

文章编号: 1001-8719(2009)01-0072-06

工业丙烯液相本体聚合过程的稳态模拟

王 炜, 苏培林, 罗正鸿

(厦门大学 化学工程学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用 Polymers Plus 软件对 HYPOL 聚丙烯工艺进行了模拟。建立了与现场流程及 Polymers Plus 软件均相匹配的模拟流程; 采用 PG-SAFT 状态方程, 并根据 Ziegler-Natta 催化体系的丙烯聚合机理, 确定了丙烯聚合动力学。此外, 通过文献提供的现场数据分析并确定了丙烯聚合动力学参数。最终建立了完整的 HYPOL 工艺流程模型。以采集的工业数据对模型进行验证, 并采用模型考察了工业稳态操作下的主要工艺条件对丙烯聚合过程的影响。结果表明, 模拟结果与工业现场采集数据比较吻合。随着 H_2 进料量增加, 聚合产品的熔融指数(MI)增大, 数均相对分子质量(M_n)及其多分散分布指数(PDI)下降; 催化剂及丙烯进料量的增加都将使各反应釜的聚合物产量增加。

关键词: 丙烯液相本体聚合; Polymers Plus; 稳态流程模拟

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

STEADY-STATE MODELING OF COMMERCIAL LIQUID PHASE BULK PROPYLENE POLYMERIZATION

WANG Wei, SU Pei-lin, LUO Zheng-hong

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The HYPOL technology of polypropylene was simulated by Polymers Plus. First, a flowsheet which incorporates the actual technology into Polymers Plus was obtained. In addition, based on the perturbed-chain statistical associating fluid theory (PG-SAFT) and the propylene polymerization mechanism catalyzed by Ziegler-Natta catalyst, the propylene polymerization kinetics was obtained. Simultaneously, the polymerization kinetic parameters were obtained through the industrial data provided via literature. Accordingly, the whole process model of the HYPOL technology was developed. The comparison between the simulated and plant data showed that they were in good agreement with each other. The model was also used to investigate the effects of the main operation parameters on the propylene polymerization under steady-state condition. The results indicated that the polymer melt index (MI) increased and the number average relative molecular mass (M_n) of the polymer and its polydispersity index (PDI) both decreased with the increase of the H_2 flow rate. The polymer yield increased with the increase of the feed flow rate of catalyst and propylene.

Key words: liquid phase bulk propylene polymerization; Polymers Plus; steady flowsheet simulation

自 1980 年高效聚丙烯(PP)催化剂在本体聚合装置上应用以来, 液相本体聚合工艺越来越受到工

业界的重视并得到迅速发展, 已成为我国 PP 工业中采用的主要工艺。在液相本体工艺中, HYPOL

收稿日期: 2008-02-04

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司兰州石油化工研究中心资助项目

通讯联系人: 罗正鸿, Tel: 0592-2187190; E-mail: luozh@xmu.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

工艺具有典型性, 目前在国内共有十几条生产线, 生产的 PP 占连续法生产 PP 产量的 40% 左右^[1]。

迄今为止, 针对 HYPOL 工艺, 并结合工业现场数据, 采用 Polymers Plus 软件进行流程模拟的研究报道很少。中国石化股份有限公司广州分公司与美国 Aspen Tech 公司合作采用 Polymers Plus 软件开发了 HYPOL 工艺 PP 装置稳态和动态模型^[2]。基于 Polymers Plus 软件, 靳由顺等^[3-6]对聚烯烃全流程开展了大量针对性且有意义的模拟工作, 对国内 Polymers Plus 软件的二次开发与应用起到很大的指导作用。此外, Khare 等^[7]采用 Polymers Plus 软件建立了 PP 气相搅拌床的稳态与动态模型, Bokis 等^[8]采用 Polymers Plus 软件对低密度聚乙烯的物性, 聚合动力学等进行了较为详细的研究。

如上所述, 以往研究者在聚合流程模型化方面开展了很多工作^[3-9]。但由于试验条件与采用的模拟方法不同, 使得这些工作还存在某些不足。如对 Polymers Plus 执行的处处达到平衡的物性计算方法缺乏必要的实践验证。另外, 各文献^[3-9]所报道同一体系的动力学模型及参数存在很大偏差, 通用性不足。对于 HYPOL 工艺中丙烯液相本体聚合流程的模拟而言, 为了满足 Polymers Plus 严格规定的处处达到平衡的物性计算方法, 在以往的建模过程中, 在液相聚合釜的气相出料口增设了气相丙烯冷凝流股^[2,5-7,9], 但该流股实际并不存在。这种做法虽然满足了软件计算要求, 但导致液相聚合釜中大部分丙烯蒸发, 减少了釜底液相出料量和反应停留时间, 降低了模型的适用性和通用性。

针对以上问题, 笔者建立了与工业现场实际流程及 Polymers Plus 特点相匹配的模拟流程。在此基础上, 建立了完整的代表 HYPOL 工艺的流程模型。

1 HYPOL 流程

图 1 为 HYPOL 工艺流程。其中采用国产 CS-1 型 PP 催化剂和 2 个液相聚合釜与 1 个气相聚合釜串联的聚合流程。

2 现场流程的模拟

在分析工业装置及其操作实际情况的基础上, 在 Polymers Plus 中选择对应装置的单元操作模块, 建立与工业现场实际流程及 Polymers Plus 特点相匹配的模拟流程。

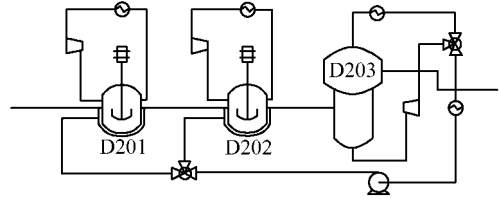


图 1 HYPOL 工艺流程

Fig. 1 Schematic representation of the HYPOL technology

D201, D202—Liquid phase polymerization kettle;

D203—Gas phase polymerization kettle

2.1 液相聚合反应器的模型化

HYPOL 工艺中的液相聚合釜为带有夹套的连续搅拌釜式反应器, 釜顶安置了冷凝器。釜内部热源为聚合反应(放热反应), 撤热有 4 部分。这 4 部分撤热分别为釜夹套中低温冷却水换热、低温(精制及循环)丙烯进料升温吸热、蒸发的液相丙烯在釜顶冷凝器中冷凝回流吸热和釜顶冷凝器中部分未冷凝的丙烯蒸气经加压进入反应釜吸热。丙烯蒸气实际上是作为换热介质在釜顶冷凝器中循环, 因此, 实际聚合过程中, 釜顶丙烯蒸发量由釜内热量平衡决定, 丙烯在反应釜内不一定能达到气-液平衡。而 Polymers Plus 在计算时假设反应釜内已达到该条件下的热力学平衡状态。另外, 化工热力学的计算仅表明该反应条件下所能达到的极限平衡状态, 并未涉及达到该平衡所需的时间, 因此在较短的停留时间下反应釜内的丙烯难以达到气-液平衡状态。

以往在模拟 HYPOL 工艺液相聚合反应釜时, 通常在 RCSTR 反应釜模块的气相出料处增设 1 个分流器, 将多蒸发出来的丙烯冷凝进入下一单元操作, 以确保流程的物料平衡^[2,5-7,9]。但实际操作中并没有该流股, 因此该做法难以得到化学工程理论支持。此外, 上述做法导致釜内液相的停留时间比实际停留时间小很多, 导致模拟误差较大。

为解决以往研究的不足, 根据上述对液相聚合反应器的分析, 并结合 Polymers Plus 模块的运算规则, 在保证合理性与有效简化原则下, 将 D201 液相反应器用 RCSTR 和 FLASH2 模块进行组合模拟, 如图 2 所示。

在该组合模拟中, RCSTR 模块设置为全液相, 其反应器体积与实际液相聚合釜的体积保持一致, 通过夹套换热来控制釜内温度, 压力设定与实际一致; FLASH2 模块用于实现液相聚合釜的气相蒸气

和气液平衡部分的模拟。根据 Polymers Plus 的严格物性计算方法, FLASH2 模块里将达到气液平衡。此外, 在组合模型中设置了进料分流器, 即只有部分液相丙烯在 FLASH2 模块达到气液平衡, 通过调节分流比率控制釜顶丙烯蒸气流量与组分含量, 使之与现场操作流量和气相色谱分析结果保持一致。通过 TRANSFER (传递) 模块将大部分 RCSTR 模块中的热量传递给 FLASH2 模块, 以模拟液相上层的丙烯蒸发撤热。这里引入一个虚拟的气液平衡层概念。在 D201 中, FLASH2 模块进行“Instantaneous”设置。液相在该模块内没有停留和累积, 没有反应, 不影响后续聚合反应和实际反应器液位和停留时间的模拟。该 D201 模块模拟的即是 1 个假想的气液平衡层(见图 2)。

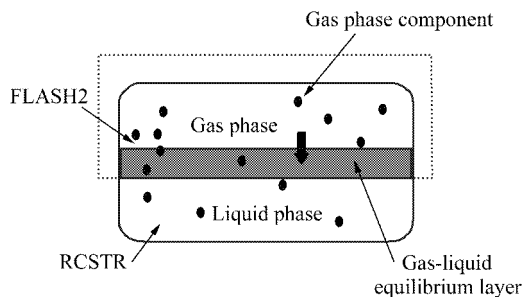


图 2 D201 液相反应器中虚拟的气液平衡层示意图

Fig. 2 Schematic of suppositional gas-liquid equilibrium

in D201 liquid phase polymerization kettle

FLASH2—Flash module in Polymers Plus;

RCSTR—Reaction module in Polymers Plus

该虚拟气液平衡层的概念类似于惠特曼于 1923 年提出的双膜模型^[10], 又称停滞膜模型。双膜模型可以用来解释所提的组合模块模型。经过模拟运算该模型能较好地解决液相聚合反应器的质量平衡不收敛和反应停留时间偏短的问题。

2.2 气相聚合反应器及后续流程的模型

在 HYPOL 工艺中, 气相聚合反应器采用流化床反应器。笔者采用 Polymers Plus 中 RCSTR 模块来模拟该反应器。在后续单元操作模型的选择与简化上, 与大多数研究者^[5-7,9]的处理方法相似。在模型建立之初, 断开所有循环物流, 将工厂的采样数据输入循环物流的输入表格里, 当模型可以较好地运行时, 闭合循环物流, 实现全流程的稳态模拟。

3 物性计算方法

3.1 物性计算方法

笔者模拟的是催化丙烯液相本体聚合体系。采用的物性方法和模型参数以及热力学数据主要来源于 Polymers Plus 的数据库, 缺少的数据以文献 [5-7] 的数据补充。其中, 模拟体系中所需要的三组分物性参数同文献 [7] 的 PG-SAFT 物性参数。

3.2 相平衡计算过程的聚合物模拟

在液相和气相聚合反应器中, 聚合物作为清晰存在的无定形的第 3 项, 有别于单体相的性质。目前 Polymers Plus 的热力学模型不能将聚合物独立成一相, 因此模型仍设想为单一液相。

4 丙烯聚合反应机理

表 1 为丙烯聚合机理^[2]。

表 1 丙烯聚合基元反应

Table 1 Elementary reactions for propylene polymerization

Reaction type	Elementary reaction
Site activation	$C_p \xrightarrow{k_s} C^*$
Chain initiation	$C^* + M \xrightarrow{k_i} P_1$
Propagation	$P_r + M \xrightarrow{k_p} P_{r+1}$
Chain transfer to H ₂	$P_r + H_2 \xrightarrow{k_{trH}} C^* + D_r$
Chain transfer to monomer	$P_r + M \xrightarrow{k_{trm}} P_1 + D_r$
Site deactivation	$C^* \xrightarrow{k_d} D_d$

C_p —Latent active centre; k_s —Rate constant of site activation, s^{-1} ; C^* —Active centre; M —Monomer; k_i —Rate constant of chain initiation, $l/(mol \cdot s)$; P_1 —Active polymer chain with chain length 1; P_r —Active polymer chain with chain length r ; k_p —Rate constant of propagation, $l/(mol \cdot s)$; P_{r+1} —Active polymer chain with chain length $r+1$; k_{trH} —Rate constant of chain transfer to H₂, $l/(mol \cdot s)$; D_r —Dead polymer with chain length r ; k_{trm} —Rate constant of chain transfer to monomer, $l/(mol \cdot s)$; k_d —Rate constant of site deactivation, s^{-1} ; D_d —Deactive centre.

5 多活性中心模型的建立

CS-1 型催化剂为多活性中心催化剂, 为建立 CS-1 型催化剂催化的丙烯聚合动力学模型, 需要进行 GPC 解析^[11], 解析得到的 CS-1 型催化剂活性中心个数为 5。此外, 为建立 5 个活性中心模型, 还需获取单活性中心动力学参数, 在此基础上修改, 使动力学参数取值能够适合 5 活性中心的模拟, 结果基本符合工厂实际。

采用接近的工艺装置和相同的 CS-1 型催化剂,

以不同催化剂投料量对 PP 产率影响的文献值^[12]作为数据进行重复性模拟, 以此来实现适合产率的 CS-1 型催化剂单活性中心动力学常数的独立模拟。笔者在 Polymers Plus 软件中采用间歇釜操作模型进行重复性模拟, 获得了适合 CS-1 型丙烯聚合催化剂的产率的动力学数据。在此基础上, 经过调试, 该多活性中心模型已能较好地拟合由 CS-1 型催化剂所生产的 PP 的相对分子质量分布。

在 Polymers Plus 软件中, 反应速率常数与温度之间的关系用 Arrhenius 公式表示, 见式(1)。

$$k = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{342}\right)\right] \quad (1)$$

式(1)中, k 为各基元反应的反应速率常数, 单位由具体基元反应级数确定; A 为指前因子; E_a 为反应

活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为反应温度, K 。实验中 D201、D202 和 D203 釜反应温度分别为 343、338 和 348 K 。

基于表 1 及式(1), 笔者拟合获取的与速率常数相关的参数列于表 2。

6 模拟结果与讨论

6.1 模型验证

以国内某 PP 装置为模拟对象, 将部分模拟结果与工业装置的现场数据进行了对比。

表 3 为对工业装置采集的进料和装置操作条件数据进行稳态模拟的结果。由表 3 可见, 除 MI 外, 对于 2 个牌号的产品的其它性能指标的模拟结果均与实际结果吻合。

表 2 具有 5 活性中心的 Ziegler-Natta 催化剂上聚合反应动力学参数取值

Table 2 Polymerization kinetic parameters on five-site Ziegler-Natta catalyst

Reaction type	Rate constant	Site No.	A	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Order
Site activation	k_s	1	9.22×10^{-6}	32.09	1.0
Site activation	k_s	3	9.22×10^{-6}	32.09	1.0
Chain initiation	k_i	1	22.86	30.24	1.0
Chain initiation	k_i	5	98.70	30.24	1.0
Propagation	k_p	1	22.86	30.24	1.0
Propagation	k_p	5	98.70	30.24	1.0
Chain transfer to monomer	k_{tm}	1	0.09	274.76	1.0
Chain transfer to monomer	k_{tm}	5	0.05	274.76	1.0
Chain transfer to H_2	k_{tH}	1	3.00	44.94	0.5
Chain transfer to H_2	k_{tH}	5	1.61	44.94	0.5
Site deactivation	k_d	1	3.40×10^{-4}	4.20	1.0
Site deactivation	k_d	5	3.40×10^{-4}	4.20	1.0

表 3 聚丙烯产品指标预测结果与工业装置采集样品的比较

Table 3 Comparison of polypropylene qualities obtained from model and plant

PP grade	Data source	M_n			PDI			MI/ $(\text{g} \cdot \text{min}^{-1})$		
		D201	D202	D203	D201	D202	D203	D201	D202	D203
S-900	Plant data	11100.0	13900.0	10600.0	3.54	3.61	3.13	32.00	33.00	34.00
	Simulated data	10957.8	12393.9	10395.6	3.37	3.64	3.99	38.34	20.79	34.63
F501	Plant data	14763.0	22200.0	12846.0	4.58	6.66	5.60	7.30	6.10	4.00
	Simulated data	13717.6	16258.2	12611.2	3.39	3.93	4.57	15.94	6.25	12.41

6.2 操作参数对丙烯聚合的影响

利用建立的模型, 分析 H_2 进料、催化剂进料、丙烯进料对工艺流程和产品性能指标的影响。以 PP 牌号 S-900 的稳态生产为例进行分析。

图 3 为 H_2 进料量(q_{m1})对产品熔融指数(MI)和数均相对分子质量(M_n)的影响。图 4 为 H_2 进料量

(q_{m1})对釜顶 H_2 含量(x , 摩尔分数)和产物相对分子质量多分散性分布指数(PDI)的影响。由图 3、4 可知, 随着 H_2 进料量的增加, 产品的熔融指数增大, 产品的数均相对分子质量和其多分散性分布指数均下降; 各反应器釜顶的 H_2 含量增加, 且与 H_2 进料量近似呈现直线变化关系。此外, 由于 D203

增加了气相循环撤热, 使未反应 H_2 累积增加, 故 H_2 进料量增加时, 釜顶的 H_2 含量相对呈现较快的增加趋势。

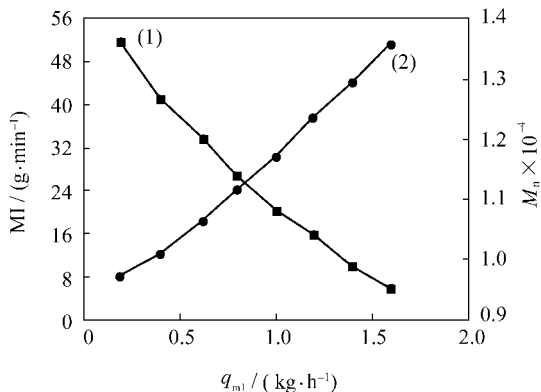


图 3 H_2 进料量(q_{m1})对聚丙烯产物熔融指数(MI)和数均相对分子质量(M_n)的影响

Fig. 3 Effects of H_2 flow (q_{m1}) on the melt index (MI) and number average relative molecular mass (M_n) of polypropylene

(1) q_{m1} vs M_n ; (2) q_{m1} vs MI

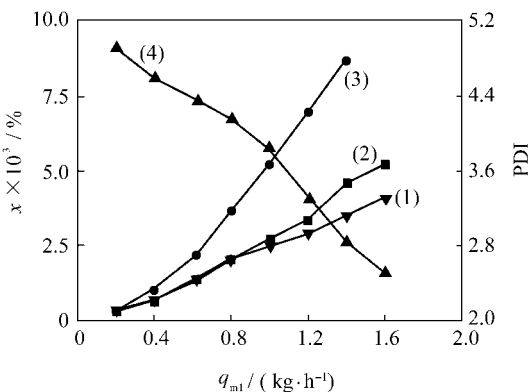


图 4 H_2 进料量(q_{m1})对釜顶 H_2 摩尔分数(x)和聚丙烯相对分子质量多分散性分布指数 (PDI) 的影响

Fig. 4 Effects of H_2 flow (q_{m1}) on polypropylene polydispersity index (PDI) and H_2 mole fraction (x) in the top of reactors

(1) q_{m1} vs x in D201; (2) q_{m1} vs x in D202;
(3) q_{m1} vs x in D203; (4) q_{m1} vs PDI

图 5 为催化剂进料量(q_{m2})对聚合物产量(q_{m4})的影响。图 6 为丙烯进料量(q_{m3})对聚合物产量(q_{m4})的影响。由图 5 可知, 随着催化剂进料量的增加, 各釜聚合物产量均呈直线增加且各釜的增加速率接近。催化剂进料量增加, 各反应器内催化剂活性中心浓度增加, 聚合速率增大, 导致丙烯转化率增加, PP 产量自然增加。当催化剂进料量过小时,

聚合物产量过小。此种情况下, 所需要参加反应的丙烯相应减少。因此, 若不减少丙烯进料量, 会增加丙烯冷凝回收循环负荷, 使循环丙烯增加, 导致流程不收敛或者大部分丙烯通过各反应釜的放空装置排出。而当催化剂进料量过多时, 液相釜内 PP 产量将增多, 密度增大, 在进料丙烯不改变时, 将使循环丙烯减少, 液相聚合釜内浓缩相停留时间延长, 聚合加剧, 若催化剂失活不随停留时间延长而明显降低, 则流程将不能达到稳态状态, 结果不收敛。由图 6 可知, 丙烯进料量增加时, 各反应器的聚合物产量增加。说明当前生产的 S-900 牌号产品在理论上可以通过增加进料而提高产量。

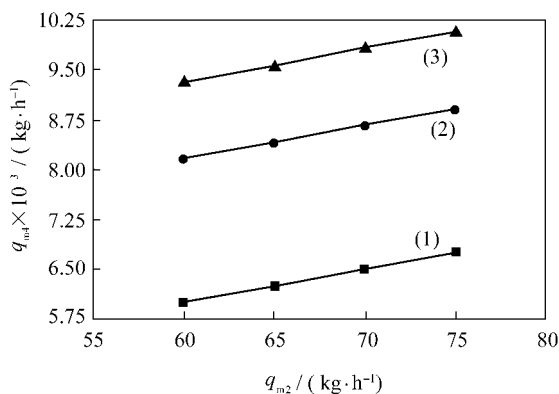


图 5 催化剂进料量(q_{m2})对各反应釜聚丙烯产量(q_{m4})的影响

Fig. 5 Effects of catalyst flow (q_{m2}) on polypropylene flow (q_{m4}) from reactors

(1) q_{m2} vs q_{m4} in D201; (2) q_{m2} vs q_{m4} in D202;
(3) q_{m2} vs q_{m4} in D203

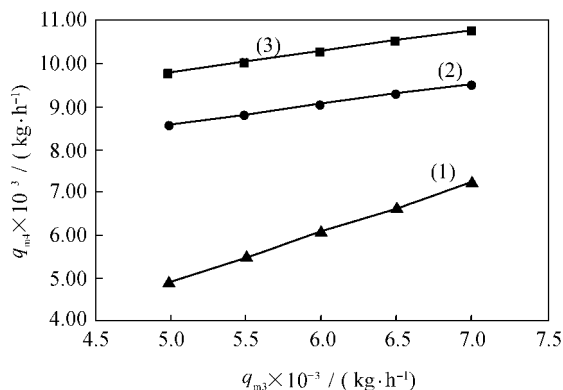


图 6 丙烯进料量(q_{m3})对各反应釜聚丙烯产量(q_{m4})的影响

Fig. 6 Effects of propylene feed (q_{m3}) on polypropylene flow (q_{m4}) from reactors

(1) q_{m3} vs q_{m4} in D201; (2) q_{m3} vs q_{m4} in D202;
(3) q_{m3} vs q_{m4} in D203

7 结 论

(1) 建立了与工业现场流程及 Polymers Plus 软件特点相匹配的模拟流程, 确定了多活性中心类型作用的丙烯聚合动力学参数。

(2) 从反应器内聚丙烯产物熔融指数和数均相对分子质量及其多分散性分布指数及来看, 模拟结果和工业现场采集数据吻合得比较好, 表明笔者所建立的流程模型可以用来模拟稳态下的 HYPOL 工艺 PP 流程。

(3) HYPOL 工艺流程在稳态操作时, 随着 H_2 进料量的增加, 聚丙烯的熔融指数增加, 产品的数均相对分子质量及其多分散性分布指数则下降; 催化剂及丙烯进料量的增加都将导致各釜聚丙烯产量的增加。

符号说明:

M_I ——聚合物的熔融指数, g/min ;

M_n ——聚合物的数均相对分子质量;

PDI——聚合物的相对分子质量多分散性分布指数;

q_{m1} —— H_2 进料量, kg/h ;

q_{m2} ——催化剂进料量, kg/h ;

q_{m3} ——丙烯进料量, kg/h ;

q_{m4} ——聚合物产量, kg/h ;

x ——釜顶 H_2 摩尔分数, %。

参 考 文 献

- [1] 张雪珍. 聚丙烯工艺及产品开发生新进展[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] 张锦波, 杨平身. 聚丙烯装置流程模拟及其应用[J]. 计算机与应用化学, 2004, 21(3): 469- 472. (ZHANG Jin-bo, YANG Ping-shen. The simulation of flow apply for polypropylene equipment[J]. Computers and Applied Chemistry, 2004, 21(3): 469- 472.)
- [3] 靳由顺. 基于 Polymers Plus 的聚乙烯新产品开发[D]. 杭州: 浙江大学. 2005.
- [4] 冯连芳, 黎逢泳, 顾雪萍, 等. 丙烯液相本体聚合反应体系的物性计算方法[J]. 石油化工, 2005, 34(2):

152- 156. (FENG Lian-fang, LI Feng-yong, GU Xue-ping, et al. Thermodynamic property simulation of propylene-hydrogen- polypropylene system using PG-SAFT equation of state [J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(2): 152- 156.)

- [5] 冯连芳, 黎逢泳, 顾雪萍, 等. 丙烯液相本体聚合过程 Polymers Plus 建模与分析[J]. 石油化工, 2005, 34(3): 237- 241. (FENG Lian-fang, LI Feng-yong, GU Xue-ping, et al. Steady-state modeling of commercial liquid phase bulk polypropylene process with Polymers Plus[J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(3): 237- 241.)
- [6] 黎逢泳. 基于 Polymers Plus 的丙烯本体聚合过程的模拟和优化[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [7] KHAREN P, LUCAS B, SEAVEY K C, et al. Steady-state and dynamic modeling of gas-phase polypropylene processes using stirred-bed reactors[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(4), 884- 900.
- [8] BOKIS C P, RAMANATHAN S, FRANJIONE J. Physical properties, reactor modeling, and polymerization kinetic in the low-density polyethylene tubular reactor process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(5): 1017- 1030.
- [9] 刻军. 丙烯聚合稳态及动态过程模拟研究[D]. 天津: 天津大学. 2005.
- [10] 贾绍义, 柴诚敬. 化工传质与分离过程[M]. 北京: 化学工业出版社. 2001.
- [11] 贾军纪, 苏培林, 韦少义, 等. 序贯二次规划算法应用于聚丙烯分子量分布的解析[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(11): 1342- 1346. (JIA Jun-ji, SU Pei-lin, WEI Sha-yi, et al. Application of sequence quadratic programming algorithm to deconvolution of molecular weight distributions of polypropylene [J]. Computers and Applied Chemistry, 2008, 25(11): 1342- 1346.)
- [12] 周爱武, 谢丹. CS-1 型高效催化剂应用于液相本体聚丙烯生产过程中几个问题的探讨[J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(8): 32- 36. (ZHOU Ai-wu, XIE Dan. Discussion on liquid phase bulk polymerization of propylene by using CS-1 catalyst with high efficiency [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1995, 26(8): 32- 36.)

作者简介:

王 炜(1982-), 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究;

苏培林(1983-), 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究;

罗正鸿(1972-), 男, 副教授, 博士, 从事化学反应工程和聚合反应工程研究。