

文章编号: 1001-8719(2010)04-0582-06

Spheripol 聚丙烯工艺的环管反应器模拟

施德磐¹, 李晓军², 苏培林¹, 郑祖伟¹, 罗正鸿¹

(1. 厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005; 2. 中国石油 兰州石化公司聚烯烃事业部, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 在 Aspen Polymers Plus 软件平台上模拟 Spheripol 聚丙烯工艺中核心液相环管反应器, 采用了等效的全混流反应器模型和组合式环管反应器模型, 结合工厂现场采集的数据, 拟合了丙烯聚合反应动力学模型, 并将该模型用于 2 种环管反应器模拟方法的比较。采用组合式环管反应器模型考察了丙烯聚合反应循环比对反应器撤热、聚丙烯产量和相对分子质量分布、反应器内氢气浓度分布的影响。结果表明, 在高循环比操作条件下和误差允许范围内, 环管反应器可以等效为一个全混流反应器。当控制环管反应器夹套冷却水出口温度不变时, 过低的循环比使得反应器内的温度分布不均匀, 而过高的循环比则使环管反应器的撤热能力下降; 当循环比增加时, 环管反应器内的温度和组分浓度梯度减小, 停留时间分布均匀, 趋于全混流状态, 催化剂活性得到充分发挥, 聚丙烯产量也相应增加。

关键词: 聚丙烯; 环管反应器; 稳态模拟; Polymers Plus

中图分类号: O643.32 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-8719.2010.04.017

MODELING OF LOOP REACTOR FOR POLYPROPYLENE SPHERIPOL TECHNOLOGY

SHI Depan¹, LI Xiaojun², SU Peilin¹, ZHENG Zuwei¹, LUO Zhenghong¹

(1. Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Polyolefin Department of Lanzhou Petrochemical Co. Ltd, CNPC, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Both the continuous stirred tank reactor model and the combined tubular loop reactor model were set up to simulate the steady-state performance of the industrial tubular loop reactor of Spheripol technology of propylene polymerization based on the Aspen Polymers Plus software. A comprehensive catalyzed polymerization kinetic model was verified by using plant data, and was employed to analyze the operational performance of the two models. It was observed that in high recycle ratio for propylene polymerization, the tubular loop reactor could be simulated, to a certain error degree, by a continuous stirred reactor. In addition, the effects of recycle ratio on the performance of the loop reactor could also be obtained via the combined model. The simulated results showed that the low recycle ratio made the temperature change along the tubular loop reactor in a large range under the constant coolant outlet temperature, while the high recycle ratio made the reaction temperature uniform in the tubular loop reactor, but the capacity of heat evacuation reduced. On the other hand, with the increase of recycle ratio, the concentration gradients of reaction components were lowered, and the polypropylene production was enlarged, approaching to the performance of the continuous stirred reactor.

Key words: polypropylene; tubular loop reactor; steady-state modeling; Polymers Plus

收稿日期: 2009-07-09

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项目(2008015)资助

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

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Spheripol 工艺是目前主要的聚丙烯生产工艺,在我国应用广泛。该工艺的核心部分为环管反应器。环管反应器一般由 4 根或 6 根带冷却水夹套的直筒和多段 180° 的弯头闭环连接而成,安装在反应器内的轴流泵推动浆液作高速定向循环流动。在正常操作状态下,反应器内浆液的循环比(浆液的循环流量与出口流量之比)约为 130^[1],流速可达 7~8 m/s。因此,聚合物颗粒在反应器内不易沉降,浆液浓度高(>50% 质量分数),催化剂体系分布均匀^[2],产品质量均一,而且不容易产生热点,也不容易黏壁。

国内外关于聚丙烯环管反应器的研究与应用比较多,特别在环管反应器建模方面。Zacca 等^[3]假设聚丙烯浆液为均相体系,将环管反应器等效为两段直管,采用体积守恒的方法,分别考虑了有无径向扩散条件下反应器内组分浓度沿管长的分布对环管反应器建模,结果发现,当循环比较大时,环管反应器可以等效为一个全混流反应器(Continuous stirred tank reactor, CSTR)。马俊林^[2]、梁五更等^[4]采用建立的环管反应器试验装置,以水和玻璃珠作为浆液体系,验证环管反应器中的一维轴向扩散模型;结果表明,在高循环液速环管反应器中,液、固两相具有相近的混合特性,在不同的操作条件下,液、固两相平均循环速率相同,且固含率轴向均匀分布。Zacca 等^[1]以催化剂的停留时间为主要变量,模拟了不同循环比条件下催化剂组分的停留时间分布;模拟结果同样表明,在高速循环条件下,环管反应器可以等效为一个全混流反应器。崔波等^[5-6]和杨爱新^[7]采用微元体积法,求解了环管反应器内温度、组分浓度、固含率等沿管长的分布;结果显示,环管反应器内温度和浓度等沿管长均匀分布。沈贻芳^[8]在 Aspen Polymers Plus 软件平台上,将环管反应器等效为一个全混流反应器,模拟结果与中试装置吻合较好。以上关于环管反应器建模研究中,都将反应器内浆液设定为径向混合均匀的均相流体。实际上反应器内的体系为液、固两相体系,虽然聚合物颗粒在高速流动条件下不会沉降,但液、固的密度差使它们在湍动条件下的流型仍较复杂。如在环管反应器的弯头部分,由于离心力的作用,固体颗粒在管壁上浓度较高,在上升段和下降段颗粒的浓度分布会呈现不均匀的状态^[9]。因此环管反应器的 CSTR 假设存在一定误差。

对于化工反应器的设计,主要掌握反应器内物料质量和热量的传递过程,而对于反应器内单个颗

粒行为并不需要充分了解。因此,采用均相模型能够更便捷地描述管道内固、液两相热量和质量传递,为反应器优化设计提供有效信息。笔者拟在 Aspen Polymers Plus 软件的基础上,建立 2 种环管反应器模型。一种是等效的全混流反应器模型,另一种是通过多段平推流管式反应器的组合,模拟在高循环比条件下操作的环管反应器模型。通过模型考察循环比对环管反应器操作性能和聚合物产品质量的影响,以及校验在 Polymers Plus 中选择等效 CSTR 的真实性。

1 丙烯聚合环管反应器建模

1.1 聚合反应体系组分和所采用的物性计算方程

丙烯液相本体聚合过程中的主要组分为单体丙烯、聚丙烯、氢气和催化剂以及少量的丙烷和乙烷。其中,催化剂组分由主催化剂三氯化钛、助催化剂三乙基铝和给电子体环己基-甲基-二甲氧基硅烷组成。

环管反应器在满管全液相条件下操作,反应温度 70℃。为防止丙烯气化,压力一般控制在 3.2~4.0 MPa 之间,属于中高压范围。聚合物与小分子组分在结构上的差别使得它们在流体的相态行为和热力学性质方面有所不同。笔者选择了适合聚合物体系的 PC-SAFT 状态方程作为主要物性计算公式,该方法目前已得到广泛应用^[10-11]。

1.2 丙烯聚合反应动力学

采用 Ziegler-Natta 催化体系的丙烯聚合反应属于配位阴离子聚合反应,由链引发、链增长、链终止等基元反应组成。由于聚合过程的复杂性,理论上还没有完全清楚每一基元反应的详细情况。以往研究者主要从催化剂的差别、催化剂的制备方法以及其他细节方面考虑,提出了一系列在动力学参数取值上相差较大但聚合机理大致相同的动力学模型^[12-13]。

在总结前人成果基础上,笔者采用了表 1 所示的丙烯聚合反应动力学模型(含参数)。

1.3 组合式丙烯聚合环管反应器

笔者模拟的环管反应器(R201)采用 4 根长 50 m、直径 6.09 m 带冷却水夹套的直管和 4 段直径为 4.2 m 的 180° 弯管组成。根据实际进出料和轴流泵的位置,以及各段撤热情况,将该环管反应器分为 8 段。图 1 为组合式环管反应器流程图。带夹套撤热的直管部分为 R201A、R201B、R201C 和

表 1 丙烯聚合反应动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters of propylene polymerization

Reaction	Reactant	Pre exponential factor	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Order	$\theta^{[13]} / \text{C}$
ACT-SPON	CAT	-	4.61×10^{-5}	1.0	69
CHAIN-INI	C_3H_6	-	138.18	1.0	69
PROPAGATION	C_3H_6	C_3H_6	138.18	1.0	69
CHAT-MON	C_3H_6	C_3H_6	0.16	1.0	69
CHAT-H ₂	C_3H_6	H_2	5.73	0.5	69
DEACT-SPON	CAT	-	1.0×10^{-4}	1.0	69

ACT-SPON, CHAIN-INI, PROPAGATION, CHAT-MON, DEACT-SPON are the specific elementary reactions in Polymers Plus software.

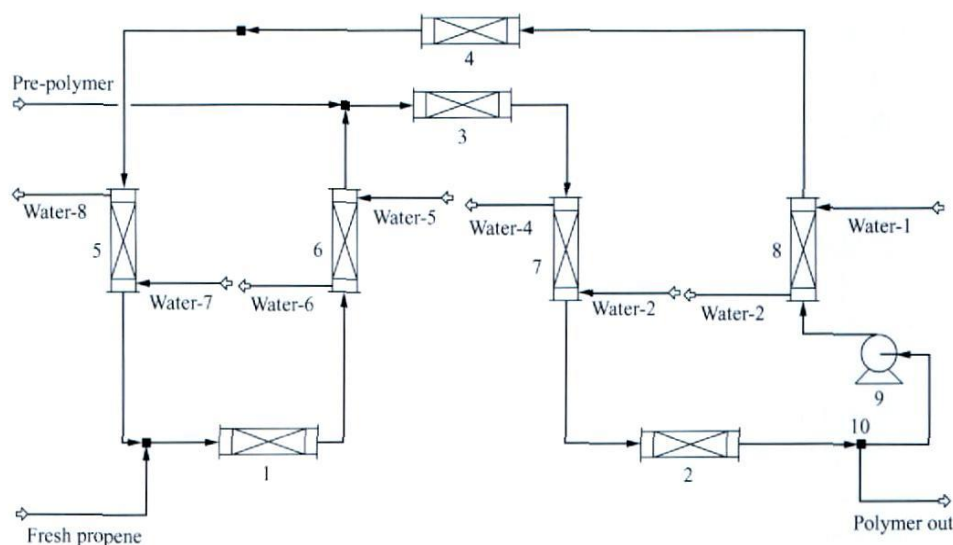


图 1 组合式丙烯聚合环管反应器流程图

Fig. 1 The flowsheet for combined tubular loop reactor model in Polymers Plus for propylene polymerization

1—R201-1; 2—R201-2; 3—R201-3; 4—R201-4; 5—R201A; 6—R201B; 7—R201C; 8—R201D; 9—Pump; 10—F Split

R201D, 采用 Polymers Plus 中的冷却水逆流换热的 R Plug 平推流模型, 通过设置进出口温度, 形成连续的夹套冷却水流股。不带夹套撤热的弯管部分为 R201-1、R201-2、R201-3 和 R201-4, 采用绝热的 R Plug 平推流模型。新鲜丙烯从直管 R201A 和弯管 R201-1 的中间进料, 由预聚合环管反应器出料的淤浆从 R201B 和 R201-2 的中间加入, 2 股进料都在瞬间与管内淤浆达到全混状态。此外, 在弯管 R201-2 的出口处设置了 F Split 分流器, 通过控制出料的比例调节环管反应器的循环比。

在管内循环流速较高情况下, 直管部分压降较小, 而弯管部分压降较大^[14], 因此在 4 根直管处设置了零压降, 在 4 段弯管部分设置一定的压降, 并在直管 R201D 的进口处设置了 1 个轴流泵 (Pump), 以平衡各段压降, 实现环管反应器的循环操作, 同时还可以模拟环管内物流的流量条件下泵的功率。

2 结果与讨论

2.1 丙烯聚合反应动力学参数的验证

模型的主要工艺操作参数采集自兰州石化聚烯烃事业部的 Spheripol 聚丙烯工艺。通过调整表 1 所列的聚合动力学参数, 模拟了 3 个串联的等效为全混流反应器 (CSTR) 的环管反应器, 即 R200、R201 和 R202, 计算了各反应器的浆液密度和夹套冷却水出口温度, 并与工厂数据比较, 结果列于表 2。

从表 2 可知, 模拟结果与工厂实际数据吻合较好。因此, 从宏观反应器的稳态平均性质方面考察, 在高循环比的条件下, 环管反应器可等效为一个全混流反应器。

2.2 丙烯聚合反应循环比对环管反应器操作的影响

模拟得到丙烯聚合反应催化剂动力学模型参数后, 通过复制模块, 将 R201 的进料全部传递给组合式环管反应器模型, 考察丙烯聚合反应循环比对

表 2 丙烯聚合环管反应器的浆液密度(ρ)和夹套冷却水出口温度(T_{out})的模拟结果与工厂数据Table 2 The plant and predicted data of slurry density(ρ) and coolant outlet temperature(T_{out}) in loop reactor for propylene polymerization

Reactor	ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)		Error of ρ %	$\theta_{out} / ^\circ\text{C}$		Error of $\theta_{out} / \%$
	Plant data	Prediction		Plant data	Prediction	
R200	-	522.40	-	17.9	17.50	- 2.23
R201	561.7	539.53	- 3.95	60.3	60.29	0.02
R202	579.6	585.04	0.94	65.1	65.40	0.46

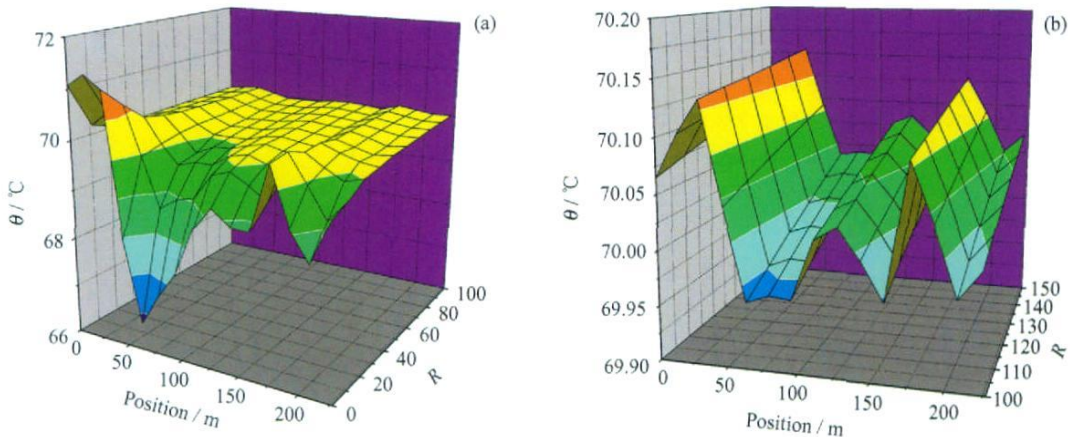
环管反应器操作的影响。

2.2.1 对反应器温度分布的影响

反应温度的控制对环管反应器的平稳操作至关重要。温度过高会使聚合加剧,并导致浆液固含率升高,增加反应器发生堵塞的可能性;温度升高使得丙烯气化增加,轴流泵的偏振加剧,容易发生停

车事故;温度过低,聚合反应不完全,则会降低反应器的生产能力。

不同的循环比将影响环管内浆液的混合效果和温度分布。实验中控制冷却水夹套的出口温度不变,改变反应循环比,考察其对环管内温度分布的影响,如图 2 所示。

图 2 丙烯聚合反应循环比(R)对环管反应器温度(θ)分布的影响Fig. 2 Effect of recycle ratio(R) for propylene polymerization on the temperature(θ) distribution in loop reactor(a) Operation at low R ; (b) Operation at high R

从图 2(a)中可以明显地发现,当环管反应器在低循环比操作时,反应器内的温度沿管长分布非常不均匀,但当循环比超过 25 时,反应器内的温度分布渐趋均匀。这主要是因为,当反应器的进料固定时,虽然内部浆液的平均停留时间比较接近,但较低的循环比使得环管内浆液的流速较慢,浆液的返混程度较低。因此,在夹套冷却水温度相同的条件下,单位质量流体的撤热量增加,浆液温度降低明显;而在不具有撤热能力的弯管段,温度上升较快;在低温新鲜丙烯进料处,由于浆液流速低,轴向返混小,因此温度波动大。而从图 2(b)中却可以发现,当循环比超过 100 时,随着循环比的继续增大,反应器的温度分布虽然比较均匀,但总体却有上升

趋势。这说明虽然循环比提高,单位质量流体经过换热段的平均次数增多,但由于过快的流速,浆液与夹套总的接触时间仍减少,因此温度升高。

总而言之,环管反应器的操作并不是循环比越高,撤热效果越好,较高的循环比使得轴流泵的功率增加。这也预示着环管反应器的操作存在着平衡撤热和混合效果的最佳循环比。

2.2.2 对聚丙烯产量和相对分子质量分布的影响

聚合物的性质和产量与聚合反应条件,如反应温度、各组分浓度以及停留时间分布情况等有密切关系,而这些反应条件又与反应循环比相关联。图 3 为丙烯聚合反应不同循环比下产物聚丙烯的相对分子质量的分布。由图 3 可知,当反应循环比为

5 时, 由组合式环管反应器所得聚丙烯产物的相对分子质量分布与由等效的全混流反应器模型计算的结果有较大的差别; 循环比超过 20 的由组合式环管反应器所得几条聚丙烯产物相对分子质量分布曲线几乎为同一条曲线, 与全混流反应器的模拟结果比较接近, 但仍存在一定的偏差。

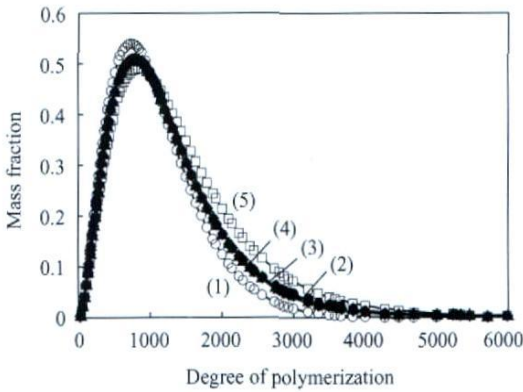


图 3 不同丙烯聚合反应循环比 (R) 下聚丙烯相对分子质量的分布

Fig. 3 Effect of recycle ratio (R) for propylene polymerization on the relative molecular mass distribution of polypropylene

(1) CSTR; (2) $R=150$; (3) $R=100$; (4) $R=20$; (5) $R=5$

除了环管反应器与全混流反应器的温度分布差别导致聚丙烯产物相对分子质量分布不同外, H_2 浓度沿管长分布的不同也是主要原因。图 4 为不同反应循环比下, H_2 摩尔分数沿管长的分布。由图 4 可知, 当循环比较低时, 环管内的轴向返混较低, H_2 的浓度梯度较大。随着循环比的增加, H_2 的浓度梯度逐渐降低, 各条曲线趋于重合, 但最终并不与全

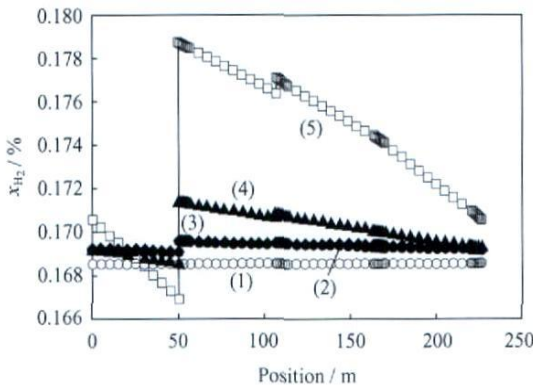


图 4 丙烯聚合反应循环比 (R) 对环管内 H_2 摩尔分数 (x_{H_2}) 分布的影响

Fig. 4 Effect of recycle ratio (R) for propylene polymerization on the molar fraction distribution of H_2 (x_{H_2}) in loop reactor

(1) CSTR; (2) $R=150$; (3) $R=100$; (4) $R=20$; (5) $R=5$

混流条件下的 H_2 浓度值接近, 而是比其略高。由于在全混流反应器中, 反应器内的 H_2 浓度与出口浓度相同, 因此 H_2 浓度始终最低, 反应量较多, 聚丙烯相对分子质量在长链段分布较少, 与图 3 所示结果相吻合。

图 5 为丙烯聚合反应循环比对聚丙烯产量和数均聚合度的影响。从图 5 可知, 随着循环比的增加, 聚丙烯产量增加, 聚丙烯数均聚合度随循环比变化与其相对分子质量分布相似。实际上, 循环比增加会导致反应器内停留时间分布更接近于全混流, 催化剂短路可能性减小, 催化剂的活性中心得到充分发挥, 因此聚丙烯产量增加。另外, 聚丙烯产量和数均聚合度在高循环比下与在全混流情况下的模拟结果仍存在一定差别。

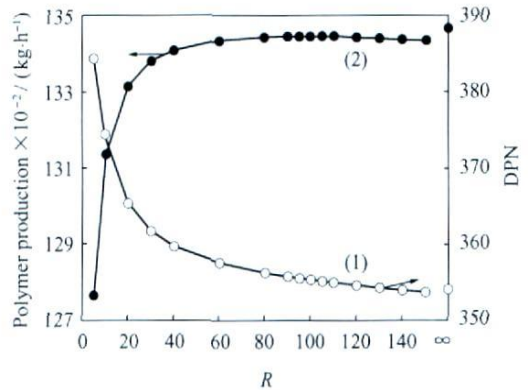


图 5 丙烯聚合反应循环比 (R) 对聚丙烯产量和数均聚合度 (DPN) 的影响

Fig. 5 The effect of recycle ratio (R) for propylene polymerization on the polypropylene production and DPN

(1) DPN vs R ; (2) Polypropylene production vs R

3 结论

(1) 采用环管反应器进行丙烯聚合反应, 当控制夹套冷却水出口温度不变时, 过低的反应循环比使反应器内的温度分布不均匀, 而过高的反应循环比则使环管反应器的撤热能力下降; 当循环比增加时, 环管反应器内的温度和组分浓度梯度减小, 停留时间分布均匀, 趋于全混流状态, 催化剂活性得到充分发挥, 聚丙烯产量也相应增加。

(2) 采用组合式环管反应器模型可以较精细地模拟环管反应器内的各种细节, 为该类反应器的设计提供重要的指导, 特别是该模型可以用来验算夹套冷却水的流量对反应器温度以及环管内物料的流速和流量的影响, 并依此流量数据进行轴流泵的设

计选型和泄压阀阀型与开口面积的设计计算等, 具有较好的发展前景。

(3) 在精度要求不是特别高的流程模拟情况下, 采用 RCSTR 全混流反应器模型模拟环管反应器, 在聚合物的产量和相对分子量分布以及反应器的温度与压力分布上, 模拟结果是可以接受的。

参 考 文 献

- [1] ZACCA J J, DEBLING J A, RAY W H. Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins I Basic principles and illustrative examples, polypropylene [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51: 4859-4886.
- [2] 马俊林. 环管反应器中高粘度催化剂的径向浓度分布研究[J]. 十堰大学学报(自然科学版), 1996, 9(2): 34-39. (MA Junlin. Study on radial concentration distribution of high viscosity catalyzer in loop reactor [J]. Journal of Shiyan University (Natural Science), 1996, 9(2): 34-39.)
- [3] ZACCA J J. Mathematical modeling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors[R]. Madison: University of Wisconsin, 1991.
- [4] 梁五更, 俞芷青, 金涌, 等. 液固环管反应器中液固两相轴向扩散特性的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 1995, 11(3): 292-296. (LIANG Wugeng, YU Zhiqing, JIN Yong, et al. Study on axial dispersion in liquid-solid loop reactor [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1995, 11(3): 292-296.)
- [5] 崔波, 张青瑞, 李亚宁, 等. 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 Qingrui, LI Yaning, et al. Modeling and parameters distributions in a loop reactor employed for propylene polymerization [J]. Chemical Industry and Engineering, 1996, 13(4): 1-8.)
- [6] 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 Changqing, et al. Kinetic characteristics of the tubular loop reactor for propylene polymerization [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1996, 12(3): 263-270.)
- [7] 杨爱新. 聚丙烯环管反应器的模拟[J]. 化学工程, 2002, 30(6): 37-40. (YANG Aixin. Simulation in a loop reactor for polypropylene [J]. Chemical Engineering, 2002, 30(6): 37-40.)
- [8] 沈贻芳. 聚丙烯环管中试装置稳态模拟[J]. 合成树脂及塑料, 2005, 22(4): 33-37. (SHEN Yifang. Steady state simulation of polypropylene loop pilot plant [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2005, 22(4): 33-37.)
- [9] 刘永兵, 陈纪忠, 阳永荣. 环管反应器内液固两相流的数值模拟[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(5): 790-796. (LIU Yongbing, CHEN Jizhong, YANG Yongrong. Numerical simulation of cross flow in fixed bed reactor [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(5): 790-796.)
- [10] GROSS J, SADOWSKI G. Perturbed chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules [J]. Industrial Engineering Chemical Research, 2001, 40(4): 1244-1260.
- [11] GROSS J, SADOWSKI G. Modeling polymer systems using the perturbed chain statistical associating fluid theory equation of state [J]. Industrial Engineering Chemical Research, 2002, 41(5): 1084-1093.
- [12] 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 Lianfang, LI Fengyong, GU Xueping, et al. Steady state modeling of commercial liquid phase bulk polypropylene process with Polymers Plus [J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(3): 237-241.)
- [13] NEERAJ P K, BRUCE L, KEVIN C S, et al. Steady state and dynamic modeling of gas phase polypropylene processes using stirred bed reactors [J]. Industrial Engineering Chemical Research, 2004, 43: 884-900.
- [14] 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 Xuezheng. Progress of polypropylene [J]. Petrochemical Technology, 2003, 32(7): 615-619.)

作者简介:

施德馨, 男, 硕士研究生, 从事化工过程模拟研究;

李晓军, 男, 工程师, 从事烯烃聚合工程研究;

苏培林, 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究;

郑祖伟, 男, 硕士研究生, 从事聚合反应工程研究;

罗正鸿, 男, 副教授, 博士, 从事化学反应工程和聚合反应工程研究。