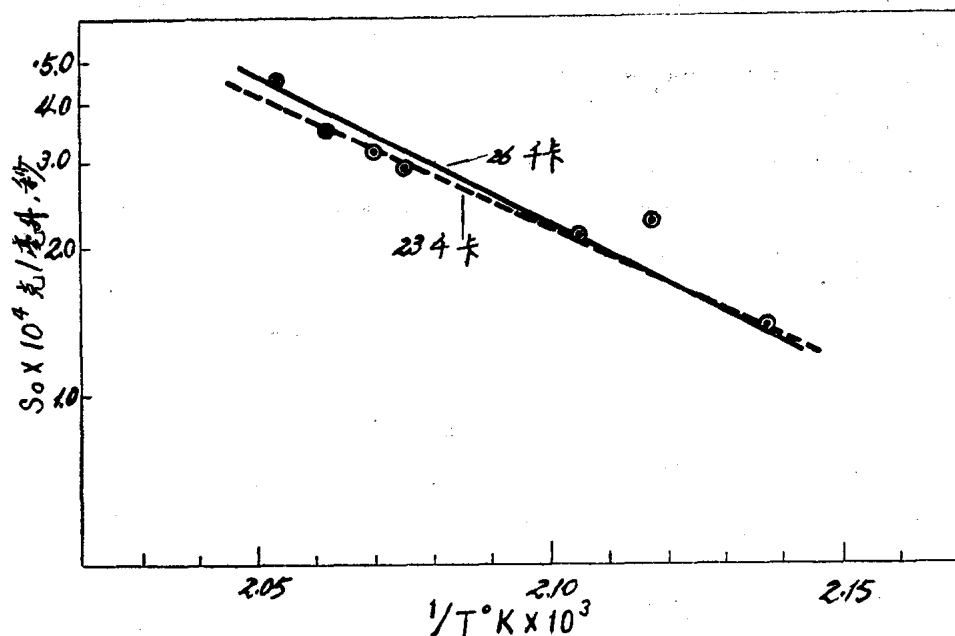


图 2 Arrhenius 线 (催化剂 C)