

# 基于茂金属催化剂的聚乙烯颗粒内部的 单颗粒传质模型

谢瑞金<sup>1</sup>, 黄 凯<sup>1</sup>, 罗正鸿<sup>2</sup>

(1. 东南大学 化学化工学院, 江苏 南京 211189; 2. 厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

[摘要] 针对负载型茂金属催化剂催化乙烯聚合中的聚乙烯颗粒增长过程, 采用改进的多粒模型建立了淤浆聚合条件下聚乙烯颗粒内部的单颗粒传质模型。采用该模型分析了负载型茂金属催化剂在聚合过程中的破碎行为, 结合本征反应考察了传质对聚合反应的影响, 计算出乙烯单体浓度和聚乙烯颗粒孔隙率在聚合过程中的变化。模拟结果表明, 聚乙烯颗粒内部的传质阻力对聚合反应影响较大, 聚合反应约 200 s 后, 负载型茂金属催化剂由外至里逐层破裂。

[关键词] 茂金属催化剂; 乙烯聚合; 聚乙烯; 单颗粒传质模型; 催化剂破裂

[文章编号] 1000-8144(2009)10-1090-05

[中图分类号] TQ 325.14

[文献标识码] A

## Polyethylene Intraparticle Mass Transfer Model in Ethylene Polymerization on Supported Metallocene Catalyst

Xie Ruijin<sup>1</sup>, Huang Kai<sup>1</sup>, Luo Zhenghong<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing Jiangsu 211189, China;

2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

[Abstract] Ethylene slurry polymerization on silica-supported metallocene catalyst was simulated based on a modified multigrain model. The modified model combined with the intrinsic reaction investigation was used to analyze catalyst fragmentation and polyethylene intraparticle mass transfer. The model can be used to calculate monomer concentration and growth of macro-particle during polymerization. The model can also be applied to predict the variations of particle porosity and monomer concentration distribution during the polymerization. Intraparticle mass transfer resistance has great effect on polymerization. The catalyst fragmentation happen shell-by-shell from surface to centre of catalyst at 200 s after starting of polymerization.

[Keywords] metallocene catalyst; ethylene polymerization; polyethylene; single particle mass transfer model; catalyst fragmentation

迄今为止,对包含乙烯在内的烯烃聚合模型化研究主要从 3 个层次上展开<sup>[1]</sup>:(1)宏观层次,主要研究反应器操作性能对聚合产物的影响;(2)颗粒(介观)层次,研究单个聚合物颗粒内的传质、传热、颗粒增长和颗粒粒径分布等;(3)微观层次,研究聚合本征动力学、催化剂活性位和聚合产物相对分子质量分布等。其中,颗粒层次是联系宏观反应器与微观聚合反应的桥梁,在该层次展开模型化研究具有重要的理论和现实意义。目前,国内外在颗粒层次对烯烃聚合模型化研究较多<sup>[1]</sup>,已有的研究主要集中在 Ziegler-Natta 催化剂催化的烯烃聚合过程,对负载型茂金属催化剂催化的烯烃聚合过程研究

相对较少。文献<sup>[2-4]</sup>报道,在 Ziegler-Natta 催化剂催化烯烃聚合过程中应用比较广泛的单颗粒模型(如多粒模型等)不能直接用于描述负载型茂金属催化剂催化烯烃的聚合过程。

近期, Bonini<sup>[2]</sup>根据 Fink 等<sup>[3]</sup>在实验中所观察到的负载型茂金属催化剂在催化烯烃聚合过程中所表现的由外到里一层一层破裂的方式建立了单颗粒模型。Bonini<sup>[2]</sup>认为,在茂金属催化剂完全破

[收稿日期] 2009-05-19; [修改稿日期] 2009-06-26。

[作者简介] 谢瑞金(1984—),男,湖北省汉川市人,硕士生。联系人:罗正鸿,电话 0592-2187190,电邮 luozh@xmu.edu.cn。

[基金项目] 中国石油兰州石油化工研究中心资助项目(2007019)。

裂后的烯烃聚合过程中, 颗粒增长可以用多粒模型来描述。Alexiadis 等<sup>[4]</sup>认为 Bonini 所提出的模型不能描述整个聚合过程, 也不能准确模拟催化剂内层的传质情况。基于对相应聚合过程的分析, 他们认为烯烃聚合分为两步: 一步是先向宏观颗粒的扩散(宏观尺度), 然后再向聚合物微观颗粒的扩散(微观尺度); 另一步是到达催化剂活性点的表面进行反应(分子尺度)。向非破裂层扩散不用考虑微观扩散。从微观和宏观角度看, 丙烯在催化剂内部存在浓度梯度, 但温度梯度很小(可以忽略)。同时, 他们也认为, 单颗粒的孔隙率在催化剂破裂过程中保持恒定。Estenoz 等<sup>[5]</sup>考虑了颗粒孔隙率在催化剂破裂过程中的变化情况, 认为破裂层和非破裂层的传质情况一样。另外, 就负载型茂金属催化剂催化烯烃聚合过程的颗粒模型化研究, 国内鲜有报道。

本工作针对负载型茂金属催化剂催化的聚乙烯颗粒增长过程, 采用改进的多粒模型建立了淤浆聚合条件下聚乙烯颗粒内部的单颗粒传质模型。采用该模型分析了催化剂在聚合过程中的破碎行为, 结合本征反应考察了传质对聚合反应的影响, 计算出乙烯单体浓度和聚乙烯颗粒孔隙率在聚合过程中的变化。

## 1 理论部分

### 1.1 聚乙烯颗粒的增长过程

根据文献[1~5]报道, 淤浆聚合条件下聚乙烯颗粒内部的传热效应很小, 可以忽略, 故本实验不考虑颗粒内部的传热效应。文献[1~5]报道, 催化剂粒子直径一般为 5~100 μm, 由许多直径为 0.001~0.5 μm 的初级粒子(小颗粒)组成(见图 1)。

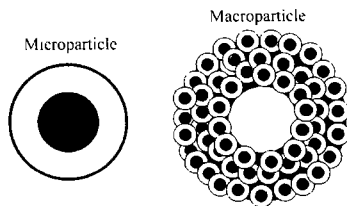


图 1 聚乙烯颗粒增长模型的示意

Fig. 1 Schematic representation of model for polyethylene particle growth.

聚乙烯颗粒增长主要包括以下 3 步: (1) 在聚合过程中, 小颗粒一层一层破裂; (2) 催化剂破碎和聚合耦合; (3) 聚乙烯颗粒形成。上述步骤可用改进的多粒模型进行描述(见图 1)。为方便描述该聚合过程, 采用如下假设: (1) 催化剂颗粒为球形, 将

其划分为若干同心球层, 并分为未破裂层和破裂层; (2) 每层的乙烯单体浓度相等, 初始时刻的催化剂各层活性均等; (3) 每层的乙烯聚合反应速率由每层的平均乙烯单体浓度计算; (4) 催化剂瞬间激活, 不考虑催化剂失活。

### 1.2 单颗粒传质模型

由于催化剂是由外到里一层一层破裂, 因此将催化剂分为破裂层和未破裂层。对于破裂层<sup>[4]</sup>, 质量衡算见式(1), 能量衡算见式(2), 边界条件见式(3)和式(4)。对于未破裂层<sup>[4]</sup>, 质量衡算见式(5), 能量衡算见式(6), 边界条件见式(7)和式(8)。

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left( D_1 r_1^2 \frac{\partial M}{\partial r_1} \right) - \frac{R_p}{\varepsilon} \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left( \frac{k_c}{\rho_M C_p} r_1^2 \frac{\partial T_1}{\partial r_1} \right) - \frac{\Delta H}{\rho_M C_p} R_p \quad (2)$$

$$\frac{\partial M}{\partial r_1} = k_s (M_B - M) \quad \frac{\partial T}{\partial r_1} = \frac{h}{k_M} (T_B - T) \quad (3)$$

$$r_1 = R_M \quad t = t \quad (4)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left( X_D D_1 r_1^2 \frac{\partial M}{\partial r_1} \right) - \frac{R_p}{\varepsilon} \quad (5)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left( \frac{k_c}{\rho_M C_p} r_1^2 \frac{\partial T_1}{\partial r_1} \right) - \frac{\Delta H}{\rho_M C_p} R_p \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r_1} \right|_{r_1} = X_D \left. \frac{\partial M}{\partial r_1} \right|_{r_1} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r_1} \right|_{r_1} = \left. \frac{\partial T}{\partial r_1} \right|_{r_1} \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial M}{\partial t} \right|_{r_1} = 0 \quad \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{r_1} = 0 \quad r_1 = 0 \quad t = t \quad (8)$$

引入单颗粒增长因子(C), 第 L 层的聚乙烯小颗粒增长因子(C<sub>L</sub>)定义为:

$$C_L = \frac{R(R_L, t)}{R_C} \quad (9)$$

为判断催化剂是否破裂, 引入临界增长因子(C<sub>0</sub>)。若该层的生长因子大于 C<sub>0</sub>, 聚乙烯颗粒孔隙率不再变化, 催化剂粒子半径自由扩张。

对于未破裂层<sup>[5]</sup>:

$$\varepsilon(r_1, t) = 1 - (1 - \varepsilon_0) [C(r_1, t)]^3 \quad (10)$$

$$R_L = 6R_C L, \quad L = 1, \dots, n \quad (11)$$

对于破裂层<sup>[5]</sup>:

$$\varepsilon(r_M, t)_{\text{zone}} = \varepsilon^n \quad (12)$$

$$R_L = \left\{ \frac{(1 - \varepsilon_0)}{(1 - \varepsilon^n)} [6C_L(t)R_C]^3 [L^3 - (L-1)^3] + R_{L-1}^3 \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

大颗粒中各层的动力学速率为<sup>[5]</sup>:

$$R_p(r_1, t) = \frac{6^3(1 - \varepsilon_0)[L^3 - (L - 1)^3]}{4\pi[R_L(t)^3 - R_{L-1}(t)^3]} \cdot 4\pi R_c^2 k(T) M_c(r_1, t) \quad (14)$$

$$k(T) = k(T_0) \exp \left\{ \frac{E}{R_g} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T(r_1, t)} \right] \right\} \quad (15)$$

小颗粒内的传热可以忽略<sup>[6,7]</sup>。对小颗粒采用拟稳态假设,由体积衡算可得:

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R_c \frac{dR}{dt} = \frac{4}{3} \pi R_c k M_c \frac{M_n}{\rho_p} \quad (16)$$

经整理,得到:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k M_n M_c}{3 R_c \rho_p C^2} \quad (17)$$

拟稳态时<sup>[7]</sup>:

$$M_c = \frac{\alpha M}{1 + \frac{1}{3} \beta^2 (C - 1)/C} \quad (18)$$

$$\beta = R_c \sqrt{k/D_s} \quad (19)$$

若时间间隔 ( $\Delta t = t_2 - t_1$ ) 很短,由式(14)~(17)可得到小颗粒的增长因子、催化剂表面的乙烯单体浓度与催化剂孔道中乙烯单体浓度间的关系<sup>[8]</sup>。即:

$$C(t_2) = \left[ C(t_1)^3 + \frac{k M_n (t_2 - t_1)}{\rho_p R_c} \cdot \frac{M_c(t_1) + M_c(t_2)}{2} \right]^{1/3} \quad (20)$$

式(1)~(20)即为基于负载型贵金属催化剂催化的乙烯聚合过程的单颗粒传质模型。

## 2 模型求解及模型参数取值

模型求解过程:(1)采用有限差分法将式(1)、式(2)、式(5)和式(6)转换为非线性方程组;(2)假设在  $\Delta t$  内,乙烯单体浓度和温度保持不变,求得此时在大颗粒径向的乙烯单体浓度和温度分布;(3)取每层中间位置的乙烯单体浓度和温度作为该时段的聚乙烯在大颗粒内的浓度和温度值,然后求解此时的小颗粒的增长因子和催化剂活性点处的浓度;(4)由于聚合过程中有聚乙烯生成,若该层催化剂未破裂,相应的聚乙烯颗粒孔隙率和半径按式(10)和式(11)进行更新;若该层催化剂破裂,则按式(12)和式(13)进行更新。

聚乙烯颗粒半径和孔隙率更新后,进入下一个  $\Delta t$  进行计算。由于经过上一个  $\Delta t$ ,聚乙烯颗粒内的乙烯单体浓度和温度均发生了变化,式(1)、式(2)、式(5)和式(6)中的初始条件在下一个  $\Delta t$  也将改变。新的初始条件是上一个  $\Delta t$  中求解得到的乙烯

单体浓度和温度分布函数。

计算所用的参数数据取自文献[2~5]:  $h = 1.689 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ ,  $D_1 = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_c = 6.0 \text{ nm}$ ,  $R_M = 6.0 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 323 \text{ K}$ ,  $D_s = 3.33 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $m = 1\ 250$ ,  $\varepsilon^* = 0.4$ ,  $p = 0.17 \text{ MPa}$ ,  $M_B = 155 \text{ mol}/\text{m}^3$ ,  $\rho_p = 900 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,  $k = 1.2 \text{ }\mu\text{m}/\text{s}$ ,  $E = 56.43 \text{ kJ}/\text{mol}$ ,  $X_D = 0.04$ ,  $\varepsilon_0 = 0.825$ ,  $C_0 = 1.5$ ,  $k_M = 1.965 \text{ kJ}/(\text{m} \cdot \text{s})$ ,  $\Delta H = 83.6 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 颗粒内乙烯单体浓度的分布

为研究颗粒内部传质阻力对聚合反应的影响,采用单颗粒传质模型得到颗粒内部乙烯单体浓度分布曲线。大颗粒内的乙烯单体浓度随时间的变化见图2,大颗粒内各层的乙烯单体浓度随时间的变化见图3。

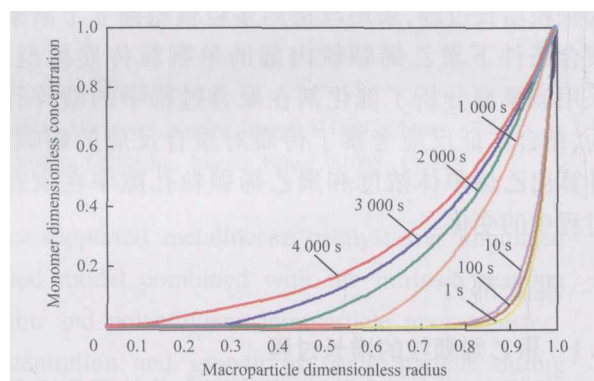


图2 大颗粒内的乙烯单体浓度随时间的变化

Fig. 2 Ethylene monomer concentration in macroparticle versus time.

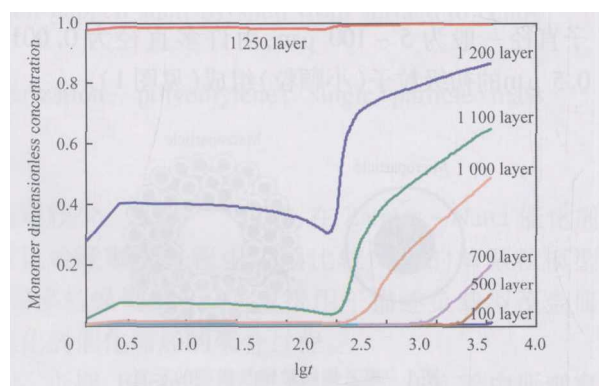


图3 大颗粒内各层的乙烯单体浓度随时间的变化

Fig. 3 Ethylene monomer concentration in various layers of macroparticle versus time.  
 $t$ : time, s.

由图2可见,在聚合过程中乙烯单体浓度梯度明显;从10~100 s时,乙烯单体浓度有所降低,即100 s时大颗粒径向各点的乙烯单体浓度低于10 s

时的乙烯单体浓度。主要原因:聚合反应开始时受反应和扩散的控制,所以此时的乙烯单体浓度增加;随反应的进行,生成的聚乙烯将催化剂的孔道阻塞,后面的乙烯单体无法穿越催化剂孔道到达催化剂的活性点,此时反应为扩散控制;200 s 后,由于催化剂一层一层地破裂,传质受阻的影响减弱,所以乙烯单体浓度又开始增加。由图 3 可见,随反应的进行,大颗粒最外层的乙烯单体浓度基本保持不变,内层乙烯单体浓度很低,几乎为 0。说明聚合反应受扩散阻力影响很大。主要原因:催化剂的孔道内被聚乙烯阻塞,乙烯单体扩散受阻。

### 3.2 增长因子及孔隙率的变化

大颗粒内各层的小颗粒增长因子随时间的变化见图 4。大颗粒内各层小颗粒的孔隙率随时间的变化见图 5。由图 4 可见,小颗粒的增长因子不断变大,但在内层中小颗粒的增长因子变化相对较小。主要原因:催化剂的孔道被聚乙烯阻塞,乙烯单体不能通过催化剂的孔道,聚合反应速率降低。由图 5 可见,随着反应的进行,大颗粒内每层小颗粒的孔隙率逐渐减小,直至达到恒定不变。

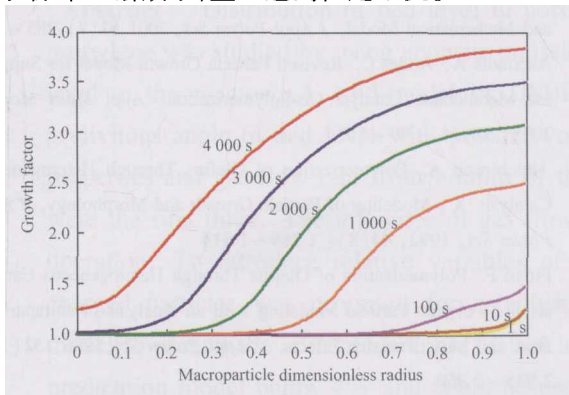


图 4 大颗粒内各层的小颗粒增长因子随时间的变化

Fig. 4 Microparticle growth factor in various layers of macroparticle versus time.

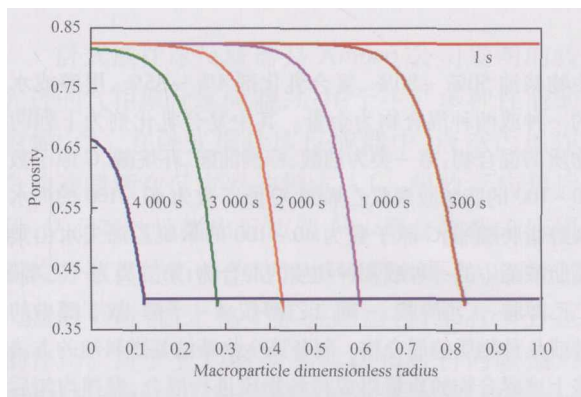


图 5 大颗粒内各层小颗粒的孔隙率随时间的变化

Fig. 5 Microparticle porosity in various layers of macroparticle versus time.

### 3.3 乙烯的聚合反应速率

反应时间对乙烯聚合反应速率的影响见图 6。从图 6 可见,在很短时间内,乙烯聚合反应速率增大到一个高点后降低,到达一个低点后又开始增大。主要原因:催化剂瞬间激活,聚合反应速率迅速增大,随反应的进行,催化剂的孔道被聚乙烯阻塞,乙烯单体的扩散受到很大阻力,故聚合反应速率下降;大约 200 s 后由于生成的聚乙烯产生的应力导致催化剂破裂,催化剂将释放一部分新的活性点,聚合反应速率随之增大,伴随催化剂一层一层地破裂,聚合反应速率不断加快。

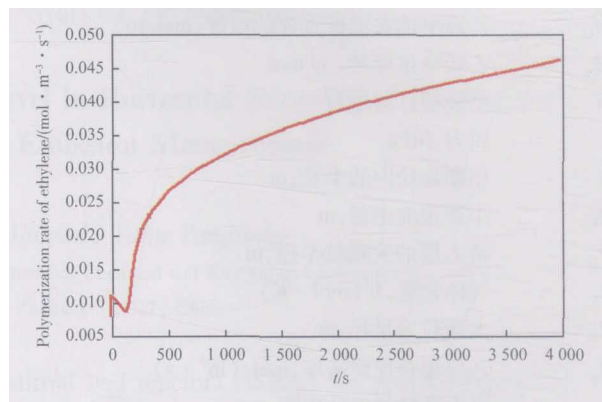


图 6 反应时间对乙烯聚合反应速率的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on polymerization rate of ethylene.

## 4 结论

(1) 针对负载型茂金属催化剂催化的聚乙烯颗粒增长过程,采用改进的多粒模型建立了淤浆聚合条件下聚乙烯颗粒内部的单颗粒传质模型。模拟结果表明,在聚合过程中,传质阻力对聚合反应的影响较大。

(2) 研究了催化剂颗粒在聚合过程中的破碎行为,计算结果表明,大约 200 s 后催化剂开始破裂。

(3) 针对淤浆法生产聚乙烯的过程,从纵向(反应时间)和横向(大颗粒径向的半径)分析了乙烯聚合反应的过程。

(4) 探讨了聚合过程中催化剂孔道中的孔隙率和增长因子的变化,模拟结果表明,反应过程受扩散影响较大。

### 符号说明

- $C_0$  临界增长因子
- $C$  单颗粒增长因子
- $C_L$  第  $L$  层的聚乙烯小颗粒增长因子
- $C_p$  乙烯的热容,  $\text{kJ}/(\text{g} \cdot \text{K})$

$D_1$	大颗粒传质系数, $m^2/s$
$D_s$	小颗粒传质系数, $m^2/s$
$E$	活化能, $kJ/mol$
$\Delta H$	摩尔焓, $kJ/mol$
$h$	外部传热系数, $kJ/(m^2 \cdot s \cdot K)$
$k$	乙烯聚合反应速率常数, $\mu m/s$
$k_c$	乙烯在催化剂内部的传热系数, $kJ/(m \cdot s)$
$k_M$	传热系数, $kJ/(m \cdot s)$
$k_s$	乙烯单体在催化剂外传质速率, $m^2/s$
$L$	单颗粒的层数
$M$	乙烯在大颗粒内的浓度, $mol/m^3$
$M_B$	乙烯单体在液相主体的浓度, $mol/m^3$
$M_c$	乙烯单体在活性点处的浓度, $mol/m^3$
$M_n$	乙烯摩尔质量, $g/mol$
$m$	单颗粒总的层数
$p$	压力, $MPa$
$R$	小颗粒径向的半径, $m$
$R_C$	小颗粒的半径, $m$
$R_L$	第 $L$ 层的大颗粒半径, $m$
$R_g$	气体常数, $J/(mol \cdot K)$
$R_M$	大颗粒的半径, $m$
$R_p$	乙烯聚合反应速率, $mol/(m^3 \cdot s)$
$r_1$	沿大颗粒径向的半径, $m$
$r_M$	大颗粒内部任何位置距大颗粒中心的距离, $m$
$T_0$	反应的初始温度, $K$
$T$	反应后大颗粒内部的温度, $K$
$T_i$	大颗粒内部的温度, $K$
$T_B$	催化剂外部温度, $K$
$t$	时间, $s$
$\Delta t$	时间间隔, $s$
$V$	小颗粒的体积, $m^3$
$X_D$	参数
$\alpha$	吸附常数

$\beta$	参数
$\epsilon_0$	催化剂初始的孔隙率
$\epsilon$	颗粒孔隙率
$\epsilon^*$	颗粒临界孔隙率
$\rho_M$	大颗粒的密度, $g/cm^3$
$\rho_p$	乙烯密度, $g/cm^3$
$\xi$	未破裂的大颗粒的半径, $m$

## 参 考 文 献

- 1 Timothy F M, Soares B J. Single Particle Modeling for Olefin Polymerization on Supported Catalysts: A Review and Proposals for Future Development. *Chem Eng Sci*, 2001, **56**(13): 3 931 ~ 3 949
- 2 Bonini F. Propylene Polymerization Through Supported Metallocene/MAO Catalysts: Kinetic Analysis and Modeling. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, **33**(14): 2 393 ~ 2 402
- 3 Fink G, Steinmetz B, Zechlin J, et al. Propane Polymerization with Silica-Supported Metallocene/MAO Catalysts. *Chem Rev*, 2000, **100**(4): 1 377 ~ 1 390
- 4 Alexiadis A, Andes C, Ferrari D, et al. Mathematical Modeling of Homopolymerization on Supported Metallocene Catalysts. *Macromol Mater Eng*, 2004, **289**(5): 457 ~ 466
- 5 Estenez D A, Chiovetta M G. Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Process Representation Scheme and Mathematical Model. *J Appl Polym Sci*, 2001, **81**(2): 285 ~ 311
- 6 Alexiadis A, Andes C. Revised Particle Growth Model for Supported Metallocene Catalyst Co-Polymerization. *Appl Math Model*, 2008, **32**(11): 99 ~ 111
- 7 Hutchinson A. Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology. *J Appl Polym Sci*, 1992, **44**(8): 1 389 ~ 1 414
- 8 Floyd F. Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis III. Polymer Particle Modeling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects. *J Appl Polym Sci*, 1986, **32**(1): 2 935 ~ 2 960

(编辑 赵红雁)

## · 最新专利文摘 ·

## 生产苯酚和甲乙酮的过程

该专利涉及一种生产苯酚和甲乙酮的过程。该过程包括:苯和碳四烯烃在烷基化条件下以及一种烷基化催化剂的存在下生产仲丁基苯,然后所得仲丁基苯经氧化反应得到一种含有过氧化氢仲丁基苯和苯乙酮的氧化产物。该氧化产物中的至少一部分过氧化氢仲丁基苯经分解反应得到苯酚和甲乙酮,同时至少一部分苯乙酮经加氢反应得到苯乙烯或乙苯等。/US 20090216048 A1, 2009-08-27

## 一种生物柴油基燃料油及其制备方法

该专利涉及一种生物柴油基燃料油。其质量组成为:粗

生物柴油 50% ~ 80%、复合乳化剂 4% ~ 35%、甲醇或水中的一种或两种混合物为余量。其中复合乳化剂为下列两类物质的混合物:第一类为油酸、棕榈油酸、环烷酸、C 原子数为 40 ~ 100 的脂肪胺聚氧乙烯醚、C 原子数为 40 ~ 100 的失水山梨醇脂肪酸酯、C 原子数为 40 ~ 100 的聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯中的一种或几种物质的混合物;第二类为一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、一缩二乙醇胺、1-辛醇、叔丁醇中的一种或几种物质的混合物。制备该生物柴油基燃料油的方法为按上述混合物的质量组成将各物质进行混合,搅拌均匀后成透明溶液。该燃料油稳定性好,不分层、不变色、不浑浊,可直接采用粗生物柴油制备。/CN 101497828, 2009-08-05