

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20620061152028

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于 Polymers Plus 的丙烯本体聚合流程模拟研究
Flowsheet Simulation for Bulk Propylene Polymerization
Based on Polymers Plus

苏培林

指导教师姓名: 罗正鸿 副教授

专业名称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩时间: 2009 年 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确表明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部分或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其他方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，使用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

摘 要

对于聚合物生产过程,建立一个既能反映聚合反应机理又能紧密结合装置运行的全流程模型,不仅有助于掌握装置运行的内在规律,而且是装置生产优化和提高经济效益的重要途径。

以国产化的 Hypol 丙烯本体聚合工艺为研究对象,分析工艺流程的主要组分和操作参数,采用 PC-SAFT 状态方程作为主要热力学模型;其次根据 Aspen Tech 的 Polymers Plus 软件特点,对工艺流程进行合理的简化和模型化,建立了包括液相聚合反应釜、釜顶蒸汽循环撤热、气相聚合反应器、气相循环撤热、丙烯单体冷凝回收等的流程模型。其中,丙烯聚合反应器是各生产工艺的核心技术,对其建模是流程模拟的难点与关键点。结合 Hypol 工艺各反应器的生产原理和操作情况,深入分析过程的物料和能量守恒,创新性地提出了基于 Polymers Plus 的组合式非平衡的液相聚合反应釜模型。该模型既适合于软件本身的计算特点,又能准确模拟实际生产情况。

再者,根据丙烯聚合反应机理以及微观动力学的基元反应,确定了丙烯聚合反应的动力学模型,并通过小本体间歇聚合釜试验、稳态工况下的现场操作参数以及聚丙烯分子量分布的解析结果确定了单活性中心和多活性中心反应动力学模型的参数,最终建立稳态流程模型。

通过添加动态信息,在 Aspen Tech 的 Aspen Dynamics 软件生成动态文件,分析工厂实际操作中的控制方案,添加相应的控制器和设定控制参数,建立该聚丙烯生产工艺的动态流程模型。

通过模型的验证与应用,确认 Hypol 聚丙烯工艺的液相聚合反应器并没有达到反应器操作条件下的热力学平衡状态;聚丙烯的产量是影响这一热力学偏差的重要决定因素,反应越快,聚合放热越多,反应器的操作越接近于热力学平衡状态;通过对工艺操作条件的分析发现当前的工艺没有达到最佳状态,可以通过调整催化剂和丙烯的进料配比提高聚丙烯产量;通过对牌号切换的动态模拟发现,牌号切换的控制步骤在气相聚合反应器;最后,通过增加可能的带式链接装置,聚丙烯的产量提高约 5.422%。

关键词: 聚丙烯; 流程模拟; Polymers Plus; Hypol 工艺

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

To develop a flowsheet simulation for industrial polymerization process, which can reflect the polymerization mechanism in essence and combine the unit operation closely, is not only helpful to master the inherence of the polymerization process, but also an important access to improve the plant's performance and profit.

The Hypol technology of polypropylene process was taken as background flowsheet, whose components and operational conditions are carefully studied, indicating the use of PC-SAFT equation of state as the primary thermodynamic and physical model; then, taking the computational characteristic of Polymers Plus into consideration, the target process has been simplified and modularized using fundamental chemical engineering principles. Herein, the polymerization reactors are the heart to the Hypol technology, and through the conservation analysis of mass and energy, the detection of non-equilibrium behavior for the liquid-phase reactor leads to a novel reactor model, wherein the vapor-liquid equilibrium behavior was separated from polymerization behavior creatively.

According to the mechanism of propylene polymerization, the traditional Ziegler-Natta polymerization system was incorporated from single-site to multi-site model by fitting the actual data sourced from open reports and certain plant data in the light of the GPC (Gel Permeation Chromatography) deconvolution of polypropylene sample. Hereby, the steady-state flowsheet model was exported from Polymer Plus into Aspen Dynamics, and by adding the complementary dynamic configurations and control scheme modules; the dynamic flowsheet simulation was finally set up.

The flowsheet model was fully verified and applied to analyze plant performance. The results showed that the model had a good agreement with the plant data, demonstrating the prediction capabilities of capacity enlargement, operational optimization et al. Several cases have been studied to explore the use of this flowsheet model steadily and dynamically, including the polymer grade transition, polymer production improvements.

Key words: Polypropylene; Flowsheet Simulation; Polymers Plus; Hypol Technology

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

前 言.....	1
第一章 文献综述	3
1.1 聚丙烯工业概述	3
1.1.1 引言.....	3
1.1.2 聚丙烯树脂的种类和应用.....	3
1.1.3 丙烯聚合催化剂及催化原理.....	4
1.1.4 主要丙烯聚合工艺简介.....	6
1.1.5 国内外聚丙烯工业发展的不平衡.....	8
1.2 化工流程模拟	10
1.2.1 概述.....	10
1.2.2 流程模拟.....	11
1.2.3 Aspen Plus流程模拟软件.....	14
1.2.4 Polymers Plus软件简介.....	15
1.3 国内外研究进展	17
1.3.1 微观粒子模型.....	19
1.3.2 中间物理传递模型.....	19
1.3.3 宏观反应器模型.....	19
1.3.4 流程模拟模型.....	20
1.3.5 存在的不足与困难.....	22
1.4 课题的目的和意义	23
本章参考文献	24
第二章 聚丙烯工艺流程	28
2.1 工艺概况	28
2.2 工艺特点	29
2.3 工艺流程	30
2.3.1 催化剂工段.....	30
2.3.2 氢气系统.....	31
2.3.3 丙烯进料及冲洗系统.....	31

2.3.4 液相聚合系统.....	31
2.3.5 气相聚合系统.....	33
2.3.6 丙烯循环系统.....	34
2.4 原料规格及质量指标	34
2.4.1 丙烯质量指标.....	34
2.4.2 辅助原料规格表.....	35
2.5 主要操作条件	36
2.6 工艺进展	36
2.7 本章小结	37
本章参考文献	38
第三章 稳态模型的建立	39
3.1 组分与物性方法	39
3.1.1 组分.....	39
3.1.2 物性方法.....	40
3.1.3 相平衡计算过程中聚合物的模拟.....	47
3.2 工艺流程的模型化	49
3.2.1 液相聚合反应器的模型化.....	50
3.2.1.1 反应器操作的机理分析.....	50
3.2.1.2 非平衡态的组合反应器模型.....	53
3.2.1.3 化学工程理论的支持.....	56
3.2.2 气相聚合反应器的模型化.....	57
3.2.3 聚合工段流程的模型化.....	58
3.3 单活性中心动力学模型的建立	59
3.3.1 丙烯聚合的动力学机理.....	59
3.3.2 丙烯聚合的动力学模型.....	61
3.3.3 单活性中心聚合反应动力学模型.....	62
3.3.4 催化剂 (Ziegler-Natta) 的组分属性	63
3.3.5 单活性中心动力学常数的拟合.....	64
3.4 聚丙烯分子量分布解析	71
3.4.1 概述.....	71

3.4.2 分子量分布的解析原理.....	71
3.4.3 分子量分布解析结果.....	73
3.5 多活性中心模型的建立	82
3.5.1 概述.....	82
3.5.2 活化反应的初始参数.....	83
3.5.3 链增长反应的速率常数.....	83
3.5.4 链转移至氢气和单体反应速率常数.....	84
3.5.5 使多活性中心的DPN、PDI与GPC解析结果相同	85
3.5.6 多活性中心适合等规度的拟合.....	87
3.5.7 多活性中心速率常数的最终结果.....	87
3.6 本章小结	89
本章参考文献	89
第四章 动态模型的建立	94
4.1 动态模拟简介	94
4.2 增加动态信息	94
4.2.1 动态参数的输入.....	94
4.2.2 设备参数.....	95
4.3 生成动态文件	95
4.4 工艺流程控制方案	96
4.4.1 液相聚合釜的温度控制方案.....	96
4.4.2 气相聚合釜的温度控制方案.....	97
4.4.3 D-201、D-202、D-203 的料位控制.....	97
4.4.4 凝液罐D208 控制方案.....	98
4.5 添加动态模块	98
4.5.1 液相聚合反应系统的控制模块.....	98
4.5.2 气相聚合反应系统的控制模块.....	99
4.5.3 丙烯回收系统的控制模块.....	100
4.6 运行动态模拟	100
4.7 本章小结	101
本章参考文献	101

第五章 模型的验证与开发应用	102
5.1 模型的验证	102
5.1.1 动力学常数的灵敏度验证.....	102
5.1.2 液相组合反应器验证.....	104
5.1.3 多牌号产品验证.....	107
5.2 工艺操作条件分析	110
5.2.1 氢气.....	111
5.2.2 催化剂.....	112
5.2.3 丙烯.....	114
5.3 新牌号产品开发	114
5.4 牌号切换策略优化	115
5.5 增产扩能分析	119
5.6 本章小结	121
本章参考文献	121
第六章 结论与展望	123
6.1 课题研究结论	123
6.2 课题研究展望	124
主要符号说明	125
附录A 稳态模拟流程图.....	126
附录B 动态模拟流程图.....	127
硕士期间发表的相关论文	128
致 谢.....	129

Content

Preface	1
Chapter 1 Review	3
1.1 Summary of Polypropylene Industry	3
1.1.1 Introduction.....	3
1.1.2 Polypropylene Resins and Application	3
1.1.3 Catalyst and Polymerization Mechanism.....	4
1.1.4 Primary Polypropylene Techniques	6
1.1.5 Imbalance between Domestic and Oversea	8
1.2 Flowsheet Simulation	10
1.2.1 Summary	10
1.2.2 Flowsheet Simulation.....	11
1.2.3 Aspen Plus Software	14
1.2.4 Polymers Plus Software	15
1.3 Research Progress	17
1.3.1 Microscale Models.....	19
1.3.2 Mesoscale Models.....	19
1.3.3 Macroscale Models.....	19
1.3.4 Flowsheet Models	20
1.3.5 Difficulties and Weakness.....	22
1.4 Ambition and Significance of this Work	23
Reference	24
Chapter 2 Polypropylene Flowsheet	28
2.1 Summary of Technique	28
2.2 Technical Characteristics	29
2.3 Techniques	30
2.3.1 Catalyst Section	30
2.3.2 Hydrogen System.....	31
2.3.3 Propylene Feed and Flushes.....	31
2.3.4 Liquid-Phase Polymerization System.....	31
2.3.5 Gas-Phase Polymerization System	33
2.3.6 Propylene Recovery System	34
2.4 Material Criterion	34

2.4.1 Propylene Quality Criterion	34
2.4.2 Other Material Quality Criterion	35
2.5 Major Operational Conditions	36
2.6 Technique Progress	36
2.7 Chapter Progress.....	37
References.....	38
Chapter 3 Steady-State Flowsheet Simulation	39
3.1 Component and Thermodynamic Simulation	39
3.1.1 Components	39
3.1.2 Physical and Thermodynamic Models.....	40
3.1.3 Polymer Solution in Phase Equilibrium.....	47
3.2 Flowsheet Modularization.....	49
3.2.1 Modularization of Liquid-Phase Polymerization System.....	50
3.2.1.1 Operational Principles.....	50
3.2.1.2 Non-Equilibrium Model.....	53
3.2.1.3 Model Principles	56
3.2.2 Modularization of Gas-Phase Polymerization System	57
3.2.3 Modularization of the Polymerization Section	58
3.3 Single-Site Kinetic Model.....	59
3.3.1 Mechanism of Propylene Polymerization.....	59
3.3.2 Kinetic Model of Propylene Polymerization	61
3.3.3 Single-Site Kinetic Model.....	62
3.3.4 Component Attribute of Catalyst	63
3.3.5 Fitting of the Single-Site Kinetic Model.....	64
3.4 Deconvolution of Polypropylene GPC	71
3.4.1 Summary	71
3.4.2 Principles of GPC Deconvolution.....	71
3.4.3 The Result of Deconvolution	73
3.5 Multi-Site Kinetic Model.....	82
3.5.1 Summary	82
3.5.2 Reaction Constant of Site-Active.....	83
3.5.3 Reaction Constant of Propagation	83
3.5.4 Reaction Constant of Chain-Transfer	84

3.5.5 The Agreement between DPN, PDI and GPC Deconvolution Results	85
3.5.6 Multi-Site Kinetic Model	87
3.5.7 Kinetic Constants of Multi-Site Model	87
3.6 Chapter Summary	89
References	89
Chapter 4 Dynamic Flowsheet Simulation	94
4.1 Introduction	94
4.2 Input Dynamic Configurations	94
4.2.1 Input Dynamic Parameters	94
4.2.2 Equipment Parameters	95
4.3 Export to Dynamic File	95
4.4 Control Scheme	96
4.4.1 Temperature Control of Liquid-Phase Polymerization System	96
4.4.2 Temperature Control of Gas-Phase Polymerization System	97
4.4.3 Level Control of D-201、D-202、D-203	97
4.4.4 Control Scheme of D208	98
4.5 Adding Control Module	98
4.5.1 Control Modules for Liquid-Phase Polymerization System	98
4.5.2 Control Modules for Gas-Phase Polymerization System	99
4.5.3 Control Modules for Propylene Recovery System	100
4.6 Processing Dynamic Simulation	100
4.7 Chapter Summary	101
References	101
Chapter 5 Model Verification and Application	102
5.1 Model Verification	102
5.1.1 Confirm of the Kinetic Model	102
5.1.2 Verification of the Liquid-Phase Polymerization	104
5.1.3 Verified by Multiple Polymer Grades	107
5.2 Analysis of Operational Conditions	110
5.2.1 Hydrogen	111
5.2.2 Catalyst	112
5.2.3 Propylene	114
5.3 New Grade Development	114

5.4 Grade transition Simulation and Optimization	115
5.5 Capacity Improvement	119
5.6 Chapter Summary	121
Reference	121
Chapter 6 Conclusion and Prospective Advice	123
6.1 Research Conclusion.....	123
6.2 Prospective Advice	124
Nomenclature	125
Appendix A Flowsheet for Steady-State Simulation	126
Appendix B Flowsheet for Dynamic Simulation.....	127
Publications and Honors	128
Acknowledgement.....	129

前 言

聚丙烯是五大类通用塑料之一，由于其原料来源丰富、价格便宜、易于加工成型、产品综合性能优良，自 1954 年意大利 Natta 教授在实验室首次合成出聚丙烯，1957 年聚丙烯即实现了工业化。目前，聚丙烯已经成为发展速度最快、产量最大、牌号最多、用途最广的合成树脂品种之一，广泛应用于注塑、挤管、吹塑、涂覆、喷丝、改性工程塑料等各种工业和民用塑料制品领域。

2007 年全世界聚丙烯的总消费量约为 4435.1 万吨，比 2006 年增长约 5.8%，而且预计今后几年，全球聚丙烯的需求量仍将以年均约 5.8% 的速度增长，到 2011 年需求量将达到约 5490.0 万吨。而中国作为世界上最大的外贸进出口加工制造基地，近十年来，聚丙烯消费量以年均 17.59% 的速度增长，大大超过了世界平均增长水平。国内外旺盛的市场需求催生了聚丙烯产能的快速增长。在 2000-2007 年，世界聚丙烯产能平均增速达到 4.6%，2008-2011 年，全球将新增 1020 万吨/年聚丙烯产能，至 2009 年总产能将达到 5830 万吨/年，2010 年达到 5980 万吨/年。因此，聚丙烯产业仍处于一个快速发展的上升阶段。

然而世界各个地区的聚丙烯产能、产品和消费结构分布不均匀。这在国内与国外的对比上尤为明显。截止到 2007 年，我国聚丙烯的生产厂家已经达到 90 多家，总生产能力达到约 691.0 万吨/年，成为仅次于美国的世界第二大聚丙烯生产国。特别是中国石油化工集团公司和中国石油天然气集团公司两大石化巨头，分别位居全球第 2 和第 9 大聚丙烯生产商，合计占世界聚丙烯生产能力的 10.51%。但这两家集团公司的大型聚丙烯生产装置仍以引进技术为主，中小型生产装置则以引进技术的国产化装置为主，缺乏先进的具有自主知识产权的核心大型聚丙烯工艺技术。在聚丙烯产品和消费市场结构上，我国普遍存在着产品质量不稳定、产品牌号单一、专用牌号少、通用料居多的现象。在实际生产操作中，还存在着反应器操作不稳定，牌号切换过渡时间长，过渡料数量多，产品优级率难以控制等问题。所生产的产品也主要以低档的编织制品和注塑制品为主，这与世界聚丙烯的消费结构，特别是发达工业化国家相比存在巨大差距。此外，我们还应该看到，国内石化企业也面临着来自国外大公司在市场和技术上的挑战，一方面以其大规模的生产和先进的管理降低了生产成本，另一方面又以其科技含量大、附加价值高的产品对专用料市场进行垄断。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库