

聚合反应器模型在高密度聚乙烯装置中的应用

金学兰 董守平 胡品慧 袁 璞

(石油大学(北京)自动化研究所, 北京 102249)

摘要:以淤浆法高密度聚乙烯(HDPE)聚合过程为研究对象,建立了聚合反应器的数学模型方法,并把建立的模型在操作工况分析、装置能力核算和扩能改造方案确定等方面进行应用,同时还指出模型在其他方面的应用前景。

关键词:聚合反应器;高密度聚乙烯;数学模型;应用

中图分类号:TQ018

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S2-0114-02

Modeling of polymerization reactor and applications in high density polyethylene unit

JIN Xue-lan, DONG Shou-ping, HU Pin-hui, YUAN Pu

(Research Institute of Automation, University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: A polymerization reactor model was established based on the polymerization of high density polyethylene (HDPE) by slurry process. The model was used in sensitivity analysis, capacity expansion and process retrofit. Other applications were foreseen.

Key words: polymerization reactor; high density polyethylene; mathematical model; application

聚合物产品由于价格低廉、性能优良而广泛应用于生产、生活中。聚合物都由单体通过聚合反应在聚合反应器内生成的,聚合反应器的结构型式、操作条件决定了生产的聚合物产品质量和品种。为了追求最大的经济效益,聚合物生产厂家都希望在现有装置上尽可能提高生产负荷,同时在不需要对现有装置做较大改动的条件下,对装置进行扩能改造,并开发出满足用户不同要求的专用产品。聚合反应器模拟技术能够在计算机上实现上述目的,它在这些方面具有比实际装置灵活的优势。因此,利用计算机模型开发新产品、核算装置能力以及确定技术改造方案,已经广泛地被更多的生产厂家所认可。笔者介绍针对淤浆法高密度聚乙烯(HDPE)的聚合反应器建模方法,并把该模型应用于操作条件分析、装置能力核算和提产扩能等方面。

1 建模方法

淤浆法 HDPE 工艺把单体乙烯、共聚单体丙烯或丁烯、分子质量调节剂氢气、Ziegler-Natta 催化剂连续地加入到液相搅拌釜反应器中,在一定的温度、压力条件下均聚或共聚生产 HDPE 聚合物,聚合物

浆液通过分离、干燥和造粒等处理后生成 HDPE 产品。生产过程中使用己烷作为聚合反应的溶剂,HDPE 工艺流程简图见图 1。

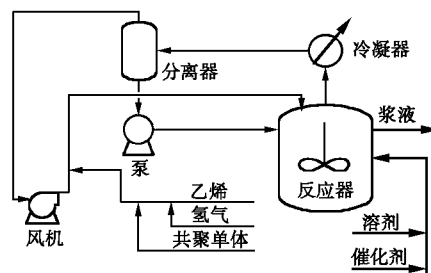


图 1 高密度聚乙烯生产工艺流程简图

对于该工艺,假设反应器是连续搅拌罐式反应器(CSTR),根据质量平衡原理,反应器内物料浓度随时间的变化满足:

$$V \frac{dc_i}{dt} = F_i^{\text{in}} - F_i^{\text{out}} - VR_i \quad (1)$$

其中 V 是反应体积, F_i^{in} 、 F_i^{out} 分别为 i 组分进出反应器的流率, c_i 是反应器内 i 组分的浓度, i 可以是单体、共聚单体和氢气。

i 组分的聚合速率 R_i 为:

基金项目:国家高技术研究发展计划项目(2001AA413120)

作者简介:金学兰(1966-),女,博士生,高级工程师,研究方向为聚合过程建模和软测量技术;胡品慧(1959-),男,教授,研究方向为理论与控制工程,通讯联系人,010-89733457, hupnh@bjpeu.edu.cn。

$$R_i = k_i c_c c_i \quad (2)$$

其中 k_i 为 i 组分的聚合速率常数,它与聚合温度有关; c_c 是系统内催化剂浓度。

根据反应器内的能量平衡关系,反应温度 T 的变化满足:

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^c F_i^{in} h_i^{in} - \sum_{i=1}^c F_i^{out} h_i^{out} - Q_c + W - Q_{loss} + Q_r \quad (3)$$

其中 ρ 是反应器内浆液密度, C_p 是浆液的热容, h_i^{in} 、 h_i^{out} 分别为进出口条件下 i 组分的焓, c 是系统内组分数, Q_c 是与冷却水的热交换量,通过建立冷凝器的热平衡方程可以得到 Q_c , W 是搅拌器做的功, Q_{loss} 是系统的热损失, Q_r 是聚合反应热,可以通过下式计算聚合热:

$$Q_r = (-\Delta H_r) \sum_{i=1}^c R_i \quad (4)$$

其中 $(-\Delta H_r)$ 是单位质量的聚合热。

采用上述方程描述的聚合反应器,可以计算系统内单体浓度和温度的变化情况,并可以计算 HDPE 产率、单体转化率等。

在聚合物生产中,聚合物产品质量是一个重要的控制指标,对于 HDPE 生产来说,熔体流动速率和密度是常规控制指标,而这些产品质量指标与聚合物的相对分子质量有关。为了使模型能够预测产品质量,需要建立计算相对分子质量的数学模型。另外,不同的催化剂生产出的产品的相对分子质量有很大差别,这也需要有能够描述聚合物相对分子质量分布的数学模型。在建立 HDPE 模型过程中,通过对 HDPE 产品的凝胶色谱(GPC)图进行剖析,得到生产 HDPE 产品的催化剂的活性中心数和各活性中心的速率常数,从而计算出最终产品的相对分子质量。

2 模型应用

2.1 操作条件对产品质量的影响

在聚合物生产中,反应温度和压力是装置需要严格控制的操作条件,反应温度升高不仅会给装置的安全生产造成威胁,同时对产品质量也有影响。图 2 是模拟反应温度改变后,产品相对分子质量的变化情况,从图中可以看出,在不改变其他操作条件的情况下,单纯提高反应温度后,产品的相对分子质量降低。在实际生产中,在通过提高反应温度来提高产率的同时,还要注意其对产品质量的影响。

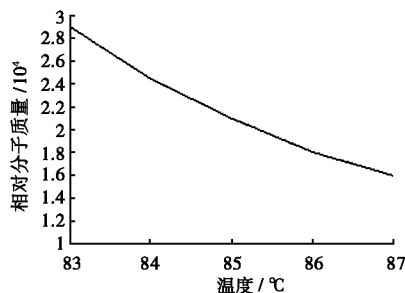


图 2 温度对产品质量的影响

2.2 能力核算

聚合反应器的撤热能力是限制装置提高产量的一个关键因素。淤浆法 HDPE 的撤热方式有 2 种:一种是夹套冷却水撤热;另一种是冷凝器撤热,其中主要靠循环气冷凝器撤除反应热,冷凝器的撤热能力约占总撤热能力的 75% 左右。图 3 是提高生产负荷后对冷凝器热负荷的要求,其中以设计能力为计算基准。从计算结果可见,在不改变现有设备的条件下,生产负荷可以提高 19%。

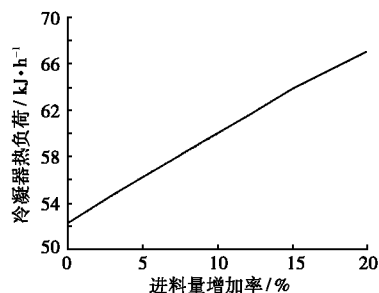


图 3 提高负荷后冷凝器的换热量

2.3 扩能改造

为了最大限度地利用现有设备能力,并尽可能降低投资成本,目前提高淤浆法生产装置能力的一个主要途径是在聚合釜外增加釜外循环系统,使用附加的冷却器对聚合淤浆撤热,从而提高装置的生产负荷。图 4 是增加釜外循环系统的流程示意图。

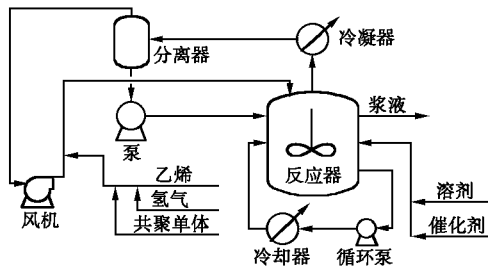


图 4 改造后高密度聚乙烯生产工艺流程图

在现有装置上增加釜外循环系统,需要新增冷却器和流淤循环泵。增加釜外循环后,制约装置生产能力的设备主要是下游的后处理设备。采用建立

(下转第 120 页)

流股或者热流股所有的双流股换热器综合成 1 台多流股换热器。如表 3 所示,超结构第 4 级中,冷流股 C_1 分支与热流股 H_4 、 H_9 换热,可以将 C_1 、 H_4 和 H_9 组合,用 1 台三流股的多流股换热器取代原有的 2 台双流股换热器。将上例综合成多流股换热器网络,换热器数量从 56 减少到 25 台,年度总费用在双流股换热器网络的基础上降低了 4.67% (如表 5 所示)。在表 2 中,多流股换热器网络费用比双流股换热器网络费用减少了 5.53%,换热器数量减少了 9 台。因此使用多流股换热器的优势是明显的。

5 结论

对换热器热负荷进行限制,使超大面积的换热器没有出现在换热网络中,但由于原超结构模型的局限,使网络不能产生更多的匹配来弥补,导致公用工程费用消耗很大。本文提出的级数确定方法,适当增加了级数,给遗传模拟退火算法提供了一个更大的寻优空间,能在更多的级中产生更多的匹配。将双流股换热器网络合并成多流股换热器网络,使得换热网络结构更加紧凑,进一步降低总费用。

致谢: 本研究工作隶属于德国 Forschungsgemeinschaft (DFG) 多流股换热器网络优化设计、柔性分析和动态模拟项目,作者对他们的资助表示最诚挚的谢意。

符号说明

A —换热面积, m^2
 B —面积费用幂指数
 C —面积费用, 美元/ a
 C_f —换热器固定费用, 美元/ a

(上接第 115 页)

的反应器模型进行仿真模拟,结果表明,在增加釜外循环系统后,制约装置提高产量的限制因素是装置内的淤浆循环泵,因此可以通过更换这些泵类设备,进一步提高装置的生产负荷。

2.4 生产负荷对产品质量的影响

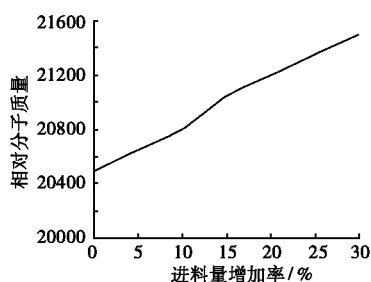


图 5 生产负荷对产品质量的影响

提高进料量后,物料在聚合釜内的停留时间缩

C —单位公用工程费用, 美元/ $(kW \cdot a)$

F —流股热容流率, $kW/^\circ C$

f_h, f_c —热、冷流股的热容流率, $kW/^\circ C$

h —传热膜系数, $kW/(m^2 \cdot ^\circ C)$

Q, q —热负荷, kW

S —加热炉

tp_h, tp_c —热、冷过程流股温度, $^\circ C$

W —冷却水

y —0-1 变量, 表示匹配的存在与否

下标说明:

C —冷流股

cu, hu —冷、热公用工程

H —热流股

i —热流股序号

j —冷流股序号

k —级序号

ijk —在第 k 级中热流股 i 与冷流股 j 的匹配

参考文献

- [1] Yee T F, Grossmann I E, Kravanja Z. [J]. Computers and Chemical Engineering, 1990, 14 (10): 1151 - 1164.
- [2] Grossmann I E, Sargent R W H. [J]. Computers and Chemical Engineering, 1978, 2(1): 1 - 7.
- [3] Zamora J M, Grossmann I E. [J]. Computers and Chemical Engineering, 1998, 22(3): 367 - 384.
- [4] 魏关锋. 用遗传/模拟退火算法进行具有多流股换热器的换热网络综合[D]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- [5] Sorak A, Kravanja Z. [J]. Computers and Chemical Engineering, 2004, 28(1-2): 235 - 251.
- [6] Hohmann E C. Optimum networks for heat exchange[D]. Los Angeles: Univ of Southern California, 1971.
- [7] 罗立, 魏关锋, 姚平经. [J]. 计算机与应用化学, 2004, 21(3): 333 - 338.
- [8] Van Reisen Jos L B, Grievink J, Polley G T, et al. [J]. Computers and Chemical Engineering, 1995, 19(Suppl 1): 143 - 148. ■

短, 从而影响聚合物产品的质量。图 5 是提高进料负荷的情况下产品的相对分子质量的变化情况。从图 5 可以看出, 装置在提高原料的进料量 30% 的条件下, 仍可以保证产品质量满足质量指标要求。

2.5 其他应用

使用聚合反应器的数学模型, 可以通过模拟不同的操作条件对产品质量的影响, 设计满足特殊要求的专用产品, 另外, 通过对工艺过程的模拟, 也可以确定产品的切换方案, 缩短装置产品切换时间。

参考文献

- [1] Mattos Neto A G, Pinto J C. [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56(13): 4043 - 4057.
- [2] Kim J H, Kim I, Woo S I. [J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(9): 2074 - 2079.
- [3] Khare N P, Seavy K C, Liu Y A, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(23): 5601 - 5618. ■