

文章编号: 1001-8719(2007)03-0070-05

非稳态操作下的聚丙烯液相环管 反应器中微观模拟

MICRO-SIMULATION FOR PROPYLENE POLYMERIZATION IN LIQUID PHASE LOOP REACTORS AT NON-STEADY OPERATION CONDITIONS

王 静¹, 罗正鸿², 郑 屹², 曹志凯², 温少桦²WANG Jing¹, LUO Zheng-hong², ZHENG Yi², CAO Zhi-kai², WEN Shao-hua²

(1. 兰州石化职业技术学院 石油化学工程系, 甘肃 兰州 730060; 2. 厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

(1. *Chemical Engineering Department, Lanzhou Petrochemical College of Technology, Lanzhou 730060, China;*2. *Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

摘要: 采用机理建模方法对丙烯在环管反应器中的液相聚合过程进行了模型化研究。分析了流体在反应器中的混合模式, 并联用机理分析方法建立了环管反应器中丙烯液相聚合微观数学模型(方程组)。此外, 应用所建立的模型分析了工业上几种典型的非稳态操作过程。结果表明, 在非稳态操作下, 模拟结果和工业数据吻合较好。

关键词: 丙烯液相聚合; 环管反应器; 聚合机理; 动态模拟

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

Abstract: The propylene polymerization in a liquid-phase loop reactor was simulated based on the polymerization mechanism. According to the analysis for the flow behavior in the loop reactor and the mechanism for the propylene polymerization, the micro-model for the propylene polymerization in the loop reactor at non-steady operation conditions was developed and implemented. Moreover, the proposed model was used to simulate several typical dynamic polymerizations in industry. The investigated results showed that the simulated results matched quite well with the industrial data.

Key words: liquid phase propylene polymerization; loop reactor; polymerization mechanism; dynamic simulation

目前, 聚丙烯(PP)已成为通用树脂中发展最快的一种^[1]。相应的 PP 工业技术按聚合类型可分为 4 大类: 溶液法、溶剂法、液相本体法及气相法。其中液相本体聚合法具有效率高、单耗低、生产出的 PP 品种多等优点受到人们重视并被广泛应用, 该聚合方法已成为我国 PP 工业中的主要生产工艺。液相本体工艺所采用的反应器主要是环管反应器。

1961 年 Philips 公司首次应用了环管式聚合釜生产 PP, 环管内液体以较高的速率流动, 达到较充分的混合, 环管带有夹套, 以水为冷媒带走聚合反

应放出的热量。目前我国引进和建设了不少以 Spheripol 工艺(环管液相本体聚合)为主的 PP 生产装置^[2]。

笔者近几年较为系统研究了 PP 环管聚合技术中有关丙烯在液相环管反应器中的聚合行为^[3-7], 包括参照文献^[8-9], 并以国内某厂的环管丙烯聚合反应器为建模对象建立了稳态条件下的宏观模型^[3-4]; 采用机理建模法建立了 PP 本体液相环管反应器的微观动力学模型, 利用该微观模型模拟了稳态操作条件下的环管内丙烯均聚动力学^[5]。但是

收稿日期: 2006-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(20406016)和中国石油化工股份有限公司项目(x505029)资助

通讯联系人: 罗正鸿, E-mail: luozh@xmu.edu.cn

到目前为止,国内结合工业现场数据,对非稳态操作条件下,液相环管反应器生产过程的微观模拟鲜有报道。

笔者针对环管中液相本体法(Spheripol工艺)的丙烯聚合过程进行了模型化研究,建立了非稳态操作条件下的PP液相环管反应器中微观数学模型(动态模型)。利用动态模型,并结合工业现场数据模拟了几种工业现场典型的非稳态聚合过程(开车、停车、产品牌号切换过程)。

1 环管反应器及丙烯聚合机理

Spheripol工艺中的核心装置是环管反应器^[3-4]。丙烯在环管反应器内的聚合为配位阴离子聚合机理,普适的基元反应主要由链引发、链增长、

链终止及链转移等组成。其中链终止及链转移反应存在很多种形式,链终止包括自终止、双基终止,链转移反应包括向H₂、丙烯单体、烷基铝、活性链等的转移。考虑到笔者研究的反应属于丙烯均聚,因此,在本文中讨论的丙烯聚合链终止反应只考虑自终止,链转移反应包括向H₂、单体、烷基铝转移。所采用的丙烯聚合机理(基元反应)详见文献[5-7]。

2 微观动态数学模型

在本研究中建模对象(反应器及反应机理)与文献[5]一致,但处理的是非稳态聚合过程,所以以下模型中各物理量数值随时间而变化。参照文献[5]中笔者建立的耦合反应器模型,对各物料进行衡算,建立矩方程组。

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{iM}[C^*][M] - (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_0 + \frac{q_{0,f} - q_0}{V} \quad (1)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{iM}[C^*][M] + k_p[M]_0 - (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_1 + \frac{q_{1,f} - q_1}{V} \quad (2)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{iM}[C^*][M] + k_p[M](0 + 2\mu_1) - (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_2 + \frac{q_{2,f} - q_2}{V} \quad (3)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_0 + \frac{q_{\mu_0,f} - q_{\mu_0}}{V} \quad (4)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_1 + \frac{q_{\mu_1,f} - q_{\mu_1}}{V} \quad (5)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3] + k_d)_2 + \frac{q_{\mu_2,f} - q_{\mu_2}}{V} \quad (6)$$

分别对丙烯单体、催化剂、H₂和AlR₃作物料衡算,得到如下微分方程组:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{iM}[M][C^*] - (k_p + k_{trM})[M]_0 + \frac{q[M]_f - q[M]}{V} \quad (7)$$

$$\frac{d[C^*]}{dt} = (k_{trM}[M] + k_{trH}[H_2] + k_{trA}[AlR_3])_0 - k_{iM}[M][C^*] - k_d[C^*] + \frac{q[C^*]_f - q[C^*]}{V} \quad (8)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -k_{trH}[H_2]_0 + \frac{q[H_2]_f - q[H_2]}{V} \quad (9)$$

$$\frac{d[AlR_3]}{dt} = -k_{trA}[AlR_3]_0 + \frac{q[AlR_3]_f - q[AlR_3]}{V} \quad (10)$$

对方程(1)~(10)联立求解,再结合转化率(固含率, x)和质均相对分子质量(A)的定义式即可得 x 和 A 。工业上,环管反应器中质均相对分子质量、转化率和聚丙烯熔融指数(B , g/(10 min))存在下面关系^[5]:

$$A = A_{CS} \frac{2 + \mu_2}{1 + \mu_1} \quad A_{CS} \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (11)$$

$$\frac{x}{910} + \frac{1-x}{408} = \frac{1}{10} \quad (12)$$

$$\lg B = 18.56 - 3.36 \lg A \quad (13)$$

在式(1)~(12)中, M 为丙烯单体, C^* 为催化剂活性中心, AlR_3 为烷基铝, k 为各基元反应速率常数; k 的下标分别为: iM 为链引发, p 为链增长, trM 为向 M 的链转移, trH 向 H_2 的链转移, trA 向 AlR_3 的链转移, d 为链终止; A_{CS} 为丙烯摩尔质量(kg/mol); ρ 为环管中反应物料的密度(kg/m³); q 为体积流量, m³/s; t 为反应时间, s; μ_i 为反应器内死聚物浓度的 i 阶矩($i=0, 1, 2$), kmol/m; μ_i 为反应器内活聚物浓度的 i 阶矩($i=0, 1, 2$), kmol/m; 下标 f 表示进料。

3 工业现场数据采集及模型计算方法的确定

需读取及采集的现场数据有:原料(丙烯、催化剂及 H_2) 浓度、丙烯转化率、PP 熔融指数及 PP 质均相对分子质量。现场取样方法及样品测试与数据获取同文献[5]。模型求解时所需输入原料及物性参数由现场采集到的数据确定。

本模型的方程是一组刚性常微分方程,求解这组方程通常的做法是先选择合适算法,然后在适当的语言下编程求解,但这种做法一般需要耗费大量的时间和精力。目前的工程数学软件 MATLAB6.5 为求解常微分方程组提供了一组配套齐全、结构严谨的函数。采用 ode15s 函数指令对模型进行求解和仿真。

4 结果与讨论

将在某厂采集到的操作参数和工业数据输入到模型中,模拟计算了聚丙烯生产的开车、停车、产品牌号切换过程(非稳态操作过程)。

4.1 开车过程

图 1 为开车过程中转化率、质均相对分子质量和熔融指数随时间的变化曲线。从图 1 可知,熔融指数随时间变化的纵坐标范围为 $0 \sim 5 \text{ g}/(10 \text{ min})$ 。主要是因为当刚开车时,聚合物质均相对分子质量很小,熔融指数很大(趋于无限),为了能清晰的看出熔融指数的变化趋势,所以只显示熔融指数在

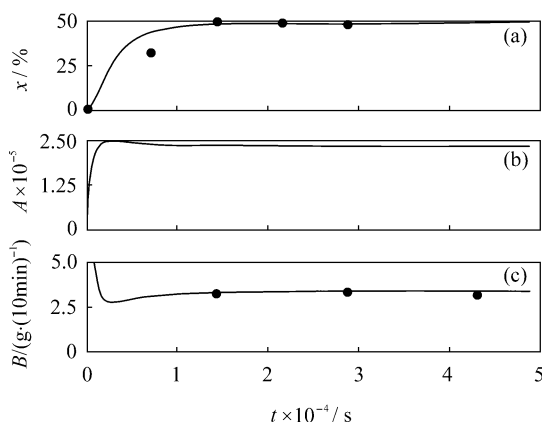


图 1 牌号为 T30S 的聚丙烯产品在开车过程中生产指标的变化

Fig. 1 Change of productive targets during the start-up process of T30S

(a) Conversion; (b) Mass average molecular mass; (c) Melt index
Simulated data; Industrial data

$0 \sim 5 \text{ g}/(10 \text{ min})$ 区间的变化曲线。

从模拟的结果可以看出,在开车过程中,随时间推移丙烯转化率不断增大并逐渐趋于一稳态值,质均相对分子质量在刚开始短时间内增加到一最高值后逐渐减小,并趋于一稳态值。这体现了阴离子聚合反应的明显特征,而单体分子从链引发、经链增长和链终止转变为大分子,时间短。所以在开始聚合时,聚合物的质均相对分子质量较大,随着反应进行,进料流量达到一定值后,质均相对分子质量趋于一稳态值,熔融指数的数值也由 0 时刻很大迅速减小,并逐渐趋于一稳态值。从图 1 的横坐标得知,开车过程需要的时间约 4 h。

4.2 停车过程

图 2 为停车过程中转化率、质均相对分子质量和熔融指数随时间的变化曲线。从图 2 可知,停车过程模拟的转化率结果与工业数据吻合较好。当催化剂进料量和 H_2 进料量同时阶跃为 0 时,聚合反应速率逐渐减小,转化率随之慢慢地降低,并逐渐趋于 0。转化率由 50% 减小到 0,用时大约为 3 h。用这么长时间,主要是由于环管反应器流体停留时间较长的缘故。聚丙烯环管反应器内流体的流动与混合性能可以用催化剂在反应器内的停留时间分布来表征^[8],当催化剂的进料量为 0 时,环管内的催化剂颗粒在短时间内不可能排出管外,所以聚合反应仍在进行,只有当催化剂完全排出反应器外时,聚合反应才停止,丙烯的转化率才能变为 0。

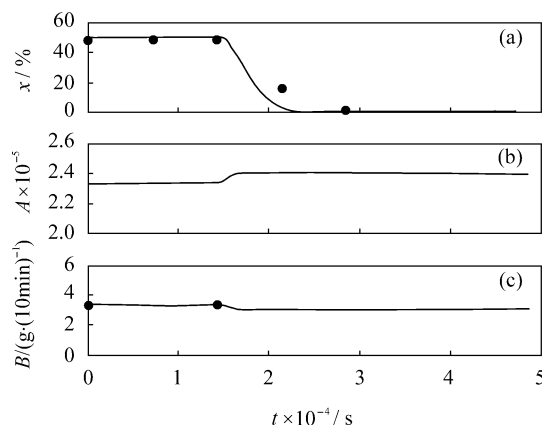


图 2 牌号为 T30S 的聚丙烯产品在停车过程中生产指标的变化

Fig. 2 Change of productive targets during the end-up process of T30S

(a) Conversion; (b) Mass average molecular mass; (c) Melt index
Simulated data; Industrial data

熔融指数的变化不大, 质均相对分子质量略有上升并持续到停车结束。主要原因在于, 工厂的实际停车初期, 停止向反应器供应 H_2 及催化剂, 但为了扫出环管反应器中的催化剂, 丙烯原料不能立即停止。停车过程环管反应器中液相丙烯浓度必将在某一阶段略微增加, 在部分催化剂(虽然有 H_2 , 起终止剂作用)作用下, 环管反应器中存在链增长反应, 导致停车过程某一阶段丙烯聚合质均相对分子质量增加。实际上, 当丙烯转化率降低为 0 时 ($t > 30000$ s), 即环管反应器出料口中不含聚合物, 因而质均相对分子质量也不存在, 故 $t > 30000$ s 以后模拟出的质均相对分子质量和熔融指数曲线没有意义。

4.3 产品牌号切换过程

图 3 为由 T36F 切换到 V30S 牌号切换过程中转化率、质均相对分子质量和熔融指数随时间的变化曲线。从图 3 可知, 模型对由牌号 T36F 切换到 V30S 的生产过程模拟的结果较好。在此过程中, 丙烯转化率的变化不大, 但是 H_2 进料量从 0.55 kg/h 增加到 1.60 kg/h, 变化的范围较大, 导致了聚合物的质均相对分子质量和熔融指数的变化范围较大。反应物料中 H_2 浓度随着时间增大, 导致向 H_2 链转移速率加快, 聚丙烯的质均相对分子质量下降。由式 (13) 知, 熔融指数与质均相对分子质量成反比, 质均相对分子质量下降, 熔融指数上升。

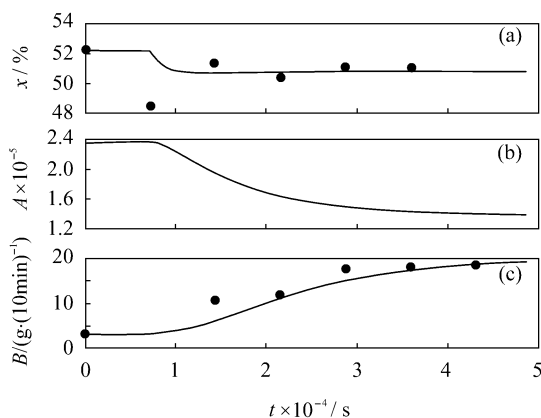


图 3 由 T36F 切换到 V30S 牌号切换过程中生产指标的变化

Fig. 3 Change of productive targets during the grade transition process from T36F to V30S

(a) Conversion; (b) Mass average molecular mass; (c) Melt index
Simulated data; Industrial data

4.4 误差分析

从图 1~3 可以看出, 模拟结果与工业值存在着一定的误差。产生这些误差的主要原因有以下几点:

- (1) 工业现场采集的聚丙烯样品, 无法立即检测, 样品在存储与运输过程会受到污染;
- (2) 进行聚丙烯相对分子质量和熔融指数的测量时, 由于仪器和人为原因, 实验误差无法避免;
- (3) 丙烯转化率根据经验式计算得到, 经验式本身存在误差;
- (4) 模型计算误差。算法、动力学参数选择的不同会造成计算误差。

5 结论

模拟计算表明, 笔者所建立的数学模型能够恰当地描述聚丙烯环管反应器的非稳态生产过程, 模型可以在线实时预报聚丙烯熔融指数、丙烯转化率等重要参数。在开车、停车和牌号切换过程, 模型计算结果与实际生产测量结果相吻合, 能够指导生产, 为进一步优化控制提供了良好的基础。

参 考 文 献

- [1] 张雪珍. 聚丙烯工艺及产品开发新进展[J]. 石油化工, 2003, 32(7): 615 - 619. (ZHANG Xue-zhen. Progress of polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2003, 32(7): 615 - 619.)
- [2] 蒋京波, 徐用懋, 范顺杰. 本体法环管式丙烯聚合过程建模和 MFR 预报[J]. 系统仿真学报, 2001, 13(增刊): 21 - 23. (JIANG Jing-bo, XU Yong-mao, FAN Shun-jie. Modeling of bulk propylene polymerization in loop reactor and MFR prediction[J]. Journal of System Simulation, 2001, 13(Suppl.): 21 - 23.)
- [3] 罗正鸿, 曹志凯, 朱乃靖. 稳态操作下万吨级聚丙烯环管反应器模型的建立[J]. 厦门大学(自然科学版), 2005, 44(3): 395 - 398. (LUO Zheng-hong, CAO Zhi-kai, ZHU Nai-jing. Simulation in a loop reactor for polypropylene under a steady operating condition[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2005, 44(3): 395 - 398.)
- [4] 罗正鸿, 曹志凯, 朱乃靖. 稳态操作下万吨级聚丙烯环管反应器模型的考核与分析[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 534 - 537. (LUO Zheng-hong, CAO Zhi-kai, ZHU Nai-jing. An analysis on model of a loop reactor for polypropylene under a steady operating condition[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2005, 44(4): 534 - 537.)

- Science), 2005, 44(4): 534 - 537.)
- [5] 罗正鸿, 郑屹, 曹志凯, 等. 环管反应器中稳态操作的聚丙烯液相本体聚合的模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(6): 85 - 91. (LUO Zheng-hong, ZHEN Yi, CAO Zhi-kai, et al. Simulation for liquid phase bulk propylene polymerization in loop reactor at steady operation condition[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2006, 22(6): 85 - 91.)
- [6] LUO Z H, HUANG K, CAO Z K. Study on kinetics of propylene polymerization at different temperatures via Monte Carlo simulation[J]. Journal of Southeast University(English Edition), 2006, 22(1): 117 - 120.
- [7] LUO Z H, CAO Z K, SU Y T. Monte Carlo simulation of propylene polymerization Part I Effects of impurity on propylene polymerization[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(2): 194 - 199.
- [8] 崔波, 张青瑞, 李亚宁. 聚丙烯环管反应器的模拟与参数在反应器内的分布[J]. 化学工业与工程, 1996, 13(4): 1 - 8. (CUI Bo, ZHANG Qing-rui, LI Ya-ning. Modeling and parameters distributions in a loop reactor employed for propylene polymerization[J]. Chemical Industry and Engineering, 1996, 13(4): 1 - 8.)
- [9] 崔波, 马青, 曹长青, 等. 聚丙烯环管反应器的动力学特征[J]. 化学反应工程与工艺, 1996, 12(3): 263 - 270. (CUI Bo, MA Qing, CAO Chang-qing, et al. Kinetic characteristics of the tubular loop reactor for propylene polymerization[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1996, 12(3): 263 - 270.)

作者简介:

王 静(1964 -), 女, 副教授, 硕士, 从事催化和聚合反应工程研究;
 罗正鸿(1972 -), 男, 博士, 从事化学反应工程和聚合反应工程研究;
 郑 屹(1980 -), 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究;
 曹志凯(1964 -), 男, 副教授, 硕士, 从事化工过程模拟与优化研究;
 温少桦(1981 -), 男, 硕士研究生, 从事聚合过程模拟方面的研究。

《石油学报(石油加工)》第 6 届顾问委员会

侯芙生 张德义 张新志 孟纯绪 门存贵 徐承恩
 李大东 胡永康 时铭显 金 涌

《石油学报(石油加工)》第 6 届编委会

主 任:

龙 军

副主任:

徐 惠 达志坚 胡徐腾

委 员:(以姓氏笔画为序)

马 安	山红红	王日杰	包信和	白跃华	孙予罕
孙丽丽	孙吉民	刘会州	刘维民	刘晨光	李才英
李伯耿	朱华兴	朱建华	关乃佳	关明华	邢颖春
沈本贤	张占柱	张建荣	张黎明	宋春山	肖丰收
汪燮卿	赵东元	郑长波	宗保宁	段 雪	郭新闻
徐南平	徐春明	凌逸群	聂 红	寇 元	魏 飞