

乙烯-丙烯气相共聚动力学研究*

马青山** 王文清 冯连芳 王 凯

(浙江大学聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 应用自行设计的烯烃气相聚合半连续反应装置,对乙烯-丙烯气相共聚动力学进行了研究,并结合传质研究结果,求得了乙-丙共聚反应速率常数、竞聚率及其与温度的关系。

关键词 乙烯-丙烯共聚, 气相聚合, 动力学

烯烃在非均相 Zeigler-Natta 催化剂上气相聚合是一个非常复杂的过程,这既包括物理因素又包括动力学因素.从动力学角度讲,催化剂是多活性中心催化体系,每一种活性中心引发速率、增长速率及终止速率都各不相同,并且给电子体的加入又往往改变这些参数.物理因素包括原始催化剂粒子碎片在聚合物中分布、单体在聚合物表面的吸附、单体的扩散以及反应热的移出等.由于过程的复杂性,许多现象须从物理和动力学两方面进行解释.

1 实验方法

采用自行设计的一套实验装置,应用于第 4

代 Ziegler-Natta 催化剂原位合成粒状聚烯烃合金(见图 1).其中气相聚合釜为半连续卧式釜,搅拌形式采用特殊设计的搅拌桨,可使气-固、固-固充分混合,反应器长径比为 3/1,有效容积为 4 L,设计压力为 1.6 MPa,设计温度为 150℃.采用预加传热介质(2 mm 玻璃微珠)和夹套相结合的方式撤热,具体实验方法见文献[1].所用催化剂为球形 $MgCl_2$ 醇合物负载 $TiCl_4$ 多孔高效催化剂(由北京化工研究院研制),其中醇的质量分数为 1.91%,Ti 的质量分数为 3%,助催化剂为三乙基铝.聚合物粒子孔隙率 ϵ 、内比表面积 Ω 及孔径分布密度函数 $f(r)$ 等物性参数由 Micromeriti ASAP 2000 型静态气体吸附仪测得.

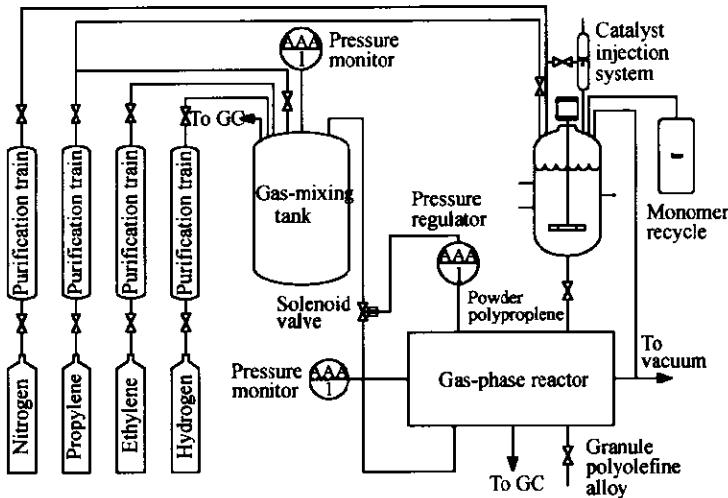


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up and flowsheet

* 2001-01-08 收稿,2001-04-11 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29734144);** 通讯联系人

2 扩散系数的估计

对于气相聚合反应, 聚合单体首先经过聚合物粒子外部的边界层进入孔洞内部, 然后在孔洞内部由大孔洞向小孔洞逐渐扩散, 最后再从孔洞壁扩散到聚合物内部, 与活性中心结合发生反应. 该传质过程可分为两步, 即单体从流体主体相到粒子孔洞内的扩散和在聚合物内的扩散. 其中由主体相向粒子孔洞内的扩散系数为 D_1 , 与气体扩散系数 D_b 、粒子孔隙率 ϵ 及孔洞曲折因子 λ 的关系为^[2]:

$$D_1 = D_b(\epsilon/\lambda), \quad (1)$$

式中, 曲折因子 λ 由下式给出^[3],

$$\lambda = \frac{\epsilon}{D_c} \int_0^\infty D_b(r) f(r) dr. \quad (2)$$

式中, $f(r)$ 为粒子内孔径密度分布函数, ϵ 和 $f(r)$ 由 Micromeriti ASAP 2000 型静态气体吸附仪测得. 通过比较发现, 聚合条件对制得的聚合物粒子孔隙率、孔径分布密度函数及曲折因子有很大影响, 进而影响了 D_1 . 根据实验数据和(1)、(2)式, 可计算得 D_1 , 对于大多数聚合物粒子, D_1 的范围为 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (见下表 2).

聚合单体在聚合物内的扩散研究比较充分, 尤其是在聚乙烯和聚丙烯内的扩散速率^[4,5]. 一般认为, 小分子物质只溶于非结晶区并在其内扩散, 在结晶区内的浓度可以忽略^[6], 其中小分子物质分子量越大扩散系数越小; 聚合物结晶度越大扩散系数越小. 对于乙烯和丙烯, 在聚乙烯和聚丙烯内的扩散系数在 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 之间.

根据 Schmeal 等人提供的评价扩散速率的方法^[7]: $t_0 = L^2/4\pi^2 D_e$, t_0 为特征时间, 即扩散达到“平衡”所需时间, L 为特征尺寸, D_e 为有效扩散系数. 扩散系数有两种, 对于聚合单体在流体主体相和粒子孔洞间的扩散, L 为粒子的粒径 d_p , D_e 为 D_1 , 所以 t_0 的范围为 $1 < t_0 < 10^2 \text{ s}$. 对于聚合单体在聚合物内的扩散过程, L 为孔洞的壁厚 H , 可由粒子内比表面积计算, 即 $H = 1/\Omega$, 内比表面积 Ω 也由 Micromeriti ASAP 2000 型静态气体吸附仪测得, D_e 为 D_2 , 所以聚合单体在聚合物内的扩散达到平衡所需时间在 $10^{-2} \sim 1 \text{ s}$ 之间.

由以上分析可以看出, 虽然聚合单体在粒子孔洞内的扩散系数比在聚合物内的扩散系数大, 但是由于在孔洞内的传质路径长得多, 所以在孔

洞内所受的阻力要远大于在聚合物内部扩散时所受的阻力(如图 2), 即该过程由孔洞内扩散阻力控制. 所以在简化求解过程中, 可以忽略在聚合物内部的传质阻力, 而认为单体在聚合物相和孔洞内气相间呈一平衡, 单体在聚合物相和气相间平衡符合 Henry 定律.

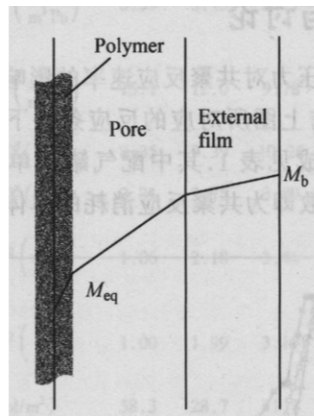


Fig. 2 Monomer concentration gradient in the polymer particle

通过上面简化处理后的聚合单体在聚合物粒子内的传质过程, 与“内部扩散控制的”固体物料干燥过程(反过程)有些相似. 在干燥过程中, 速率主要取决于内部扩散和表面汽化两个方面, 如可发挥组分含量高, 固体物料内部的可挥发组分能及时地扩散到表面, 为表面气流所带走, 称这种过程为表面扩散控制传质; 如表面传质强度大, 物料内可挥发组分含量已降至某个临界含量以下, 内部扩散速率慢, 起着对过程的控制作用, 则称内部扩散控制传质. 一般对于这类过程的研究, 或用扩散方程求解, 用实验数据拟合某些参数; 或作为对流传质来处理, 将各种传质阻力都归结到传质系数中去. Floyd 等^[2,8,9]对于聚合单体在聚合物粒子内的传质研究应用的是前一种方法, 但是考虑到该过程的复杂性, 边界条件难以确定, 本研究采用“传质系数法”进行处理, 即传质速率:

$$R_t = k_M(k_H P_i - M_i), \quad (3)$$

式中, k_M 为传质系数, k_H 为 Henry 系数, P_i 为单体分压, M_i 为聚合物内单体浓度.

由文献[10]知, 修正的 Sherwood 准数 Sh^* 与 Reynolds 准数 Re 的关系为,

$$Sh^* = 0.017 Re^{0.57}, \quad (4)$$

$$\text{式中 } Sh^* = \frac{k_M(k_H E_p) 1/2 d_p^2}{D_1}, \quad (5)$$

$$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu}. \quad (6)$$

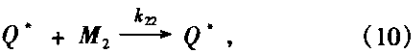
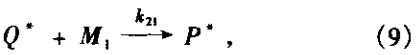
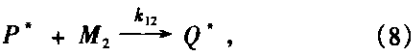
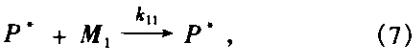
式中, E_p 为吸收-扩散活化能^[4,5], D_1 为聚合单体在粒子内的扩散系数, d_p 为粒子直径, u 为气速或粒子运动速度, ρ 和 μ 分别为气体的密度和粘度. 根据该关联式可以求得不同操作条件下的 Sh^* 进而可以求得传质系数 k_M .

3 结果与讨论

温度及压力对共聚反应速率的影响如图 3 和图 4 所示, 与上图所对应的反应条件下单体与共聚单体的组成见表 1. 其中配气罐中单体与共聚单体摩尔分数即为共聚反应消耗的单体与共聚单

体的比例, 而聚合釜中摩尔分数即为聚合反应气体主体相中摩尔分数.

共聚反应中链增长反应方程式为:



式中, 下标 1 和 2 分别代表乙烯和丙烯, P^* 和 Q^* 代表活性链末端连接的为 M_1 和 M_2 .

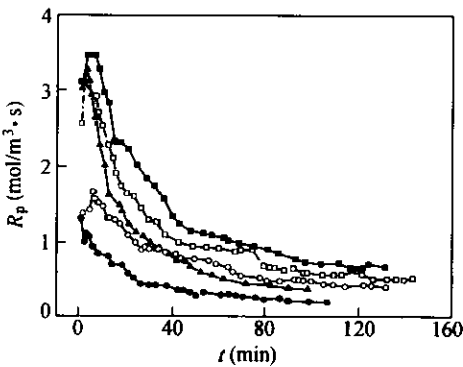


Fig. 3 Effect of varying the reactor temperature on copolymerization rate
● 30℃, 0.6 MPa, 29.7 mgTiCl₄/MgCl₂, 56.3 gEt, 79.4 gPr
○ 40℃, 0.6 MPa, 31.4 mgTiCl₄/MgCl₂, 73.5 gEt, 100.2 gPr
■ 50℃, 0.6 MPa, 31.1 mgTiCl₄/MgCl₂, 72.8 gEt, 100.8 gPr
□ 60℃, 0.6 MPa, 30.8 mgTiCl₄/MgCl₂, 76.2 gEt, 112.5 gPr
▲ 70℃, 0.6 MPa, 31.7 mgTiCl₄/MgCl₂, 51.5 gEt, 78.2 gPr

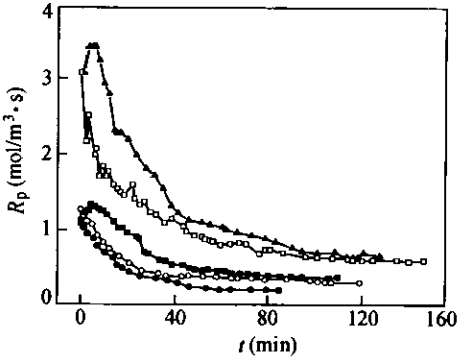


Fig. 4 Effect of varying the reactor temperature on copolymerization rate
● 50℃, 0.2 MPa, 30.3 mgTiCl₄/MgCl₂, 46.6 gEt, 64.5 gPr
○ 50℃, 0.3 MPa, 32.2 mgTiCl₄/MgCl₂, 69.9 gEt, 96.8 gPr
■ 50℃, 0.4 MPa, 29.8 mgTiCl₄/MgCl₂, 64.0 gEt, 80.3 gPr
□ 50℃, 0.5 MPa, 33.6 mgTiCl₄/MgCl₂, 87.4 gEt, 121.0 gPr
▲ 50℃, 0.6 MPa, 31.1 mgTiCl₄/MgCl₂, 72.8 gEt, 100.8 gPr

Table 1 Partial polymerization conditions, monomer and co-monomer composition in reactor and gas-mixing tank

TiCl ₄ /MgCl ₂ (mg)	T(℃)	P(MPa)	Ethylene (tank) (mol %)	Propylene (tank) (mol %)	Ethylene (reactor) (mol %)	Propylene (reactor) (mol %)	Reaction time (min)
30.3	50	0.2	52	48	31	69	87
32.2	50	0.3	52	48	25	75	124
29.8	50	0.4	54.5	45.5	25.6	74.4	115
33.6	50	0.5	52	48	32	68	155
31.1	50	0.6	52	48	26.7	73.3	137
31.4	40	0.6	52.3	47.7	27.2	72.8	132
29.7	30	0.6	51.5	48.5	32.6	67.4	109
30.8	60	0.6	50.4	49.6	28	72	147
31.7	70	0.6	49.7	50.3	38	62	98

烯烃聚合过渡金属催化剂为多活性中心催化剂,但在动力学研究中一般仅用一种活性中心表示.本文所讨论气相共聚反应为聚烯烃催化合金工艺中第三段反应,即已经过了预聚和本体聚合,

链引发反应已经完成. 又由于仅讨论反应速率, 不讨论共聚物组成, 所以可以不考虑链转移反应.

根据以上四个链增长反应方程式, 可得如下反应速率方程:

$$R_{p,1} = - M_1 (k_{11} P^* + k_{21} Q^*) \tag{11}$$

$$R_{p,2} = - M_2 (k_{22} Q^* + k_{12} P^*) \tag{12}$$

$$R_{p^*} = - k_{12} P^* M_2 + k_{21} Q^* M_1 \tag{13}$$

$$R_{Q^*} = - k_{21} Q^* M_1 + k_{12} P^* M_2 \tag{14}$$

式中 P^* 和 Q^* 代表以乙烯和丙烯为末端的活性中心浓度.

$$P^* + Q^* = c \tag{15}$$

式中, c 为活性中心总浓度, 在本文中以催化剂浓度代替.

在本文中采用拟稳态假设, 即假设反应体系中两种活性中心浓度不随时间变化, 即:

$$R_{p^*} = R_{Q^*} \tag{16}$$

聚合物粒子中单体浓度同时受反应速率和扩散速率的影响, 在稳态情况下, 即当粒子内浓度不再随时间变化时, 扩散速率与反应速率相等, 即:

$$R_i = R_p = k_M (k_H P_i - M_i), \tag{17}$$

所以
$$M_i = k_H P_i - \frac{R_p}{k_M} \tag{18}$$

解方程(11, 12, 13, 14, 15, 16, 18)可得反应速率常数及竞聚率, 见表 2. 其中聚合速率 $R_{p,i}$ 取 90 min(反应不到 90 min 即停止的取最后一点的值), 即聚合反应接近于稳态时的值.

将不同温度下速率常数代入 Arrhenins 方程, 回归得:

$$k_{11} = 1.23 \times 10^6 \exp(-39578/RT) \tag{19}$$

$$k_{21} = 5.36 \times 10^4 \exp(-34563/RT) \tag{20}$$

$$k_{12} = 1.37 \times 10^4 \exp(-33880/RT) \tag{21}$$

$$k_{22} = 2.54 \times 10^3 \exp(-37046/RT) \tag{22}$$

Usami 等^[11]通过对 $MgCl_2$ 负载 $TiCl_4$ 和 $TiCl_3$ 非均相 Zeigler-Natta 催化剂聚合所得乙丙共聚物进行¹³C-NMR 分析, 认为该催化剂为双活性中心体系, 一种活性中心引发交替共聚, $r_1 r_2 = 0.5 \sim 0.6$, 共聚物短支链较多, 而分子量较低; 另一种活性中心引发无规共聚, $r_1 r_2 = 1.0$, 所得共聚物短支链较少, 而分子量较高. 而 Kakugo 等^[12]对 δ - $TiCl_3$ - $Al(C_2H_5)_2Cl$ 催化体系淤浆聚合制得的乙丙共聚物进行¹³C-NMR 分析发现, $r_1 = 7.0 \pm 2.5$, $r_2 = 0.55 \pm 0.15$, $r_1 r_2 = 3.5 \pm 1.5$, 并且也证实催化体系具有两种活性中心, 其中一种引发乙烯聚合

Table 2 Kinetic and mass transfer parameters of ethylene-propylene gas-phase copolymerization

	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
$D_{1,1} \times 10^7 (m^2/s)$	2.00	2.14	2.27	2.42	2.55
$D_{1,2} \times 10^7 (m^2/s)$	1.13	1.22	1.28	1.37	1.46
$k_{H,1} \times 10^4 \left(\frac{mol}{m^3 \cdot Pa}\right)$	3.59	3.13	2.77	2.47	2.23
$k_{H,2} \times 10^4 \left(\frac{mol}{m^3 \cdot Pa}\right)$	15.1	12.0	9.78	8.10	6.81
$k_{M,1} \times 10^4 (s^{-1})$	8.35	9.39	10.26	11.19	11.76
$k_{M,2} \times 10^4 (s^{-1})$	2.31	2.75	3.09	3.52	3.88
$R_{p,1} \times 10^2 \left(\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right)$	1.06	2.18	3.46	3.03	2.24
$R_{p,2} \times 10^2 \left(\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right)$	1.00	1.99	3.19	2.98	2.27
$M_1 (mol/m^3)$	58.3	28.7	11.1	14.9	32.5
$M_2 (mol/m^3)$	575	461	333	270	198
$k_{11} \times 10 \left(\frac{m^3}{kgCat \cdot s}\right)$	1.10	3.25	5.51	7.29	4.48
$k_{22} \times 10^3 \left(\frac{m^3}{kgCat \cdot s}\right)$	0.975	1.72	2.64	3.83	5.81
$k_{12} \times 10^2 \left(\frac{m^3}{kgCat \cdot s}\right)$	0.947	2.81	4.49	8.32	8.56
$k_{21} \times 10^2 \left(\frac{m^3}{kgCat \cdot s}\right)$	0.911	4.88	26.4	15.1	4.00
r_1	11.7	11.6	12.3	8.8	5.3
r_2	0.11	0.04	0.01	0.03	0.15

活性较高, 而另一种较低. 王立等^[13]对钼系复合载体催化剂淤浆聚合制得的乙丙共聚物进行了¹³C-NMR 分析, 并用 Newton-Raphson 方法计算得, $r_1 = 1.13$, $r_2 = 0.66$. 谢美然等^[14]用¹³C-NMR 测定了由单茂基钛化合物/ $mMAO$ 催化体系制备的乙烯/丙烯共聚物大分子链的立体结构和单体序列分布, 得到单体竞聚率, $r_1 = 7.91 \pm 0.06$, $r_2 = 0.135 \pm 0.03$. 通过对本研究合成产物¹³C-NMR 分析发现, 共聚物结构具有很复杂的多分散性, 共聚物中含有 EPR, EPR/长乙烯嵌段物和 PP/长乙烯嵌段物^[15]. 这除了由于催化体系为多活性中心外, 气相聚合中的单体扩散对聚合物分子结构也有很大影响, 并且聚合过程是一非稳态过程, 不同聚合时段所得大分子的立体结构和单体序列分布都不同, 所以¹³C-NMR 测得的结果是一时均值, 且必然是多分散性的.

综上所述, 烯烃气相聚合是一个反应-扩散耦合的过程, 过程比较复杂, 其动力学行为必须从反应和传质两方面进行研究. 本研究将聚合速率与传质数据相结合, 求得乙烯-丙烯共聚四个反应速

率常数、竞聚率及其与温度的关系以及活化能.

致谢 本研究合成及表征工作与浙江大学高分子系张玉清博士合作完成.

REFERENCES

- 1 Ma Qingshan(马青山), Feng Lianfang(冯连芳), Zhang Lifeng(张立峰), Wang Kai(王凯). *Petrochemical Technology* (石油化工), 1999, 28(10): 666 ~ 670
- 2 Flood S, Choi K R, Taglor T W, Ray W H. *J Appl Polym Sci*, 1986, (32): 2935 ~ 2960
- 3 Wang C T, Smith J M. *AIChE J*, 1983, 29(1): 132 ~ 136
- 4 Michaels A S, Bixler H J. *J Polym Sci*, 1961, 50: 413 ~ 426
- 5 Michaels A S, Bixler H J. *J Polym Sci*, 1961, 50: 393 ~ 412
- 6 McCall D W, Slichter W P. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1861 ~ 1868
- 7 Schmeal W R, Street J R. *AIChE J*, 1971, (17)5: 1188 ~ 1197
- 8 Floyd S, Hutchinson R A, Ray W H. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32: 5451 ~ 5479
- 9 Floyd S, Heiskanen T, Taylor T W, Mann G E, Ray W H. *J Appl Polym Sci*, 1987, 33: 1021 ~ 1065
- 10 Ma Qingshan(马青山). *Studies on Reactor-made Granule Polyolefine Alloy by Gas-phase in-situ Copolymerization*. Ph D Dissertation. Zhejiang University, 1999
- 11 Usami T, Gotoh Y, Takayama S. *Macromolecules*, 1986, 19: 2722 ~ 2726
- 12 Kakugo M, Naito Y, Mizunuma K, Miyatake T. *Macromolecules*, 1982, 15: 1150 ~ 1152
- 13 Wang Li(王立), Feng Linxian(封麟先), Yang Shilin(杨士林). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1994, (1): 14 ~ 19
- 14 Xie Meiran(谢美然), Wu Qing(伍青), Lin Shang'an(林尚安). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (6): 779 ~ 782
- 15 Zhang Yuqing(张玉清), Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (6): 692 ~ 695

STUDIES ON KINETICS OF ETHYLENE-PROPYLENE GAS-PHASE COPOLYMERIZATION

MA Qingshan, WANG Wenqing, FENG Lianfang, WANG Kai

(State Key Laboratory of Polymerization Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The estimation of kinetic parameters is a critical part of developing process model for industrial polymerization processes. For the calculation of a process model, propagation rate constants, which vary from one catalyst system to another, must be known. The propagation rate constants and activation energies of gas-phase ethylene-propylene copolymerization processes catalyzed by the Ziegler-Natta catalyst, combining with the mass transfer research, were estimated.

Key words Ethylene-propylene copolymerization, Ziegler-Natta catalyst, Gas-phase polymerization, Kinetics