

## 乙烯淤浆聚合物体系的相平衡计算

沈航<sup>1</sup>, 顾雪萍<sup>1</sup>, 冯连芳<sup>1</sup>, 汤志武<sup>2</sup>, 刘波<sup>2</sup>

(1. 浙江大学化学工程与生物工程学系, 聚合反应工程国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

2. 中国石化扬子石油化工有限公司, 江苏 南京 210048)

**摘要:** 乙烯淤浆聚合反应体系的流程模拟与优化过程中气液相平衡的准确计算影响到聚乙烯生成量和聚乙烯分子量的模拟。通过再参数化含链扰动统计缔合流体理论(Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory, PC-SAFT)状态方程, 建立了乙烯淤浆聚合体系物性的计算方法。以文献数据为基准, 利用 Polymers Plus 软件平台, 分别得到了乙烯、氢气、己烷、聚乙烯、氮气纯组分的 PC-SAFT 方程的模型参数, 并在准确确定纯组分模型参数的基础上, 得到了乙烯-己烷、氢气-己烷、氮气-己烷、以及聚乙烯-乙烯、聚乙烯-己烷组分二元交互系数。计算结果表明, 采用再参数化 PC-SAFT 状态方程可以准确计算乙烯淤浆聚合反应体系的纯组分物质性质和两组分之间的相平衡。同时对工业过程中 5 个不同牌号聚乙烯的反应器内气液平衡状态进行了模拟计算, 氢气与乙烯在气相的摩尔比与工业分析值能很好地吻合, 最大误差为 7.5%。

**关键词:** 含链扰动统计缔合流体理论; 物性计算; 相平衡; 乙烯淤浆体系

**中图分类号:** TQ051.13

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2006)06-0926-06

### 1 前言

聚合物体系相平衡的准确计算是聚合过程流程模拟、设计和优化的基础和难点。由于聚合物与小分子结构上的差别, 使含有聚合物的流体在热力学尤其相平衡方面与普通流体有所不同, 导致含有聚合物的体系物性模拟更为复杂。所以针对聚合物体系选择合适的物性模型并确定准确的物性模型参数尤为重要和困难。以往的研究提出的物性计算模型主要有状态方程模型和活度系数模型两大类。Bokis 等<sup>[1]</sup>指出, 活度系数模型适用于含有极性分子和强氢键组分的低压体系, 状态方程适用于非极性分子的中高压情况。烯烃聚合体系较适合采用状态方程模型, 基于不同理论的状态方程有各自特定的应用范围。

Gross 等<sup>[2]</sup>提出了 PC-SAFT 模型, 并研究了聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯体系的物性, 指出 PC-SAFT 状态方程较统计缔合流体理论 (Statistical Associating Fluid Theory, SAFT) 方程更适合计算聚合物的热力学性质以及聚合物-溶剂体系的气液平衡。由于 PC-SAFT 状态方程在聚合物性质计算方面的出色表现, 近年来很多研究者将其运用于聚合物体系的物性计算。Gross 等<sup>[3]</sup>采用 PC-SAFT 状态模型对乙烯液相聚合流程中的聚乙烯-乙烯气液分离罐进行计算。Cheluguet 等<sup>[4]</sup>对高压乙烯聚合流程采用 PC-SAFT 进行相平衡计算, 其中管式反应器压力高达 200 MPa。Khare 等<sup>[5]</sup>针对气相丙烯聚合流程

建模, 采用 PC-SAFT 对全流程各个单元中的组分物性进行计算。由于乙烯淤浆聚合体系组分较多, 相平衡更为复杂, 针对该体系进行物性建模较少。

本工作以文献数据为基础, 采用 PC-SAFT 状态方程模型和 Polymers Plus 软件平台, 通过再参数化 PC-SAFT 状态方程, 建立了乙烯淤浆聚合体系相平衡的计算方法, 并与文献数据和工厂测量数据进行了比较。

### 2 PC-SAFT 状态方程

PC-SAFT 状态方程是对 SAFT 方程的扩展, 2 个方程都基于流体扰动理论。PC-SAFT 方程基于真实相互作用的链状流体行为, 考虑聚合物分子之间小分子链段的相互吸引力和排斥力。根据扰动理论, 分子之间的作用力分为斥力和引力两部分, 其中引力部分作为扰动项。PC-SAFT 状态方程的完全表达式为

$$\frac{pv}{RT} = Z = Z^{\text{id}} + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}}, \quad (1)$$

式中,  $Z^{\text{id}}$ ,  $Z^{\text{hc}}$ ,  $Z^{\text{disp}}$  分别为理想气体、硬链和扰动对压缩因子  $Z$  的贡献。对于含  $m$  个链段的硬球链的一阶扰动为

$$Z^{\text{hc}} = \bar{m}Z^{\text{hs}} - \sum_i x_i (m_i - 1) \rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{\text{hs}}}{\partial \rho}, \quad (2)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i. \quad (3)$$

对于纯组分, 根据扰动理论计算纯链式分子链之间

收稿日期: 2005-11-11, 修回日期: 2006-01-17

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目(编号: 2005CB623804)

作者简介: 沈航(1980-), 女, 河南省洛阳市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 冯连芳, 通讯联系人, Tel: 0571-87951307, E-mail: fenglf@mail.hz.zj.cn.

的吸引力, 应用二阶扰动理论, Helmholtz 自由能的贡献可表示为

$$\frac{A^{\text{disp}}}{kTN} = \frac{A_1}{kTN} + \frac{A_2}{kTN}, \quad (4)$$

其中,  $\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho m^2 \frac{\varepsilon}{kT} \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{\text{hc}}\left(m, x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx,$  (5)

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho m \left[ 1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho} \right]^{-1} m^2 \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \sigma^3 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{\text{hc}}\left(m, x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \right]. \quad (6)$$

令  $I_1 = \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{\text{hc}}\left(m, x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx,$  (7)

$$I_2 = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{\text{hc}}\left(m, x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \right], \quad (8)$$

$I_1, I_2$  为密度和链段数的函数, 可用密度的幂次表示, 幂次为链段长度的函数, 即

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i, \quad (9)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i. \quad (10)$$

纯组分的一元参数链段数  $m$ 、链段直径  $\sigma$ 、能量参数  $\varepsilon/k_B$  可以通过对组分蒸气压、PVT 数据的拟合得到。

对于混合物, 应用 Van der Waals 流体混合理论, 扰动项的计算公式为

$$\frac{A_1}{kTN} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \sigma_{ij}^3, \quad (11)$$

$$\frac{A_2}{kTN} = -\pi\rho \bar{m} \left[ 1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho} \right]^{-1} I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3, \quad (12)$$

其中  $\sigma_{ij} = 1/2(\sigma_i + \sigma_j),$  (13)

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - K_{ij}). \quad (14)$$

对于混合物, PC-SAFT 模型中相互作用的二元参数为  $K_{ij}$ , 可通过二元组分之间相平衡数据拟合得到。

### 3 乙烯淤浆聚合反应体系

在乙烯淤浆聚合反应体系中, 反应在溶剂己烷中进行. 体系中含单体乙烯、链转移剂氢气、溶剂己烷、压力调节气氮气及聚乙烯, 少量共聚单体丙烯或 1-丁烯、杂质甲烷、乙烷, 忽略催化剂四氯化钛和助催化剂三乙

基铝对体系相平衡的影响. 因不同牌号聚乙烯生产要求不同, 聚合体系温度在 345~360 K、压力在 0.2~0.75 MPa 之间. 反应器顶部冷凝系统的温度介于室温与反应温度之间.

乙烯在己烷中的溶解度决定聚乙烯的产率, 氢气在己烷中的溶解度决定聚乙烯的分子量. 组分间的相互作用使聚乙烯淤浆体系的相平衡计算成为流程模拟的难点问题.

## 4 模型参数的确定

### 4.1 一元参数的确定

通常拟合 PC-SAFT 状态方程的一元参数需要组分的饱和蒸气压和饱和液相密度数据. 乙烯、氢气、己烷、氮气的物性数据来源于 NIST Chemistry Webbook 数据库 (<http://webbook.nist.gov>).

表 1 中己烷的一元参数采用 293.15~383.15 K 温度范围内己烷气液平衡的压力和液相密度拟合得到. 图 1 以己烷的饱和蒸气压为例, 采用该组参数能很好地拟合己烷的性质.

表 1 乙烯淤浆聚合体系 PC-SAFT 一元参数

Table 1 The pure-component parameters for PC-SAFT in ethylene slurry polymerization system

Component	$m$	$\sigma$ (nm)	$\varepsilon/k_B$ (K)	$r$
Ethylene	1.5566	0.34358	179.53	-
Hexane	3.0793	0.37821	235.917	-
Nitrogen	2.0123	0.27878	70.6139	-
Hydrogen	0.9862	0.282	20.88	-
HDPE	-	0.31368	224.93	0.05301

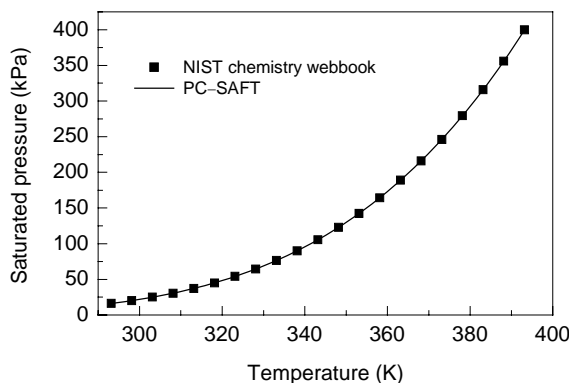


图 1 己烷饱和蒸气压计算结果比较

Fig.1 Comparison of PC-SAFT predicted saturated pressure and NIST data for hexane

乙烯的临界温度低于体系反应温度, 采用乙烯在 200~280 K 下的饱和状态数据与在 318.15~363.15 K, 0.1~10 MPa 下的气相密度共同拟合得到表 1 中乙烯的一元参数. 图 2 为乙烯气相热容计算值与文献值的比较.

氮气在 60~124 K 下气液平衡, 将氮气的气液平衡

的压力、液相密度和氮气在 318.15~363.15 K, 0.1~10 MPa 范围内的气相密度共同拟合得到表 1 中的参数。

氢气在温度 4~15 K 下气液平衡, 由于氢气的气液平衡状态与聚合体系状态相差甚远, 故氢气的参数采用在反应状态附近的气相密度回归得到。利用表中的参数计算的温度在 318.15~363.15 K、压力在 0.1~2 MPa 的氢气相热容和气相密度结果与文献值误差均小于 1%。

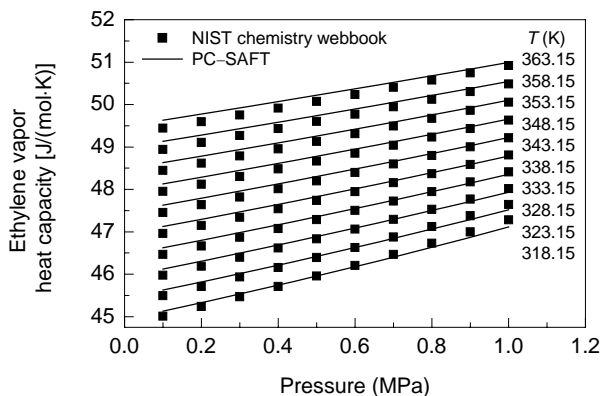


图 2 乙烯气相摩尔热容比较

Fig.2 Comparison between reference data and calculated results of ethylene vapor heat capacity

在 PC-SAFT 状态方程中, 参数  $m$  与分子质量有关, 聚合物的  $m$  随数均分子量的变化而变化, 因此聚合物不能采用  $m$  作为参数直接使用, 应采用  $m$  与数均分子量的比值  $r$  作为聚合物的模型参数。参数  $r$  采用聚合物熔融态密度回归得到。而单纯利用熔融态密度回归得到的聚合物一元参数计算聚乙烯与其他物质二元相平衡误差较大, 因此聚乙烯的一元参数由聚乙烯熔融态密度<sup>[6]</sup>和聚乙烯在乙烯中的浊点数据<sup>[7]</sup>共同拟合, 结果见表 1。该组参数可以准确计算熔融态聚乙烯的密度, 在二元相平衡计算中也可得到较为满意的结果。

#### 4.2 二元交互参数的确定

体系各组分之间的相互影响不仅关系到聚合反应器内的气液平衡, 同时影响聚合反应过程中聚合物的产量和相对分子量分布。在 PC-SAFT 状态方程中, 用于计算组分之间相互作用的参数为二元作用参数  $K_{ij}$ , 该参数一般采用文献中二组分间的相平衡数据作为基准进行拟合。本工作收集了乙烯在己烷中的溶解度<sup>[8]</sup>、氢气在己烷中的溶解度<sup>[9]</sup>、氢气在乙烯中的溶解度<sup>[10]</sup>、氮气在己烷中的溶解度<sup>[11]</sup>、乙烯在聚乙烯中的溶解度<sup>[12]</sup>、聚乙烯在己烷中的溶解度<sup>[13]</sup>数据, 并结合表 1 中体系纯组分的方程参数拟合得到 6 组组分之间的二元交互参数, 结果如表 2 所示。

##### 4.2.1 乙烯-己烷

在淤浆聚合反应器中, 乙烯溶于己烷进行聚合反

应, 乙烯在己烷中的溶解度影响聚乙烯的生成速率。Owczarek 等<sup>[8]</sup>给出了在 293.1 和 333.1 K、压力在 0~3.5 MPa 时乙烯溶解在己烷中的摩尔分率。由图 3 可见, 采用表 1 和 2 中参数的计算结果与文献值最大误差 1.8%。

表 2 乙烯淤浆聚合体系 PC-SAFT 二元参数

Table 2 Values of binary interaction parameter  $K_{ij}$  for the equation of state of PC-SAFT in ethylene slurry polymerization system

	Hexane	Ethylene	Hydrogen	Nitrogen	Polyethylene
Hexane	—	0.02917	0.1144	0.0904	0.07119
Ethylene	0.02917	—	-0.02146	—	-0.04662
Hydrogen	0.1144	-0.02146	—	—	—
Nitrogen	0.0904	—	—	—	—
Polyethylene	0.07119	-0.04662	—	—	—

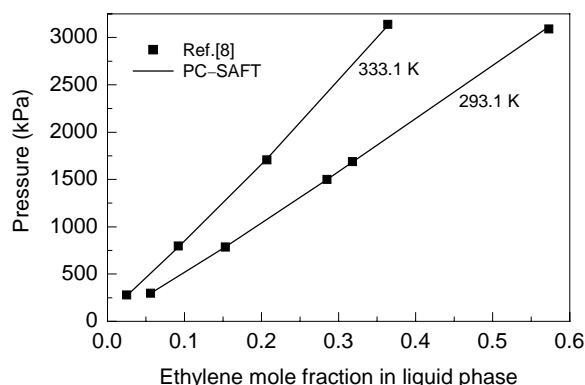


图 3 乙烯在己烷中的摩尔分率

Fig.3 Comparison of reference data<sup>[8]</sup> and PC-SAFT correlation for vapor-liquid equilibrium of ethylene-hexane system

##### 4.2.2 氢气-己烷

聚合物分子量的不同决定了其产物的加工方式和应用范围。氢气作为链转移剂, 它在己烷中的溶解度决定产物的分子量。图 4 为氢气在己烷中的溶解度 PC-SAFT 状态方程的计算结果与文献值<sup>[9]</sup>的比较, 在 344.3, 377.6, 410.9 K 下氢气在纯己烷中的溶解度计算结果和文献值一致。

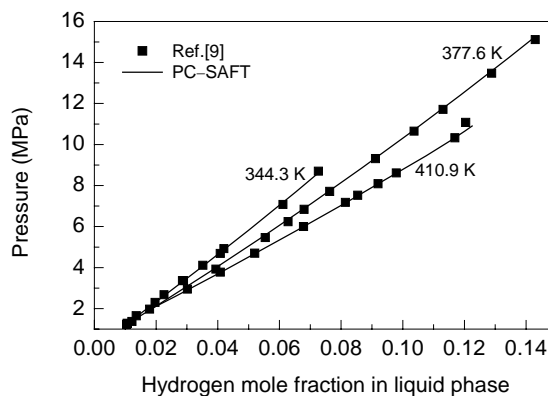


图 4 氢气在己烷中的溶解度计算值和文献值<sup>[9]</sup>的比较

Fig.4 Comparison between reference data<sup>[9]</sup> and calculated results of hydrogen solubility in hexane

### 4.2.3 氢气-乙烯

氢气和乙烯之间的相互作用影响氢气和乙烯在己烷中的溶解度. Williams 等<sup>[10]</sup>给出了氢气和乙烯的气液平衡数据. 图 5 为不同温度下 PC-SAFT 计算值与文献值的比较, 采用表 2 中氢气-乙烯二元交互参数可以准确计算二者的气液平衡.

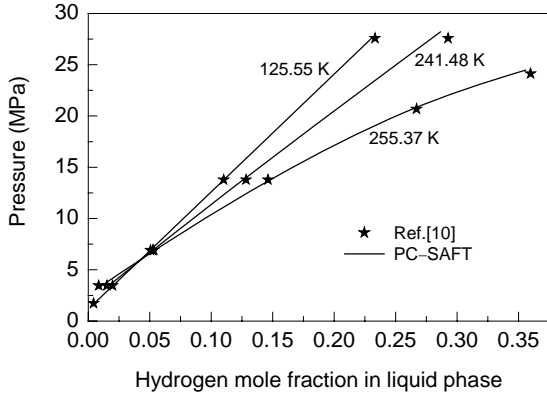


图 5 氢气-乙烯气液平衡计算值与文献值<sup>[10]</sup>的比较  
Fig.5 Comparison of reference data<sup>[10]</sup> and PC-SAFT correlation for vapor-liquid equilibrium of hydrogen-ethylene system

### 4.2.4 氮气-己烷

聚合釜内氮气的存在也会影响体系的气液平衡. Poston 等<sup>[11]</sup>给出了氮气和己烷体系的气液平衡数据, 如图 6 所示, 再参数化后的 PC-SAFT 状态方程可以较为准确地计算较宽温度、压力范围内两组分的气液平衡.

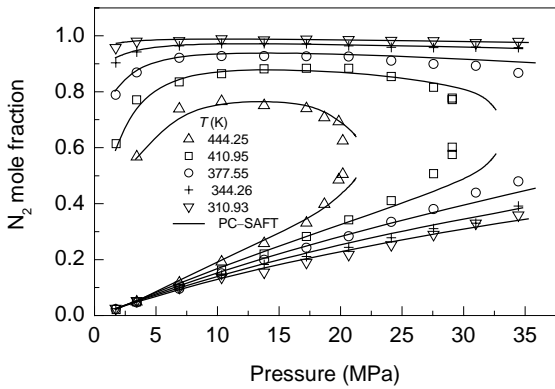


图 6 氮气-己烷体系的气液平衡计算值和文献值<sup>[11]</sup>的比较  
Fig.6 Comparison of vapor-liquid equilibrium reference data<sup>[11]</sup> and PC-SAFT correlation for ethylene-hexane system

### 4.2.5 乙烯-聚乙烯

乙烯淤浆聚合体系由于液相中存在大量聚乙烯, 聚乙烯在乙烯中的溶解度较乙烯在聚乙烯中的溶解度对于体系相平衡影响更大. 图 7 为乙烯在聚乙烯中的溶解度与 Hao 等<sup>[12]</sup>的实验数据的比较, 计算结果和实验数据相符.

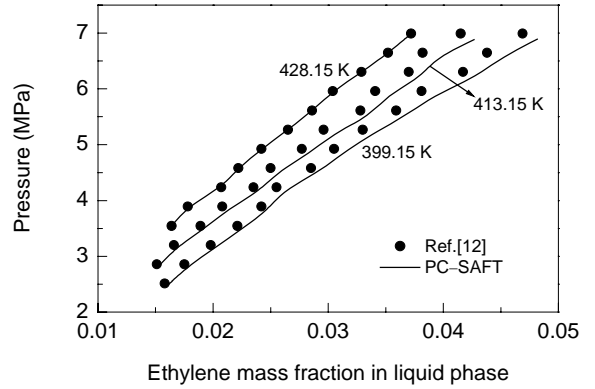


图 7 乙烯在聚乙烯中的溶解度  
Fig.7 Comparison of reference data<sup>[12]</sup> and PC-SAFT correlation for the ethylene-polyethylene system

### 4.2.6 聚乙烯-己烷

聚乙烯的存在影响己烷的气液平衡, 从而影响乙烯、氢气在己烷中的溶解度, 同时影响后续流程中聚乙烯和己烷的分离计算. Kennis 等<sup>[13]</sup>给出了 0~8 MPa, 300~430 K 条件下聚乙烯在己烷中的溶解度数据, 给出了两种类型的相平衡数据, 分别为己烷的泡点数据和油点数据. 体系中己烷处于气液平衡, 选择己烷-聚乙烯体系的泡点数据作为二元交互参数再参数化的基础及计算结果的比较标准. 图 8 为聚乙烯在己烷中的溶解度计算值与 Kennis 实验数据的比较, 拟合得到的聚乙烯-己烷二元交互系数见表 2, 采用该二元参数计算聚乙烯在己烷中的溶解度的计算结果与文献值的误差小于 0.1%.

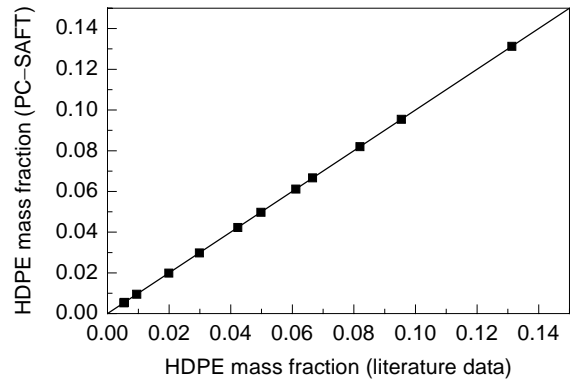


图 8 聚乙烯在己烷中的质量分率计算结果和文献值<sup>[13]</sup>的比较  
Fig.8 Comparison between reference data<sup>[13]</sup> and calculated results of polyethylene solubility in hexane

## 5 多组分体系模型验证

在确定体系组分 PC-SAFT 一元和二元交互参数后, 以不同的工业操作状态为基准, 计算了反应器气相中氢气乙烯的摩尔比, 并与工业分析值进行了比较.

进料包括乙烯、氢气、己烷、循环母液、循环气体, 反应器内生成的聚乙烯作为聚乙烯的进料. 循环母液中

含有少量聚合度较低的聚乙烯. 循环气体含乙烯、氢气、己烷以及少量的惰性气体, 体系处于稳定状态. 在模拟计算过程中不考虑少量惰性气体的影响.

反应器气相中含氢气、乙烯和己烷. 在工业生产中, 反应器气相中的氢气乙烯摩尔比是重要的控制参数, 通过调节氢气进料量使氢气乙烯比在一定的范围内, 从而使产品分子量符合生产要求.

采用表 1 和 2 中参数对 5 个不同牌号聚乙烯的反应器内相平衡进行模拟计算, 结果见表 3, 气相氢气乙烯摩尔比的计算值与工业分析值能很好地吻合.

表 3 工厂和模型计算的氢气乙烯比的结果

Table 3 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene (mole fraction) between plant data and calculated results

	$T$ (K)	$p$ (MPa)	$H_2/C_2H_4$ (Plant)	$H_2/C_2H_4$ (Model)	Error (%)
Grade A	357.15	0.65	3.43	3.38	-1.46
Grade B	358.15	0.54	0.55	0.53	-3.64
Grade C	358.15	0.73	5.55	5.97	7.57
Grade D	358.15	0.69	5.87	5.95	1.36
Grade E	355.17	0.56	2.08	2.14	2.88

## 6 结论

(1) 采用乙烯、己烷、氮气的饱和蒸汽压和饱和液相密度、氢气的气相摩尔体积、聚乙烯的熔融态密度和其在乙烯中的浊点数据, 拟合得到乙烯淤浆聚合体系中乙烯、己烷、氮气、氢气、聚乙烯淤浆聚合体系 PC-SAFT 状态方程的一元参数.

(2) 收集乙烯-己烷、氢气-己烷、乙烯-氢气、氮气-己烷、乙烯-聚乙烯、聚乙烯-己烷的相平衡数据, 拟合得到聚乙烯淤浆聚合体系 PC-SAFT 的二元交互系数.

(3) 利用再参数化的 PC-SAFT 方程算体系纯物质的密度、热容、饱和蒸汽压、摩尔蒸发焓等物性, 计算结果与文献值基本吻合. 在准确计算一元物性的基础上, 利用回归得到的二元参数进行相平衡计算, 再参数化的 PC-SAFT 状态方程可以准确计算乙烯和氢气在己烷中的溶解度、氢气在乙烯中的溶解度、氮气和己烷气液平衡数据、乙烯在聚乙烯中的溶解度及聚乙烯在己烷中的溶解度.

(4) 利用回归得到的组分参数, 对工业操作状态下的过程进行了模拟计算, 气相中氢气乙烯摩尔比的计算值与分析值能很好地吻合. 结果表明, 在工业生产条件下, 采用本工作参数可以得到准确的气液平衡计算结果.

符号表:

$A$	Helmholtz 自由能 (J)
$A_1, A_2$	Helmholtz 自由能的一阶和二阶扰动项 (J)
$a_i(m), b_i(m)$	与链段数有关的函数
$d$	与温度有关的链段直径 (nm)
$g^{hc}$	硬链流体平均半径分布函数

$I_1, I_2$	密度和链段数函数	$k$	Boltzman 常数 (J/K)
$k_B$	玻尔兹曼常数 ( $k_B=1.38 \times 10^{-23}$ J/K)		
$K_{ij}$	二元交互参数	$m$	链段数
$\bar{m}$	体系平均链段数	$N$	分子数
$P$	体系压力 (Pa)	$R$	气体常数 [J/(mol·K)]
$r$	链段数和数均分子量的比值 (mol/g)		
$T$	温度 (K)	$\bar{u}(x)$	势能函数 (J)
$v$	摩尔体积 ( $m^3/mol$ )	$X$	两链段之间的对比半径
$x$	组分摩尔分率	$Z$	压缩因子
$\varepsilon$	势能 (J)	$\rho$	分子密度 ( $nm^{-3}$ )
$\sigma$	链段直径 (nm)	$\eta$	压缩分率
上标			
disp	扰动项贡献	hc	硬球链项贡献
hs	硬球项贡献	$i$	幂级数项
id	理想气体贡献		
下标			
$i, j$	组分		

参考文献:

- [1] Bokis C, Orbey H, Chen C. Property Model of Polymer Processes [J]. Chem. Eng. Prog., 1999, (4): 39-52.
- [2] Gross J, Sadowski G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(4): 1244-1260.
- [3] Gross J, Sadowski G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41(5): 1084-1093.
- [4] Cheluguet E, Bokis C, Wardhaugh L, et al. Modeling Polyethylene Fractionation Using the Perturbed-Chain [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41(5): 968-988.
- [5] Khare N, Lucas B, Seavey K, et al. Steady-state and Dynamic Modeling of Gas-phase Polypropylene Processes Using Stirred-bed Reactors [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43(4): 884-900.
- [6] Olabisi O, Simha R. Pressure-Volume-Temperature Studies of Amorphous and Crystallizable Polymers [J]. Exp. Macromolecules, 1975, 8(2): 206-210.
- [7] Vries T J, Somers P J A, Loos T W, et al. Phase Behavior of Poly (Ethylene-co-propylene) in Ethylene and Carbon Dioxide: Experimental Results and Modeling with the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(12): 4510-4515.
- [8] Owczarek I, Goral M, Blazej K. Vapor-Liquid Equilibria, Volume 7, Hydrocarbons Part 3 Binary Systems of  $C_1$  to  $C_4$  with  $C_2$  to  $C_{40}$  Hydrocarbons [M]. Warsaw: Thermodynamics Data Center, 1999. 67.
- [9] Gao W, Robinson R L Jr, Gasem K A M. Solubilities of Hydrogen in Hexane and of Carbon Monoxide in Cyclohexane at Temperatures from 344.3 to 410.9 K and Pressures to 15 MPa [J]. J. Chem. Eng. Data, 2001, 46(3): 609-612.
- [10] Williams R B, Katz D L. Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems, Hydrogen with Ethylene, Ethane, Propylene, and Propane [J]. Ind. Eng. Chem., 1954, 46(12): 2512-2520.
- [11] Poston R S, McKetta J J. Vapor-Liquid Equilibrium in the  $n$ -Hexane-Nitrogen System [J]. J. Chem. Eng. Data, 1966, 11(3): 364-365.
- [12] Hao W, Elbro H S, Alessi P. Polymer Solution Data Collection, Part 1: Vapor-Liquid Equilibrium [M]. Frankfurt: Dechema, 1992. 106-111.
- [13] Kennis H A J, Loos T W D, Arons J S. The Influence of Nitrogen on the Liquid-Liquid Phase Behaviour of the System  $n$ -Hexane-Polyethylene: Experimental Results and Predictions with the Mean-field Lattice-gas Model [J]. Chem. Eng. Sci., 1990, 45(7): 1875-1884.

## Modeling of Phase Equilibrium in Ethylene Slurry Polymerization System

SHEN Hang<sup>1</sup>, GU Xue-ping<sup>1</sup>, FENG Lian-fang<sup>1</sup>, TANG Zhi-wu<sup>2</sup>, LIU Bo<sup>2</sup>

(1. State Key Lab. Chem. Eng., Polymer Reaction Engineering Division, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

2. Sinopec Yangzi Petrochemical Company Ltd., Nanjing, Jiangsu 210048, China)

**Abstract:** In modeling and optimization of ethylene slurry polymerization process, the phase equilibrium computation accuracy has decided the polyethylene production quantity and the molecular weight simulation accuracy. The equation of state of perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) was applied to predict thermodynamic properties and phase equilibrium data in ethylene slurry polymerization system through Polymers Plus software. The related parameters of pure components of ethylene, hydrogen, hexane, polyethylene and nitrogen were obtained based on literature data. The interaction parameters of binary systems between ethylene and hexane, hydrogen and hexane, ethylene and hydrogen, ethylene and polyethylene, hexane and polyethylene were regressed. Comparing the results from modeling and literatures, the reparameterized equation of state of PC-SAFT can exactly predict component thermodynamic properties and phase equilibrium of binary system. The predictions of the ratio between hydrogen and ethylene in molar fraction are in agreement with those from plant.

**Key words:** PC-SAFT; physical properties; phase equilibrium; ethylene slurry polymerization system