

研究论文

聚合物系动态超临界流体脱挥 过程中的质量传递

蒋春跃 程 榕 高建荣

(浙江工业大学化工与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘 要 测定了温度为 343 K, 压力为 18 MPa, CO_2 流量分别为 1.93、3.27 和 5.62 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下聚苯乙烯颗粒基质中的挥分量与时间的关系, 以研究聚合物系动态超临界流体脱挥 (SFDV) 过程的质量传递规律. 根据传质理论建立了一个理想的动态 SFDV 过程的传质模型, 用本模型对实验数据进行分析, 结果表明本模型反映了聚合物系 SFDV 过程的基本特征. 因此, 本模型能用于工业聚合物系 SFDV 装置的设计及基质中挥发含量的定量分析.

关键词 质量传递 扩散 超临界流体脱挥 数学模型

中图分类号 TQ 028.3⁺2

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 04-0550-05

MASS TRANSFER IN DYNAMIC SUPERCRITICAL FLUID DEVOLATILIZATION PROCESS FOR POLYMER SYSTEMS

JIANG Chunyue, CHENG Rong and GAO Jianrong

(College of Chemical Engineering and Materials Science,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract Volatile matter quantities of styrene/polystyrene (ST/PS) system at different times were determined by dynamic supercritical fluid devolatilization (SFDV) using pure CO_2 at 343 K at 18 MPa and different flows of 1.93, 3.27 and 5.62 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ gas CO_2 , to investigate mass transfer out of polymer matrix in dynamic SFDV process. An ideal diffusion model was derived by means of mass transfer theory. Comparison of model predictions with experimental results showed that the model reflected the essential features of polymer dynamic SFDV process. The model is useful in the design of industrial polymer SFDV process and quantitative analysis of volatile matter in polymer matrices.

Keywords mass transfer, diffusion, supercritical fluid devolatilization, mathematical model

引 言

超临界流体萃取 (SFE) 是利用超临界流体 (SCF) 具有独特的溶解能力和良好的传递性能进行化工分离的一项新技术. 它特别适用于提取分离难挥发和热敏性物质. 例如在苯乙烯 (ST) 的生产过程中, 由于乙苯 (EB) 的不完全脱氢反应,

所得产物是 ST (65%) 和 EB (35%) 的混合物, 常用真空精馏的方法将两者分离, 该分离方法的缺点除能耗高外还易引发 ST 的热聚合; 又如在聚苯乙烯 (PS) 本体热聚合产物的后处理中, 传统的脱挥方式也利用真空蒸发等潜热依赖型方法, 以除去 PS 中的残余单体 ST (简称挥分), 此法同样存在着能耗高、易造成聚合物降解等缺点. 针对上述

过程中的高能耗及产生副产物杂质这两个突出问题,引入 SCF 技术对聚合物系实施超临界流体脱挥 (supercritical fluid devolatilization, SFDV)^[1~7],不失为解决上述困难的有效途径之一.而要设计或优化一个聚合物系的 SFDV 过程,则必须对挥分/溶质在 SCF 中的溶解度及其质量传递规律这两方面进行深入研究.然而,当前的研究大多着眼于前者,涉及后者的研究报道较少,后者也是 SFDV 研究中的难点所在.

在大多数聚合物系的 SFDV 过程中,颗粒基质中所溶解或分散的挥分、溶质往往是少量的,被萃挥分在 SCF 相中的浓度也远低于溶解度极限(饱和溶解度),并且挥分在 SCF 相中的扩散系数比其在聚合物基质中的扩散系数要大几个数量级.所以,聚合物系动态 SFDV 的速率既不取决于挥分在 SCF 相中的溶解度,也不取决于挥分在 SCF 相中的传质速率,而是取决于挥分在聚合物基质中的传质速率^[7,8],即聚合物系的动态 SFDV 过程受内扩散控制.据此,本研究利用魏丹毅和蒋春跃^[6]的实验装置以及所确定的 ST/PS 体系 SFDV 的优化操作(压力 18 MPa,温度 343 K)测定了 ST 初含量(质量分数)为 1%,CO₂ 流量分别为 1.93、3.27、5.62 L·min⁻¹下 PS 基质中的 ST 含量与时间的关系,通过对聚合物系动态 SFDV 传质机理的分析建立了挥分的质量传递模型.

1 实 验

本实验选用 ST 单体作为模拟挥分、PS 固体球形颗粒(直径约 2 mm)作为基质,以研究聚合物系动态 SFDV 过程中的质量传递规律.实验所用的 CO₂ 纯度为 99.98%,苯乙烯为化学纯(ST

含量不小于 99.0%).称取约 61 g PS 颗粒,并采用气相吸收法进行增富^[6],从而获得 ST 初含量为 1%(质量分数)的试样.在上述 3 个不同的 CO₂ 流量下每隔 30 min 测量一次所收集到的挥分量,用已知的初始量减之,即可得到 PS 基质中的挥分量 M_t ,详见表 1.

本实验结果表明:在开始动态 SFDV 的较短时间内聚合物基质中的大部分挥分就已被除去,而后 SFDV 速率急剧下降.如表 1 的 No.3 数据显示:在温度为 343 K、压力为 18 MPa、 $V_{CO_2}=5.62$ L·min⁻¹的操作条件下,脱除 PS 中 97%的 ST 需耗费 3 h,而在前 60 min 内 ST 的脱除率就已达 71%.这表明挥分在 PS 球形基质上的浓度分布是均匀、连续的,而这一点对于建立质量传递模型以及据此分析聚合物系动态 SFDV 过程的效率具有重大意义.

2 质量传递模型

聚合物系动态 SFDV 过程中,聚合物基质中的挥分沿径向由吸着内核穿过扩散区,最后进入 SCF 相.图 1 是这一过程的物理描述:

- (1) 基质是各向均性的小球——所有基质是具有相同尺寸(R)的球形颗粒,基质上挥分的初浓度(c_{A0})均匀分布;
- (2) SFDV 过程处于非溶解度限制条件下——SCF 流过基质表面的速度足够快,以致挥分在 SCF 相中的浓度趋近于零,因挥分在 SCF 相中的快速扩散,所以基质表面的挥分浓度(c_{A1})也趋近于零,即 $c_{A1} \approx 0$;
- (3) SFDV 过程受内扩散控制,挥分以分子扩散的方式从基质进入 SCF 相.

Table 1 Relation of volatile quantities in 61 g of PS matrix with dynamic SFDV time(343 K,18 MPa)

t/min	No. 1		No. 2		No. 3	
	$(V_{CO_2}=1.93\text{ L}\cdot\text{min}^{-1})$		$(V_{CO_2}=3.27\text{ L}\cdot\text{min}^{-1})$		$(V_{CO_2}=5.62\text{ L}\cdot\text{min}^{-1})$	
	M_t/g	$\ln(M_t/M_0)$	M_t/g	$\ln(M_t/M_0)$	M_t/g	$\ln(M_t/M_0)$
0	0.680	0	0.660	0	0.530	0
30	0.536	-0.238	0.478	-0.327	0.343	-0.435
60	0.420	-0.482	0.291	-0.819	0.154	-1.236
90	0.327	-0.732	0.166	-1.380	0.070	-2.024
120	0.244	-1.025	0.131	-1.617	0.036	-2.689
150	0.178	-1.340	0.116	-1.739	0.023	-3.137
180	0.171	-1.380	0.108	-1.810	0.016	-3.500

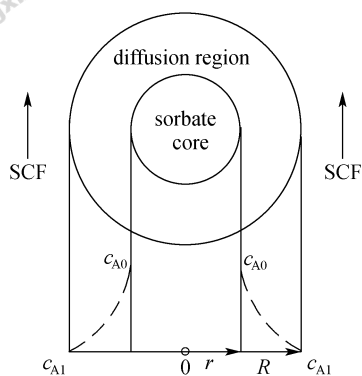


Fig. 1 Schematic diagram showing form of concentration profile for volatile diffusion out of polymer pellet under dynamic SFDV

根据传质理论^[9,10], 这是一个非稳态的扩散问题. 因此, 可用以下数学模型来概括

$$D \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) = r^2 \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (1)$$

相应的边界条件为

$$\text{BC1: } \frac{\partial c_A}{\partial r} = 0 \quad (r=0, 0 \leq t < +\infty) \quad (2)$$

$$\text{BC2: } c_A = c_{A1} = 0 \quad (r=R, t > 0) \quad (3)$$

$$\text{BC3: } c_A = c_{A0} \quad (t=0, 0 \leq r \leq R) \quad (4)$$

式中 D 为挥发分在基质中的扩散系数, t 为时间, c_A 为扩散区中挥分的浓度, r 为半径变量, R 为基质颗粒的半径.

为获取式 (1) 的解析解, 对其作量纲 1 变换. 令

$$\theta(r, t) = \frac{c_A - c_{A1}}{c_{A0} - c_{A1}} = \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (5)$$

$$\varphi(r, t) = r\theta(r, t) \quad (6)$$

于是式 (1) 就变换成为一个量纲 1 偏微分方程

$$D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (7)$$

其相应的边界条件则可从式 (2)~式 (4) 变换而得

$$\text{BC1: } \varphi = 0 \quad (r=0, 0 \leq t < +\infty) \quad (8)$$

$$\text{BC2: } \varphi = 0 \quad (r=R, t > 0) \quad (9)$$

$$\text{BC3: } \varphi = r \quad (t=0, r < R) \quad (10)$$

运用变量分离方法, 结合式 (8)~式 (10) 的边界条件, 即可求得式 (7) 的解析解为

$$\varphi(r, t) = -\frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{n^2 t}{t_c}\right) \quad (11)$$

也即

$$\theta(r, t) = \frac{c_A}{c_{A0}} = \frac{\varphi(r, t)}{r}$$

$$= -\frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{n^2 t}{t_c}\right) \quad (12)$$

式中

$$t_c = \frac{R^2}{\pi^2 D}$$

若对式 (12) 作整个小球颗粒上的体积分, 则可求得任意时刻聚合物基质中的残余挥发分

$$\begin{aligned} M_t &= c_{A0} \int_V \theta(r, t) dV = 4\pi c_{A0} \int_0^R r^2 \theta(r, t) dr \\ &= \frac{8R^3 c_{A0}}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 t}{t_c}\right) \end{aligned} \quad (13)$$

而聚合物基质中的初始挥发分量为

$$M_0 = \lim_{t \rightarrow 0} M_t = \frac{8R^3 c_{A0}}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{4}{3} \pi R^3 c_{A0} \quad (14)$$

所以

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 t}{t_c}\right) \quad (15)$$

或

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{t}{t_c} + \ln \left\{ 1 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[\frac{(1-n^2)t}{t_c}\right] \right\} \quad (16)$$

脱挥速率为

$$R_d = -\frac{dM_t}{dt} = \frac{6M_0}{\pi^2 t_c} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 t}{t_c}\right) \quad (17)$$

由此可见, 聚合物系动态 SFDV 过程由降速脱挥阶段和恒速脱挥阶段两个阶段组成. 在脱挥的起始阶段, 一开始 R_d 很大 (当 $t \rightarrow 0$ 时, $R_d \rightarrow \infty$), 随着脱挥的进行, 聚合物基质中的挥发分含量急剧下降, 故 R_d 也随之迅速下降, 直至转变为恒速脱挥阶段. 若将模型式 (16) 绘成图 2, 就可十分清晰地反映出这一变化趋势. 从图 2 可知: ①将直线段外推 ($t \rightarrow 0$), 在纵坐标上的截矩为 $\ln(6/\pi^2) \approx -0.5$; ②比时间 $t_r = t/t_c = 0.5$ 以前为降速脱挥阶段, 以后则为恒速脱挥阶段; ③若将脱挥效率定义

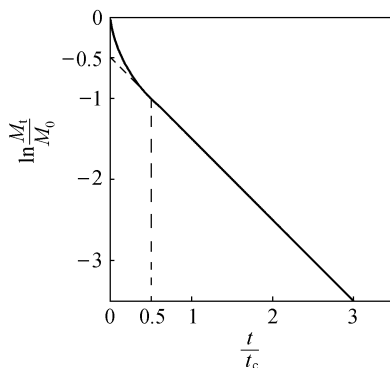


Fig. 2 $\ln(M_t/M_0)$ vs Scaled time for model(16) whose intercept is $\ln(6/\pi^2) \approx -0.5$

为 $\eta = (1 - M_t/M_0) \times 100\%$, 则当降速脱挥阶段结束时, 横坐标 $t_r = 0.5$, 纵坐标 $\ln(M_t/M_0) = -1$, 故 η 已高达约 63%. 而欲达到 99% 的脱挥效率, 则从式 (16) 可推知, 需 $t_r \approx 4.1$.

3 模型计算与实验结果比较

根据表 1 的实验数据回归出式 (16) 的模型参数 (见表 2). 图 3 是模型计算结果与实验值的比较. 由图可见, 模型计算值与实验结果能很好地吻合.

Table 2 Model parameters at 343 K and 18 MPa and different flows of gas CO₂

Content	V _{CO₂} /L · min ⁻¹	Intercept	Slope × 10 ³	t _c /min
No. 1	1.93	-0.103	-7.53 × 10 ⁻³	132.82
No. 2	3.27	-1.00	-4.71 × 10 ⁻³	212.26
No. 3	5.62	-0.64	-16.28 × 10 ⁻³	61.43

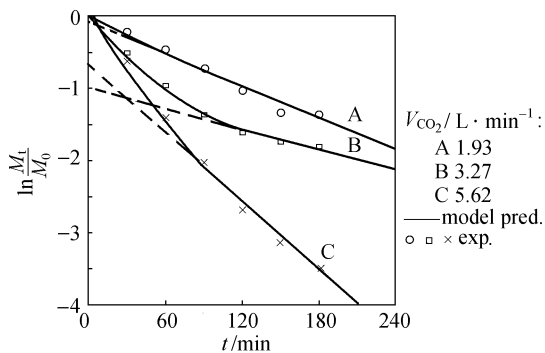


Fig. 3 Comparison of model values with experimental data at 343 K, 18 MPa at three different flows of CO₂

4 结果与讨论

(1) 流量对聚合物系动态 SFDV 的影响 CO₂ 的流量对聚合物系动态 SFDV 的影响很大. 流量越高, 挥分在 SCF 相中的浓度越低, “溶解度限制”的影响就越小. 图 3 中 3 个不同 CO₂ 流量下测得的 3 条曲线完全体现了这一特征.

(2) 扩散系数 模型式 (16) 提供了挥分/聚合物基质体系二元扩散系数的一种测定方法, 即只要通过测定不同时间内聚合物基质中的挥分量, 回归出模型参数斜率 ($-1/t_c$), 则据 $t_c = R^2/\pi^2 D$ 就可求得挥分在聚合物基质中的二元扩散系数 D . 为了求得准确的 D 值, 必须消除溶解度的影响. 对于聚合物系的动态 SFDV 过程, 同样存在着这一

问题, 原则上 CO₂ 的流量以大为宜, 但过大的 CO₂ 流量又将产生操作不便、消耗过高等问题, 所以必须权衡 CO₂ 流量与溶解度影响这一对矛盾. 为此, 本工作专门研究了投料比 B (CO₂ 流量与 PS 投料量比值) 与脱挥速率 R_d 的关系 (见图 4). 从图 4 可知, 在 PS 的动态 SFDV 过程中, 将 B 值选取在 3.0~4.0 L · g⁻¹ · h⁻¹ 较为适宜, 其相应的 CO₂ 流量为 3.5~4.5 L · min⁻¹. 当 B 值低于下限时, CO₂ 的用量不足, 操作受溶解度限制的影响; 而当 B 值超过上限时, 虽有利于挥分在 SC-CO₂ 相中的溶解, 但 CO₂ 的用量过大, 不经济. 对于扩散系数的测定, B 值应取在上限以上, 但也不可太过, 以免给挥分的收集带来困难.

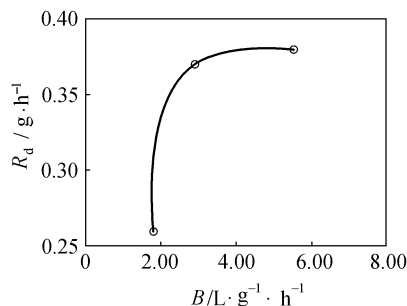


Fig. 4 Relation between SFDV rate and feed ratio

据上述分析可知, 图 3 上的曲线 A、B 均未能消除溶解度的影响, 只有曲线 C 的模型参数才真正反映了 ST/PS 二元体系的本征扩散时间 t_c . 故在 70 °C 时, 其相应的二元扩散系数为: $D = R^2/\pi^2 t_c = 2.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

对上一结果, 虽因缺乏 ST/PS 体系二元扩散系数文献值而无法做正确与否的比较, 但 Cotton 等^[11]对挥分/聚丙烯体系二元扩散系数测定表明: $D = 1 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

因此认为, 本实验所得的 ST 在 PS 基质中的扩散系数值在数量级上是正确的. 误差主要来源于颗粒的球形度及颗粒的尺寸分布以及增富过程中因聚合物基质颗粒的溶胀而导致的形状及尺寸的变化.

(3) 模型外推与定量分析 基质中挥分/溶质的初始量或浓度的定量分析经常采用“极限提取”(exhaustive extraction) 的方法, 这种方法的缺点是费时. 而利用模型式 (16) 外推 ($t \rightarrow \infty$), 就可利用较短的提取时间获悉基质中挥分/溶质的初始量或浓度. 方法如下: 首先用至少超过起始段的时间从基质样品中提取出挥分量 m_1 , 接着在两个相等

的时间间隔内继续提取出挥分量 m_2 和 m_3 ，则从式 (16) 即可得得基质中挥分的初始量 M_0 应为

$$M_0=m_1+\frac{m_2^2}{m_2-m_3}$$

(18)

表 3 就是利用表 1 中的第 3 组实验数据对式 (18) 进行验算的结果.

Table 3 Extrapolation to obtain initial quantity of ST in 61 g of standard PS pellets using pure CO₂ at 70 °C and 18 MPa and flow rate of 5.62 L · min⁻¹ gas CO₂

<i>t</i> /min	<i>m</i> /g	<i>t</i> /min	<i>m</i> /g
0—30	0.187		
30—60	0.189		
60—90	0.084	0—90	0.460
90—120	0.038	90—120	0.034
120—150	0.013	120—150	0.013
150—180	0.007		
result	<i>M</i> _{0, exp} /g	<i>M</i> _{0, cal} /g	<i>RD</i> /%
	0.53	0.525	-2.8

符 号 说 明

- B ——投料比, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
- c_A ——聚合物基质中任意时刻挥分浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
- c_{A0} ——聚合物基质中挥分初始浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
- c_{A1} ——聚合物基质表面挥分浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
- D ——挥分/聚合物基质体系二元扩散系数, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
- M_i ——聚合物基质中任意时刻的挥分量, g
- M_0 ——聚合物基质中的初始挥分量, g
- m_i ——任意时刻从聚合物基质中提取的挥分量, g
- n ——正整数
- R ——聚合物基质小球颗粒半径, mm
- R_d ——脱挥速率, $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
- RD ——相对百分误差, %
- r ——聚合物基质小球颗粒半径变量, mm
- t ——SFDV 时间, min
- t_c ——特征扩散时间, min
- t_r ——比时间
- V ——体积, L

- V_{CO_2} ——CO₂ 流速, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
- θ ——量纲 1 浓度变量
- φ ——量纲 1 浓度变量

References

1 Iskender Y, McGrath J E. Novel Supercritical Fluid Techniques for Polymer Fraction and Purification. *Polym. Bulletin*, 1984, **12**: 499

2 Hirokatsu Masuoka, Yoshiyuki Sato. Applification of Supercritical Fluids in Polymer Industry. *Kemikaru Enjiniyaringu*, 1992, **37** (5): 47

3 Jiang Chunyue (蒋春跃), Pan Qinmin (潘勤敏), Pan Zuren (潘祖仁). Supercritical Fluid Techniques and Applification for Polymer Purification. *Synthetic Rubber Industry* (合成橡胶工业), 1996, **19** (5): 303

4 Jiang Chunyue (蒋春跃), Pan Qinmin (潘勤敏), Pan Zuren (潘祖仁). Study on the Solubilities of Some Organic Substances in Supercritical Fluids. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1996, **47** (4): 394

5 Jiang Chunyue (蒋春跃), Pan Qinmin (潘勤敏), Pan Zuren (潘祖仁). Solubility of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, **53** (7): 723

6 Wei Danyi (魏丹毅), Jiang Chunyue (蒋春跃). Study on Supercritical Fluid Devolatilization of Polystyrene. *Chem. Eng.* (化学工程), 1999, **27** (3): 5

7 Wu Jialong (吴家龙), Pan Qinmin (潘勤敏), Jiang Chunyue (蒋春跃). Advance in Supercritical Fluid Devolatilization of Polymers. *China Plastics* (中国塑料), 2001, **15** (4): 15

8 Bartle K D, Clifford A A, Hawthorne S B, Hawthorne S B, Langenfeld D J, Miller D A, Robinson R. A Model for Dynamic Extraction Using a Supercritical Fluid. *J. Supercrit. Fluids*, 1990, **3**: 143

9 Hines A L, Maddox R N. Mass Transfer Fundamentals and Applications. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1985. 93—134

10 Ruthven D M. Principles of Adsorption and Adsorption Polymers. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984. 180

11 Cotton N J, Bartle K D, Clifford A A, Dowle C J. Rate and Extent of Supercritical Fluid Extraction of Additives from Polypropylene: Diffusion, Solubility, and Matrix Effects. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **48**: 1607