



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Modélisation et optimisation des procédés de polymérisation d'éthylène

THESE

présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Xue-Ping GU

Master en Génie des Procédés

Zhejiang University, Hangzhou, Chine

Soutenance prévue le 11 novembre 2008 à 9h

Composition du jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Mme. Nida SHEIBAT-OTHMAN	Chargée de recherche et HDR (Université Claude Bernard Lyon 1)
	M. Feng QIAN	Professeur (East-China University of Science and Technology, Chine)
<i>Examineurs :</i>	M. Jean-Pierre CORRIOU	Professeur (Nancy-Université, INPL)
	M. Guo-Hua HU	Professeur (Nancy-Université, INPL) & membre de l'IUF.
	M. Lian-Fang FENG	Professeur (Zhejiang University, Chine)
	M. Jia-Jun WANG	Professeur (Zhejiang Sci-Tech University, Chine)

致 谢

ACKNOWLEDGEMENT

本文得到冯连芳教授、胡国华教授的悉心指导和帮助。两位教授求是、求实的工作态度使本人受益匪浅。谨向两位老师表示深深的感谢。

旅法期间论文得到了 Jean-Pierre CORRIOU 教授的指导与帮助，在此表示真诚的感谢。

论文撰写期间同时得到了教研组老师、课题组同学的协助，在此表示由衷的感谢。

感谢刘波、汤志武给予了研究工作的大力支持和帮助。

最后，感谢我的家人对女儿小雨的照顾，他们给予了我最无私的关怀和帮助。

ABSTRACT

Modeling and optimization of olefin polymerization processes based on polymerization and process characteristics provide guidance to plants and improve industrial processes. In this work, a model is proposed and its parameters determined to calculate thermodynamic and physical properties of the ethylene polymerization system. Based on industrial Ziegler-Natta catalyzed multi-active sites ethylene polymerization kinetics, both steady and transient state plant-scale models are developed for industrial slurry and gas phase ethylene polymerization processes. The operating conditions of the reactors are analyzed; the grade transition and process optimization simulated. Most relevant results obtained in this work are summarized as follows:

1. A relationship between melt index (MI) and polyethylene molecular weight distribution is developed:

$$\log MI = 20.69 - 4.03 \log \overline{M}_w - 4.5 \times 10^{-3} PDI$$

2. The equation of state of Perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT EOS) is applied to predict thermodynamic properties and phase equilibria. The parameters of the pure components of ethylene, hexane, hydrogen, nitrogen, polyethylene are obtained based on the literature data. The interaction parameters of binary systems for ethylene/hexane, hydrogen/hexane, hydrogen/ethylene, ethylene/polyethylene, polyethylene/polyethylene are obtained in the same manner. The re-parameterized PC-SAFT equation of state is most capable of predicting the physical properties of the ethylene polymerization process.
3. A mechanism of Ziegler-Natta catalyzed ethylene copolymerization is proposed based on the open literature. The kinetic constants and activation energies of elementary reactions are analyzed. The reasonable ranges of the kinetic constants of these elementary reactions and their activation energies are also determined. The sensitivity of the polymer product, molecular weight, and density of polyethylene to the variations of the kinetic constants is analyzed, providing a basis for determining appropriate model parameters for process modeling.
4. A steady-state multiple active site model for the ethylene slurry polymerization process is developed. The number of active sites for the catalyst is found to be five according to the molecular weight distribution of three different polyethylene grades. Strategies to increasing the polymer yield with the constant molecular weight of polymer are: increasing temperature with decreasing the ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase; or increasing the reaction volume

and the ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase at the same time; or increasing the flow rate of the inlet streams and the ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase simultaneously.

5. A steady-state multiple active site model for an industrial ethylene gas phase polymerization process is developed. The number of active sites for the catalyst is found to be five. Simulated results of the kinetic model in each grade are in good agreement with the plant data. The model can accurately predict polymer yield, polymer density, molecular weight distribution.
6. Dynamic mathematic models for two distinct industrial plants are developed. While the input data for models are operating conditions from plant during grade transition, the output of models such as the polymer yield, melt index and polymer density can match well the grade transition processes. Based on the dynamic models, the possibility of reducing grade transition time is studied. Compared with the existing industrial strategy, the transition time could be reduced by 12% for ethylene slurry polymerization process. The transition time for ethylene gas copolymerization process could be shortened by 20%.
7. The steady-state and dynamic-state models are used for designing new grades. There is great demand for ultra-high molecular weight polyethylene with high performance. Based on two industrial ethylene polymerization processes, operating conditions are designed for producing polyethylene about 10,000 tons per year with a molecular weight of 3 million. Ethylene slurry polymerization can be employed with 70 °C, 4.9 bar. The ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase should be controlled at about 0.0024 and the residence time in the reactor 2.2 hours.

Keywords: Polyethylene, modeling, optimization, grade transition

RESUME

La modélisation et l'optimisation des procédés de polymérisation d'oléfines en prenant en compte les caractéristiques de la polymérisation et du procédé mis en jeu peuvent aider à améliorer les procédés de polymérisation industriels. Dans cette étude, un modèle a été développé et ses paramètres déterminés afin de calculer des propriétés thermodynamiques et physiques du système de polymérisation de l'éthylène. Des modèles en régime permanent et transitoire sont élaborés pour les procédés de polymérisation industriels en suspension ou en phase gazeuse, basés sur les cinétiques de polymérisation en présence de catalyseur Ziegler-Natta. La conduite des réacteurs a été analysée et le changement de grade simulé. Les principaux résultats de ce travail se résument de la manière suivante :

1. La relation entre l'indice de fluidité du polyéthylène (MI) et sa distribution de la masse molaire a été établie et qui s'écrit comme suit :

$$\log MI = 20.69 - 4.03 \log \bar{M}_w - 4.5 \times 10^{-3} PDI$$

1. L'équation d'état de type PC-SAFT EOS est utilisée pour prédire les propriétés thermodynamiques et les équilibres de phases. Les paramètres des composés purs tels que l'éthylène, l'hexane, l'hydrogène, l'azote et le polyéthylène sont calculés à partir des données de la littérature. De la même manière, les paramètres d'interaction sont calculés pour des systèmes binaires tels qu'éthylène/hexane, hydrogène/hexane, hydrogène/éthylène, éthylène/polyéthylène, polyéthylène/polyéthylène. L'équation d'état de type PC-SAFT re-paramétrée prédit mieux les propriétés physiques du procédé de polymérisation d'éthylène.
2. Sur la base de la littérature, un mécanisme de copolymérisation d'éthylène en présence d'un catalyseur Ziegler-Natta a été proposé. Les échelles des constantes cinétiques ainsi que les énergies d'activation des réactions élémentaires sont déterminées. L'analyse a été effectuée sur la sensibilité de la qualité du polymère en termes de masse molaire et de densité massique aux variations des constantes cinétiques.
3. Un modèle en régime permanent avec des sites catalytiques multiples a été développé pour le procédé de polymérisation d'éthylène en suspension. Les distributions de la masse molaire des trois grades de polyéthylène ont permis de déterminer le nombre de 5 pour les sites catalytiques actifs. Pour une masse molaire donnée, les stratégies pour augmenter la production du polymère consistent à augmenter soit la température tout en diminuant le rapport hydrogène/éthylène en phase gazeuse ; soit le volume de la réaction et le rapport hydrogène/éthylène en phase gazeuse en même temps ; ou le débit d'entrée ainsi que le rapport hydrogène/éthylène en phase gazeuse.

4. Un modèle en régime permanent avec des sites actifs multiples a été élaboré pour un procédé de polymérisation d'éthylène industriel en phase gazeuse. Le nombre de sites actifs est de 5. Les résultats simulés pour chaque grade sont en bon accord avec les données de l'usine. Ce modèle prédit bien la production, la densité massique ainsi que la distribution de la masse molaire du polymère.
5. Deux modèles dynamiques ont été développés pour deux procédés industriels. Quand les conditions opératoires de l'usine lors du changement de grades comme données d'entrée des modèles, ceux-ci prédisent comme données de sortie, la production, l'indice de fluidité et la masse molaire du polymère qui de surcroît sont en bon accord avec les données de l'usine. La possibilité de diminuer le temps de changement de grade a été explorée. Par rapport à la stratégie industrielle déjà mise en place, le temps de changement de grade pourrait être diminué de 12% pour le procédé de polymérisation d'éthylène en suspension et de 20% pour le procédé de copolymérisation d'éthylène en phase gazeuse.
6. Les modèles en régime permanent et dynamique sont utilisés pour concevoir de nouveaux procédés. Sur la base des deux procédés de polymérisation d'éthylène industriels existants, un nouveau procédé a été développé visant à produire 10,000 tonnes par an de polyéthylène avec une masse molaire de 3 millions de grammes par mole. Il peut être conduit à 70°C et sous 4.9 bar. Le rapport hydrogène/éthylène en phase gazeuse et le temps de séjour dans le réacteur doivent être contrôlés à 0.0024 et 2.2 heures, respectivement.

Mots clés : Polyéthylène, modélisation, optimisation, changement de grade

摘 要

基于反应特性和过程特性的烯烃聚合过程模型化是指导聚烯烃工业生产、提高企业经济效益的重要方法。准确的过程模型可用于寻找生产瓶颈、优化工艺条件、新牌号设计以及牌号切换策略优化等方面。本文研究了乙烯聚合体系的物性计算及其参数确定方法；以工业乙烯淤浆聚合过程、工业乙烯气相聚合过程装置为研究对象，建立了基于 Ziegler-Natta 催化聚合的多活性中心反应动力学全流程模型稳态、动态模型；进行了反应过程操作条件分析、牌号过渡过程模拟、以及牌号切换过程的优化模拟。得到了以下结论：

- 1) 建立了聚乙烯熔融指数和分子量及其分布的关系式。利用工业样品分析数据回归得到不同关系式的参数，并比较各个关系式的计算结果，得到聚乙烯熔融指数(MI)，重均分子量(M_w)以及分散指数(PDI)的关联式为：

$$\log MI = 20.69 - 4.03 \log \bar{M}_w - 4.5 \times 10^{-3} PDI$$

- 2) 建立了准确的乙烯聚合体系的物性模型。采用链扰动统计缔合流体理论 (PC-SAFT) 状态方程，通过再参数化方法确定了聚合物体系中乙烯、己烷、氢气、氮气、聚乙烯的 PC-SAFT 模型参数。在准确确定纯组分模型参数的基础上，得到乙烯-己烷、氢气-己烷、氮气-己烷、以及聚乙烯-乙烯、聚乙烯-己烷两两组分二元交互系数。物性计算结果分别与文献的 PC-SAFT 模型、统计缔合流体理论 (SAFT) 状态方程、Sanchez-Lancombe 状态方程等方法进行了比较。计算结果表明，采用再参数化 PC-SAFT 状态方程可以准确计算乙烯淤浆聚合反应体系的纯组分物质性质和两组分之间的相平衡。同时对工业过程中 5 个牌号的反应器内气液平衡状态进行模拟计算，氢气与乙烯在气相的摩尔比与工业分析值能很好的吻合。
- 3) 综合文献建立了 Ziegler-Natta 催化乙烯聚合反应机理，对各基元反应的动力学常数、反应活化能进行了比较分析。确定了乙烯共聚合过程的基元反应，包括助催化剂活化、链引发、链增长、向单体/共聚单体链转移、向氢气链转移、向助催化剂链转移、催化剂自失活反应，并确定各基元反应动力学常数及其活化能的范围。同时考察了动力学常数变化对聚合量、分子量、密度的影响规律，通过调整催化剂的自失活速率常数及链增长速率常数调整聚合物生成量；调整向氢气的链转移常数、及链增长速率常数改变分子量模拟结果；通过调整乙烯-丁烯的增长速率使动力学模型能准确的模拟聚合物的密度。为聚合过程动力学模型参数的修正提供依据。
- 4) 建立工业乙烯淤浆聚合过程的多活性位动力学模型。解析工业聚乙烯样品的

分子量分布，得到该催化剂体系为 5 活性中心。以聚乙烯产量、分子量及分布为目标，确定该体系的动力学常数，并采用不同牌号的产量、分子量及分布对模型进行验证，利用该组参数可以很好模拟该牌号的生产过程和聚合物的分子量及分布。以多活性位简化模型为基准，对乙烯淤浆聚合工艺条件反应温度、反应体积、气相氢气乙烯浓度比、进料流量对聚合量和聚合物分子量的影响进行模拟分析，得到了增加聚合量保持分子量基本不变的措施为：升高反应温度降低气相氢气乙烯浓度比、增加反应体积提高气相氢气乙烯浓度比、增加进料流量提高气相氢气乙烯浓度比。

- 5) 以工业乙烯气相聚合流程为研究对象，通过分析确定了该催化剂的活性中心数为 5。建立了该共聚过程的多活性位稳态模型，该动力学模型的模拟结果与工业数据吻合，可以准确模拟聚合物产率、密度及分子量分布。
- 6) 分别建立两套工业装置的动态模型，以牌号切换过程中操作参数作为输入条件，聚合物分子量、熔融指数、聚合物密度作为考核目标，所建立的动态能很好的跟踪牌号切换过程。基于动态模型，考察了缩短牌号过渡时间的可能性。工业乙烯淤浆牌号切换中，利用新的切换方案，从低熔融指数产品切换至高熔融指数产品的过渡时间缩短了 12%；工业乙烯气相聚合工艺牌号切换过程中，当从低熔融指数产品切换至高熔融指数产品的过渡时间缩短了 20%。
- 7) 新产品设计。超高分子量聚乙烯由于其优越的性能需求逐渐加大。在两套工业乙烯聚合流程的模型基础上设计了用于生产的 1 万吨/年，分子量为 300 万超高聚乙烯的工艺条件。采用淤浆乙烯聚合工艺，反应温度为 70℃、反应压力为 4.9bar，气相中氢气乙烯摩尔比控制在 0.0024，停留时间为 2.2 小时。

关键词：聚乙烯、模拟、优化、牌号切换

内容目录 (Table of contents)

ABSTRACT	I
RESUME	III
摘 要	V
第 1 章 绪论	1
CHAPTER 1 INTRODUCTION	1
1.1 烯烃聚合工艺概述(DESCRIPTION OF OLEFIN POLYMERIZATION PROCESSES)	1
1.2 乙烯聚合过程模拟(MODELING OF ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESSES)....	2
1.2.1 气相聚合过程 (Gas phase polymerization processes).....	3
1.2.2 淤浆聚合过程 (Slurry phase polymerization processes).....	6
1.3 乙烯聚合过程优化 (OPTIMIZATION OF ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESSES)	10
1.3.1 动态过程研究 (Dynamic processes).....	10
1.3.2 牌号切换过程研究 (Grade transition processes).....	14
1.4 文献小结及课题提出 (CONCLUDING REMARKS AND RESEARCH DIRECTIONS).	18
第 2 章 研究对象及数据采集处理	20
CHAPTER 2 SYSTEMS OF STUDY AND DATA COLLECTION AND ANALYSIS	20
CONCLUDING REMARKS	20
2.1 研究对象 (SYSTEMS OF STUDY).....	21
2.1.1 乙烯淤浆聚合流程 (Flowsheets of slurry polymerization processes of ethylene)	21
2.1.2 乙烯气相聚合流程 (Flowsheets of gas phase polymerization processes of ethylene).....	22
2.2 工业装置数据采集与处理 (COLLECTION AND ANALYSIS OF PLANT DATA).....	23
2.2.1 乙烯淤浆聚合流程 (Slurry polymerization process of ethylene).....	24
2.2.2 气相乙烯共聚流程 (Gas phase copolymerization processes of ethylene).....	28
2.3 性能表征 (CHARACTERIZATION OF PROPERTIES).....	28
2.3.1 聚合物分子量及分布 (Molecular weight distribution of polymers).....	28
2.3.2 熔融指数测定方法 (Measurement of the melt flow index – MI).....	29
2.3.3 催化剂活性确定方法 (Determination of catalyst active sites).....	29
2.4 熔融指数与分子量及分布的关系 (RELATIONSHIP BETWEEN MI AND MOLECULAR WEIGHT AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION).....	31
2.5 聚合物密度预测 (PREDICTION OF POLYMER DENSITY)	36

2.6 小结 (CONCLUDING REMARKS)	36
第 3 章 乙烯聚合体系的物性与相平衡	38
CHAPTER 3 PROPERTIES OF ETHYLENE POLYMERIZATION SYSTEM AND PHASE EQUILIBRIA	38
CONCLUDING REMARKS	38
3.1 前言 (INTRODUCTION).....	39
3.2 物性方法 (DETERMINATION OF PHYSICAL PROPERTIES)	40
3.3 状态方程再参数化 (RE-PARAMETERIZATION OF EQUATION OF STATE)	42
3.3.1 PC-SAFT 方程一元参数 (Pure component parameters for PC-SAFT equation)	42
3.3.2 PC-SAFT 方程二元交互参数 (Interaction parameters for PC-SAFT equation).....	49
3.4 多组分体系模型验证 (MODEL VALIDATION BY MULTI-COMPONENT SYSTEMS)	53
3.5 小结 (CONCLUDING REMARKS)	54
第 4 章 乙烯聚合反应机理及动力学	56
CHAPTER 4 MECHANISM AND KINETICS OF ETHYLENE POLYMERIZATION.....	56
CONCLUDING REMARKS	56
4.1 烯烃聚合反应机理 (MECHANISM OF ETHYLENE POLYMERIZATION).....	57
4.2 均聚动力学常数分析 (ANALYSIS OF HOMOPOLYMERIZATION KINETIC CONSTANTS).....	59
4.2.1 催化剂活化 (Catalyst activation).....	60
4.2.2 链引发动力学常数 (Kinetic constant of chain initiation).....	61
4.2.3 链增长动力学常数 (Kinetic constants of chain propagation).....	62
4.2.4 链转移 (Chain transfer).....	63
4.2.5 催化剂失活 (Catalyst deactivation).....	66
4.3 共聚动力学常数分析 (ANALYSIS OF COPOLYMERIZATION KINETIC CONSTANTS)	67
4.4 模型对动力学常数变化的敏感性 (SENSITIVITY OF THE MODEL TO VARIATIONS IN KINETIC CONSTANTS)	70
4.4.1 聚合物生成量的敏感性 (Sensitivity of polymer production)	70
4.4.2 聚合物分子量的敏感性 (Sensitivity of polymer molecular weight).....	70
4.4.3 聚合物密度的敏感性 (Sensitivity of polymer density)	71
4.5 小结 (CONCLUDING REMARKS)	72
第 5 章 淤浆乙烯聚合过程稳态模型与模拟	74

CHAPTER 5 STEADY-STATE MODELING OF SLURRY ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESS74

CONCLUDING REMARKS 74

5.1 淤浆聚合催化剂活性位确定 (DETERMINATION OF CATALYST ACTIVE SITES FOR SLURRY POLYMERIZATION PROCESSES) 75

5.2 工业过程反应动力学常数确定 (DETERMINATION OF KINETIC CONSTANTS FOR INDUSTRIAL POLYMERIZATION PROCESSES) 79

 5.2.1 单活性位模型建立 (*Development of a single-site model*) 79

 5.2.2 多活性位模型建立 (*Development of a multi-active sites model*) 83

 5.2.3 多活性位模型验证 (*Validation of the multi-active sites model*) 86

 5.2.4 多活性位模型简化 (*Simplification of the multi-active sites model*) 88

5.3 工艺条件模拟分析 (ANALYSIS OF INDUSTRIAL CONDITONS) 91

 5.3.1 反应温度 (*Polymerization temperature*) 91

 5.3.2 反应体积 (*Polymerization volume*) 95

 5.3.3 $[H_2]/[C_2H_4]$ 96

 5.3.4 进料流量 (*Feed rate of the reactants*) 99

5.4 小结 (CONCLUDING REMARKS) 100

第 6 章 气相乙烯共聚流程稳态模拟101

CHAPTER 6 STEADY-STATE MODELING OF A GAS PHASE ETHYLENE COPOLYMERIZATION PROCESS101

6.1 催化剂活性位分析 (DETERMINATION OF CATALYST ACTIVE SITES) 101

6.2 稳态模型建立 (DEVELOPMENT OF STEADY-STATE MODELS) 103

 6.2.1 单活性位模型 (*A single active site model*) 103

 6.2.2 多活性位模型建立及验证 (*A multi-active sites model and its validation*) 106

第 7 章 牌号切换过程模拟与优化111

CHAPTER 7 MODELING AND OPTIMIZATION OF GRADE TRANSITION PROCESS.....111

CONCLUDING REMARKS 111

7.1 淤浆乙烯聚合过程动态模拟 (DYNAMIC MODELING AND OPTIMIZATION OF SLURRY ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESS) 111

 7.1.1 过程动态模型建立 (*Development a dynamic-state model*) 111

 7.1.2 牌号切换过程验证 (*Validation of the grade transition process*) 113

 7.1.3 牌号切换过程优化 (*Optimization of the grade transition process*) 120

7.2 气相乙烯聚合过程动态模拟与优化 (DYNAMIC MODELING AND OPTIMIZATION OF GAS PHASE ETHYLENE COPOLYMERIZATION PROCESS) 123

7.2.1 动态模型建立 (<i>Development a dynamic state model</i>)	123
7.2.2 牌号切换过程验证 (<i>Validation of the grade transition process</i>).....	124
7.2.3 牌号切换策略 (<i>Strategy for the grade transition</i>).....	130
7.3 小结 (CONCLUDING REMARKS)	133
第 8 章 新产品工艺设计	134
CHAPTER 8 DESIGN OF NEW PRODUCTS	134
CONCLUDING REMARKS	134
8.1 进料及反应体积 (FEED RATE AND POLYMERIZATION VOLUME).....	135
8.2 反应温度 (POLYMERIZATION TEMPERATURE)	136
8.3 气相氢浓度 (HYDROGEN CONCENTRATION IN THE GAS PHASE).....	137
8.4 小结 (CONCLUDING REMARKS)	137
第 9 章 结论.....	139
CHAPTER 9 CONCLUSIONS.....	139
参考文献.....	142
REFERENCES.....	142

文中图表索引:

图 1.1 乙烯气相聚合反应器流程.....	3
图 1.2 熔融指数预测流程.....	4
图 1.3 流化床聚合反应器相图.....	5
图 1.4 乙烯气相聚合反应器串联模型.....	6
图 1.5 聚合物在线预测系统.....	7
图 1.6 DASSL 积分气相与淤浆态模型流程.....	8
图 1.7 乙烯淤浆聚合并联反应器流程.....	9
图 1.8 乙烯淤浆聚合串联反应器流程.....	9
图 1.9 乙烯溶液聚合过程.....	10
图 1.10 混合模型结构.....	10
图 1.11 过程的动态模型示意图.....	11
图 1.12 BASF 的立式连续搅拌床反应器.....	12
图 1.13 Amoco 的卧式连续搅拌床反应器.....	12
图 1.14 釜式反应器.....	13
图 1.15 环管式反应器.....	13
图 1.16 乙烯淤浆聚合流程图.....	15
图 1.17 环管反应器串联.....	16
图 1.18 比较镍-双亚胺与传统过渡金属催化剂催化乙烯聚合过程变量与聚合物性质关系.....	17
图 2.1 乙烯淤浆聚合工段（串联）流程示意.....	21
图 2.2 乙烯气相聚合工段流程图.....	23
图 2.3 牌号 S1-牌号 P1 1 st 反应器 MI 变化.....	26
图 2.4 牌号 S1-牌号 P1 2 nd 反应器 MI 变化.....	26
图 2.5 牌号 P1 -P2 1 st 反应器 MI 变化.....	26
图 2.6 牌号 P1-P2 2 nd 反应器 MI 变化.....	26
图 2.7 牌号 S2-S3 第一反应器 MI 变化.....	27
图 2.8 牌号 S2-S3 第二反应器 MI 变化.....	27
图 2.9 牌号 G1→G2 切换过程 MI 变化.....	28
图 2.10 牌号 G2→G1 切换过程 MI 变化.....	28
图 2.11 Bremner-Rudin 模型预测值与实测的比较.....	35
图 2.12 熔融指数实测值与模型预测的比较.....	36
图 3.1 乙烯饱和蒸汽压计算值和文献值比较.....	44
图 3.2 乙烯饱和液相热容计算值和文献比较.....	44

图 3.3 乙烯气相热容计算值和文献值比较.....	44
图 3.4 乙烯摩尔蒸发焓计算值和文献值比较.....	44
图 3.5 乙烯饱和液相摩尔体积比较.....	45
图 3.6 乙烯蒸发焓的比较.....	45
图 3.7 己烷饱和液相摩尔热容的比较.....	46
图 3.8 己烷饱和液相摩尔体积的比较.....	46
图 3.9 己烷摩尔蒸发焓的比较.....	46
图 3.10 己烷气相摩尔热容的比较.....	46
图 3.11 氢气密度计算值与文献值的比较.....	47
图 3.12 聚乙烯液相密度比较.....	48
图 3.13 PE 热容计算值与实验值的比较.....	48
图 3.14 乙烯在己烷中的溶解度计算值和文献值比较.....	50
图 3.15 氢气在己烷中的溶解度计算值和文献值的比较.....	51
图 3.16 氢气-乙烯汽液平衡计算值与文献值 ^[68] 比较.....	51
图 3.17 氮气-己烷体系的汽液平衡计算值和文献值 ^[69] 比较.....	52
图 3.18 乙烯在聚乙烯中的溶解度.....	52
图 3.19 聚乙烯在己烷中的质量分率计算结果和文献值 ^[71] 比较.....	53
图 4.1 动力学常数对聚合物生成量的影响.....	70
图 4.2 动力学常数对聚合物数均分子量的影响.....	71
图 4.3 动力学速率常数对密度的影响.....	72
图 5.1 样品 S1 分子量分布不同活性位拟合结果比较.....	76
图 5.2 样品 S2 分子量分布不同活性位拟合结果比较.....	77
图 5.3 样品 P1 分子量分布不同活性位拟合结果比较.....	78
图 5.4 乙烯淤浆聚合工艺串联生产模型.....	80
图 5.5 S1 样品分子量分布曲线比较.....	86
图 5.6 分子量及分布模拟结果与测量值的比较.....	87
图 5.7 乙烯淤浆聚合模拟流程.....	91
图 5.8 反应温度对聚合物量的影响（压力恒定）.....	92
图 5.9 乙烯液相浓度随温度的变化（压力恒定）.....	92
图 5.10 液相氢气浓度随温度的变化（压力恒定）.....	93
图 5.11 液相反应器温度对聚合物分子量的影响（压力恒定）.....	93
图 5.12 氢气、单体浓度随温度的变化（压力恒定）.....	94
图 5.13 反应器压力、聚合物生成量随温度的变化（乙烯进料恒定）.....	94
图 5.14 氢气乙烯比、分子量随温度的变化（乙烯进料不变）.....	95
图 5.15 反应体积对聚合物量及停留时间的影响.....	96

图 5.16 反应体积对聚合物分子量的影响.....	96
图 5.17 氢气进料流量、反应器压力随氢气乙烯比的变化（乙烯进料保持恒定）.....	97
图 5.18 氢气乙烯浓度比对聚合物分子量的影响（乙烯进料保持恒定）.....	97
图 5.19 气相氢气乙烯比对聚合量的影响（乙烯进料保持恒定）.....	97
图 5.20 氢气、乙烯进料流量随氢气乙烯比的变化（压力恒定）.....	98
图 5.21 液相氢气乙烯浓度、聚合物分子量随气相氢气乙烯比的变化(压力恒定).....	98
图 5.22 进料流量对聚合物量及聚合物浓度的影响.....	99
图 5.23 进料流量对分子量的影响.....	99
图 5.24 进料流量对压力的影响.....	100
图 6.1 样品分子量分布.....	101
图 6.2 分峰计算值与实际生产值比较.....	102
图 6.3 单活性位模型流程.....	104
图 6.4 牌号 G2 样品分子量分布曲线比较.....	109
图 7.1 乙烯淤浆聚合装置动态模拟流程.....	112
图 7.2 氢气流量的变化.....	113
图 7.3 乙烯、己烷及母液进入第一反应器的流量.....	114
图 7.4 进入第一反应器氢气流量随时间的变化.....	114
图 7.5 进入第一反应器催化剂流量随时间的变化.....	115
图 7.6 第一反应器温度变化随时间的变化.....	115
图 7.7 乙烯、己烷及母液进入第二反应器的流量.....	116
图 7.8 进入第二反应器氢气流量随时间的变化.....	116
图 7.9 进入第二反应器催化剂流量随时间的变化.....	117
图 7.10 第二反应器温度变化随时间的变化.....	117
图 7.11 第一反应器出口重均分子量模拟值与实验值的比较.....	118
图 7.12 第二反应器出口分子量模拟值与实验值的比较.....	118
图 7.13 第一反应器出口聚合物熔融指数模拟结果比较.....	119
图 7.14 第二反应器出口聚合物熔融指数模拟结果比较.....	119
图 7.15 第一反应器气相氢气乙烯摩尔比模拟结果.....	120
图 7.16 第二反应器气相氢气乙烯摩尔比模拟结果.....	120
图 7.17 两种策略氢气进料流量比较.....	121
图 7.18 第一反应器气相 $[H_2]/[C_2H_4]$ 比较.....	121
图 7.19 第一反应系统气相放空量比较.....	122
图 7.20 反应器出口分子量的比较.....	122
图 7.21 工业乙烯气相聚合装置动态模拟流程.....	124
图 7.22 乙烯、丁烯及己烷母液进入反应器的流量.....	126

图 7.23 进入反应器氢气流量、氮气流量随时间的变化.....	126
图 7.24 进入反应器的催化剂、助催化剂流量随时间的变化.....	127
图 7.25 反应温度随时间的变化.....	127
图 7.26 循环气量模拟结果比较.....	128
图 7.27 回收共聚单体凝液模拟结果比较.....	129
图 7.28 反应器出口熔融指数模拟结果比较.....	129
图 7.29 反应器出口聚合物密度模拟结果比较.....	130
图 7.30 切换过程气相氢气乙烯摩尔比.....	131
图 7.31 切换过程反应器压力变化.....	132
图 7.32 切换过程聚合物密度比较.....	132
图 7.33 反应器出口产品熔融指数优化结果比较.....	133
图 8.1 反应器压力、聚合物生成量随温度的变化 (UHMWPE 过程)	136
图 8.2 反应温度对聚合物分子量的影响 (UHMWPE 过程)	136
图 8.3 氢气乙烯浓度比对聚合物分子量的影响 (淤浆法生产 UHMWPE)	137
图 8.4 淤浆法生产 UHMWPE 流程示意.....	138
表 2.1 各牌号控制参数.....	24
表 2.2 各牌号聚合物性能.....	24
表 2.3 牌号 P1-P2 切换过程分子量变化.....	27
表 2.4 聚乙烯的熔融指数、分子量及其分布.....	34
表 3.1 文献的模型及参数.....	43
表 3.2 乙烯(1)在己烷(2)中的溶解度	49
表 3.3 氢气(1)在己烷(2)中的溶解度	50
表 3.4 氢气乙烯比工厂和模型计算结果比较.....	54
表 3.5 乙烯聚合体系 PC-SAFT 一元参数.....	54
表 3.6 乙烯聚合体系 PC-SAFT 二元参数.....	55
表 4.1 乙烯与 α -烯烃二元共聚的基元反应	58
表 4.2 助催化剂活化动力学常数.....	60
表 4.3 链引发动力学常数文献数据分析.....	61
表 4.4 乙烯聚合链增长速率常数.....	62
表 4.5 向氢气链转移常数.....	64
表 4.6 向单体链转移常数汇总.....	65
表 4.7 向助催化剂转移速率常数汇总.....	66
表 4.8 催化剂失活速率.....	66

表 4.9 乙烯与 α -烯烃共聚的链引发反应动力学常数.....	68
表 4.10 乙烯与 α -烯烃共聚链增长反应动力学常数.....	69
表 4.11 向共聚单体丁烯转移反应动力学常数.....	69
表 4.12 文献中 80°C 下的链增长速率常数(M1: 乙烯; M2: 丁烯).....	72
表 5.1 分子量分布测量结果.....	75
表 5.2 样品 S1 不同活性位数模型的分子量及相关系数.....	76
表 5.3 样品 S2 不同活性位数模型的分子量及相关系数.....	78
表 5.4 样品 P1 不同活性位数模型的分子量及相关系数.....	79
表 5.5 淤浆聚合体系单活性反应常数确定.....	81
表 5.6 牌号 S1 单活性位模拟结果.....	81
表 5.7a 牌号 S3 单活性位模型模拟结果.....	82
表 5.8 牌号 S1 操作条件.....	83
表 5.9 牌号 S1 不同活性位生成的聚合物质量分率及分子量.....	83
表 5.10 乙烯淤浆聚合体系 5 活性位模型动力学常数.....	84
表 5.11 不同活性位生成的聚合物质量分率及分子量模拟结果比较.....	85
表 5.12 牌号 S1 分子量及分布模拟值与测量值的比较.....	86
表 5.13 验证牌号的操作条件及分子量.....	87
表 5.14 忽略向助催化剂转移反应模型计算结果比较.....	88
表 5.15 忽略向助催化剂转移、自转移反应模型计算结果比较.....	89
表 5.16 忽略向助催化剂转移、自转移、向单体转移模型计算结果比较.....	89
表 5.17 简化后的动力学模型及其参数.....	90
表 6.1 样品的 Flory 分峰的分子量列表.....	103
表 6.2 反应单元稳态操作数据.....	104
表 6.3 模拟计算得到单活性体系的反应常数.....	105
表 6.4 牌号 G2 单活性位模型模拟结果.....	105
表 6.5 5 活性位模型动力学参数.....	106
表 6.6 牌号 G2 分子量及分布模拟值与测量值的比较.....	109
表 6.7 牌号 G1 分子量及分布模拟值与测量值的比较.....	110
表 7.1 牌号 P1、P2 操作条件区别.....	113
表 7.2 牌号 G1 牌号模拟结果比较.....	125
表 7.3 G2 牌号模拟结果比较.....	125
表 8.1 UHMWPE 生产条件.....	138

Figure captions:

Fig1.1 Gas phase polyethylene reactor system	3
Fig1.2 Melt index prediction scheme.....	4
Fig1.3 Fluidized bed polymerization reactor phase diagram	5
Fig1.4 Tanks in series model of a fluidized bed reactor for ethylene polymerization	6
Fig1.5 On-line inferential system for a polymer	7
Fig1.6 Intergration of gas and slurry models using DASSL.....	8
Fig1.7 Process flow diagram for the parallel reactor configuration.....	9
Fig1.8 Process flow diagram for the series reactor configuration.....	9
Fig1.9 Polyethylene production process	10
Fig1.10 Hybrid model structure.....	10
Fig1.11 Representation of the process in the transient-state model.....	11
Fig1.12 Vertical CSBR of BASF.....	12
Fig1.13 Horizontal CSBR of Amoco.....	12
Fig1.14 Representation of the stirred tank reactor	13
Fig1.15 Representation of the loop reactor	13
Fig1.16 Process flow diagram of the slurry-phase HPDE polymerization process.	15
Fig1.17 Loop reactor train	16
Fig1.18 Comparison of relationships between reactor process variables and polymer properties for ethylene polymerization using nickel-diimine catalysts and conventional early transition-metal catalysts.....	17
Fig2.1 Flowsheet of an ethylene slurry polymerization process.....	21
Fig2.2 Flowsheet of a gas phase polyethylene process.....	23
Fig2.3 Melt index varied with time of grade transition from grade S1 to P1 in 1 st reactor....	26
Fig2.4 Melt index varied with time of grade transition from grade S1 to P1 in 2 nd reactor...26	
Fig2.5 Melt index varied with time of grade transition from grade P1 to P2 in 1 st reactor....26	
Fig2.6 Melt index varied with time of grade transition from grade P1 to P2 in 2 nd reactor 26	
Fig2.7 Melt index varied with time of grade transition from grade S2 to S3 in 1 st reactor....27	
Fig2.8 Melt index varied with time of grade transition from grade S2 to S3 in 2 nd reactor...27	
Fig2.9 Melt index varied with time of grade transition from grade G1 to G2.....	28
Fig2.10 Melt index varied with time of grade transition from grade G2 to G1	28
Fig2.11 Comparison of melt index between experimental data and those predicted by Bremner-Rudin model.....	35
Fig2.12 Comparison of melt index between experimental data and those predicted by the model	36
Fig3.1 Comparison of ethylene saturated pressure between the literature and prediction....	44
Fig3.2 Comparison of ethylene liquid heat capacity between the literature and prediction ..	44
Fig3.3 Comparison of ethylene gas heat capacity between the literature and prediction	44
Fig3.4 Comparison of ethylene vaporization enthalpy between the literature and prediction	

.....	44
Fig3.5 Saturated molar liquid volume of ethylene from various EOS model	45
Fig3.6 Vaporization enthalpy of ethylene from various EOS model	45
Fig3.7 Saturated liquid molar capacity of hexane from various EOS model	46
Fig3.8 Saturated liquid molar volume of hexane from various EOS model	46
Fig3.9 Vaporization enthalpy of hexane from various EOS model	46
Fig3.10 Heat capacity of hexane in vapor phase from various EOS model	46
Fig3.11 Comparison of hydrogen density between the literature and prediction	47
Fig3.12 Liquid density of polyethylene from various EOS model	48
Fig3.13 Comparison of polyethylene capacity between the literature and prediction	48
Fig3.14 Comparison between literature data and PC-SAFT correlation for vapor-liquid equilibrium of ethylene-hexane system	50
Fig3.15 Comparison between reference ^[67] and calculated results of hydrogen solubility in hexane	51
Fig3.16 Comparison of literature data ^[68] and PC-SAFT correlation for vapor-liquid equilibrium of hydrogen-ethylene system	51
Fig3.17 Comparison of vapor-liquid equilibrium literature data ^[69] and PC-SAFT correlation for ethylene-hexane system	52
Fig3.18 Comparison of literature data ^[70] and PC-SAFT correlation for ethylene –polyethylene system	52
Fig3.19 Comparison between literature data ^[71] and calculated results of polyethylene solubility in hexane	53
Fig4.1 Effect of kinetic constants on polyethylene product	70
Fig4.2 Effect of kinetic constants on molecular weight	71
Fig4.3 Effect of kinetic constants on density	72
Fig5.1 Deconvolution of sample S1 into most probable weight-average molecular weight distributions by different site models	76
Fig5.2 Deconvolution of sample S2 into most probable weight-average molecular weight distributions by different site models	77
Fig5.3 Deconvolution of sample P1 into most probable weight-average molecular weight distributions by different site models	78
Fig5.4 The model of ethylene slurry polymerization in series process	80
Fig5.5 Comparison of molecular weight distribution curve of grade S1 between experimental data and aspen simulated data	86
Fig5.6 Comparison of molecular weight distribution between model results and plant data	87
Fig5.7 Flowsheet of ethylene slurry polymerization process for simulation	91
Fig5.8 Effect of reactor temperature on PE flowrate (P=Const.)	92
Fig5.9 Effect of reactor temperature on concentration of ethylene (P=Const.)	92
Fig5.10 Effect of reactor temperature on hydrogen concentration in liquid phase (P=Const.)	93

Fig5.11 Effect of reactor temperature on weight-average molecular weight (P=Const.).....	93
Fig5.12 Effect of reactor temperature on concentrations of hydrogen and monomer (P=Const.).....	94
Fig5.13 Effect of reactor temperature on pressure and PE flowrate ($F_{C_2H_4}$ =Const.).....	94
Fig5.14 Effect of reactor temperature on molecular weight and ratio of hydrogen to ethylene in liquid and gas phase ($F_{C_2H_4}$ =Const.).....	95
Fig5.15 Effect of reaction volume on PE flowrate and residence time.....	96
Fig5.16 Effect of reaction volume on weight-average molecular weight of PE.....	96
Fig5.17 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on hydrogen flowrate and reactor pressure ($F_{C_2H_4}$ =Const.).....	97
Fig5.18 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on weight-average molecular weight of PE ($F_{C_2H_4}$ =Const.).....	97
Fig5.19 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on PEflowrate ($F_{C_2H_4}$ =Const.)	97
Fig5.20 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on hydrogen flowrate and ethylene flowrate (P=Const.).....	98
Fig5.21 Effect of $[H_2]/[C_2H_4]$ in gas phase on H_2 and C_2H_4 concentration in liquid phase and molecular weight of PE (P=Const.).....	98
Fig5.22 Effect of flowrate of feedin on flow rate and mass fraction of PE at outlet.....	99
Fig5.23 Flowrate of feedin variation effect on weight-average molecular weight of PE.....	99
Fig5.24 Effect of flowrate of feedin on the reactor pressure.....	100
Fig6.1 Curve of molecular weight distribution.....	101
Fig6.2 Deconvolution of sample into most probable weight-average molecular weight distributions by different site model.....	102
Fig6.3 Flowsheet of single-site model for gas phase ethylene polymerization process.....	104
Fig6.4 Comparison of molecular weight distribution of grade G2 between experimental data and aspen simulated.....	109
Fig7.1 Dynamic model for ethylene slurry polymerization.....	112
Fig7.2 Flowrate of hydrogen in grade transition process.....	113
Fig7.3 Flowrate of ethylene, hexane and mother liquid to 1 st reactor.....	114
Fig7.4 Flowrate of hydrogen to 1 st reactor.....	114
Fig7.5 Flowrate of catalyst to 1 st reactor.....	115
Fig7.6 Temperature in 1 st reactor varied with time.....	115
Fig7.7 Flowrate of ethylene, hexane and mother liquid to 2 nd reactor.....	116
Fig. 7.8 Flowrate of hydrogen to 2 nd reactor.....	116
Fig. 7.9 Flowrate of catalyst to 2 nd reactor.....	117
Fig. 7.10 Temperature in 2 nd reactor varied with time.....	117
Fig7.11 Comparison of molecular weight of polyethylene in 1 st reactor between simulated data and experimental data.....	118
Fig7.12 Comparison of molecular weight of polyethylene in 2 nd reactor between simulated	

data and experimental data.....	118
Fig7.13 Comparison of melt index of polyethylene in 1 st reactor between simulated data and experimental data	119
Fig7.14 Comparison of melt index of polyethylene in 2 nd reactor between simulated data and experimental data	119
Fig7.15 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase in 1 st reactor between simulated data and plant data	120
Fig7.16 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase in 2 nd reactor between simulated data and plant data	120
Fig7.17 Comparison of flowrate of hydrogen to reactor between plant and this work.....	121
Fig7.18 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase in 1 st reactor between plant strategy and this work	121
Fig7.19 Comparison of flowrate to flare in 1 st reactor between plant strategy and this work	122
Fig7.20 Comparison of molecular weight change between two transition strategies	122
Fig7.21 Dynamic model for ethylene gas polymerization process	124
Fig7.22 Flowrate of ethylene, 1-butene and hexane to reactor for ethylene gas copolymerization process.....	126
Fig7.23 Flowrate of hydrogen and nitrogen to reactor for ethylene gas polymerization process.....	126
Fig7.24 Flowrate of cocatalyst, catalyst to reactor for ethylene gas polymerization process	127
Fig7.25 Reaction temperature varied with time during grade transition process.....	127
Fig7.26 Comparison of flowrate for gas circulation between simulated data and plant data	128
Fig7.27 Comparison of flowrate of recycle condensate between simulated data and plant data.....	129
Fig7.28 Comparison of melt index of polymer between simulated data and plant data	129
Fig7.29 Comparison of polymer density between simulated data and plant data	130
Fig7.30 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene in transition process between plant strategy and this work	131
Fig7.31 Comparison of pressure in transition process between plant strategy and this work	132
Fig7.32 Comparison of polymer density in transition process between plant strategy and this work	132
Fig7.33 Comparison of melt index in transition process between plant strategy and this work	133
Fig8.1 Effect of reactor temperature on pressure and PE flowrate (for UHMWPE process)	136
Fig8.2 Effect of reactor temperature on weight-average molecular weight (for UHMWPE process)	136

Fig8.3 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on weight-average molecular weight of UHMWPE..... 137

Fig8.4 Flowsheet of UHMWPE process by slurry polymerization..... 138

Table captions:

Table2.1 Operating conditions and specifications for grades 24

Table2.2 Properties for different grade of PE 24

Table2.3 Molecular weight varied with time of grade transition from P1 to P2..... 27

Table2.4 Melt index, molecular weight and molecular weight distribution for PE 34

Table3.1 Parameters for different EOS from the literature 43

Table3.2 Solubility of ethylene (1) in hexane (2) 49

Table3.3 Solubility of hydrogen (1) in hexane (2)..... 50

Table3.4 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene (mole fraction) between plant data and calculated results 54

Table3.5 Pure-component parameters for PC-SAFT EOS in ethylene polymerization system 54

Table3.6 Values of binary interaction parameters K_{ij} for equation of state of PC-SAFT in ethylene polymerization system..... 55

Table4.1 Mechanism of ethylene and α -olefin copolymerization 58

Table4.2 Kinetic constants of activation by cocatalyst 60

Table4.3 Kinetic constants of chain initiation..... 61

Table4.4 Kinetic constants of chain propagation 62

Table4.5 Kinetic constants of chain transfer to hydrogen..... 64

Table4.6 Kinetic constants of chain transfer to ethylene 65

Table4.7 Kinetic constants of chain transfer to cocatalyst 66

Table4.8 Kinetic constants of chain deactivation..... 66

Table4.9 Kinetic constants of chain initiation by comonomer..... 68

Table4.10 Kinetic constants of chain propagation with ethylene and α -olefin..... 69

Table4.11 Kinetic constants of chain transfer to 1-butene 69

Table4.12 Kinetic constants at 80°C from literature (M1: ethylene; M2: 1-butene)..... 72

Table5.1 Molecular weight of different grades 75

Table5.2 Molecular weight of S1 calculated by different site-models..... 76

Table5.3 Molecular weight of grade S2 calculated by different site-models..... 78

Table5.4 Molecular weight of sample P1 calculated by different site-models 79

Table5.5 Kinetic constants of ethylene polymerization by single-site model for ethylene slurry polymerization process 81

Table5.6 Calculated results for grade S1 using single site model..... 81

Table5.7a Calculated results for grade S3 using single site model 82

Table5.8 Operation condition for S1 grade.....	83
Table5.9 Fraction and molecular weight in each site of grade S1	83
Table5.10 Kinetic constants of 5site-model for ethylene slurry polymerization	84
Table5.11 Comparison of mass fraction and molecular weight of PE between deconvolution and model calculated.....	85
Table5.12 Comparison of molecular weight of PE between plant data and simulation for gradeS1	86
Table5.13 Operation conditions and molecular weight of four Grades	87
Table5.14 Comparison of molecular weight between different model*	88
Table5.15 Comparison of molecular weight between different model*	89
Table5.16 Comparison of molecular weight between different model*	89
Table5.17 Simplified model and its constants	90
Table 6.1 Molecular weight calculated by different site-models	103
Table 6.2 Operating conditions for the gas phase ethylene polymerization process.....	104
Table 6.3 Kinetic constants of single-site model	105
Table6.4 Results of simulated by single-site model for grade G2	105
Table6.5 Kinetic constants of 5site-model.....	106
Table6.6 Comparison between model results and plant data for grade G2.....	109
Table6.7 Comparison of molecular weight between model results and plant data for grade G1.....	110
Table7.1 Comparion of operation conditions for two grades.....	113
Table7.2 Comparison of polymer properties for grade G1 grade between simulated data and plant data.....	125
Table7.3 Comparison of polymer properties for G2 grade between simulated data and plant data.....	125
Table 8.1 Operating conditions for UHMWPE.....	138

第1章 绪论

CHAPTER 1 INTRODUCTION

聚乙烯是最重要的合成树脂之一，产品性能优越，用途广泛，适用于薄膜、注塑、电缆、拉丝、管材等。聚乙烯包括低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯及一些具有特殊性能的产品。

随着技术的改进聚乙烯应用范围逐渐扩大，产品类型逐渐增多。增加聚乙烯产品的竞争力是各个化工企业急待解决的问题。一方面需要提高聚乙烯产量、降低能耗；另一方面需要改善产品质量，生产高附加值、高性能的聚乙烯牌号。在工业生产中实现工艺改造和牌号切换的试验需要耗费大量的时间和原料，造成巨大的浪费。用于生产工艺优化、开发新牌号、降低试验次数、减少浪费的方法是将生产工艺流程模型化。一个合理准确的模型可以用于分析工业流程、寻找工业瓶颈、开发新牌号、研究并寻找最优的切换策略。

聚合过程设计与优化在很大程度上依赖于过程数学模型的建立以及计算机仿真的实现。由于烯烃聚合机理的复杂性，当无机、有机化学品生产过程的模拟较为成熟后，高分子化工产品的模拟才被提到日程上来。近年来烯烃聚合过程的数学模拟与仿真成了各国学者研究的热点，发表了大量的数学模型，从微观的烯烃聚合机理到宏观的反应器建模，并越来越多地用于实际生产中，认识工艺过程、减少工艺开发试验次数，优化工艺流程、改善过程控制以及增进安全性。

1.1 烯烃聚合工艺概述(Description of olefin polymerization processes)

自 Ziegler-Natta 催化剂发明以来，烯烃聚合技术取得了突飞猛进的发展，目前国际上已经形成了多种各有特色的成套生产技术。典型的聚乙烯生产技术有巴塞尔公司气相法 Spherilene 工艺、北欧化工公司北星 (Bastar) 工艺、BP 公司气相法 Innovene 工艺、三井化学公司低压浆液法 CX 工艺、Univation 技术公司低压气相法 Unipol 工艺、Stamicarbon 公司 COMPACT 工艺、巴塞尔聚烯烃公司 Hostalen 工艺等。

日本三井石化公司低压淤浆法生产高密度和中密度聚乙烯的 CX 工艺，通过反应器的串并联，而不改变催化剂体系可以生产双峰树脂，分子量分布可以自由调节，且容易控制，生产树脂的熔融指数范围也很宽。采用高效催化剂结合先进的聚合工艺和控制系统使生产十分稳定。单一催化剂体系和简单的聚合操作，使产品牌号切换容易，周期短，切换时不符合规格的产品少。生产工艺以乙烯为单

体、己烷为溶剂、氢气为链转移剂，同时添加少量的共聚单体，采用 Ziegler-Natta 催化剂体系在几何形状和内部结构完全相同的两个反应釜中进行聚合反应，通过改变串并联状况和操作条件可以改变产品性能。

意大利 Spherilene 工艺的基础是 Spheripol 聚丙烯工艺，采用了把钛基催化剂载于氯化镁上的催化剂，可生产无需造粒的球形颗粒聚乙烯树脂，大大降低了投资和生产成本。该项反应釜内成粒技术还可以应用于本体、气相和淤浆工艺，能够生产一系列密度、分子量、分子量分布和有不同含量、种类的共聚单体的线性产品。采用一套设备可生产 HDPE、LDPE、LLDPE。该工艺停留时间短、能耗低、聚合物等规度高、产品质量均匀稳定、容易启动操作、牌号切换时间短。

BP 公司的聚乙烯生产工艺采用 Ziegler-Natta 催化剂生产分子量分布窄的产品，用铬催化剂生产分子量分布宽的产品。把来自催化剂配制阶段的催化剂送至预聚合工段，与乙烯和一定量的氢气混合进入流化床反应器，根据在线分析仪自动控制气体物料的组成。该工艺可以制造具有各种性质的聚乙烯，能够满足大多数用途的要求。

Univation 技术公司 1968 年推出 Unipol 工艺，采用立式流化床反应器生产 HDPE 和 LLDPE。后改进工艺，去除扩大段采用内冷管传热，以消除斜板上结块。该工艺没有预聚工艺，采用一个大的气相流化床反应器生产均聚物和无规共聚物。工作温度约 100℃，压力为 2.0MPa，所用的催化剂为 Ziegler 催化剂和铬基催化剂。产品范围从用于快速循环注塑的低分子量、窄分子量分布的 LDPE 到用于挤塑的高密度、高分子量和宽分子量分布的 HDPE。它还采用 Shell 公司开发的超高活性催化剂 SHAC。该工艺流程简单、投资少、建设时间短、操作成本低易于维修，可以生产各种范围的产品。

1.2 乙烯聚合过程模拟(Modeling of ethylene polymerization processes)

过程的模拟、优化和控制对聚烯烃生产的可操作性和经济性有重要影响，受到学术界和企业界的广泛关注。由于高度耦合的动力学，热力学，传质和传热现象使对烯烃聚合过程的分析变的相当复杂^[1]。Ray 在 1986 年提出烯烃聚合过程的模拟涉及三个尺度：微观尺度(microscale)、介观尺度 (mesoscale)和宏观尺度 (macroscale)^[2,3,4,5,6]。微观尺度主要研究催化剂表面发生的化学反应，描述动力学机理；介观尺度主要描述相间和相内的热质扩散阻力、催化剂的碎裂、聚合物粒子的形态发展等；宏观尺度研究反应器的现象，包括散热、停留时间分布等情况及其对过程控制和产品的影响。根据聚合体系的相态分为：气相聚合过程和液相聚合过程。

1.2.1 气相聚合过程 (Gas phase polymerization processes)

乙烯气相聚合过程的反应器主要是：流化床、立式搅拌床反应器、卧式搅拌床反应器。其中对流化床反应器研究较多。

McAuley 和 MacGregorI (1991)^[7]以 Unipol 工艺为背景，基于理论 (McAuley 1990^[8]) 推导，建立了流化床反应器乙烯气相共聚过程的熔融指数和聚合物密度的在线预测模型。聚合流程见图 1.1。McAuley 首先推导计算得到了瞬时熔融指数 (MI) 和密度的模型：

$$\ln(MI) = k_7 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + 3.5 \left(k_6 + k_1 \frac{[M_2]}{[M_1]} + k_2 \frac{[M_3]}{[M_1]} + k_3 \frac{[H_2]}{[M_1]} + k_4 \frac{[R]}{[M_1]} + k_5 \frac{[I]}{[M_1]} \right)$$

$$\rho = p_0 + p_1 \ln(MI) - \left\{ p_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + p_3 \frac{[M_3]}{[M_1]} \right\}^{p_4}$$

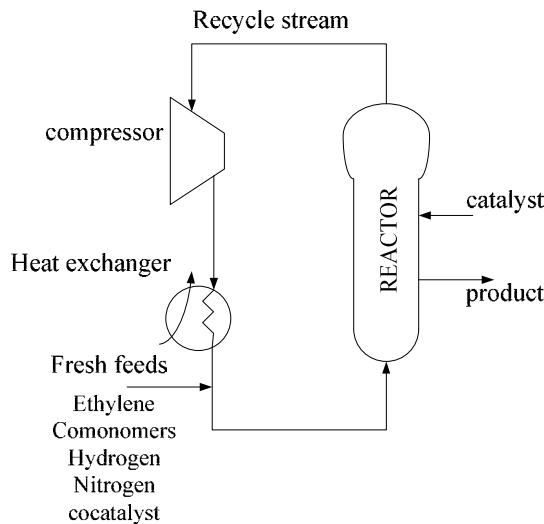


图1.1 乙烯气相聚合反应器流程

Fig1.1 Gas phase polyethylene reactor system

接着用动态质量衡算的方法，计算得到累积熔融指数 (MI_c) 和聚合物密度 (ρ) 的模型：

$$MI_c^{-0.286} = \exp\left(-\frac{h}{\tau}\right) MI_c^{-0.286}(t-h) + \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{h}{\tau}\right) \right\} MI_i^{-0.286}(t-h)$$

$$\frac{1}{\rho_c(t)} = \exp\left(-\frac{h}{\tau}\right) \frac{1}{\rho_c(t-h)} + \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{h}{\tau}\right) \right\} \frac{1}{\rho_i(t-h)}$$

用回归估算方法更新参数以推导计算产品的熔融指数，图 1.2是预测熔融指数的框图。

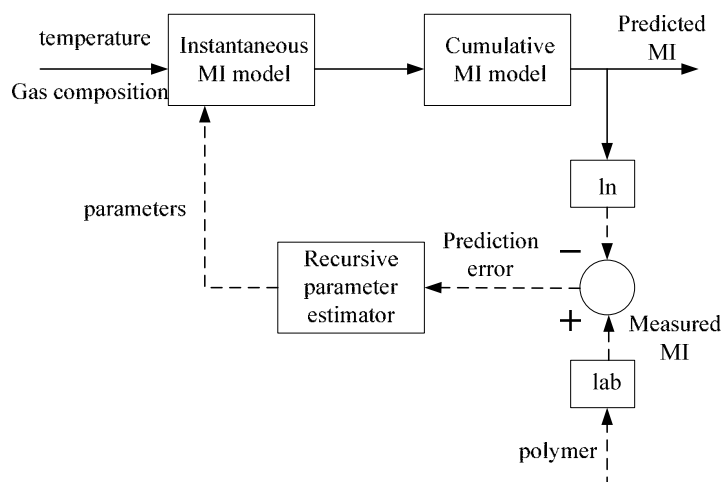


图1.2 熔融指数预测流程
Fig1.2 Melt index prediction scheme

该模型使聚合物的质量—熔融指数和聚合物密度与反应器的可测量操作条件温度和气体组成相关联，模拟结果表明，该模型可以成功预测熔融指数和聚合物密度。此处流化床反应器看作是全混流反应器（CSTR），认为当气泡相和浓相气体间没有温度差异或差异很小时，可以用单个 CSTR 模拟乙烯气相流化床共聚合。McAuley(1994)^[9]在 Choi^[10]的基础上，建立了最大稳定气泡模型，认为气泡在床层底部就达到了最大稳定尺寸，随后都以这个稳定尺寸通过床层；McAuley的气泡直径(15cm)远小于 Choi 的平均气泡直径 50cm。两个模型都分别用平推流模型(PFR)和 CSTR 模拟气泡相和乳化相。

Hatzantonis^[11]建立了气泡增长模型，指出气泡在沿床层上升时，直径从分布板处的最小值增长为最大稳定气泡直径；模型假设乳化相为全混流，处于最小流化状态，把气泡相分成 N 个全混的串联单元，每个单元的大小等于相应床层高度上气泡的直径，局部的质量能量传递系数也随气泡尺寸的变化而变化。采用多活性位动力学模型计算分子量分布。气泡增长模型与全混流模型相比，稳定气泡模型得到的安全操作范围较窄，对乳化相温度、乙烯转化率和平均分子量的预测值偏高，而全混流模型则偏低。

Fernandes(2001)^[12]把稳态流化床模型分为三个部分：气泡相（气体），乳化相（气体），颗粒相（固体），如图 1.3 示。模型作了如下假设：气泡相，乳化相（气体）均呈平推流；聚合物颗粒从上往下并由于大小和重量的区别而分离；气相组分包括：乙烯、1-丁烯、1-己烯、氢气和氮气；忽略径向的温度和浓度梯度，气固两相的传质、传热，颗粒细粉的扬析。通过气泡相，乳化相的质量和能量衡算，模型计算了乳化相和气泡相的温度、浓度梯度，床层颗粒的平均粒径，聚乙烯的生成速率，并预测了反应器的热点和聚合物的熔融点，通过与文献和专利数

据的比较，验证了模型的正确。

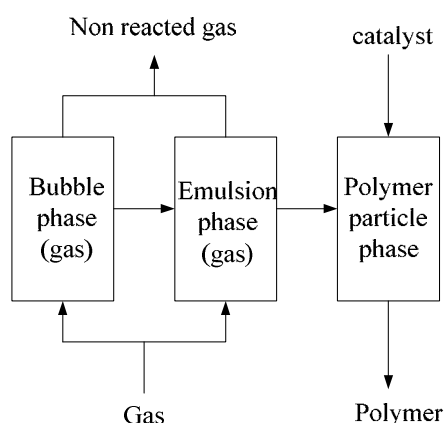


图1.3 流化床聚合反应器相图

Fig1.3 Fluidized bed polymerization reactor phase diagram

Kiashemshaki(2004) ^[13]同样对工业规模的流化床乙烯聚合反应器建模以预测低密度和高密度聚乙烯性质。忽略乳化相和气泡相的传质、传热采用拟均相假设，用串联 CSTR 模型描述反应器的非理想流动。用下两式计算聚合物的熔融指数和密度，得到了与工业数据相似的结果。Kiashemshaki (2006) ^[14]改进了两相模型，认为乳化相和气泡相中均发生聚合反应，用两相流体动力学模型估算气泡相和乳化相地孔隙率。计算得到 20%的聚合物是在气泡相中生成，分子量分布和分布指数与实验结果比较相吻合。

$$MI = 0.994 \left(\frac{y_{H_2}}{y_{C_2H_4}} \right)^{2.23} \left(\frac{y_{C_4H_8}}{y_{C_2H_4}} \right)^{0.28} \exp(0.048T)$$

$$\rho = 1.0 \left(\frac{y_{H_2}}{y_{C_2H_4}} \right)^{0.043} \left(\frac{y_{C_4H_8}}{y_{C_2H_4}} \right)^{-0.003} \exp\left(-\frac{T}{2500}\right)$$

Alizadeh(2004) ^[15]用串联全混流反应器模型模拟线性低密度聚乙烯生产过程模型，采用的动力学模型基于矩方法，反应器模型见图 1.4。模型的假设：反应器中物料看作拟均相物质，用平均流体力学性质描述反应器中的流动特性；乳化相并不处于最小流化状态，气泡相中含有固体颗粒；忽略气泡相与乳化相的传质、传热阻力，忽略颗粒扬析；反应器等温操作，颗粒平均粒径不变。

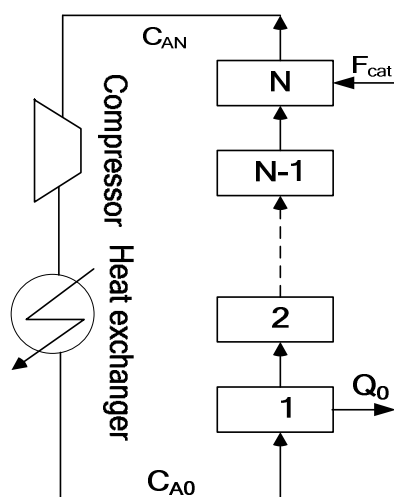


图1.4 乙烯气相聚合反应器串联模型

Fig1.4 Tanks in series model of a fluidized bed reactor for ethylene polymerization

该模型侧重于预测转化率和聚合物的产能等基本的反应器参数,并简单考察了聚乙烯的平均分子量,分布指数和分子量分布。此模型只考虑流体从分布板到反应器顶部的单相流动,但 Alizadeh 未提到轴向串联级数的选择标准。

Dompazis(2005)^[16]建立了流化床反应器中烯烃聚合的多尺度模型,预测聚合物的分子量及形态特征。在分子尺度上,用普遍化的、多活性位、Ziegler-Natta 动力学预测聚合物分子性质的变化;在颗粒尺度上,用随机孔聚合物流动模型计算颗粒生长及颗粒内单体、温度的分布;在反应器尺度上,联立求解 RPPFM 与动态的、离散化的颗粒群体衡算模型,预测床层中的粒径分布 (PSD)。该多尺度模型详细分析了影响流化床中乙烯-丙烯气相共聚合的 PSD 和分子量分布的因素:氢气浓度、催化剂活性位分布、聚合物结晶度。在适当的操作条件下,该模型可以预测多段反应器中生产的聚合物的双峰分子量分布。

Kou(2005)^[17]建立了负载茂金属催化的乙烯气相均聚的模型。Kou 首先建立了单活性位的模型,能较好模拟聚合速率,氢气浓度,但不能准确预测聚合物的分子量及其分布,特别是分布指数。而后,在加入三个参数的条件下建立的双活性位模型能很好预测分子量及其分布。该模型可以作为研究反应条件对乙烯聚合影响的工具,并为实验室规模放大到工业装置提供参考。

1.2.2 淤浆聚合过程 (Slurry phase polymerization processes)

Ohshima^[18]在 McAuley 等人研究成果的基础上,修改了 MI 模型,建立了淤浆高密度聚乙烯 (HPDE) 反应器中的熔融指数预测模型:

$$\log(MI_i) = \beta + \alpha_1 \log\left(\frac{[H_2]}{[C_2]}\right) + \alpha_2 \log\left(\frac{[C_3]}{[C_2]}\right) + \alpha_3 \log\left(\frac{[C_4]}{[C_2]}\right) + \alpha_4 \log(R) + \alpha_5 \log(T)$$

$$\frac{d \log(MI_c(t))}{dt} = \frac{\log(MI_i(t))}{\tau} - \frac{\log(MI_c(t))}{\tau}$$

相对于 McAuley 的模型，Ohshima 的模型是对数浓度比率的线性组合，而 McAuley 的模型是浓度比率线性组合的对数。Ohshima 提出的另外一个模型是人工神经网络 MI 模型：

$$MI_i^{-0.286} = \text{Wave-net}\left(\frac{[H_2]}{[C_2]}, \frac{[C_2]}{[C_2]}, \frac{[C_6]}{[C_2]}, \frac{[R]}{[C_2]}\right)$$

图 1.5是在线预测系统示意图。Ohshima 计算比较了三种 MI 模型，发现结果相一致。

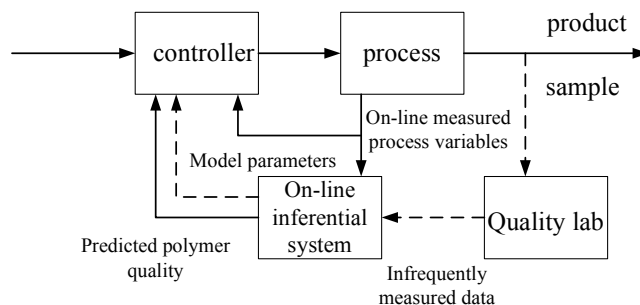


图1.5 聚合物在线预测系统

Fig1.5 On-line inferential system for a polymer

Moudgalya(2001)^[19]建立了乙烯淤浆聚合过程的集中参数模型。首先建立了含 15 个 DAEs 的淤浆态模型和 12 个 DAEs 气相模型，模型方程分别为：

$$\frac{L_4}{\rho} + L_5 = 0.2268C_v \sqrt{\frac{P - P_{out}}{\rho_s}}$$

$$(G_1 + G_2) \frac{RT}{P} = 0.2268C_v \sqrt{\frac{P - P_{out}}{\rho_g}}$$

下标 1, 2, 3, 4, 5 分别表示氢气，乙烯，催化剂，聚合物，溶剂。 C_v 是阀门开度， ρ_s 是淤浆密度， t/m^3 ， P 是压力， ρ_g 为气体密度。上述方程用微分代数方程求解系统 (DASSL) 积分，图 1.6是计算框图。

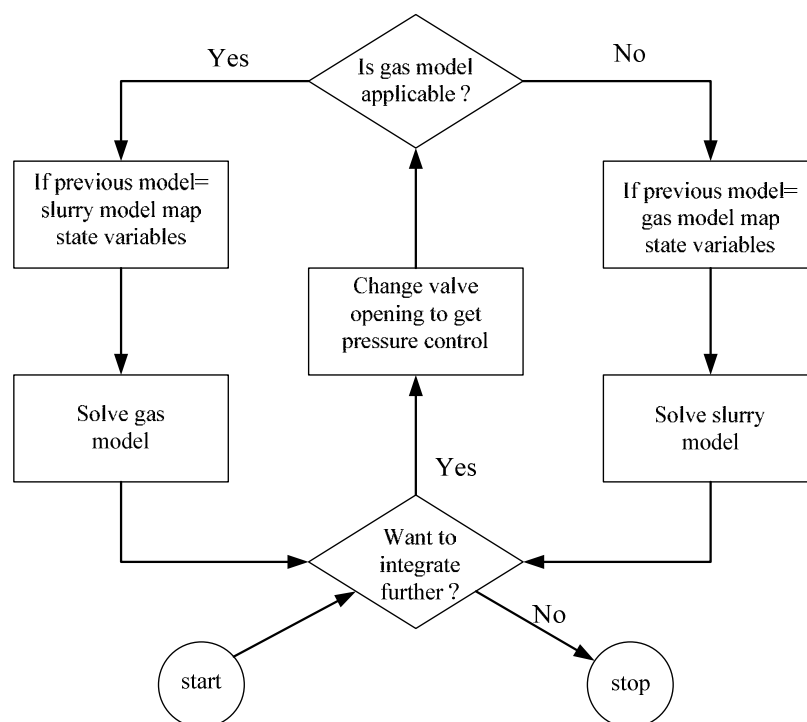


图1.6 DASSL 积分气相与淤浆态模型流程

Fig1.6 Intergration of gas and slurry models using DASSL

Bokis^[20]利用 Polymer Plus 作为软件平台，建立了低密度聚乙烯管式反应器的综合模型。以 PC-SAFT 方程作为状态方程描述聚合体系和相平衡，与实验或文献比较的结果表明，该方程可以很好描述物性和系统热力学性质以及纯组分和混合物的汽液平衡。建立了较全面的反应器模型，动力学模型基于自由基聚合机理。通过模拟不同的实验过程得到一系列数据，用于校正模型参数如引发效率等，再用其它牌号的数据验证模型。模拟结果如聚合物的平均分子量、分布指数和聚合物生成速率与不同牌号的工业数据比较相一致，该模型可以帮助工程师进行敏感性分析，这在牌号切换过程中极为有用。

Khare(2002)^[21]对双釜并联/串联(图 1.7/图 1.8)的淤浆 HPDE 装置进行了系统的流程模拟化，建立了稳态和动态的模型。在处理含有聚合物的体系时采用 Sanchez-Lacombe 状态方程，在不含有聚合物的场合用 Chao-Seader 方法。聚合反应动力学包括催化剂活化，链引发，链增长，向单体和氢气链转移。Khare 先采用单活性位反应动力学建模，调整模型参数使模拟计算结果与工业装置的产率，单体转化率和数均分子量都吻合。然后，根据实验测量聚合物样品的分子量分布，解析为一系列 Flory 的分布从而得到催化剂的活性位数目，最后根据多活性位聚合反应动力学模拟计算分子量分布。模拟计算结果表明，Sanchez-Lacombe 状态方程能比较好计算聚合物体系的热力学物性，5 个活性位聚合动力学能很好地反应聚合物的分子量分布。但其模拟过程中未考虑反应温度变化的影响。

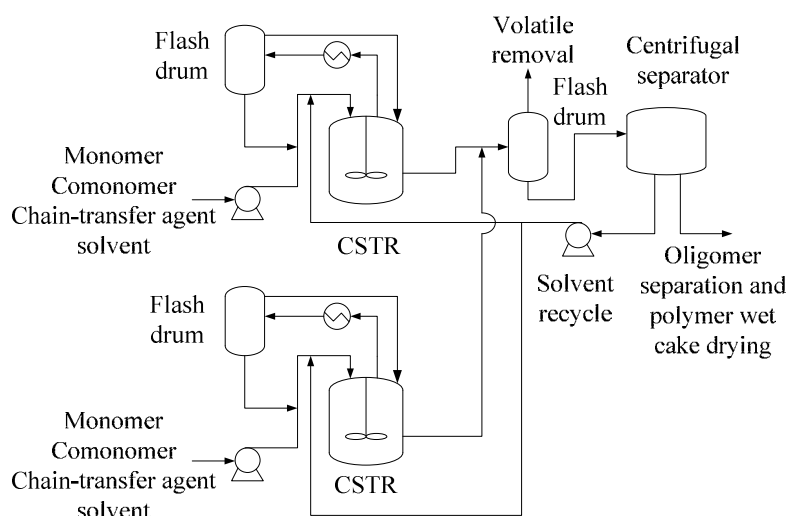


图1.7 乙烯淤浆聚合并联反应器流程

Fig1.7 Process flow diagram for the parallel reactor configuration.

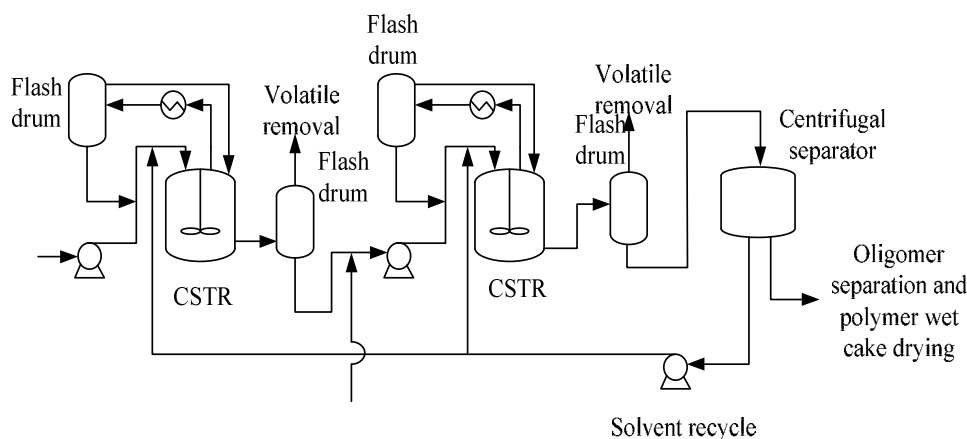


图1.8 乙烯淤浆聚合串联反应器流程

Fig1.8 Process flow diagram for the series reactor configuration.

Hinchliffe^[22] (2003) 用混合模型方法建立了乙烯溶液聚合装置 (图 1.9) 的模型。该混合模型的机理模型是以基本的物料和能量守恒原理, 计算得到反应器温度、转化率、聚合物的分子量分布等重要过程参数。图 1.10是混合模型结构图。根据与工业数据比较, 认为即使增加输入参数的精确度和增加模型本身的精确性, 单纯的机理模型也不能准确模拟分子量分布, 机理模型加入经验模型, 利用前馈人工神经网络的方法可以较好预测分子量分布。Bindlish (2003) 针对 Exxon 乙烯聚合工艺建立模型, 并采集工业生产数据对模型的动力学参数进行了修正, 使均聚和共聚的动力学模型更符合实际工业生产^[23]。

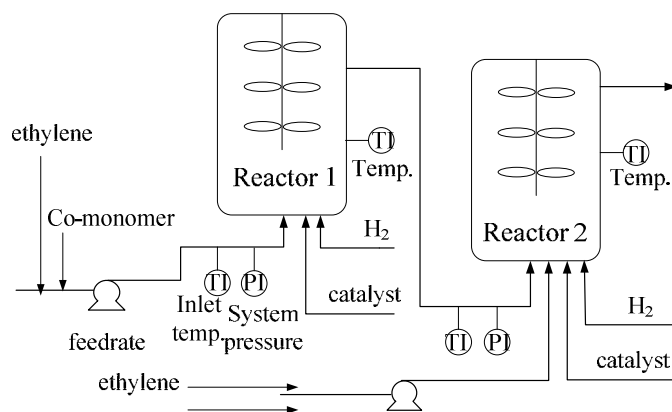


图1.9 乙烯溶液聚合过程
Fig1.9 Polyethylene production process

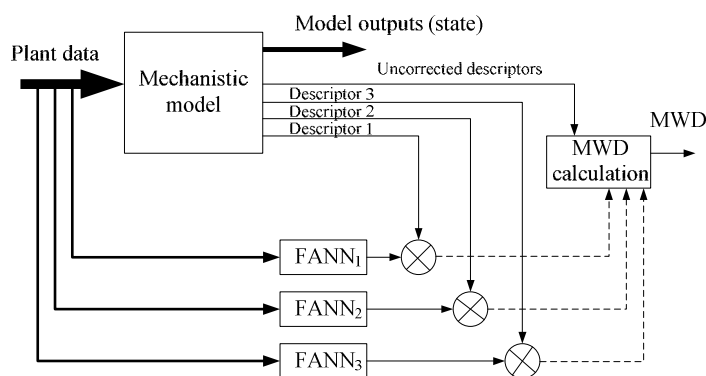


图1.10 混合模型结构
Fig1.10 Hybrid model structure

1.3 乙烯聚合过程优化 (Optimization of ethylene polymerization processes)

为更好适应市场多样化和功能化的需求，进一步扩展聚烯烃应用领域，烯烃生产企业需能生产多种牌号的聚烯烃。同一装置也需能生产不同牌号的产品，这对减少投资成本，提高经济效益极有裨益。牌号切换过程中产生的过渡物料往往价格低廉，通过模拟计算比较可以得到最佳牌号切换策略。如何在满足聚合物产品质量要求的前提下，最大限度缩短过渡时间，减少过渡物料，取得显著经济效益，是过程动态建模着重考虑的问题。

1.3.1 动态过程研究 (Dynamic processes)

Prasetya(1999) [24]建立了包括全混流淤浆反应器、气固旋风分离器和颗粒分类器在内的反应系统的动态模型(图 1.11)，模拟了颗粒聚合物的停留时间分布，并考察了系统开车、停车和操作条件切换等情况下的停留时间分布变化规律，为

工业装置的设计和操作优化提供了较为深入的理论指导。具体建模过程考虑了反应器、颗粒分类器、气固旋风分离器。在聚烯烃合金的制备过程中，第一步反应控制得到尽可能窄的颗粒停留时间分布是极为重要的，也是设计和操作的目标。RTD 的加宽将导致共聚物组成分布变宽，并造成产品质量变差。通过控制离开第一级反应器的颗粒粒径，是实现窄化 RTD 的重要手段之一。通过淤浆全混流反应器和分类器的模拟，结果表明，聚合系统对进料催化剂颗粒粒径的变化极为敏感。假如催化剂粒径太小，催化剂的失活可能导致小颗粒聚合物被“困”在反应器中，而不能流出反应系统。该模型可以作为反应器 RTD 的软测量工具，用于设计反应器的控制策略，优化产品牌号。

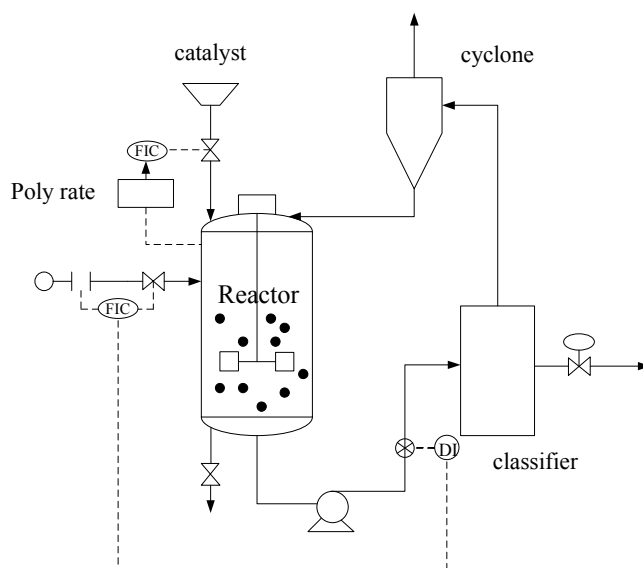


图1.11 过程的动态模型示意图

Fig1.11 Representation of the process in the transient-state model

G.hasem(2000)^[25]以 Unipol 工艺为背景，建立了工业聚乙烯流化床装置的动态模型以分析决定工业装置行为和特性的变量。研究表明，多稳态与动态分叉在设计 and 操作变量的很宽范围内均存在。认为颗粒对反应器的温度敏感，为保证在熔点之下操作，经典的比例积分控制用来控制系统的稳定性。控制范围覆盖非稳态和外部扰动，并分析了工业开环和闭环控制的动态特性，提出增加比例增量 K_c ，可以扩大稳态操作时催化剂进料量的范围。Sato(2000)^[26]基于 McAuley 的模型建立了工业聚乙烯装置的模型，研究反应器的动态行为。用双输入双输出系统控制装置的动态，输入量为氢气和丁烯的进料量，输出量为累积熔融指数与密度，但没有透露模型细节。

Gorbach (2000)^[27]以 BASF 工艺和 BP Amoco 工艺为背景，建立了立式搅拌床（图 1.12）和卧式搅拌床反应器（图 1.13）的定态和动态数学模型。认为即使在催化剂高失活条件下，由于系统大部分的热量是由液相单体蒸发除热，这种

撤热能力的限制会引起反应器的不稳定。当催化剂的流量越过一临界值，系统呈现出振荡状态并向温度高的稳态漂移，因此需严格控制温度以避免反应器温度高于聚合物的熔点。仅以停留时间分布相符合的方法模拟 **HSBR** 是不够的。返混和小室个数对反应器多态和定态的稳定性的影响是极大的。

Gorbach 在反应器操作条件和物性相同的条件下，考察了三种匹配 **HSBR** 停留时间分布的方法。存在温控时，系统的非线性动态响应是极不相同的，这对选取正确的模型是一个挑战。对于 **BASF** 工艺单个 **CSBR** 反应器可以得出一些实用的结论：极限环振荡在操作变量的很大范围内都会出现，并会引起高温甚至超过聚合物的熔点。温度控制器和足够大的冷凝能力能避免此种情况。

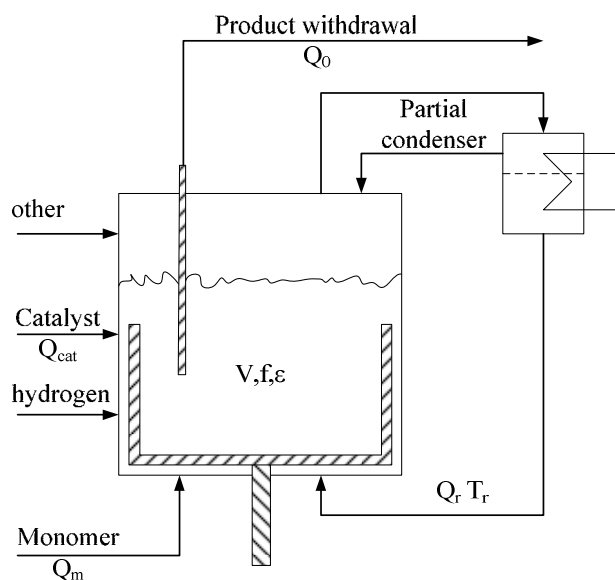


图1.12 BASF 的立式连续搅拌床反应器

Fig1.12 Vertical CSBR of BASF

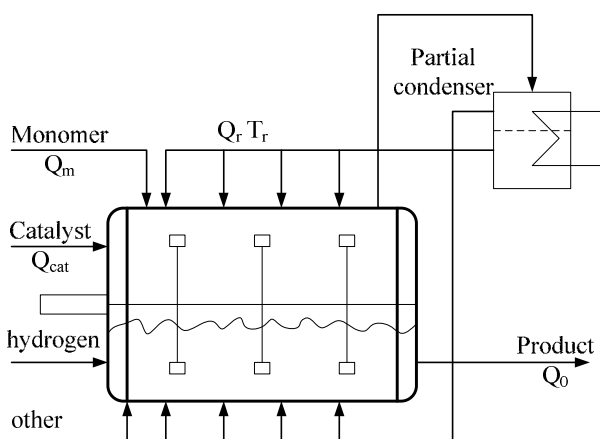


图1.13 Amoco 的卧式连续搅拌床反应器

Fig1.13 Horizontal CSBR of Amoco

对于 BP Amoco 工艺的 HSBR 反应器，动态特性与程度取决于所选模型。文中所列的模型均会出现极限环振荡而引起温度超出聚合物熔点甚至导致反应器系统崩溃，不同模型，发生振荡的条件不同。返混增加时，出现振荡的操作范围增大，当反应器物料呈平推流状态，多态现象和振荡现象会消失。同样对于 HSBR，灵敏的温度控制器，足够的冷却能力和合适的冷却方案会消除这些问题。

Wells (2001) [28]建立了釜式反应器（图 1.14）和环管反应器（图 1.15）的动态与稳态特性模型，以考察催化剂的活性趋势对反应器动态的影响。

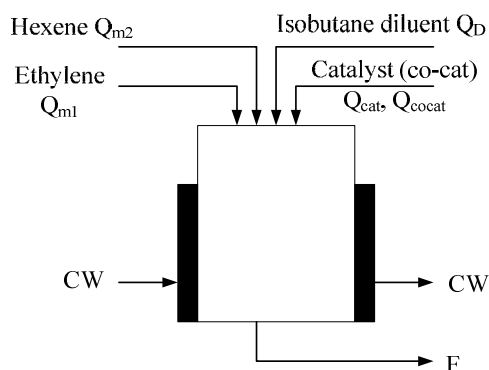


图1.14 釜式反应器

Fig1.14 Representation of the stirred tank reactor

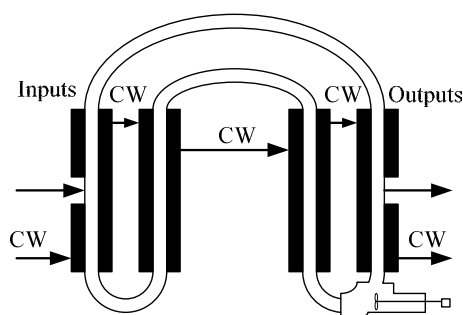


图1.15 环管式反应器

Fig1.15 Representation of the loop reactor

对于衰减型的催化剂（负载在二氧化硅上的四氯化钛或其它 Ziegler-Natta 催化剂），在代表性工业操作条件下，环管反应器呈现出振荡现象，而这种振荡会使温度高于聚合物熔点或溶剂的沸点，催化剂进料量增加时，振荡行为消失。釜式反应器（催化剂同上）在正常操作条件下不会出现振荡现象和多稳态。对于增长型催化剂（负载在二氧化硅上的 Phillips 型催化剂）环管反应器与釜式反应器在很宽的操作条件范围内均会出现振荡，多个稳态以及孤立解的情况。动态跃迁和振荡现象会使环管和釜式反应器的温度超过溶剂或聚合物熔点的上限。多态现象和孤立解现象的出现是和“增长”的时间段同步的，因此认为是这种催化剂“增长”的本质引起了此类现象。提高进料流量可以消除多态和孤立解的现象。

提高冷凝剂的温度,可以使振荡和多稳态现象消失,但会降低反应器的生产能力。

Dompazis^[29]在动力学模型、颗粒模型、粒径分布模型的基础上,增加了流化床的多相、多区模型,建立了一个多尺度、多相、多区的动态模型。将流化床反应器分为 N 个区域,每个区由两相组成,即乳化相和气泡相,每个乳化相是一个 CSTR,每个气泡相是多个 CSTR 串联,一个 CSTR 的气泡相由气泡和气泡尾迹组成。该模型考察反应器操作条件(流化气速,催化剂进料速度)对流化床内颗粒的粒径分布、颗粒分离、温度及浓度分布的影响。低气速下,气泡相和乳化相中的粒径分布随床层高度变化很快;流化气速增大,乳化相中的粒径分布趋于相同,床层中的单体浓度及温度梯度减小,反应器达到稳态的时间变短。

1.3.2 牌号切换过程研究 (Grade transition processes)

Debling (1994)^[30]使用动态模拟软件包 POLYRED 比较了聚丙烯、LLDPE、HDPE、EPR 的溶液聚合,淤浆聚合,液相本体聚合和气相聚合过程的牌号切换过程,提出了一些切换策略。反应器类型、停留时间及其分布、产品批次的运行时间、聚合体系的相态等是影响牌号过渡过程的重要参数。Debling 等人优化牌号切换策略的目标是减少过渡时间和过渡物料,以低循环速率的环管反应器为例,认为使用接近于平推流的反应器可以达到有效过渡的目标。介绍了不同类型反应器中不同相态物料的停留时间分布的重要性。例如 AMOCO 与 Chisso 工艺,卧式搅拌床反应器中聚合物相具有与平推流相似的停留时间分布,而如 BASF 的立式搅拌床反应器中的气相则为全混流。由于存在气体扩散问题,液相反应器比气相反应器的切换反应慢的多,而流化床反应器因为巨大的气体总量也存在相应的问题。

Cervantes(2002)^[31]提出了工业聚乙烯装置的优化控制方案。基于整个装置的动态模型,确定了牌号切换的优化进料方案,优化进料速率,减少过渡态时间。研究对象是工业上高压生产低密度聚乙烯管式反应器。模型分两个部分:一部分是反应器模型,用离散空间坐标的方法处理质量和能量衡算方程,得到的是包括能量衡算和氧气、过氧化物、乙烯、丁烷、自由基和聚合物的独立的质量衡算的常微分方程;另一部分是其余装置的模型,考虑四种组分:乙烯、丁烷、甲烷和杂质。Cervantes 用有限元正交配置法离散连续的状态和控制变量,研究了两种不同牌号切换的实例,确定了丁烷的进料速率范围,并与反应器作为黑箱模型(转化率作为不变量)作了比较,结果表明该动态模型及其求解是可行的,可以为工程师在反应器操作时提供帮助。

Yi (2003)^[32]认为聚合物的性质不仅仅取决于聚合反应器(图 1.16),从工业聚合装置全流程的角度范围内考虑,研究了高密度聚乙烯装置牌号切换策略的优化,控制模块中输入参数是氢气和乙烯的摩尔比、丙烯丁烯的进料量;输出参

数是最终产物的熔融指数和密度。结果表明，要实现最终产品多个质量指标（如 MI、密度）的牌号切换策略的优化，必须综合考虑各阶段、各参数的局部切换策略的优化，切换时间的长短是取决于切换时间最长的某个反应器。因此，相比于只是着眼于某个局部反应器的切换优化策略，全流程的牌号切换策略更重要。

Chatzidoukas(2003)^[33]介绍了气相流化床乙烯-丁烯共聚过程的 MIDO(mixed integer dynamic optimization)方法以得到最好的闭环控制方案和减少牌号切换的过渡时间。基于对 MIDO 模拟结果的分析，确定四个反馈控制器以控制温度、压力、床层高度和产率四个过程变量；确定两个前馈控制器以控制聚合物的质量指标（聚合物密度和熔融指数）。为更好减少过渡时间和过渡物料，采用附加控制变量的方法设置床层高度和产率的控制点，以改进整个过程特性。

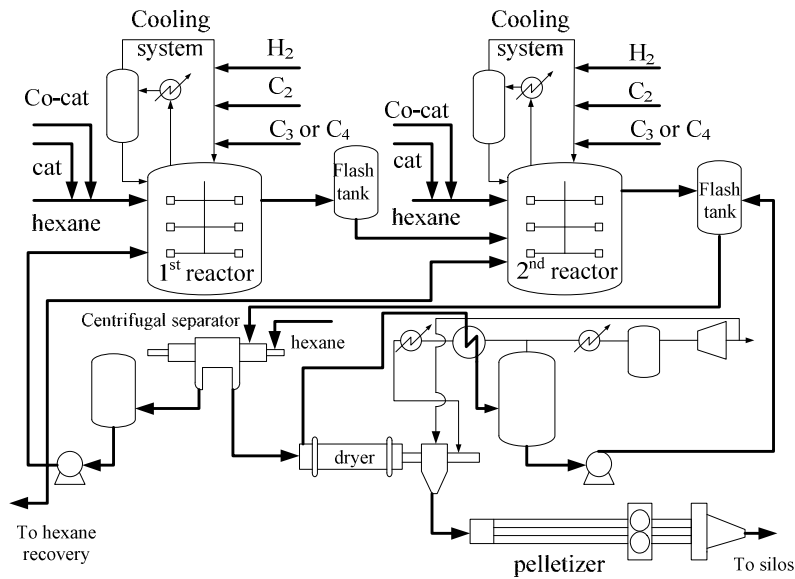


图1.16 乙烯淤浆聚合流程图

Fig1.16 Process flow diagram of the slurry-phase HPDE polymerization process.

Feather (2004)^[34]提出了一个新颖的控制两个环管反应器（图 1.17）牌号切换过程的混合模型方法。该模型对反应器中各组分作物料衡算，对整个反应器作能量衡算：

$$C_{pR} V_R \frac{dT_r}{dt} = H_{fd} - H_{eff} - Q + H_r$$

T_r 为反应器温度， H_{fd} ， H_{eff} ， H_r 分别是进料，排放料，和反应的焓。 Q 是冷却水撤热量， C_{pR} 为热容。用下面两个式子计算累积的熔融指数：

$$\ln(MI) = a_1 + a_2 IVc + a_3 IVc^2 + a_4 IVc^3$$

$$V_R \frac{dIVcM_{PP}}{dt} = IViR_P - IVcM_{PP} F_{Dis} q_1$$

$IVcM_{PP}$ 是 IVc 与反应器中物料质量的乘积, IVi 是瞬时熔融指数。

模型的求解算法用线性模型近似非线性过程。模拟结果表明控制器可以有效减少牌号切换过程的时间, 并且相对于开环控制没有输出的扰动。第二个反应器达到其预设聚合物的密度值的时间对聚合产率和聚合物密度的影响极大, 对第一个反应器 MI 的影响可以忽略。模型纠正了传感器测量生产速率与密度的偏差, 模型中加入了真实的输出测量的噪音, 控制器可以分析其偏差并消除。认为闭环反馈控制相比启发式开环控制有很大提高。

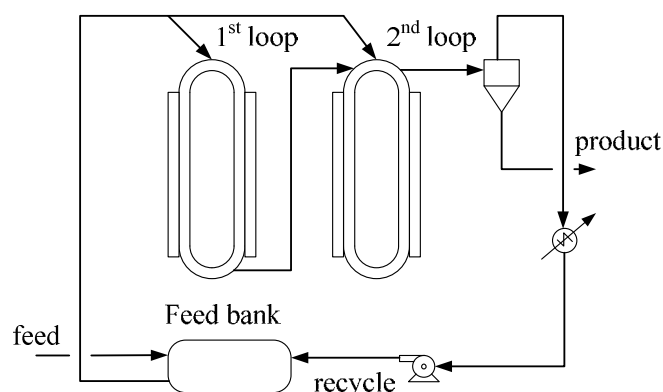


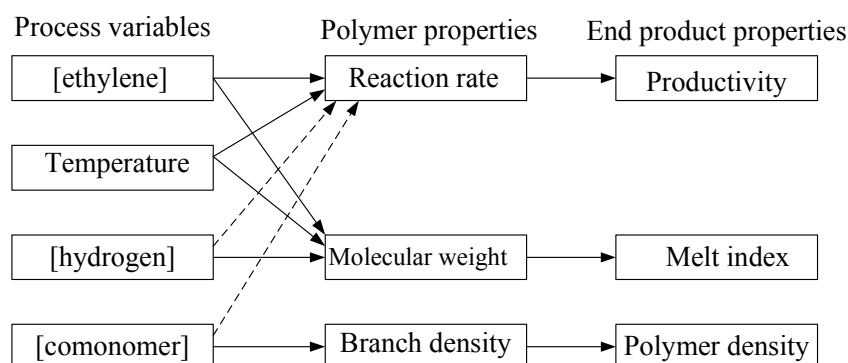
图1.17 环管反应器串联

Fig1.17 Loop reactor train

Rahimpour (2005) [35] 提出了乙烯聚合反应器中为防止颗粒熔融和团聚的牌号切换的策略。该模型预测了连续牌号切换时出现温度过界时的条件, 以进料流量和冷凝水流量作为操作变量, 发现温度不会维持在正常范围内。Rahimpour 提出了先切断预聚物, 乙烯, 丁烯, 氢气进料, 使床层高度下降到 5m, 冷却到 50 度以下再把上述进料开启的半连续切换方案可以使温度保持在设定的范围, 并比较了不同密度的聚乙烯的半连续牌号切换方案。

Lo(2006) [36] 建立了流化床反应器中镍-双亚胺催化乙烯聚合牌号切换的动态模拟。模型包括动力学模型以预测聚合物的性质。过程变量与最终聚合物的性质的关系比传统催化剂催化乙烯聚合复杂的多。图 1.18 是比较传统催化剂和镍-双亚胺类催化剂催化乙烯聚合的过程变量与聚合物性质关系图。引入的动力学模型被证明是制定不同牌号稳态操作界限的界限和考察过程特性的有效工具。温度, 单体浓度和氢气组成是以聚合物密度和熔融指数作为牌号切换目标的优先选择的操作变量。切换要保证温度改变时, 氢气和单体进料速率维持在达到产品质量要求的组成。在温度不变时, 改变单体和氢气的浓度的方法可以减少过渡时间。两种方法同样存在温度达到聚合物熔点的风险, 因为温度和单体浓度均显著影响聚合物支链密度和熔点。

Convectional early transition metal catalyst (Ziegler-Natta, metallocene)



Ni-diimine catalysts

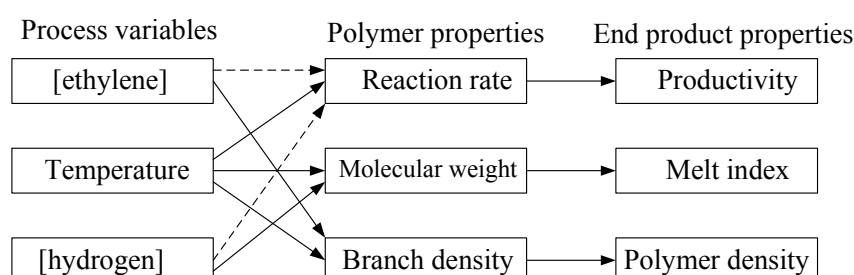


图1.18 比较镍-双亚胺与传统过渡金属催化剂催化乙烯聚合过程变量与聚合物性质关系
Fig1.18 Comparison of relationships between reactor process variables and polymer properties for ethylene polymerization using nickel-diimine catalysts and conventional early transition-metal catalysts

Rawatlal(2007)^[37]结合聚合反应动力学和非稳态停留时间分布，提出了控制牌号切换的非稳态模型。模型建立了气相和固体相的物料衡算，方程如下：

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V_g^R} (\dot{V}_{in} c_{i,in} - \dot{V}_{out} c_i) - r_i$$

$$\frac{dm_s(t)}{dt} = \dot{m}_{s,in} - \dot{m}_{s,out} + \dot{m}_{s,gen}$$

通过衡算模型的引入，可以计算得到催化剂的流率，系统的响应主要为三个输出变量为聚合速率、单体消耗速率/生产能力、聚合物的性质——平均链长和分布指数；主要控制变量为反应器生产能力、单体和氢气浓度。确定了聚合物性质与物料流量的关系，比较了两种牌号切换方案：增加催化剂流量和瞬时过量增加催化剂流量，认为第二种方案可以很快使系统达到另一稳态，节省过渡时间。

1.4 文献小结及课题提出 (Concluding remarks and research directions)

聚烯烃工业的发展趋势是进一步提高生产效率、降低能耗、提高质量、增加品种、开拓应用。聚乙烯的发展历来以聚合催化剂的开发为先导。随着催化剂的改进,新的聚乙烯产品不断涌现,产品性能提高,应用范围不断扩大。乙烯聚合流程模型化是优化现有乙烯聚合装置工艺条件、提高产品竞争能力、开发新牌号的产品捷径之一。

由于烯烃聚合机理、聚合物体系以及反应器操作的复杂性和高度非线性,聚合过程设计、模拟与优化很大程度上依赖于基于反应机理的过程数学模型的建立以及过程模拟的实现,国内外学者已经进行了不少的相关研究工作。纵观文献报道,对聚合反应机理、聚合反应器特性的描述作了大量的简化,如:所考虑的基元反应过于简单、催化剂多活性位对分子量分布的影响较少考虑、反应体系的汽液平衡涉及较少。基于神经网络的过程模型化方法更是简化了反应机理的影响,缺乏对聚合过程的本质认识。在模拟过程中较少考虑熔融指数与分子量分布的关系。实际上,分子量分布、共聚物组成等明显影响 MFR 值。

因此,依据反应体系物性、聚合反应动力学机理,建立全流程的乙烯淤浆聚合工艺、气相聚合工艺的流程模型,模拟计算聚合物的分子量及其分布,对于过程调优具有一定的意义。

以目前国内聚乙烯典型的聚乙烯生产工艺三井石化公司低压淤浆法、Univation 技术公司的 Unipol 工艺为研究对象,研究乙烯聚合复杂体系的热力学物性计算模型及其参数确定方法;基于烯烃聚合反应过程的催化机理和反应动力学,建立多活性中心反应动力学模型;对工业乙烯淤浆聚合装置、气相聚合装置进行全流程建模;在此基础上,对工艺条件进行模拟分析、进行新牌号聚乙烯的开发;同时建立全流程的动态模型,用于牌号切换模拟和流程优化研究。

全文安排如下:

第二章:对研究对象进行分析,对工业数据进行采集与分析,为过程模型验证提供数据。依据采集的数据及样品分析结果,建立聚乙烯熔融指数与分子量及其分布的关系。

第三章:针对乙烯聚合反应体系,研究了乙烯、己烷、氢气、氮气、聚乙烯各组分物性的计算方法,通过再参数化 PC-SAFT 状态方程建立物性计算模型。

第四章:综合分析 Ziegler-Natta 催化乙烯共聚合反应机理,确定乙烯聚合基元反应及其各基元反应的动力学常数及反应活化能的合理范围。考察了动力学常数对聚合量、聚合物分子量的影响规律,提出模型参数的修正方案。

第五章:确定工业乙烯淤浆过程催化剂的活性中心数;依据乙烯聚合反应过

程的催化机理和反应动力学, 建立 Ziegler-Natta 催化聚合的多活性中心反应动力学模型, 采用工业聚合装置的操作数据对模型进行校核; 进而对工艺条件进行模拟分析, 提出增加装置产能的策略。

第六章: 确定工业乙烯气相过程催化剂的活性中心数; 建立气相聚合过程的稳态模型, 采用工业聚合装置的操作数据对模型进行校核。

第七章: 在乙烯淤浆聚合流程、气相聚合流程的稳态模型基础上, 分别建立两套工业装置的动态模型, 利用采集的牌号切换过程进行验证, 同时提出优化的牌号过渡策略。

第八章: 新产品工艺设计。根据乙烯淤浆聚合流程、气相聚合流程的模型, 研究该装置及催化体系用于生产超高分子量聚乙烯的可能性; 并提出年产 1 万吨超高分子量聚乙烯的生产工艺条件。

第九章: 对全文进行总结, 提出进一步研究的设想和建议。

第2章 研究对象及数据采集处理

CHAPTER 2 SYSTEMS OF STUDY AND DATA COLLECTION AND ANALYSIS

[Abstract] The industrial ethylene slurry polymerization process and ethylene gas polymerization process are described briefly. The industrial operation conditions and properties of polymer necessary for the steady state model and dynamic state model are collected. A method to determining the number of active sites of catalyst is discussed. The properties of polymer sampling from plant are analyzed. Then the relationship between melt index and molecular weight, and that between density and t 1-butene content of the polymer are established.

Concluding remarks

The industrial ethylene slurry polymerization process and ethylene gas polymerization process are described briefly. The steady state operation conditions and samples of five different grades from ethylene slurry polymerization process are collected. The transient state data are collected for the grade transition process from the series to the parallel process, the series to the series process, the parallel to the parallel process, respectively. The operation data of two polyethylene grades and those of the grade transition process for the industrial ethylene gas phase copolymerization are also collected.

The molecular weight of polymer is measured by GPC. A method to determining the number of active sites is discussed.

The parameters of different empirical relations between the melt index (MI) and molecular weight, molecular weight distribution are regressed by plant data. The melt index (MI) calculated by different empirical models are compared to the measured data. The following empirical relation is most capable of predicting the MI of polyethylene:

$$\log MI = 20.69 - 4.03 \log \bar{M}_w - 4.5 \times 10^{-3} PDI$$

The following relationship is used to predict the polymer density:

$$\rho(g/cm^3) = 0.966 - 0.02386C_x^{0.514}$$

where C_x is the molar fraction of comonomer in the polymer.

[摘要] 对乙烯淤浆聚合流程、气相聚合流程作了简要的描述。从工业装置中采集了用于流

程稳态、动态模型建立及验证所需要的过程参量与聚合物性能。本章说明了聚合物分子量、熔融指数检测方法以及催化剂活性位的确定方法。进一步测定了工业装置不同牌号聚乙烯的分子量、熔融指数、密度，建立了熔融指数与分子量及其分布、密度与共聚物组成的关系。

建模的目标是完全再现真实流程，为了校正模型参数、验证模型的可靠性需要对研究对象进行分析，并采集相应的操作数据、在线分析数据、样品，同时对样品的各种性能进行测量。

2.1 研究对象 (Systems of study)

烯烃聚合包括淤浆和气相聚合方式两种。分别以工业乙烯淤浆聚合过程、工业乙烯气相聚合过程为研究对象，对烯烃聚合过程的模拟与优化进行研究。

2.1.1 乙烯淤浆聚合流程 (Flowsheets of slurry polymerization processes of ethylene)

淤浆乙烯聚合工段由两个聚合釜（串联或并联操作）、冷凝己烷接受罐、稀释罐以及闪蒸罐组成。聚合反应采用低压己烷浆液法工艺。其串联流程见图 2.1。

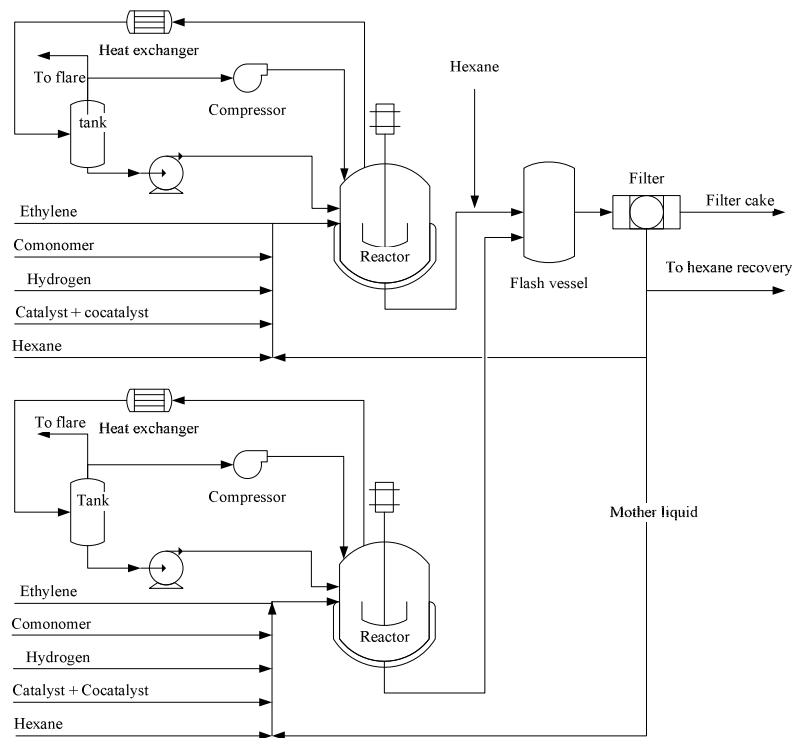


图2.1 乙烯淤浆聚合工段（串联）流程示意

Fig2.1 Flowsheet of an ethylene slurry polymerization process

聚合物在反应器内的停留时间约 2.75 小时。根据生产牌号的不同,使用丙烯或丁烯作为共聚单体,催化剂包括主催化剂 TiCl_4 和助催化剂 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,使用己烷作为溶剂,进行聚合。乙烯、氢气、丙烯或 1-丁烯与聚合釜循环气相混合,通过气体注入管线加到聚合釜中,含有乙烯和氢气的循环气送入聚合釜底部,在聚合釜内聚合,生成聚乙烯,经溢流管到淤浆稀释罐,再进入闪蒸罐进行闪蒸,浆液送到离心机进行分离,再经干燥,送到造粒工段。

聚合反应生成热的 75% 由蒸发己烷潜热带走,余下 25% 由聚合釜夹套冷却水撤除。含有大量己烷蒸汽的循环气送至釜顶冷凝器,己烷凝液被送到冷凝己烷接受罐,通过冷凝己烷输送泵分成三股送回聚合釜,最下面一股与从离心分离机出来的循环母液汇合回到聚合釜,中间一股冲洗分液盘,最上面一股从气相出口进入,冲洗出口并调节气体温度。循环气则在聚合釜温度控制阀的控制下,经循环气风机压缩后返回聚合釜。

2.1.2 乙烯气相聚合流程 (Flowsheets of gas phase polymerization processes of ethylene)

Unipol 工艺是世界上开发最早的气相流化床工艺,于 1968 年实现高密度聚乙烯的工业化,并于 1975 年实现了线性低密度聚乙烯 LLDPE 的工业化。Unipol 气相流化床工艺,是目前使用最为普遍的聚乙烯气相生产工艺。它作为高效催化剂与气相流化床相结合的工艺,主要特点是具有简单性(一步流程),操作条件缓和(温度低于 115°C ,压力约为 2MPa),气体单体经一步反应转化成干燥流动的固态粒状聚合物,不需分离、提纯和回收溶剂与稀释剂。该工艺具有流程短、设备结构简单、产品牌号多、应用广等优点。从最初生产 HDPE 发展到能够生产 LLDPE 和极低密度聚乙烯(VLDPE),Unipol 成为第一个能用单一气相流化床反应器生产全密度范围 PE 产品的工艺。在聚合过程中,气相法不受反应气和聚合物在溶剂中的溶解度及溶液粘度的限制,允许生产性能范围广的 PE 产品,熔融指数小于 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 或大于 $100\text{g}/10\text{min}$,密度范围为 $0.91\sim 0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 的产品。

Unipol 工艺提出了“冷凝态操作模式”,将循环气温度降到露点以下,一部分循环气在冷却器中冷凝,凝液以液滴的形式进入反应器,提高体系的撤热能力。根据生产牌号的不同,使用丁烯或己烯作为共聚单体,催化剂为 Ziegler 催化剂,母体由 TiCl_4 、 MgCl_2 组成,载体为硅胶,经烷基铝或氯化烷基铝活化。

反应单元由反应器、循环气压缩机、循环气冷却器以及产品出料系统组成,其流程见图 2.2。反应器床层温度是通过调节到循环气冷却器的调温水的温度。粉料的性能由所用催化剂的种类和循环气成分控制。进料中共聚单体与乙烯的比

率用来控制树脂的密度，进料中氢气与乙烯的比率用来控制树脂的熔融指数。采用一个在线循环气分析仪测量共聚单体、氢气在乙烯中比例，保持产品需要的循环气的组成。产率通过调节催化剂进料量来控制。

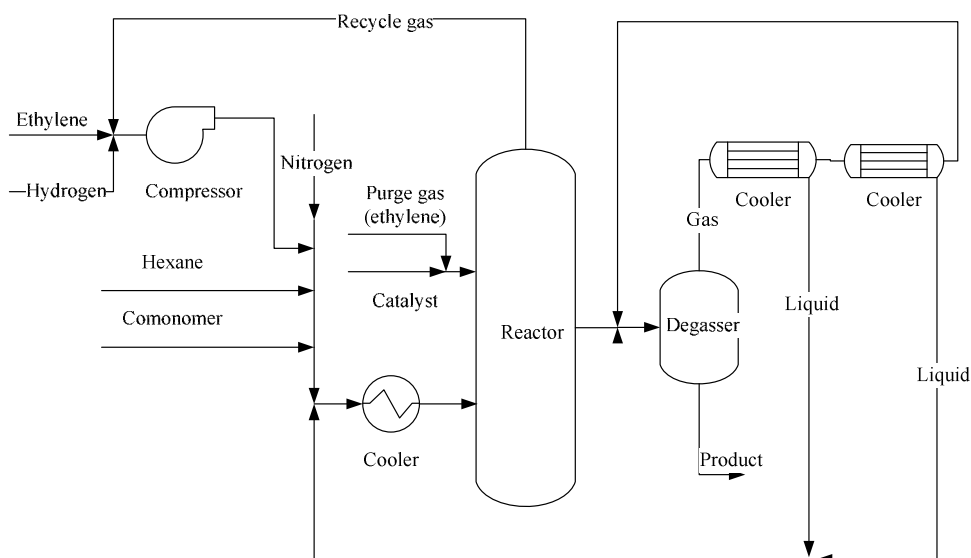


图2.2 乙烯气相聚合工段流程图

Fig2.2 Flowsheet of a gas phase polyethylene process

2.2 工业装置数据采集与处理 (Collection and analysis of plant data)

乙烯工业聚合过程的数据采集包括操作数据、分析数据以及相对应的样品。

操作数据包括组物流、单元模块数据。其中物流数据包括流量、组成、温度和压力。单元模块根据模块功能的不同而不同。聚合主单元的物流包括单体乙烯、共聚单体丙烯或丁烯、己烷、链转移剂氢气、催化剂、助催化剂。其它单元模块包括反应器、闪蒸器、换热器、泵和风机。反应器需要采集的数据包括反应器结构、温度、压力和液位、停留时间；闪蒸器需要采集该单元的结构、温度、压力、液位、汽液相组成；换热器的数据包括结构、冷热流体的流量以及进出口温度。泵和风机的数据包括出口压力或压降。

分析数据包括反应器顶部气相组成、聚合物的生成量、熔融指数、数均分子量、重均分子量等。

聚乙烯生产工艺的控制参数主要包括：生产方式，乙烯进料量，共聚单体类型，共聚单体进料量，氢气进料量，催化剂进料量，助催化剂进料量，新鲜己烷进料量，液体回流量，反应釜温度，反应釜压力。这些控制参数的改变将影响聚乙烯产物的性质。

聚乙烯生产工艺的模型输出参数需要和工艺参数对比的主要包括：聚合釜釜

顶的氢气摩尔分率，聚合釜釜顶的乙烯摩尔分率，聚乙烯数均分子量，聚乙烯重均分子量，聚乙烯的熔融指数值。

烯烃聚合过程稳态过程模型的建立和验证需要采集不同操作方式、不同牌号下的稳定生产时的操作数据、分析数据、以及聚合物的性能数据。动态模型的建立和验证采用牌号切换过程的操作数据、分析数据以及聚合物的性能数据。

2.2.1 乙烯淤浆聚合流程 (Slurry polymerization process of ethylene)

1、稳态生产过程

稳态生产过程所采集到的数据包括稳态生产操作数据、反应器气相组成、聚合物熔融指数、聚合物的分子量及分布。

该工艺采集了 2 组并联生产 P1、P2 牌号、3 组串联生产 S1、S2、S3 串联操作的牌号。其参数见表 2.1、表 2.2。

表2.1 各牌号控制参数

Table2.1 Operating conditions and specifications for grades

Grade	Unit	P1	P2	S1	S2	S3
Operate method		in parallel	in parallel	in series	in series	in series
MI, (1 st reactor)	g/10min	0.9-1.1	30-40	800-1200	100-170	600-800
MI, (2 nd reactor)	g/10min	0.9-1.1	1.6-2.0	0.05-0.07	0.98-1.65	0.05-0.09
T in 1 st reactor	°C	85	84	83±3	84±3	83-86
T in 2 nd reactor	°C	85	80	78±2	80±2	78-82
[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase of 1 st reactor	mol/mol		2.2-2.6	7.0-8.2	3.5-4.5	5.5-6.5
[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase of 2 nd reactor	mol/mol		0.75-0.9	0.07-0.08	0.4-0.65	0.03-0.06

表2.2 各牌号聚合物性能

Table2.2 Properties for different grade of PE

Grade	P1	P2	S1	S2	S3
Operate method	in parallel	in parallel	in series	in series	in series
MI, (1 st reactor)	0.91	29.2	161	951	820
MI, (2 nd reactor)		1.96	1.160	0.480	0.100
MWW, (1 st reactor)	128642	58054	41006	30379	33671
PDI, (1 st reactor)	5.40	6.8	9.600	15.740	14.070

MWW, (2 nd reactor)		111205	129000	218847	367816
PDI, (2 nd reactor)		6.98	20.6	73.2	10.82

P1 牌号采用双釜并联操作，两釜的各控制参数完全一致，两釜产品的 MI 也相同。P2 牌号采用并联操作，两釜进料情况和控制参数不同，第一釜内气相氢气乙烯比较高，第二釜较低，第一釜 MI 值较第二釜大。

S1 牌号采用两釜串联生产，第一反应器内生成的聚合物具有较高的熔融指数值，第二反应器出口聚合物的熔融指数低，产品具有较宽的分子量分布。S2 牌号采用串联生产，串联生产的共聚单体为 1-丁烯，第一釜不加共聚单体，第二釜不加氢气。S3 牌号为串联生产的牌号，共聚单体在第一反应器中加入，其产品的分子量分布小于 S1、S2。

2、牌号切换过程

牌号切换过程所采集到的数据主要包括操作数据、与操作数据对应时间段的 MI 数据、以及样品的分子量及分布表征数据。

由于淤浆聚合工艺的特殊性，对串联生产过程之间的牌号切换过程、并联生产过程之间的牌号切换过程、以及串联生产转换至并联生产的切换过程进行了采集了。并对所有的样品进行了熔融指数分析，同时对并联生产切换过程进行了分子量及分布的表征。

(1) 串联生产 → 并联生产（牌号 S1-P1 切换）

S1 是一个串联生产的聚乙烯牌号，第一反应釜的熔融指数控制在 100~170 g/10min 之间，第二反应釜的熔融指数在 0.98~1.65 g/10min 之间，而牌号 P1 采用并联生产，两个反应釜的进料及生产条件完全相同，其熔融指数控制在 0.9~1.1 g/10min 之间。

反应釜釜顶的氢气与乙烯所占的摩尔分率决定于氢气、乙烯的进料量，催化剂和助催化剂的进料量，反应釜温度和压力的变化。由于氢气乙烯比直接影响了产品的 MI，在生产过程中是一个重要的控制参数，根据釜顶氢气乙烯比，调节氢气进料量和己烷接收罐上方的排空量。

氢气乙烯比越大，则产品的 MI 值越小。在牌号 S1 至牌号 P1 的切换过程中，由于牌号 P1 的 MI 要求在 0.9~1.1 范围内，而牌号 S1 的第一反应器的熔融指数在 100~170 范围内，第二反应器的熔融指数在 0.98~1.65 之间，降低第一反应器的氢气乙烯比，提高第二反应器的氢气乙烯比，可以完成产品的切换。

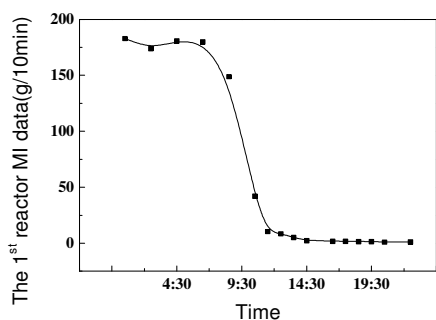
图2.3 牌号 S1-牌号 P1 1st 反应器 MI 变化

Fig2.3 Melt index varied with time of grade transition from grade S1 to P1 in 1st reactor

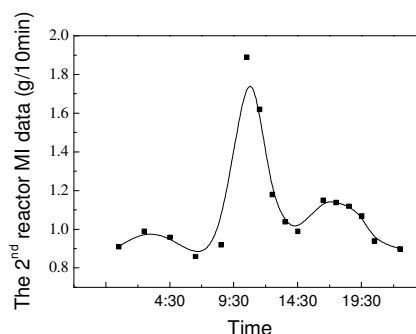
图2.4 牌号 S1-牌号 P1 2nd 反应器 MI 变化

Fig2.4 Melt index varied with time of grade transition from grade S1 to P1 in 2nd reactor

(2) 并联牌号切换过程 (牌号 P1-P2 切换)

牌号 P1、P2 均为并联生产的产品。牌号 P1 两釜产品是完全相同，MI 值在 0.9-1.1 g/10min 范围内；牌号 P2 两釜产品不同，第一釜聚乙烯熔融指数在 30~40 g/10min 范围内，第二釜熔融指数控制在 1.6~2.0 g/10min 范围内。

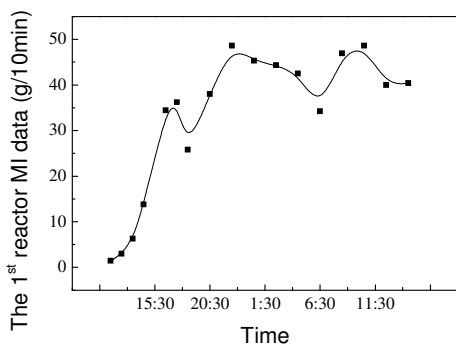
图2.5 牌号 P1 -P2 1st 反应器 MI 变化

Fig2.5 Melt index varied with time of grade transition from grade P1 to P2 in 1st reactor

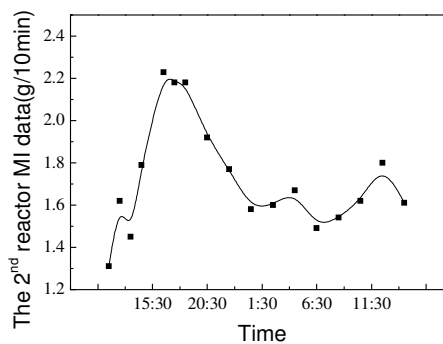
图2.6 牌号 P1-P2 2nd 反应器 MI 变化

Fig2.6 Melt index varied with time of grade transition from grade P1 to P2 in 2nd reactor

该切换过程较简单，乙烯进料量降低，氢气进料量两釜都降低，催化剂进料量升高。第一反应釜温度从 85℃降低到 84℃，第二反应釜的温度从 85℃降低到 80℃，同时调整氢气的进料流量控制反应器气相的氢气乙烯比，以达到切换的目的。

随着操作参数的变化，两釜产品的 MI 数据也相应的发生变化。变化趋势如图 2.5与图 2.6所示。

所采集样品的分子量及分布表征结果见表 2.3。

表2.3 牌号牌号 P1-P2 切换过程分子量变化

Table2.3 Molecular weight varied with time of grade transition from P1 to P2

Time	The 1 st reactor			The 2 nd reactor		
	MWN	MWW	PDI	MWN	MWW	PDI
11:30	23284	108413	4.65	19273	121545	6.30
12:30	10465	103882	9.92	17515	126296	7.21
13:30	10447	74865	7.16	23806	126087	5.29
14:30	—	—	—	13951	118553	8.50
17:30	—	—	—	13899	114235	8.22
18:30	7959	47261	5.94	14244	105759	7.42

(3) 串联牌号切换过程 (S2 -S3 切换)

牌号 S2 和 S3 均采用串联操作。生产牌号 S2 时第一反应器聚乙烯的熔融指数数值在 800~1200 g/10min 之间，第二反应器生产的聚乙烯的熔融指数数值在 0.05~0.07 g/10min 之间。牌号 S3 的第一反应器的聚乙烯产物熔融指数在 600~800 g/10min 范围内，第二反应器聚乙烯熔融指数在 0.05~0.09 g/10min 范围内。

切换过程中第一反应器的温度保持不变，为 85℃；第二反应器的反应温度从 78℃升高至 80℃。

切换过程聚乙烯熔融指数的变化如图 2.7、图 2.8。

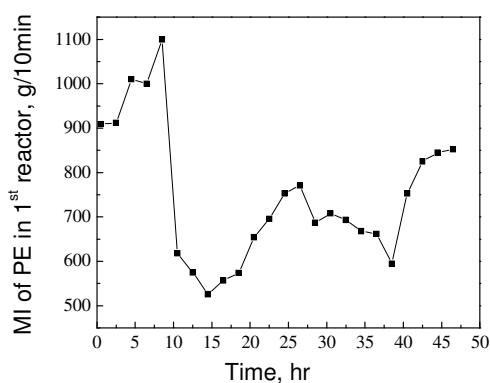


图2.7 牌号 S2-S3 第一反应器 MI 变化

Fig2.7 Melt index varied with time of grade transition from grade S2 to S3 in 1st reactor

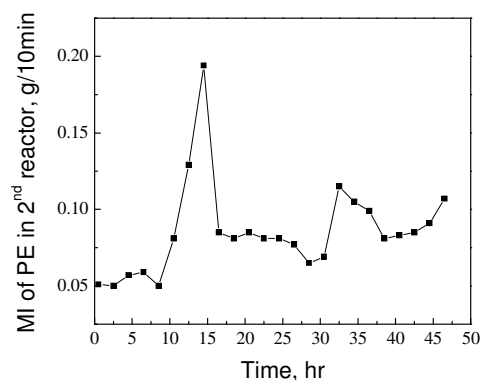


图2.8牌号 S2-S3 第二反应器 MI 变化

Fig2.8 Melt index varied with time of grade transition from grade S2 to S3 in 2nd reactor

2.2.2 气相乙烯共聚流程 (Gas phase copolymerization processes of ethylene)

气相乙烯聚合流程模拟所需要的数据包括稳态生产数据、牌号切换过程数据。所采集到的数据主要为操作数据（流量、温度、压力、装料高度等）和样品性能表征。

所采集的数据包括两个粉料牌号的稳定生产数据、两个粉料牌号 G1、G2 的切换过程数据。牌号切换过程的熔融指数变化见图 2.9、图 2.10。

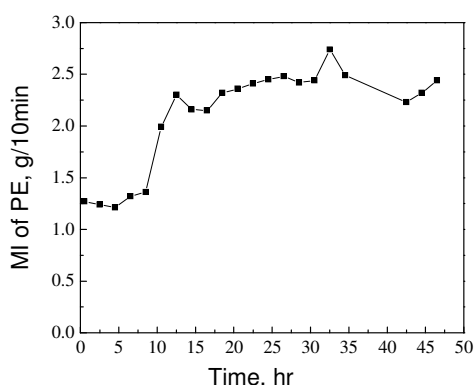


图2.9 牌号 G1→G2 切换过程 MI 变化

Fig2.9 Melt index varied with time of grade transition from grade G1 to G2

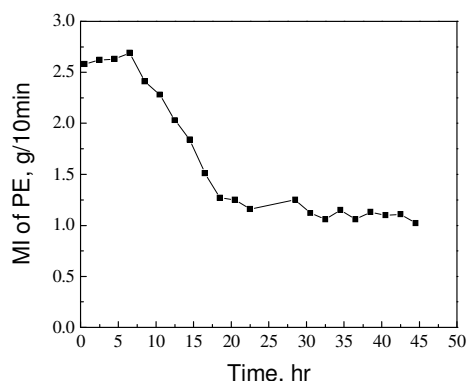


图2.10 牌号 G2→G1 切换过程 MI 变化

Fig2.10 Melt index varied with time of grade transition from grade G2 to G1

2.3 性能表征 (Characterization of properties)

采集工业生产中的聚乙烯样品并进行表征，其表征的性能包括结晶度、分子量及分布、熔融指数、密度等。

2.3.1 聚合物分子量及分布 (Molecular weight distribution of polymers)

一般地，聚合物均为由不同分子量的同系物组成的混合物，其分子量为统计平均值，分子量的多分散性可用分子量分布来表征。

本实验聚合物分子量及分布采用凝胶渗透色谱 (GPC) 进行测定。GPC 型号为 Waters 1525/2412，溶剂为 1, 2, 4-三氯苯 (TCB)，测试温度均为 150℃。用窄分布的聚苯乙烯作为标样，其 k 值为 12.1×10^{-4} ， α 值为 0.707；聚乙烯溶于 TCB 体系的 Mark-Houwink 关系式的 k 值为 0.0591， α 为 0.69。

2.3.2 熔融指数测定方法 (Measurement of the melt flow index – MI)

熔融指数是指在一定条件下通过特定孔径的聚合物质量流率。其方法存在两个缺点：一、所得的质量流率不一定是稳态值，尤其对低熔融指数的聚合物，测量过程的影响是非常大的。二、对大多数剪切变稀的工业塑料来说，熔融指数并不能很好的预测聚合物的加工性能。虽然熔融指数的测定存在着以上的问题，但是它仍然是作为衡量工业产物的指标之一。

采用 ASTM 测试方法 D1238-82 (standard test method for flow rates of thermoplastic by extrusion plastometer) 测量聚乙烯的熔融指数，熔融指数仪为意大利产的 CEAST7026。

2.3.3 催化剂活性确定方法 (Determination of catalyst active sites)

在乙烯淤浆聚合工业流程、气相聚合工艺流程中，均采用 Ziegler-Natta 催化剂催化聚合。在这两个聚合工艺流程中，聚合物的分子量分布范围在 5.4~40 之间。使用 Ziegler-Natta 催化剂体系生产的聚烯烃具有较宽的分子量分布，明显要比离子聚合的分散系数要大的多。

目前有两种理论来解释这种现象：一是认为在催化剂内存在不同的活性中心，它们各自有不同的反应活性，这样在不同的活性中心内的反应得到的不同聚合物的混合就导致了分散系数的增大；二是认为存在着传质阻力影响着单体扩散到活性中心，因此造成了分散系数的增大。然而，在许多的聚合条件下，不同的活性中心是造成多分散性的主要原因。因此，我们必须确定聚合反应中活性位的数目。

要确定活性位的数目，需要确定两个参数，一是每个活性位的权重，即每个活性位生成的聚合物所占的重量百分比；二是每个活性位所生成的聚合物分子量。

分子量的分布函数包括 Schulz-Flory 最可能分布、Schulz 分布、正态分布、Poisson 分布、对数正态分布等。由于种种不同的聚合机理可能得出种种不同的聚合度分布，而且即使平均聚合度相同，但分布不同，产品的性质也不相同，对于一般的均聚物，上述分布基本能满足需要。

Schulz-Flory 最可能分布适用与下列情况：(1) 当引发速率恒定、单体浓度不变、只有向单体而不向溶剂进行链转移、并为歧化终止而生成线性加成聚合物；(2) 当线性缩聚中各种链长的端部官能团活性相同时，或它的结构单位可以无规的交换；(3) 当一高分子量线性聚合物无规地断裂而生成低分子量的线性聚合物时。因此，我们采用 Schulz-Flory 最可能分布来描述每个活性位的聚合行为。

该分布是一个单参数(p)的方程, 可表示为:

$$\begin{aligned} F_n(j) &= p^{j-1}(1-p) \\ F_w(j) &= jp^{j-1}(1-p)^2 \end{aligned} \quad (2.1)$$

式中, p 为该分布的参数。

其数均、重均聚合度分别为:

$$F_n(j) = p^{j-1}(1-p) \quad (2.2)$$

$$F_w(j) = jp^{j-1}(1-p)^2$$

$$\overline{DP}_n = 1/(1-p) \quad (2.3)$$

$$\overline{DP}_w = (1+p)/(1-p) \quad (2.4)$$

若考虑到 p 接近 1, 有 $(1-p)^2/2 \approx (1-p)$, 则重均分布函数为:

$$\begin{aligned} F_w(j) \cdot \overline{DP}_n &\approx p^{-1}(j/\overline{DP}_n) \exp(-j/\overline{DP}_n) \\ &\approx (j/\overline{DP}_n) \exp(-j/\overline{DP}_n) \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$dW_t = F_w(M_w) \approx (M_w/\overline{DP}_n^2) \exp(-M_w/\overline{DP}_n) \quad (2.6)$$

在 GPC 测定分子量的输出数据中, 横坐标为 $\log M_w$, 纵坐标为 $dW_t/d\log M_w$, 则:

$$\log M_w = \log M + \log j \quad (2.7)$$

$$x = \log M_w - \log M \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} y &= \frac{dW_t}{d \log M_w} \\ &= \frac{dW_t}{d \log j + d \log M} \\ &= \frac{F_w(j)}{d \log j} \\ &= \frac{\frac{j}{\overline{DP}_n^2} \exp\left(\frac{-j}{\overline{DP}_n}\right)}{d \log j} \\ &= \frac{j^2}{\overline{DP}_n^2} \exp\left(\frac{-j}{\overline{DP}_n}\right) * \ln 10 \\ &= \frac{\ln 10}{\overline{DP}_n^2} \exp\left(4.6x - \frac{1}{\overline{DP}_n} \exp(2.3x)\right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

采用 GPC 的检测结果, 将坐标作变化, 根据以下公式, 可以得到活性位的个数及每个活性位生成聚合物所占的比例。

$$x = \log M_w - \log M \quad (2.10)$$

$$y = \frac{dW_t}{d \log M_w} = \sum_{i=1}^n a_i \frac{\ln 10}{DP_{ni}^2} \exp(4.6x - \frac{1}{DP_{ni}} \exp(2.3x)) \quad (2.11)$$

采用分峰拟合牌号分子量分布的方法来确定活性位的个数。由于每个活性位制备的聚合物的分子量分布都可以用相同的参数形式的分布函数表示,先假设催化剂有若干个活性位,把每个活性位制备的聚合物的分子量分布都表示成包含相应参数的分布函数。总的聚合物的分子量分布是各个活性位分子量分布的加和,是一个包含多个参数的分布函数。用此分布函数拟合产品实际的分子量分布,可以得到其参数和拟合残差;当残差足够小时,认为此时的活性位数目即为该催化剂的活性位数。由于每个活性位制备的聚合物分子量分布函数的峰位置不同,称其为分峰拟合。

根据 GPC 的分析结果,对分子量分布曲线进行非线性最小平方拟合,使数据点与拟合函数相对应的平方和最小。

2.4 熔融指数与分子量及分布的关系 (Relationship between MI and molecular weight and molecular weight distribution)

聚乙烯的熔融指数的工业中主要的控制变量,所以工厂中定时测量样品熔融指数。而机理模型计算得到的是聚乙烯的分子量及其分布,建立聚乙烯熔融指数和分子量的准确关联式,可以实现机理模型和生产状况数据的对应。

由平均分子量预测 MI 最经典、最常用的模型即为 Bremner-Rudin 热塑性塑料模型,此外还有 Quackenbos 关系式。

Bremner. T 和 Rudin A.考虑熔融指数仪的实际物理情况,用近似方法将 MI 与重均分子量关联起来。恒定压力 P(Pa)作用于聚合物融体使得其通过内径为 R(m)长度为 L(m)的口模(或称毛细管):

$$MI, g / 10 \text{ min} = k[\rho, kg / m^3][Q, m^3] \quad (2.12)$$

其中 ρ 为聚合物融体密度, Q 为聚合物融体流速, k 为(1000g/kg)·(600S/10min)。

由 Poiseuille 方程得到低剪切速率下融体的粘度:

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8QL} \quad (2.13)$$

其中 ΔP 为口模中压降(Pa)。

合并式(2.12)和式(2.13),得到

$$MI = \frac{k\rho\pi\Delta P R^4}{8\eta L} \quad (2.14)$$

上式可写成:

$$MI = \frac{K}{\eta} \quad (2.15)$$

其中:

$$K = \frac{k\rho\pi\Delta P R^4}{8L} \quad (2.16)$$

对于给定的口模和聚合物, K 将为定值。

有许多方程给出了剪切粘度与剪切应力的关系^[38], 其中一种常见形式为:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = f(\tau) \quad (2.17)$$

其中剪切应力 $\tau = \frac{R\Delta P}{2L}$ 通常为定值, 则(2.17)式中 $f(\tau)$ 可视为常数, 记为 K' , 由此得到:

$$MI = \frac{KK'}{\eta_0} \quad (2.18)$$

对聚合物来说, 零剪切粘度与重均分子量存在一个类似 Mark-Houwink 的关系式, 即 Fox-Flory (FF) 模型:

$$\eta_0, Pa \cdot s = A \bar{M}_w^B \quad (2.19)$$

通常 B 为 3.4~3.7。合并(2.18)(2.19)式, 得到

$$MI = \frac{KK'}{A \bar{M}_w^B} \quad (2.20)$$

由(2.20)式即可得到 Bremner-Rudin 模型 (以下称 BR 模型) 为:

$$MI = G' \cdot \bar{M}_w^{x'} \quad (2.21)$$

其中:

$$G' = \frac{KK'}{A}, \quad x' = -B。$$

写成对数形式为:

$$\log(MI) = C + x' \log(\bar{M}_w) \quad (2.22)$$

其中 $C = \lg G'$ 。

Bremner 和 Rudin 通过对一系列的热塑性塑料, 包括聚苯乙烯 (PS), 聚丙

烯 (PP), 线性低密度聚乙烯 (LLDPE), 线性高密度聚乙烯 (LHDPE) 的 MI 值和 MWD 数据验证了上式, 其中, $x=3.4\sim 3.7$ 。

McAuley^[39](1990)等研究了工业气相乙烯聚合反应的动力学模型, 从文献和专利中收集了一系列的数据, 回归得到熔融指数与重均分子量的关系, 其方程及参数为

$$MI = 3.346 \times 10^{17} M_w^{-3.47} \quad (2.23)$$

Alizadeh^[40](2004)、Kiashemshaki^[41](2004)在乙烯聚合流化床反应器建模的研究中也采用上式计算 LLDPE 的熔融指数, 其参数利用工业数据重新拟合, 但文中未提供具体参数。

Neto^[42](2005)等研究了工业淤浆反应器中乙烯与共聚单体 1-丁烯的共聚模型, 其中用于模拟熔融指数与重均分子量之间的关系如下:

$$MI = 901(M_w/1e5)^{-5.14} \quad (2.24)$$

其中熔融指数的单位为 g/min。

但是 BR 模型单纯从平均分子量出发, 认为 MI 的数值仅仅是由 M_w 所影响的, 而且两者的关系是类似于 Mark-Houwink 的关系, 即指数关系。忽略了分子量分布对 MI 的影响, 只适用于分子量分布相近的同种线性聚合物。

Quackenbos^[43](1969)在考察了 LDPE, HDPE, 以及 LDPE 与 HDPE 混合物的特性粘度 (Intrinsic Viscosity, IV) 和 MI 以及 MWD 之间的关系后, 提出了以下的关系式:

$$MI = a(bM_w + cM_n)^d \quad (2.25)$$

其中 $b+c=1$ 。

Quackenbos 的论文中将 b 值定为 0.2 或 0.5。

金日光等也对此做了不同的研究, 并且在不同的推导方法下得到不同的两个关系式。这两个关系式基本上认为 M_w 对 MI 的影响是指数关系, 但是多分散指数 PDI (polydispersity) 就有两种不同的影响关系, 其论文中数据显示所得的 MI 计算结果偏差非常小, 几乎相同。

金日光等^[44](1995)从熔体粘度 (η) 与数均分子量、重均分子量、分散指数关系出发, 假设粘度和分子量分布变化相似, 再加上 Mark-Houwink 关系式, 推导出一个在非零剪切条件下 MI 与分子量及其分布的关系式:

$$\log(MI) = A_1 + B_1 \log(\overline{M}_w) + C_1 \log(PDI) \quad (2.26)$$

同时, 金日光等^[45]从拓扑几何排列组合的角度考察分子量及其分布对聚合物熔体粘度的影响, 推导出另外的关系式:

$$\log MI = A_2 + B_2 \log \overline{M}_w + C_2 \square PDI \quad (2.27)$$

对采集的工业流程中反应器出口的聚乙烯进行性能表征,其熔融指数、分子量及其分布结果见表 2.4。

表2.4 聚乙烯的熔融指数、分子量及其分布

Table2.4 Melt index, molecular weight and molecular weight distribution for PE

Sample No.	MI	Mn	Mw	PDI
1	1.55	23284	108413	4.656
2	3.49	10465	103882	9.927
3	7.87	10447	74865	7.166
4	46.02	7959	47261	5.938
5	47.08	8631	59794	6.928
6	1.32	19273	121545	6.307
7	1.60	17515	126296	7.211
8	1.60	23806	126087	5.296
9	1.98	13951	118553	8.498
10	2.34	13899	114235	8.219
11	2.19	14244	105759	7.425
12	1.77	18443	130130	7.056
13	0.014	33997	367816	10.819
14	1.30	25411	113231	4.456
15	3.83	15173	94209	6.209
16	0.93	21188	134864	6.365
17	0.068	2989	218847	73.218

采用表 2.4的数据拟合 Bremner-Rudin 模型参数,其模型为:

$$MI = 2.66 \times 10^{21} \overline{M}_w^{-4.18}$$

计算其预测值与真实值的最大相对误差、平均相对偏差和标准偏差,以检验其准确度。聚乙烯样品的分子量分散指数在 4.46~73.22 之间。虽然分散指数范围比较宽,但离散度较小,拟合得较好,拟合结果见图 2.11。预测 MI 与实测 MI 的最大相对误差为 77.9%,平均相对误差为 29.2%。

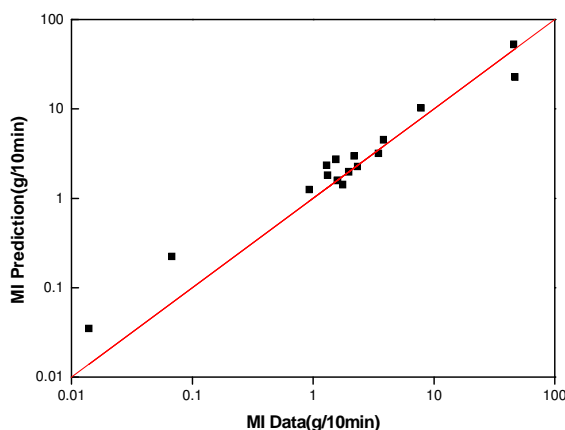


图2.11 Bremner-Rudin 模型预测值与实测的比较

Fig2.11 Comparison of melt index between experimental data and those predicted by Bremner-Rudin model

Bremner-Rudin 模型是在实际物理情景下推出的经验模型，由于未考虑分子量分布对熔融指数的影响，其模型中只含有一个自变量，预测分子量分布较宽的聚合物 MI 误差较大。

金日光等人考虑了分子量分布的影响，在模型中再加入一个自变量 PDI，其回归结果分别为：

$$\log(MI) = 20.96 - 4.06 \log(\overline{M}_w) - 0.18 \log(PDI) \quad (2.28)$$

$$\log MI = 20.69 - 4.03 \log \overline{M}_w - 4.5 \times 10^{-3} PDI \quad (2.29)$$

由图 2.12 可见，公式(2.28)与公式(2.29)预测的熔融指数值基本吻合。数据点均匀的分散在直线的两侧，误差较小，拟合得较好。公式(2.28)预测熔融指数的平均相对误差为 27.9%，标准偏差为 7.91 g/10min。公式(2.29)预测熔融指数的平均相对误差为 25.8%，标准偏差为 7.58 g/10min。

在后续模拟过程中采用公式(2.29)计算产品的熔融指数。

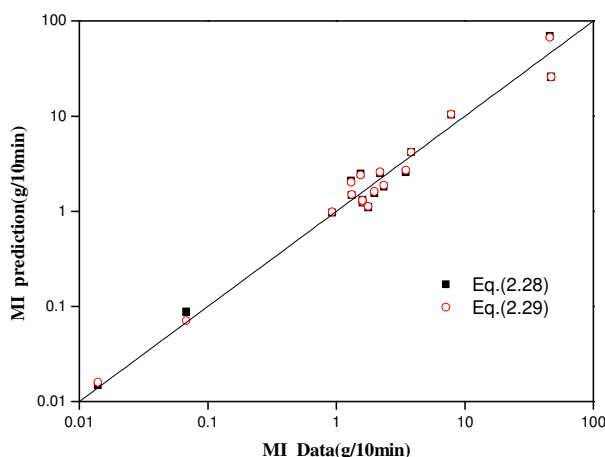


图2.12 熔融指数实测值与模型预测的比较

Fig2.12 Comparison of melt index between experimental data and those predicted by the model

2.5 聚合物密度预测 (Prediction of polymer density)

密度是评价聚烯烃产品控制的指标之一，对工业烯烃聚合过程的模拟，有必要建立密度的模型，用以控制产品性能。密度与聚合物的结构关系比较复杂，受短支链的数量和长度的影响，主要是支链间的紧密程度。乙烯共聚中，共聚单体的种类和其在聚合物链上的组成成为影响密度的主要因素。

McAuley^[39]在模拟乙烯与1-丁烯在气相流化床反应器中的共聚时，用密度与共聚组成的经验关系式来预测聚合物的密度。

$$\rho = \gamma - AC_x^B \quad (2.30)$$

C_x 是共聚单体在聚合物中的摩尔分率， γ 是乙烯均聚物的密度 0.966g/cm^3 ； A 、 B 是经验参数，McAuley 拟合文献中的聚合物丁烯摩尔分率与聚合物密度的关系，得到 A 、 B 值分别为 0.02386 和 0.514。在后续的模拟中聚合物密度采用该式计算。

2.6 小结 (Concluding remarks)

对乙烯淤浆聚合流程、气相聚合流程的聚合工段进行了简要的描述。乙烯淤浆聚合流程中，采集了不同生产方式的五种牌号的稳态操作数据，动态操作数据包括串联生产切换至并联生产方式、并联生产方式牌号之间切换、串联牌号生产方式之间切换过程的操作数据。乙烯气相聚合过程所采集的数据包括两个牌号的稳态操作数据、两个牌号互相切换过程的动态数据及样品。

聚合物分子量采用高温 GPC 测量，熔融指数采用熔融指数仪测定。以 GPC 测定得到分子量分布曲线确定催化剂活性位的方法。

分析工业样品的熔融指数、分子量及其分布，考察不同熔融指数与分子量及其分布的关系，回归得到不同关系式的参数，并对计算误差进行了比较，熔融指数与分子量及分布的关系如下：

$$\log MI = 20.69 - 4.03 \log \bar{M}_w - 4.5 \times 10^{-3} PDI$$

其熔融指数的计算误差小于 Bremner-Rudin 模型。

聚合物密度与共聚物组成的关系如下：

$$\rho(g/cm^3) = 0.966 - 0.02386 C_x^{0.514}$$

C_x 是共聚单体在聚合物中的摩尔分率。

第3章 乙烯聚合体系的物性与相平衡

CHAPTER 3 PROPERTIES OF ETHYLENE POLYMERIZATION SYSTEM AND PHASE EQUILIBRIA

[Abstract] In modeling and optimization of ethylene polymerization processes, accuracy in computing the physical properties and phase equilibrium dictates that of the polyethylene production quantity and the molecular weight simulation. The equation of state of Perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT EOS) was applied to predict thermodynamic properties and phase equilibria. The related parameters of the pure components of ethylene, hexane, hydrogen, nitrogen, polyethylene were regressed based on the literature data. The interaction parameters of the binary systems for ethylene/hexane, hydrogen/hexane, hydrogen/ethylene, ethylene/polyethylene, polyethylene/polyethylene were regressed. A brief comparison between PC-SAFT model with identified parameters, PC-SAFT model with parameters from open literature, SAFT model and Sanchez-Lacombe model, shows that the re-parameterized PC-SAFT equation of state is most capable of predicting the physical properties of the ethylene polymerization process. The predictions of the ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase were in agreement with those from plant.

Concluding remarks

The data from the literature on the properties of ethylene, hexane, hydrogen, nitrogen, and polyethylene are collected and analyzed. The pure-component parameters of PC-SAFT EOS are obtained using the literature data. It is found that the re-parameterized PC-SAFT equation of state is most capable of predicting the physical properties of the ethylene polymerization process by comparison between PC-SAFT model with identified parameters, PC-SAFT model with parameters from the open literature, SAFT model and Sanchez-Lacombe model. The results are summarized in the following table.

Component	M	σ (Å)	ϵ/kB (K)	r
Ethylene	1.5566	3.4358	179.53	—
Hexane	3.0793	3.7821	235.917	—
Nitrogen	2.0123	2.7878	70.6139	—
Hydrogen	0.9862	2.82	20.88	—
Polyethylene	—	3.1368	224.93	0.05301

The following table gathers the values of the interaction parameter for various binary systems calculated using the PC-SAFT EOS. They were in good agreement

with the data from the literature. Those values were then used to predict the phase equilibria of the polymerization system.

Component	Hexane	Ethylene	Hydrogen	Nitrogen	Polyethylene
Hexane	—	0.02917	0.1144	0.0904	0.07119
Ethylene	0.02917	—	-0.02146	—	-0.04662
Hydrogen	0.1144	-0.02146	—	—	—
Nitrogen	0.0904	—	—	—	—
Polyethylene	0.07119	-0.04662	—	—	—

[摘要] 乙烯聚合体系的流程模拟与优化过程中物性与汽液相平衡的准确计算影响到聚乙烯生成量和聚乙烯分子量的模拟。采用链扰动统计缔合流体理论(PC-SAFT)状态方程,通过再参数化方法确定了聚合物体系中乙烯、己烷、氢气、氮气、聚乙烯的PC-SAFT模型参数。在准确确定纯组分模型参数的基础上,得到乙烯-己烷、氢气-己烷、氮气-己烷、以及聚乙烯-乙烯、聚乙烯-己烷两两组分二元交互系数。物性计算结果分别与文献的PC-SAFT模型、统计缔合流体理论(SAFT)状态方程、Sanchez-Lancombe状态方程等方法进行了比较。计算结果表明,采用再参数化PC-SAFT状态方程可以准确计算乙烯淤浆聚合反应体系的纯组分物质性质和两组分之间的相平衡。同时对工业过程中5个牌号的反应器内气液平衡状态进行模拟计算,氢气与乙烯在气相的摩尔比与工业分析值能很好的吻合。

3.1 前言 (Introduction)

乙烯聚合过程的组分包括单体乙烯、链转移剂氢气、少量共聚单体丙烯、1-丁烯或己烯、溶剂(冷却剂)己烷、催化剂 TiCl_4 和助催化剂 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、聚乙烯、氮气以及少量杂质甲烷、乙烷。

不同工艺的各个牌号生产要求不同。乙烯淤浆聚合的反应温度在 $76\text{--}86^\circ\text{C}$ 、反应压力在 $0.2\text{--}0.75\text{MPa}$ 之间,反应器中的聚合热依靠己烷蒸发撤除,釜顶气相经过冷凝后进入己烷接受罐,循环至反应器;乙烯气相聚合的反应温度在 $84\text{--}100^\circ\text{C}$ 、反应压力约 2.2MPa ,反应器中的聚合热依靠循环气冷却及部分新鲜己烷蒸发撤除。

物性及汽液平衡是过程建模和模拟的基础,准确的物性计算方法及参数对于物料密度、物料反应器内的停留时间、物料在各相中的组成尤为重要。本节试图对乙烯淤浆聚合体系中乙烯、己烷、氢气、氮气、聚乙烯等组分的物性计算建立

高精度计算方法及参数，为流程模拟提供基础。

体系中存在的组分主要包括：乙烯、氢气、聚乙烯、己烷、催化剂、助催化剂、低聚物、氮气、丁烯等物质。

3.2 物性方法 (Determination of physical properties)

热力学物性模型包括活度系数模型和状态方程模型两种。活度系数模型适用于非理想体系，即极性分子和强氢键的组分，适用于低压体系 (<20bar)；而状态方程模型适用于非极性体系，如烃类等，同时能处理中高压体系的热力学状态。Bokis 等^[46]指出聚合物与小分子结构上的差别，导致含有聚合物的流体在相行为和热力学性质上有所不同，在中高压状态下状态方程模型能很好的处理含聚合物体系的相平衡和物性计算，但是基于不同理论的状态方程模型有各自特定的范围。

Sanchez-Lacombe 状态方程(S-L 方程)、统计缔合流体理论(Statistical Associating Fluid Theory, SAFT)、链扰动统计缔合流体理论(Perturbed-Chain SAFT, PC-SAFT)已较多报道应用于聚合物体系的物性计算。S-L 方程是 Sanchez 和 Lacombe 于 20 世纪 70 年代^[47,48]基于溶液的格子流体理论提出的，并对聚异丁烯溶液的计算值和文献值进行了比较。Chapman 等^[49,50]提出了基于统计缔合流体理论的 SAFT 状态方程，纯组分的分子用链段直径及链段之间的相互作用力表示。Huang 等^[51]改进了 SAFT 状态方程，将 SAFT 方程用于预测组分的密度、蒸汽压以及其他的流体性质；他们发现对链状分子，当摩尔质量增加时，链段体积和链能接近常数，基于该假定，Huang 等将 SAFT 状态方程应用于聚合物。2001 年 Gross 等^[52]对 SAFT 模型进行了改进，提出了基于扰动理论的硬链分子的 SAFT 方程(PC-SAFT 方程)，能更为准确地计算小分子物质和聚合物的物性。

Orbey 等^[53]以低密度聚乙烯生产装置中聚乙烯/乙烯分离罐为建模对象，比较了 S-L 状态方程、SAFT 方程及 SRK 方程对物性及汽液平衡计算的准确性。Khare 等^[54,55]分别建立了针对淤浆乙烯聚合和气相丙烯聚合流程，前一模型采用 S-L 方程计算含有聚合物单元操作中物质的物性，后一模型采用 PC-SAFT 对全流程各个单元操作中的物质性质进行计算。

Sanchez-Lacombe 状态方程如下：

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (3.1)$$

$$\tilde{T} = T / T^*, \quad \tilde{P} = P / P^*, \quad \tilde{\rho} = \rho / \rho^* \quad (3.2)$$

$$T^* = \varepsilon^* / k, \quad P^* = \varepsilon^* / v^*, \quad \rho^* = M / r v^* \quad (3.3)$$

其中 T 为绝对温度, P 为压力, ρ 为密度, M 为分子量, k 为波尔兹曼常数。 r , ε^* , v^* 为纯组分参数。

SAFT^[49,51] 状态方程基于扰动理论, 该方程考虑了分子尺寸、分子之间的吸引力以及分子之间特殊的作用力(氢键等), 认为流体的热力学性质为流体的基准项和扰动项的加和:

$$A = A^{id} + A^{hc} + A^{pert} \quad (3.4)$$

其中 A^{id} 、 A^{hc} 、 A^{pert} 分别为理想气体、硬球链和扰动对 Helmholtz 能的贡献。扰动项为一系列温度倒数的扩展项, 其系数与密度和组分有关。SAFT 模型含有三个一元参数: 链段数 m , 链段体积 v^{00} , 链段能量 u^0/k 。

PC-SAFT 方程计算 A^{hc} 项采用和 SAFT 方程相同的模型。而 A^{pert} 项的计算, SAFT 方程基于氩分子性质, PC-SAFT 方程基于真实相互作用的链状流体行为, 考虑链段之间小分子相互吸引力和排斥力。认为扰动项是一阶扰动和二阶扰动之和, PC-SAFT 状态方程的完全表达式为:

$$\frac{Pv}{RT} = Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (3.5)$$

式中, Z^{id} 、 Z^{hc} 、 Z^{disp} 分别为理想气体、硬链和扰动对压缩因子 Z 的贡献。对于含 m 个链段的硬球链的一阶扰动为:

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1)\rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (3.6)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (3.7)$$

对于纯组分, 应用扰动理论计算纯链式分子链之间的吸引力, 应用二阶扰动理论, Helmholtz 自由能的贡献可表示为:

$$\frac{A^{disp}}{KTN} = \frac{A_1}{KTN} + \frac{A_2}{KTN} \quad (3.8)$$

其中,

$$\frac{A_1}{KTN} = -2\pi\rho m^2 \frac{\varepsilon}{KT} \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{KTN} = & -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{KT} \right)^2 \times \\ & \sigma^3 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

令:

$$I_1 = \int_1^{\infty} \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \quad (3.11)$$

$$I_2 = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^{\infty} \tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \right] \quad (3.12)$$

I_1 、 I_2 为密度和链段数的函数，可用密度的幂次表示，幂次为链段长度的函数。即：

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad (3.13)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (3.14)$$

纯组分的一元参数链段数 m 、链段直径 σ 、能量参数 ε/K 可以通过对组分蒸气压、PVT 数据的拟合得到。

对于混合物，应用 Van der Waals 流体混合理论，扰动项的计算为

$$\frac{A_1}{KTN} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j X_i X_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{KT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (3.15)$$

$$\frac{A_2}{KTN} = -\pi\rho\bar{m} \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} I_2(\eta, \bar{m}) \times \sum_i \sum_j X_i X_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{KT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (3.16)$$

其中：

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.18)$$

对于混合物，PC-SAFT 模型中相互作用的二元参数为 K_{ij} ，可通过二元组分之间相平衡数据拟合得到。

3.3 状态方程再参数化 (Re-parameterization of equation of state)

3.3.1 PC-SAFT 方程一元参数 (Pure component parameters for PC-SAFT equation)

收集文献中给出的 S-L 方程^{[54] [56]}和 SAFT 方程^[57]模型参数和以往学者给出的 PC-SAFT 模型参数^{[58] [59] [60]}计算乙烯聚合体系物性，再与本文得到的再参数化的 PC-SAFT 方程的物性计算结果进行比较，确定体系的物性计算方法及参数。

表 3.1 列出以往研究者给出的模型和模型参数。Gross 等分别于 2001 年^[52]和 2002 年^[61]给出乙烯、己烷、氮气和聚乙烯 PC-SAFT 模型的一元参数，聚乙烯的一元参数采用聚乙烯熔融态密度和聚乙烯/乙烯体系浊点数据共同拟合。但 Gross 等并没有给出氢气的一元参数。Ghosh 等^[62]采用氢气/癸烷体系汽液平衡数据，将 PC-SAFT 方程中二元交互系数设为 0，回归出氢气的一元参数。Huang 等^[51]给出了大量小分子组分和少量聚合物的 SAFT 模型参数，但并未给出氢气的一元参数。

Khare 等^[54]于 2002 年在淤浆聚乙烯建模中给出体系物质的一元参数，本文采用其中己烷、氮气、氢气的参数作为 S-L 模型参数。模型数据来源和参数值见表 3.1。

表3.1 文献的模型及参数
Table3.1 Parameters for different EOS from the literature

Parameter	Ethylene	Hexane	Nitrogen	Hydrogen	HDPE
PC-SAFT(Ref)	Gross ^[52]	Gross ^[52]	Gross ^[52]	Ghosh ^[60]	Tumakaka ^[61]
m	1.5930	3.0576	1.2053	1.00	
$\sigma/10^{-9}m$	3.4450	3.7983	3.3130	2.9860	4.0217
ε/k_B (K)	176.47	236.77	90.96	19.2775	252.0
r					0.0263
SAFT(Ref)	Huang ^[51]	Huang ^[51]	Huang ^[51]		Huang ^[51]
$v^{oo}/10^{-3}m^3.kmol^{-1}$	18.157	12.475	19.457		12
m	1.464	4.724	1.0		
$u^o/k/K$	212.06	202.72	123.53		216.15
r					0.0510
Sanchez-Lacombe (Ref)	Khare ^[55]	Orbey ^[53]	Orbey ^[53]	Orbey ^[53]	Khare ^[55]
T^*/K	294	483.13	140.77	45.89	536
$P^*/10^5Pa$	3396	2900	1786.17	1000	3595
$\rho^*/kg.m^{-3}$	682	786	922.5	142.66	959

再参数化的 PC-SAFT 状态方程中，纯组分参数通过组分的饱和蒸汽压和饱和液体摩尔体积数据得到，二元交互系数 k_{ij} 通过对二元组分的相平衡数据拟合得到。

1、乙烯

在淤浆聚合过程中乙烯通过导气管通入反应器底部，溶于己烷的乙烯在液相发生聚合反应。乙烯的进料量大，而在己烷中的溶解度较低，在气相中占的摩尔

分率大。气相乙烯聚合过程中，循环气主要为乙烯、氮气，反应过程中产生的热量部分由循环气降温撤除。乙烯的饱和蒸汽压、摩尔蒸发焓、饱和液相密度、饱和气相密度、饱和液相热容、饱和气相热容、气相摩尔体积、气相摩尔热容都需准确计算。

用于回归的乙烯物性数据饱和蒸汽压、液相摩尔体积、气相摩尔体积，均来自于 webbook.nist.gov。饱和蒸汽压的温度范围为 200K~280K；气相摩尔体积数据的温度为 318.15K~363.15K，压力范围为 0.1MPa~1MPa。三组物性数据一同回归得到乙烯的 PC-SAFT 一元参数： $m=1.5567$ ； $\sigma=3.4358$ ； $\varepsilon/k_B=179.53$ 。

由图 3.1~图 3.4 可见，利用 PC-SAFT 计算的乙烯饱和蒸汽压和文献值一致；当乙烯处于汽液平衡状态时，液相的摩尔热容计算值和文献值的最大误差为 8.7%；乙烯气相摩尔热容数据计算值和文献值相差甚小，最大误差为 0.38%；比较乙烯的摩尔蒸发焓计算值和文献值，随温度升高误差增大，最大误差为 7.2%。

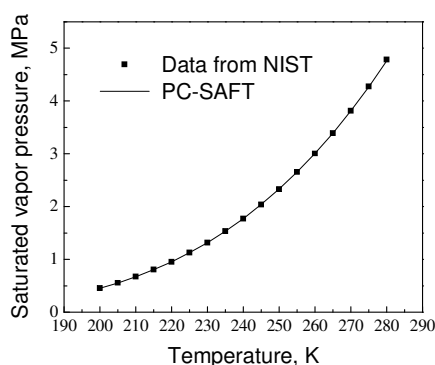


图3.1 乙烯饱和蒸汽压计算值和文献值比较
Fig3.1 Comparison of ethylene saturated pressure between the literature and prediction

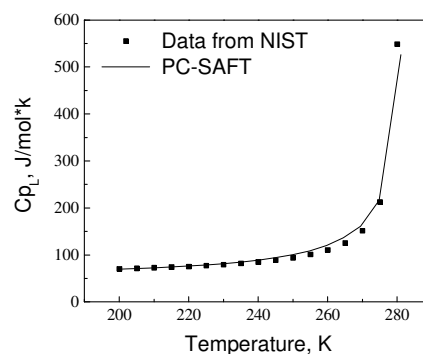


图3.2 乙烯饱和液相热容计算值和文献比较
Fig3.2 Comparison of ethylene liquid heat capacity between the literature and prediction

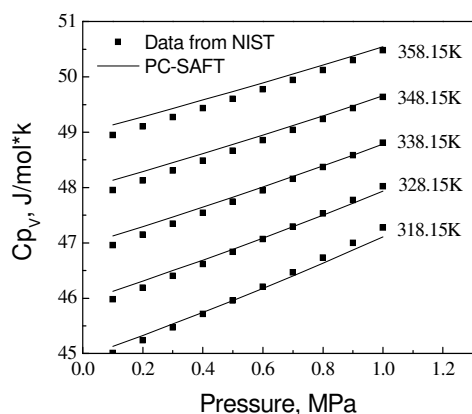


图3.3 乙烯气相热容计算值和文献值比较
Fig3.3 Comparison of ethylene gas heat capacity between the literature and prediction

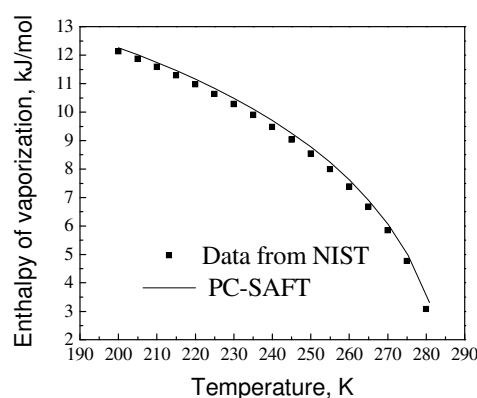


图3.4 乙烯摩尔蒸发焓计算值和文献值比较
Fig3.4 Comparison of ethylene vaporization enthalpy between the literature and prediction

分别利用表 3.1 和 PC-SAFT 再参数化的一元参数，采用 PC-SAFT 方程、S-L

方程、SAFT 方程对乙烯的物性进行计算，图 3.5为乙烯饱和液相摩尔体积计算结果的比较，本工作得到的参数计算结果最为准确，其他三组计算结果在接近临界界点时，误差偏大。而从图 3.6可以看出采用 PC-SAFT 的两组计算结果乙烯摩尔蒸发焓明显优于采用 S-L 和 SAFT 方程的计算结果。不同参数的 PC-SAFT 状态方程计算结果相差不大。

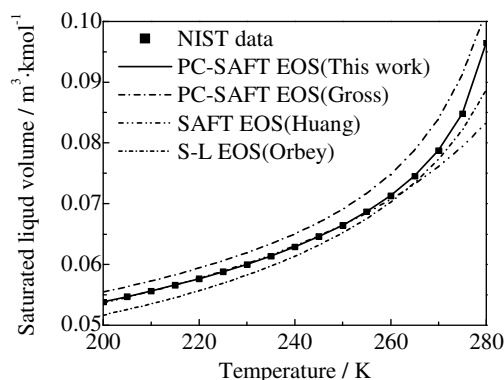


图3.5 乙烯饱和液相摩尔体积比较

Fig3.5 Saturated molar liquid volume of ethylene from various EOS model

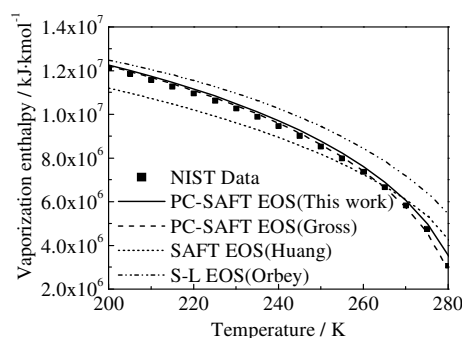


图3.6 乙烯蒸发焓的比较

Fig3.6 Vaporization enthalpy of ethylene from various EOS model

2、己烷

在乙烯淤浆聚合体系中，溶剂己烷处于汽液平衡状态，在体系的气相和液相中占的体积和质量分率都较大，并且体系的聚合热的撤出主要依靠己烷蒸发。在乙烯气相聚合过程中，体系为超冷凝状态，己烷为冷却剂。因此饱和蒸汽压、气相摩尔体积、液相摩尔体积、摩尔蒸发焓、气相热容和液相热容的准确计算相对重要。

用于回归的己烷饱和蒸汽压、液相摩尔体积、饱和液相摩尔体积、气相摩尔体积、蒸发焓、热容等数据的温度范围为 20~120℃，其数据来源于 webbook.nist.gov。回归得到： $m=3.0793$ ； $\sigma=3.7821$ ； $\varepsilon/k_B=235.917$ 。

己烷的回归参数与 Gross 等^[52]给出的参数相差无几，从图 3.7~图 3.10可见，采用不同参数的 PC-SAFT 方程计算己烷的物性，其结果一致，远远优于采用 S-L 方程和 SAFT 方程的计算结果。图 3.10中四组计算结果相差不大，利用回归参数的 PC-SAFT 方程得到的结果误差最小，约为 3%。

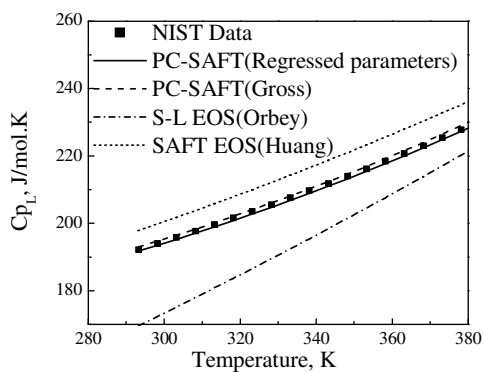


图3.7 己烷饱和液相摩尔热容的比较

Fig3.7 Saturated liquid molar capacity of hexane from various EOS model

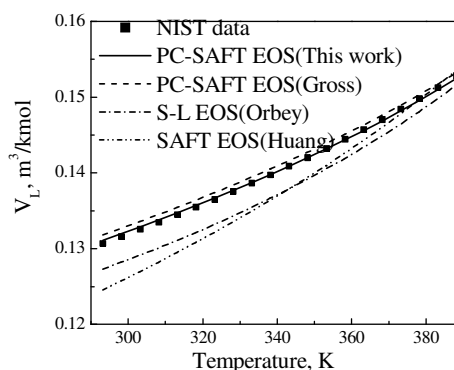


图3.8 己烷饱和液相摩尔体积的比较

Fig3.8 Saturated liquid molar volume of hexane from various EOS model

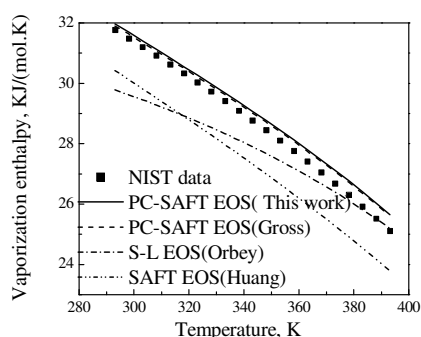


图3.9 己烷摩尔蒸发焓的比较

Fig3.9 Vaporization enthalpy of hexane from various EOS model

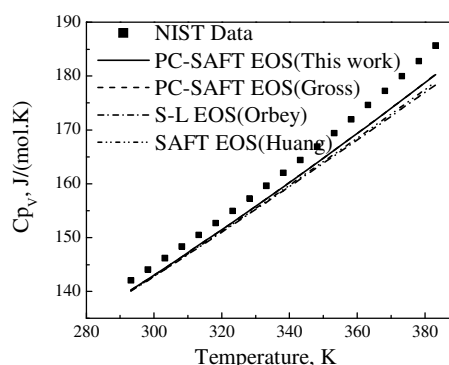


图3.10 己烷气相摩尔热容的比较

Fig3.10 Heat capacity of hexane in vapor phase from various EOS model

3、氢气

由于氢气的汽液两相共存温度很低(4~15K)，与实际操作下的温度和压力相差甚远，利用和体系状态相差甚远的文献数据回归得到的参数不适合体系物性计算^[62]。采用在反应状态附近的氢气相密度回归纯组分参数，其数据的温度范围为 300~390K，压力为 5~40bar。回归得到氢气的 PC-SAFT 三个参数： m 、 $\sigma \cdot$ 和 $\varepsilon \cdot$ 分别为 0.9862、20.88、2.82。图 3.11 是氢气气体密度的拟合结果，密度的计算结果与文献完全吻合，拟合的最大误差为 0.0087%。

根据氢气气相密度回归得到的一元参数与表 3.1 利用氢气/癸烷汽液平衡数据得到的一元参数相差不大，分别采用 PC-SAFT 方程这两组不同参数和 S-L 方程计算超临界氢气的密度，计算值的误差小于 0.25%。

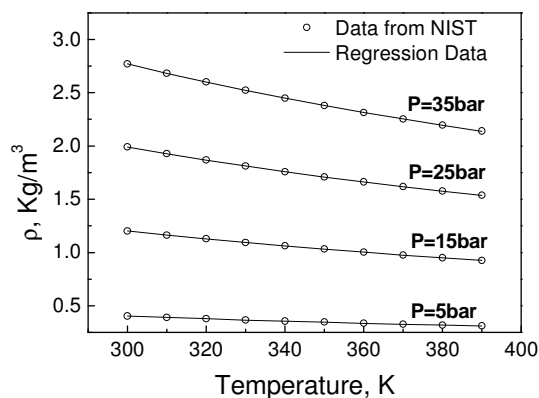


图3.11 氢气密度计算值与文献值的比较

Fig3.11 Comparison of hydrogen density between the literature and prediction

4、氮气

在乙烯气相聚合过程中，氮气作为惰性气体调节乙烯在反应器内的浓度。取氮气在 64K~124K 内的汽液平衡压力和密度得到氮气的一元参数， m 、 $\sigma \cdot$ 和 $\varepsilon \cdot$ 分别为 1.3152、3.238、74.925。

采用 S-L、SAFT、PC-SAFT 状态方程对氮气的气相密度进行计算，其计算值均在可以接受的误差范围内。再参数化的 PC-SAFT 状态方程的计算最大误差为 0.34%；文献参数的 PC-SAFT 状态方程的计算最大误差为 0.26%，S-L 状态方程的计算最大误差为 0.7%，SAFT 状态方程的计算最大误差为 0.21%。

5、聚乙烯

PC-SAFT 的三个参数中 m 为链段数，与分子量有关， $\sigma \cdot$ 为链段直径； $\varepsilon \cdot$ 为能量参数。对于聚合物，由于 m 随数均分子量的变化而变化，因此在聚合物中 m 不能作为参数直接输入。而数均分子量(MWN)和 m 的比值 r 是一个常数，不随数均分子量(MWN)而变化，故采用 r 来代替 m 作为聚合物一元参数。

聚乙烯为非挥发组分，其饱和蒸汽压和摩尔蒸发焓数据的得到存在困难。采用聚乙烯熔融态密度拟合得到的参数计算聚乙烯在低分子量物质中的溶解度，结果并不理想^[63]。采用聚乙烯熔融态密度^[64]和聚乙烯在乙烯中的浊点数据^[65]一同拟合。其结果为： r 、 $\sigma \cdot$ 和 $\varepsilon \cdot$ 分别为 0.05301、3.1368、224.93。

利用该组数据可以准确计算聚乙烯熔融态的密度。与其他状态方程计算结果的比较见图 3.12，回归得到的参数及状态方程更能准确计算聚乙烯液相的密度。同时，在给出恰当聚乙烯/乙烯体系二元参数时，利用该组参数也可以准确计算聚乙烯在乙烯中的溶解度。

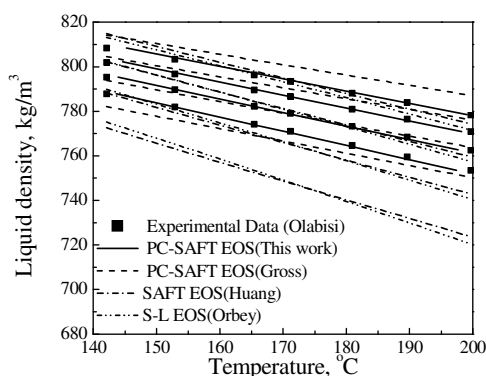


图3.12 聚乙烯液相密度比较

Fig3.12 Liquid density of polyethylene from various EOS model

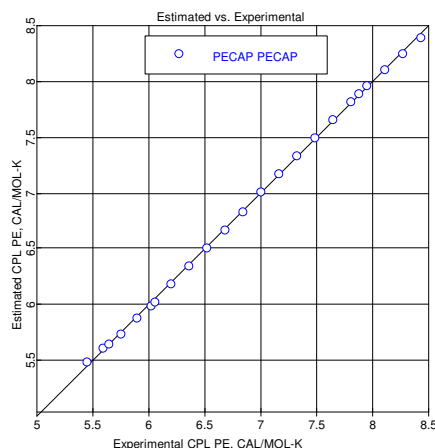


图3.13 PE 热容计算值与实验值的比较

Fig3.13 Comparison of polyethylene capacity between the literature and prediction

聚乙烯晶体态热容数据来自 <http://web.utk.edu/~athas/databank/alkene/PE/pecalcr.html>，聚乙烯无定型态热容数据来自于 <http://web.utk.edu/~athas/databank/alkene/PE/pecalam.html>。对体系样品用 DSC（示差扫描热分析）法测量结晶度，聚乙烯样品的结晶度大约为 0.66。取聚乙烯晶体态和无定型态热容范围为 260~450K，按照结晶度进行线性加和，将计算结果作聚乙烯热容的文献数据和试验结果进行比较。

聚乙烯的热容由两部分组成：

$$C_p = C_p^{ig} + T \int_0^p \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} dP \quad (3.19)$$

其中 C_p^{ig} 是温度的线性函数：

$$C_p^{ig} = C_0^{ig} + C_1^{ig}T + C_2^{ig}T^2 \quad (3.20)$$

一般小分子物质的理想气相热容通过实验得到，当一元参数确定后可通过 (3.19) 式准确计算热容。而聚合物的理想气相热容无法测量，所以必须对 (3.20) 式中参数进行矫正。利用文献热容数据对 (3.20) 式中的参数进行拟合（热容单位为 J/mol.K），得到：

$$C_0^{ig} = -74.684; \quad C_1^{ig} = 0.321 = 0.321; \quad C_2^{ig} = -0.2597 \times 10^{-4}。$$

如图 3.13 所示，采用回归的理想热容参数计算聚乙烯热容和文献数据能很好的吻合。

3.3.2 PC-SAFT 方程二元交互参数 (Interaction parameters for PC-SAFT equation)

在乙烯淤浆聚合反应体系中，反应在溶剂己烷中进行。体系中含单体乙烯、链转移剂氢气、溶剂己烷、压力调节气氮气以及聚乙烯，少量共聚单体丙烯或1-丁烯、杂质甲烷、乙烷，忽略催化剂四氯化钛和助催化剂三乙基铝对体系相平衡的影响。乙烯在己烷中的溶解度决定聚乙烯的产率，氢气在己烷中的溶解度决定聚乙烯的分子量。组分间的相互作用使聚乙烯淤浆体系的相平衡计算成为流程模拟的难点问题。

在 PC-SAFT 中用来计算二元体系的相互作用的参数为 k_{ij} ，而 k_{ij} 主要由两组分的汽液平衡数据或溶解度数据拟合得到。

1、乙烯~己烷

在淤浆聚合反应器中，乙烯溶于己烷进行聚合反应，乙烯在己烷中的溶解度影响聚乙烯的生成速率，Owczarek^[66]等给出了在 293.1 K 和 333.1K、压力在 0~3.5 MPa 时乙烯溶解在己烷中的摩尔分率，其值见表 3.2。

表3.2 乙烯(1)在己烷(2)中的溶解度
Table3.2 Solubility of ethylene (1) in hexane (2)

Temperature, K	Pressure, KPa	x_1
293.10	299.1	0.056
293.10	748.5	0.153
293.10	1500.4	0.285
293.10	1686.7	0.318
293.10	3089.1	0.573
333.10	279.5	0.025
333.10	797.3	0.092
333.10	1706.4	0.207
333.10	3138.1	0.364

利用 PC-SAFT 拟合得到乙烯和己烷的二元参数为 0.02917，如图 3.14 所示，采用该参数时，计算值和文献值相差甚微，最大误差为 1.8%。

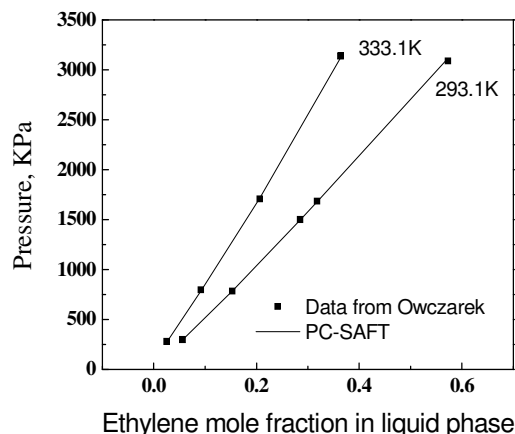


图3.14 乙烯在己烷中的溶解度计算值和文献值比较

Fig3.14 Comparison between literature data and PC-SAFT correlation for vapor-liquid equilibrium of ethylene-hexane system

2、氢气~己烷

聚合物分子量的不同决定了其产物的加工方式和应用范围。氢气作为链转移剂，在己烷中的溶解度决定产物的分子量。文献[67]给出氢气在纯己烷中的溶解度数据(表 3.3)，分别取 344.3K、377.6K、410.9K 三个温度下的数据，拟合得出氢气己烷的二元交互系数为 0.1144。

表3.3 氢气(1)在己烷(2)中的溶解度

Table3.3 Solubility of hydrogen (1) in hexane (2)

T/K	P/MPa	x_1	T/K	P/MPa	x_1	T/K	P/MPa	x_1
344.3	1.24	0.0105	377.6	1.38	0.0122	410.9	1.97	0.0179
344.3	1.29	0.0107	377.6	3.93	0.0394	410.9	2.95	0.0302
344.3	1.65	0.0136	377.6	5.46	0.0554	410.9	3.78	0.0408
344.3	2.30	0.0197	377.6	6.24	0.0628	410.9	4.70	0.0520
344.3	2.67	0.0226	377.6	6.84	0.0680	410.9	6.00	0.0678
344.3	3.36	0.0286	377.6	7.71	0.0763	410.9	7.18	0.0814
344.3	3.36	0.0289	377.6	9.31	0.0912	410.9	7.52	0.0854
344.3	4.11	0.0352	377.6	10.65	0.1037	410.9	8.09	0.0920
344.3	4.69	0.0408	377.6	11.71	0.1131	410.9	8.61	0.0979
344.3	4.93	0.0420	377.6	13.48	0.1288	410.9	10.32	0.1169
344.3	7.07	0.0612	377.6	15.11	0.1430	410.9	11.08	0.1204
344.3	8.70	0.0727						

图 3.15为氢气在己烷中的溶解度 PC-SAFT 状态方程的计算结果与文献值^[67]

的比较，在 344.3 K、377.6 K、410.9 K 下氢气在纯己烷中的溶解度计算结果和文献值一致。

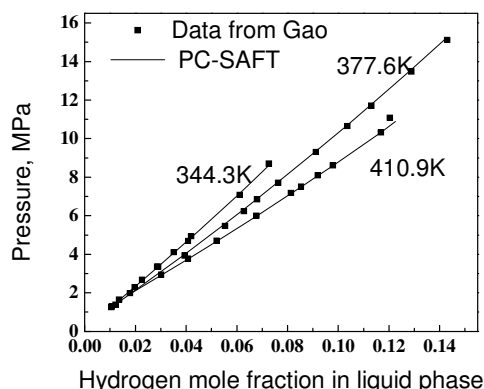


图3.15 氢气在己烷中的溶解度计算值和文献值的比较

Fig3.15 Comparison between reference^[67] and calculated results of hydrogen solubility in hexane

3、氢气~乙烯

氢气和乙烯之间的相互作用影响氢气和乙烯在己烷中的溶解度。Williams 等^[68]1954 年给出了氢气和乙烯的汽液平衡数据，其温度范围为-250~0 F，压力范围为 250-8000lb/inch²。取在 0F、-25 F、-50 F 温度下的汽液平衡数据计算出氢气在乙烯中的溶解度，得到氢气和乙烯的二元交互参数为-0.02146。

图 3.16为分别在 255.37 K、241.48 K、125.55 K 温度下，PC-SAFT 计算值和文献值的比较，利用该参数可以准确计算二者汽液平衡。

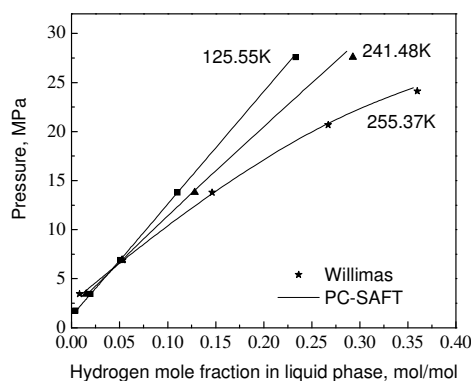


图3.16 氢气—乙烯汽液平衡计算值与文献值^[68]比较

Fig3.16 Comparison of literature data^[6868] and PC-SAFT correlation for vapor-liquid equilibrium of hydrogen-ethylene system

4、氮气~己烷

聚合釜内氮气的存在也将影响体系的汽液平衡。Poston 等^[69]于 1966 年给出了氮气和己烷体系的汽液平衡数据，回归得到氮气~己烷的二元交互参数为

0.0904。

由图 3.17所示，再参数化后的 PC-SAFT 状态方程可以较为准确的计算较宽温度、压力范围内两组分的汽液平衡。

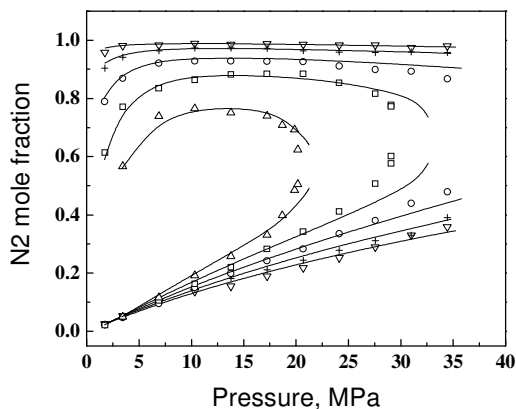


图3.17 氮气-己烷体系的汽液平衡计算值和文献值^[6969]比较

Fig3.17 Comparison of vapor-liquid equilibrium literature data ^[69] and PC-SAFT correlation for ethylene-hexane system

(Δ) 444.25K; (\square) 410.95K; (\circ) 377.55K; ($+$) 344.26K; (∇) 310.93K, (—) PC-SAFT

5、乙烯~聚乙烯

乙烯淤浆聚合体系中由于液相中存在大量聚乙烯，聚乙烯在乙烯中的溶解度较乙烯在聚乙烯中的溶解度对于体系相平衡影响更大。

乙烯~聚乙烯的溶解度数据来源于 Wen 等^[70]的实验数据，回归得到乙烯~聚乙烯的二元交互参数为-0.04662。计算结果和文献数据相符，见图 3.18。

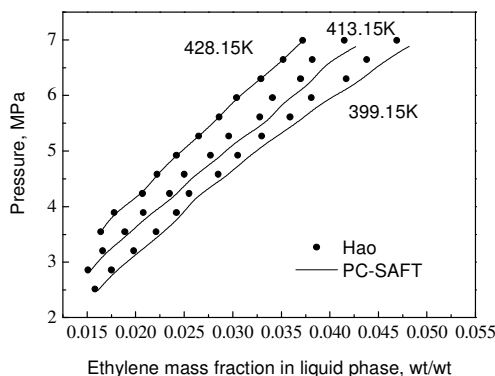


图3.18 乙烯在聚乙烯中的溶解度

Fig3.18 Comparison of literature data ^[70] and PC-SAFT correlation for ethylene –polyethylene system

6、聚乙烯~己烷

聚乙烯的存在影响己烷的汽液平衡，从而影响乙烯、氢气在己烷中的溶解度，

同时影响后续流程中聚乙烯和己烷的分离计算。Kennis 等^[71]1990 年给出了 0~8 MP_a、300~430 K 条件下聚乙烯在乙烯中的溶解度数据，该文献给出了两种类型的相平衡数据，分别为己烷的泡点数据和浊点数据。

体系中己烷处于汽液平衡，选择己烷-聚乙烯体系的泡点数据作为二元交互参数再参数化的基础及计算结果的比较标准。拟合得到聚乙烯-己烷二元交互系数为 0.07119，采用该二元参数计算聚乙烯在己烷中的溶解度的计算结果和文献值的误差小于 0.1%（见图 3.19）。

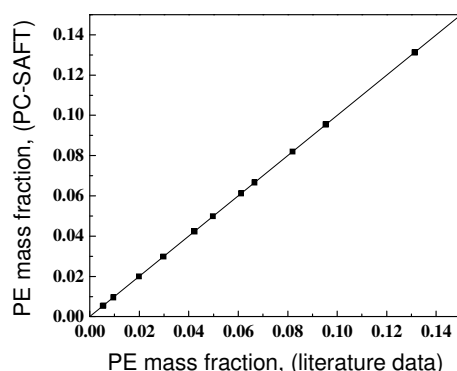


图3.19 聚乙烯在己烷中的质量分率计算结果和文献值[71]比较

Fig3.19 Comparison between literature data^[71] and calculated results of polyethylene solubility in hexane

3.4 多组分体系模型验证 (Model validation by multi-component systems)

在确定体系组分 PC-SAFT 一元和二元交互参数后，以乙烯淤浆聚合体系不同的工业操作状态为基准，计算了反应器气相中氢气乙烯的摩尔比，并与工业分析值进行比较。

进料包括乙烯、氢气、己烷、循环母液、循环气体，反应器内生成的聚乙烯作为聚乙烯的进料。循环母液中含有少量聚合度较低的聚乙烯。循环气体含乙烯、氢气、己烷以及少量的惰性气体，体系处于稳定状态。在模拟计算过程中不考虑少量惰性气体的影响。反应器气相中含氢气、乙烯和己烷。在工业生产中，反应器气相中的氢气乙烯摩尔比是重要控制参数，通过调节氢气进料量使氢气乙烯比在一定的范围内，从而使产品分子量符合生产要求。

采用再参数化的 PC-SAFT 状态方程对 5 个不同聚乙烯牌号的反应器内相平衡进行模拟计算，结果见表 3.4，气相氢气乙烯摩尔比的计算值与工业分析值能很好的符合。

表3.4 氢气乙烯比工厂和模型计算结果比较

Table 3.4 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene (mole fraction) between plant data and calculated results

	T, K	P, MPa	[H ₂]/[C ₂ H ₄] (Plant)	[H ₂]/[C ₂ H ₄] (Model)	Error (%)
Grade A	357.15	0.65	3.43	3.38	-1.46
Grade B	358.15	0.54	0.55	0.53	-3.64
Grade C	358.15	0.73	5.55	5.97	7.57
Grade D	358.15	0.69	5.87	5.95	1.36
Grade E	355.17	0.56	2.08	2.14	2.88

3.5 小结 (Concluding remarks)

针对乙烯聚合体系，利用再参数法得到 PC-SAFT 状态方程体系中各组分的一元参数，见表 3.5。利用该组参数对体系进行物性计算，同时采用文献中给出的 PC-SAFT 模型、SAFT 状态方程、S-L 状态方程对该体系进行物性计算，比较了各状态方程的物性计算结果。采用 PC-SAFT 状态方程对于乙烯、己烷、聚乙烯的物性计算明显好于 S-L 方程和 SAFT 方程。与 Gross 等给出的 PC-SAFT 参数比较，回归得到的 PC-SAFT 参数计算乙烯、己烷和聚乙烯的物性更为准确，尤其是聚合物密度。另外，采用三个状态方程对氮气气相密度和氢气超临界密度计算都很准确。

在准确计算一元物性的基础上，利用回归得到的二元参数进行相平衡计算，见表 3.6。再参数化的 PC-SAFT 状态方程可以准确计算乙烯和氢气在己烷中的溶解度、氢气在乙烯中的溶解度、氮气和己烷汽液平衡数据、乙烯在聚乙烯中的溶解度及聚乙烯在己烷中的溶解度。

表3.5 乙烯聚合体系PC-SAFT一元参数

Table 3.5 Pure-component parameters for PC-SAFT EOS in ethylene polymerization system

Components	m	σ (Å)	ϵ/kB (K)	r
Ethylene	1.5566	3.4358	179.53	—
Hexane	3.0793	3.7821	235.917	—
Nitrogen	2.0123	2.7878	70.6139	—
Hydrogen	0.9862	2.82	20.88	—
Polyethylene	—	3.1368	224.93	0.05301

表3.6 乙烯聚合体系 PC-SAFT 二元参数

Table3.6 Values of binary interaction parameters K_{ij} for equation of state of PC-SAFT in ethylene polymerization system

Components	Hexane	Ethylene	Hydrogen	Nitrogen	Polyethylene
Hexane	—	0.02917	0.1144	0.0904	0.07119
Ethylene	0.02917	—	-0.02146	—	-0.04662
Hydrogen	0.1144	-0.02146	—	—	—
Nitrogen	0.0904	—	—	—	—
Polyethylene	0.07119	-0.04662	—	—	—

第4章 乙烯聚合反应机理及动力学

CHAPTER 4 MECHANISM AND KINETICS OF ETHYLENE POLYMERIZATION

[Abstract] The mechanism of Ziegler-Natta catalyzed ethylene copolymerization is proposed based on the open literature. Kinetic constants and activation energies of elementary reactions are analyzed. Simplified elementary reactions involved in the ethylene copolymerization that are suitable for subsequent modeling of industrial processes are developed. They include the activation of co-catalyst, initiation and propagation of chains, chain transfer to monomer, comonomer and hydrogen, and spontaneous deactivation of catalyst. The reasonable ranges of the kinetic constants of these elementary reactions and their activation energies are also determined. The sensitivity of the polymer product, molecular weight, density of polyethylene to variations in those constants is analyzed, providing basis for determining appropriate model parameters for process modeling.

Concluding remarks

Simplified elementary reactions involved in the ethylene copolymerization are proposed. They include the activation of co-catalyst, initiation and propagation of chains, chain transfer to monomer/comonomer, hydrogen, cocatalyst, and spontaneous deactivation of catalyst. The reasonable ranges of the kinetic constants of these elementary reactions and their activation energies are listed in Table 4.12.

Reaction	Kinetic constant	Active energy (Kcal/mol)
Site Activation	L/mol.s	
$C_p(k)+A \rightarrow P_0(k)$	$10^{-1} \sim 10^2$	7~10
Chain Initiation	L/mol.s	
$P_0(k)+M_1 \rightarrow P_{1,0,1}(k)$	$1 \sim 10^5$	9~10
$P_0(k)+M_2 \rightarrow P_{0,1,2}(k)$	$10^{-1} \sim 10^2$	9~10
Chain Propagation	L/mol.s	
$P_{m,n,1}(k)+M_1 \rightarrow P_{m+1,n,1}(k)$	$10^2 \sim 10^5$	9~13.2
$P_{m,n,1}(k)+M_2 \rightarrow P_{m,n+1,2}(k)$	$10^{-1} \sim 10^2$	9
$P_{m,n,2}(k)+M_1 \rightarrow P_{m+1,n,1}(k)$	$10^1 \sim 10^2$	9
$P_{m,n,2}(k)+M_2 \rightarrow P_{m,n+1,2}(k)$	$10^{-1} \sim 10^1$	9
Chain Transfer	L/mol.s	

$P_{m,n,i}(k)+A \rightarrow P_0(k)+ Cd_{m,n}(k)$	$10^{-3} \sim 1$	14
$P_{m,n,i}(k)+H_2 \rightarrow P_0(k)+ Cd_{m,n}(k)$	$10^{-2} \sim 10^2$	8~14
$P_{m,n,i}(k)+M_1 \rightarrow P_{1,0,1}(k)+ Cd_{m,n}(k)$	$10^{-3} \sim 10$	8~14
$P_{m,n,i}(k)+M_2 \rightarrow P_{0,1,2}(k)+ Cd_{m,n}(k)$	$10^{-3} \sim 10^{-1}$	8~14
Deactivation	1/s	
$P_{m,n,i}(k) \rightarrow Cad(k)+ Cd_{m,n}(k)$	10^{-4}	8~12

The effects of kinetic constants on the polymer production, density and molecular weight are studied. It is found that the polymer yield increases with increasing chain propagation constant and decreasing chain deactivation constant. As for the molecular weight of the polymer, it decreases with increasing chain transfer constant and decreasing chain propagation constant. The density of the polymer varies with the rate constant of propagation of monomer with comonomer.

[摘要] 综合文献建立了 Ziegler-Natta 催化乙烯聚合反应机理, 对各基元反应的动力学常数、反应活化能进行了比较分析。确定了乙烯共聚合过程的基元反应, 包括助催化剂活化、链引发、链增长、向单体/共聚单体链转移、向氢气链转移、向助催化剂链转移、催化剂自失活反应, 并确定各基元反应动力学常数及其活化能的范围。同时考察了动力学常数变化对聚合量、分子量、密度的影响规律, 为聚合过程动力学模型参数的修正提供依据。

聚烯烃反应器的结构从简单的釜式反应器、环管反应器、直至流化床反应器。聚合过程可以在气相或液相进行。对于液相聚合, 单体溶解在惰性溶剂中反应; 对于气相聚合过程, 单体和链转移剂扩散进入聚烯烃颗粒内部进行反应。

烯烃聚合的催化剂绝大多数是非均相的, 少部分采用可以溶解的催化剂进行聚合。用于烯烃聚合的催化剂包括 ZN 催化剂、Philips 和茂金属催化剂 (茂金属催化剂实际上是 ZN 催化剂, 但是由于其特性的唯一性而将其单独列出)。ZN 催化剂一般由催化剂、助催化剂以及给电子基组成。

4.1 烯烃聚合反应机理 (Mechanism of ethylene polymerization)

乙烯与其他 α -烯烃在 Ziegler-Natta 催化剂作用下共聚合时, 被认可的配位聚合机理见表 4.1^{[72][73]}。其基元反应包括催化剂活化、链引发、链增长、链转移、链失活反应。

表4.1 乙烯与 α -烯烃二元共聚的基元反应
Table 4.1 Mechanism of ethylene and α -olefin copolymerization

Reaction	Specification	Kinetic constant	Order
Site Activation			
$C_p(k) \rightarrow P_0(k)$	Spontaneous	$k_{asp}(k)$	$\gamma_{asp}(k)$
$C_p(k) + A \rightarrow P_0(k)$	By cocatalyst	$k_{aA}(k)$	$\gamma_{aA}(k)$
$C_p(k) + E \rightarrow P_0(k)$	By donor	$k_{aE}(k)$	$\gamma_{aE}(k)$
$C_p(k) + H_2 \rightarrow P_0(k)$	By hydrogen	$k_{aH}(k)$	$\gamma_{aH}(k)$
$C_p(k) + M_i \rightarrow P_0(k)$	By monomer	$k_{aMi}(k)$	1
Chain Initiation			
$P_0(k) + M_1 \rightarrow P_{1,0,1}(k)$	By monomer 1	$k_{i1}(k)$	1
$P_0(k) + M_2 \rightarrow P_{0,1,2}(k)$	By monomer 2	$k_{i2}(k)$	1
Chain Propagation			
$P_{m,n,1}(k) + M_1 \rightarrow P_{m+1,n,1}(k)$		$k_{p11}(k)$	1
$P_{m,n,1}(k) + M_2 \rightarrow P_{m,n+1,2}(k)$		$k_{p12}(k)$	1
$P_{m,n,2}(k) + M_1 \rightarrow P_{m+1,n,1}(k)$		$k_{p21}(k)$	1
$P_{m,n,2}(k) + M_2 \rightarrow P_{m,n+1,2}(k)$		$k_{p22}(k)$	1
Chain Transfer			
$P_{m,n,i}(k) \rightarrow P_0(k) + Cd_{m,n}(k)$	Spontaneous	$k_{fspi}(k)$	1
$P_{m,n,i}(k) + A \rightarrow P_0(k) + Cd_{m,n}(k)$	To cocatalyst	$k_{fAi}(k)$	$\gamma_{fAi}(k)$
$P_{m,n,i}(k) + E \rightarrow P_0(k) + Cd_{m,n}(k)$	To donor	$k_{fEi}(k)$	$\gamma_{fEi}(k)$
$P_{m,n,i}(k) + H_2 \rightarrow P_0(k) + Cd_{m,n}(k)$	To hydrogen	$k_{fHi}(k)$	$\gamma_{fHi}(k)$
$P_{m,n,i}(k) + M_1 \rightarrow P_{1,0,1}(k) + Cd_{m,n}(k)$	To monomer 1	$k_{fM1i}(k)$	1
$P_{m,n,i}(k) + M_2 \rightarrow P_{0,1,2}(k) + Cd_{m,n}(k)$	to monomer 2	$k_{fM2i}(k)$	1
Chain Deactivation			
$P_{m,n,i}(k) \rightarrow Cad(k) + Cd_{m,n}(k)$	Spontaneous	$k_{dsp_i}(k)$	$\gamma_{dsp_i}(k)$
$P_{m,n,i}(k) + Z \rightarrow Cad(k) + Cd_{m,n}(k)$	By poison	$k_{dZi}(k)$	$\gamma_{dZi}(k)$
$P_{m,n,i}(k) + A \rightarrow Cad(k) + Cd_{m,n}(k)$	By comonomer	$k_{dAi}(k)$	$\gamma_{dAi}(k)$
$P_{m,n,i}(k) + E \rightarrow Cad(k) + Cd_{m,n}(k)$	By donor	$k_{dEi}(k)$	$\gamma_{dEi}(k)$
$P_{m,n,i}(k) + H_2 \rightarrow Cad(k) + Cd_{m,n}(k)$	By hydrogen	$k_{dHi}(k)$	$\gamma_{dHi}(k)$
$P_{m,n,i}(k) + M_1 \rightarrow Cad(k) + Cd_{m,n}(k)$	By monomer 1	$k_{dM1i}(k)$	1
$P_{m,n,i}(k) + M_2 \rightarrow Cad(k) + Cd_{m,n}(k)$	By monomer 2	$k_{dM2i}(k)$	1

根据需要, 基于复杂的聚合反应机理可以很容易的导出其数学模型。除了没有完全了解的失活和与杂质的反应外, 大部分的聚合步骤都已经可以接受。

对于多活性位的催化剂, 一般认为不同的活性位的反应速率常数不同, 从而生成的聚合物的性质也不同。

4.2 均聚动力学常数分析 (Analysis of homopolymerization kinetic constants)

典型的聚合过程模型包括: 质量平衡方程、能量平衡方程、聚合速率方程、分子量及其分布方程等。对于不同的非均相 Ziegler-Natta 催化体系, 这些方程都大致相同, 最重要也最难确定的是动力学常数, 对于不同的催化体系或聚合过程, 动力学常数有很大不同。

收集文献中烯烃聚合基元反应的动力学常数及其活化能数据, 并进行比较分析, 确定各基元反应的动力学常数及其活化能的范围, 为过程的建模提供基础。由于乙烯的淤浆聚合、气相聚合反应的温度在 80°C 附近, 故以 80°C 下的动力学常数作为比较的基准。

Neto 等^[74]建立了工业上以 Phillips 催化剂催化淤浆共聚合反应器的模型, 该模型描述聚合物分子量、共聚物组成、聚合物平均粒径、熔融指数、聚合物密度等的动态变化, 其动力学假定丁烯均聚速率常数、向氢气的链转移常数、以及失活速率常数均为 0。HAN-Adebekun 等^[75, 88]、HAMBBA 等^[89]对 TiCl₄/MgCl₂ 催化烯烃聚合的过程进行了实验研究, 并对动力学进行了分析。Khare 等^[77]对工业淤浆乙烯聚合过程进行了模型化, 其动力学未考虑温度变化对聚合速率的影响。Kim 等^[78]研究了以 TiCl₄/MgCl₂/THF 作为催化剂、三乙基铝 (TEA) 为助催化剂时乙烯在高压下的淤浆聚合动力学曲线, 其聚合温度在 50~80°C 之间, 得到了该聚合过程催化剂活化速率常数、乙烯链增长速率常数及相应的活化能数据。Shaffer 等^[79] 1996 年利用 Kim 等^[76]的实验数据解释了聚合过程的一些现象, 其动力学计算结果与实验结果吻合良好。

Hatzantonis 等^[81]建立了烯烃聚合流化床反应器的模型, 并提供了 2 个活性位模型的动力学常数及其活化能, 其中向单体、向氢气、以及自转移反应的动力学常数均相等。Fernandes 等^[82]对烯烃在流化床中的反应进行了模型化, 考虑单体在聚合物颗粒中的扩散, 其动力学常数来源于文献数据。Chatzidoukas 等^[84]对烯烃气相聚合过程进行了模拟, 选择了相应的闭环控制器, 并对牌号切换过程进行了优化, 其动力学常数基于文献得到。Wells 等^[80]研究了催化剂活性变化趋向对聚乙烯反应器动态特性的影响。McAuley 等^[83]建立了工业气相乙烯共聚合

过程的动力学模型，采用2个活性位模型，该模型可以预测聚合产率、分子量、共聚组成，并能够较好的解释宽分子量分布以及双峰分布的现象。其动力学常数中，引发速率常数来源于相近催化剂体系的文献值；单活性位增长速率常数、链转移常数根据文献实验结果进行调整得到。Kim等^[85]对流化床烯烃聚合反应中颗粒特性进行了模拟，其模拟过程中用到的动力学常数来源于文献。Debling等^[86]研究了传热、传质过程对高抗冲聚丙烯聚合过程的影响，建立颗粒在环管反应器内的增长模型，采用的动力学数据未说明来源。Nagel等^[90]建立了ZN催化剂催化聚合生成聚乙烯、聚丙烯的分子量分布模型，动力学常数来源相关的文献实验值。Yiagopoulos等^[87]研究了气相烯烃预聚合温度和时间对催化剂颗粒成长过程的影响，其催化剂为TiCl₃、助催化剂为TEA，动力学数据未说明来源。

4.2.1 催化剂活化 (Catalyst activation)

催化剂的活化包括催化剂的自活化、助催化剂的活化等，一般认为乙烯聚合过程的助催化剂的活化在瞬间完成，可以忽略活化过程，或者选择高的助催化剂活化速率常数^[77]。关于ZN催化乙烯聚合过程中，单体或氢气活化催化剂的文献很少发现。

表4.2 助催化剂活化动力学常数

Table 4.2 Kinetic constants of activation by cocatalyst

Comments	Kact (L/mol.s)	Active energy (kcal/mol)	Tref (C)	K (80°C)	Reference
TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF/TEA Slurry polymn., experiment data	0.103	7.1	80	0.103	Kim ^[78]
silica-supported TiCl ₄ /MgCl ₂ /TEA, slurry polymn., databased on literature	0.25		80	0.25	Shaffer ^[79]
TiCl ₄ on Silica/ TEA , 2sites, slurry polymn. Fit the data from literature	7e7	9	∞	190.8	Wells ^[80]
TiCl ₄ /TEA, slurry polymn., HDPE	1		T _R		Khare ^[77]
ZN catalyst, 2 sites, gas copolymn. Data based on literature	1	—	T _R	—	Fernandes ^[82]
ZN catalyst/TEA, 2 sites, gas copolymn. Data based on literature	0.1	9	—		Chatzidoukas ^[84]
TiCl ₃ /TEA/MgCl ₂ , 2sites, gas phase, for simulation	1e4	10	42	5.56e4	Yiagopoulos ^[87]
ZN/Al-alkyl, 2sites, for simulation, gas polymn.	10	8	80	10	Hatzantonis ^[81]

从表 4.2可以得到助催化剂活化反应活化能差别较小，其活化能在 7~10 kcal/mol 之间。活化反应动力学常数在 80℃时差别很大，在 0.1~190.8 L/mol.s 之间。部分用于建模的动力学常数差别较大，并且 Yiagopoulos^[87]文章中提供的活化动力学常数可信度低，其文章中未说明动力学数据的来源，并不是动力学实验得到的。可能的原因在于催化剂活性的不同。

4.2.2 链引发动力学常数 (Kinetic constant of chain initiation)

一般的认为链引发的动力学常数等同于链增长动力学常数。但部分文献给出了与链增长动力学常数不同的引发动力学常数，链引发动力学常数见表 4.3。

表4.3 链引发动力学常数文献数据分析
Table4.3 Kinetic constants of chain initiation

Comments	k_i (L/mol.s)	E (kcal/mol)	T _{ref} (°C)	K (80°C) (L/mol.s)	Ref
silica-supported TiCl ₄ /MgCl ₂ /TEA, slurry polymn., based on literature	1.8e4		80	1.8e4	Shaffer ^[79]
TiCl ₄ on Silica/ TEA , 2sites, slurry polymn. From literature	2.7e6	9	∞	7.63	Wells ^[80]
TiCl ₄ /TEA, slurry polymn.	14.6		T _R		Khare ^[77]
ZN catalyst, 2 sites, gas copolymn. Based on literature	1		T _R		Fernandes ^[82]
For industrial gas-phase ethylene copolymn, 2 sites, data from literature	1		—		McAuley ^[83]
ZN catalyst/Al-alkyl, 2sites, gas copolymn. Data based on literature	1	9			Chatzidoukas ^[84]
Gas phase polymerization, ZN catalyst, data from literature	1.87E10	10	∞	12273	Kim ^[85]
ZN catalyst, loop –fluidized bed reactor, for simulation	1.21e4	10	55	3.58e4	Debling ^[86]
ZN/Al-alkyl, 2sites, for simulation, gas polymn.	425 160	9	80	425 160	Hatzantonis ^[81]
TiCl ₃ /TEA/MgCl ₂ , 2sites, gas phase, for simulation	1e4	10	42	5.56e5	Yiagopoulos ^[87]

从表 4.3 可见，链引发动力学活化能在 9~10 kcal/mol 之间，差别较小。在 80°C 时，乙烯在淤浆聚合过程中，链引发动力学常数在 $10 \sim 1e4$ L/mol.s 数量级范围内，而气相聚合过程中链引发动力学常数在 $1 \sim 1e5$ L/mol.s 数量级范围内。可能的原因在于部分研究者将催化剂的活化及引发作为一个反应考虑，而当活化过程属于控制步骤时，得到的常数很小。

4.2.3 链增长动力学常数 (Kinetic constants of chain propagation)

乙烯链增长动力学常数见表 4.4。

Kim^[78]、Shaffer^[79]、Wells^[80]、Han-adebekun^[88]等通过实验或者文献实验数据拟合得到乙烯淤浆聚合链增长动力学常数，在 $10^3 \sim 10^4$ 数量级上，而 Khare^[77] 给出的淤浆乙烯聚合链增长动力学常数较小，在其文章中未说明该参数的温度，且过程未考虑温度的影响。淤浆乙烯聚合链增长动力学活化能在 9~13.2 kcal/mol 之间。

Hamba^[89]通过实验估计得到气相乙烯聚合链增长速率常数为 $1.4e4$ 。综合文献结果气相乙烯链增长速率常数在 $10^2 \sim 10^5$ 之间，活化能在 9~10 kcal/mol 之间，

表4.4 乙烯聚合链增长速率常数

Table4.4 Kinetic constants of chain propagation

Comments	Kp (L/mol.s)	Active energy (kcal/mol)	Tref (C)	K (80°C) (L/mol.s)	Ref
TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF/TEA Slurry polymn., experiment data	16680	13.2	80	16680	Kim ^[78]
TiCl ₄ /MgCl ₂ /TEA , Slurry polymn, data based experiment and literature	1333		80	1333	Han-adebekun ^[88]
TiCl ₄ on Silica/ TEA , 2sites, slurry polymn. Fit the data from literature	7e8	9	∞	1907	Wells ^[80]
silica-supported TiCl ₄ /MgCl ₂ /TEA, slurry polymn., based on literature	1.8e4		80	1.8e4	Shaffer ^[79]
TiCl ₄ /TEA, slurry polymn.	14.6		T _R		Khare ^[77]
Ti/MgCl ₂ /TEA, data estimation from experiments, gas copolymn.	1.4E+4	10	80	1.4e4	Hamba ^[89]

δ -TiCl ₃ /TEA, data from literature	9.6e3		80	9600	Nagel ^[90]
Gas phase polymn, ZN catalyst, data from literature	1.87e10	10	∞	12273	Kim ^[85]
LLDPE, based on literature data, 2sites	85		T _R		Xie ^[72]
ZN catalyst, 2 sites, gas copolymn. Based on literature	85		T _R		Fernandes ^[82]
industrial gas-phase copolymn, data from literature, 2 sites	85				McAuley ^[83]
ZN catalyst/Al-alkyl, 2sites, gas copolymn. Data based on literature	85	9	---		Chatzidoukas ^[84]
TiCl ₃ /AlEt ₃ /MgCl ₂ , 2sites, gas phase, for simulation	1e5	10	42	5.54e5	Yiagopoulos ^[87]
ZN catalyst, loop –fluidized bed reactor, for simulation	1.21e4	10	55	3.58e4	Debling ^[86]
ZN/Al-alkyl, 2sites, for simulation, gas polymn.	826 52	9	80	826 52	Hatzantonis ^[81]

4.2.4 链转移 (Chain transfer)

乙烯聚合过程中，链转移包括向链转移剂氢气、单体、助催化剂等。

1、向氢气链转移

向氢气的链转移动力学常数见表 4.5。从表中可见，在 80℃时，Hatzantonis^[81]给出的向氢气链转移常数为 1.2×10^{-6} ，远小于其他研究者给出的范围 $10^{-2} \sim 10^2$ ，Hatzantonis 文中未说明动力学常数的来源，向氢气的链转移常数大小对其反应器的建模影响很小。

液相聚合过程中向氢气的链转移动力学活化能为 14 kcal/mol，气相聚合中的反应活化能为 8、14 kcal/mol。在后续的工作中，初选活化能为 14 kcal/mol，模拟过程中根据分子量分析结果调整该常数。

表4.5 向氢气链转移常数
Table4.5 Kinetic constants of chain transfer to hydrogen

Comments	$K_{tr,H}$ (L/mol) ^{0.5} /s	Active energy (kcal/mol)	T_{ref} (C)	K (80°C) (L/mol) ^{0.5} /s	Ref
TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF/TEA Slurry polymn., based on literature	175		80	175	Kim ^[78]
silica-supported TiCl ₄ /MgCl ₂ /TEA, slurry polymn., based on literature	54		80	54	Shaffer ^[79]
TiCl ₄ on Silica/ TEA , 2sites, slurry polymn. From literature	3.0e7 3.0e8	14	∞	0.066 0.662	Wells ^[80]
δ-TiCl ₃ /TEA, data from literature	22.9		80	22.9	Nagel ^[90]
TiCl ₄ /TEA, slurry polymn.	0.088		T_R		Khare ^[77]
industrial gas-phase copolymn, data from literature, 2 sites	0.088 0.37		—		McAuley ^[83]
ZN catalyst, 2 sites, gas copolymn. Based on literature	0.006 0.37		T_R		Fernandes ^[82]
ZN catalyst/Al-alkyl, 2sites, gas copolymn. Data based on literature	0.088 0.37	8	----		Chatzidoukas ^[84]
Gas phase polymerization, ZN catalyst, data from literature	2.22e10	14	∞	49	Kim ^[85]
ZN catalyst, loop –fluidized bed reactor, for simulation	0.6224	14	55	2.841	Debling ^[86]
ZN/Al-alkyl, 2sites, for simulation, gas polymn.	1.2e-6	8	80	1.2e-6	Hatzantonis [81]

2、向单体链转移

乙烯聚合过程中，向单体的链转移常数见表 4.6。向单体乙烯链转移的活化能文献中较少报到，仅有的文献值为 8kcal/mol、14kcal/mol。

各文献报导的向单体的链转移常数差异较大。淤浆聚合反应中，向乙烯单体的链转移常数 1e-3~10 L/mol.s 之间；气相聚合过程中，忽略 Hatzantonis^[43]文中提供的动力学常数，向乙烯单体的链转移常数在 1e-3~1e-2 之间，差别较小。

表4.6 向单体链转移常数汇总

Table4.6 Kinetic constants of chain transfer to ethylene

Comments	$K_{tr,M}$ (L/mol.s)	Active energy (kcal/mol)	T_{ref} (C)	$K_{tr,M}$ (80°C) (L/mol.s)	Ref
TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF/TEA Slurry polymn., based on literature	12.8		80	12.8	Kim ^[78]
silica-supported TiCl ₄ /MgCl ₂ /TEA, slurry polymn., based on literature	1.83		80	1.83	Shaffer ^[79]
δ-TiCl ₃ /TEA, data from literature	0.840		80	0.84	Nagel ^[90]
TiCl ₄ on Silica/ TEA , 2sites, slurry polymn. from literature	6e5	14	∞	0.0013	Wells ^[80]
TiCl ₄ /TEA, slurry polymn.	0.0021		T_R		Khare ^[77]
industrial gas-phase copolymn, data from literature, 2 sites	0.0021		—		McAuley ^[83]
ZN catalyst, 2 sites, gas copolymn. Based on literature	0.0021		T_R		Fernandes ^[82]
ZN catalyst/Al-alkyl, 2sites, gas copolymn. Data based on literature	0.0021	8			Chatzidoukas ^[84]
Gas phase polymerization, ZN catalyst, data from literature	2.76e7	14	∞	0.061	Kim ^[85]
ZN/Al-alkyl, 2sites , for simulation, gas polymn.	1.2e-6	8	80	1.2e-6	Hatzantonis ^[81]

3、向助催化剂转移

向助催化剂烷基铝转移的动力学常数文献报导很少, 由于反应过程中助催化剂的浓度很低, 部分文献忽略向助催化剂转移的影响。从表中可见, 80°C时向助催化剂转移的速率常数为 $1e-3 \sim 1$ L/mol.s 之间, 活化能为 14 kcal/mol。

表4.7 向助催化剂转移速率常数汇总

Table4.7 Kinetic constants of chain transfer to cocatalyst

Comments	$K_{tr,A}$ (L/mol.s)	Active energy (kcal/mol)	T_{ref} (C)	$K_{tr,A}$ (80°C) (L/mol.s)	Ref
TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF/TEA Slurry polymn., based on literature	0.989		80	0.989	Kim ^[78]
TiCl ₄ on Silica/ TEA , 2sites, slurry polymn. from literature	6.0e5 3.0e6	14	∞	0.0013 0.0066	Wells ^[80]
TiCl ₃ /Al-alkyl, slurry polymn	0.098		80	0.098	Nagel ^[90]
ZN catalyst, 2 sites, gas copolymn. Based on literature	0.024 0.12		T_R		Fernandes ^[82]
industrial gas-phase copolymn, data from literature, 2 sites	0.024 0.12		—		McAuley ^[83]

4.2.5 催化剂失活 (Catalyst deactivation)

催化剂失活将直接影响到催化剂的效率，对聚合物的生成量有很大影响，尤其对于串联反应过程。由于催化剂类型、载体以及聚合条件的不同，催化剂的失活速率常数及活化能也不完全相同。

由表 4.8可见，80°C时催化剂失活常数在 $1e-4$ 1/s 附近，忽略未说明动力学来源的文献数据，活化能在 8~12 kcal/mol 之间。

表4.8 催化剂失活速率

Table4.8 Kinetic constants of chain deactivation

Comments	K_{spd} (1/s)	Active energy (kcal/mol)	T_{ref} (C)	K_{spd} (80°C) (1/s)	Ref
TiCl ₄ /MgCl ₂ /THF/TEA Slurry polymn., based on literature	1.01e-4		80	1.01e-4	Kim ^[78]
TiCl ₄ on Silica/ TEA , 2sites, slurry polymn. Fit the data from literature	5000	12	∞	1.9e-4	Wells ^[80]
TiCl ₄ /MgCl ₂ /TEA, Slurry Polymn., data based experiment and literature	3e-4	--	80	3e-4	Han-Adebekun ^[88]

TiCl ₄ /TEA, slurry polymn. 动力学常数未考虑温度的影响	0.0001		T _R		Khare ^[77]
Ti/MgCl ₂ /TEA, data estimation from experiments, gas copolymn.	3e-4	10	80	3e-4	Hamba ^[89]
industrial gas-phase copolymn, data from literature, 2 sites	0.0001				McAuley ^[83]
ZN catalyst/Al-alkyl, 2sites, gas copolymn. Data based on literature	1e-7	8	----		Chatzidoukas ^[84]
Gas phase polymerization, ZN catalyst, data from literature	7.92e3	12	∞	3.01e-4	Kim ^[85]
ZN/Al-alkyl, 2sites, for simulation, gas polymn.	0.001	8	80	0.001	Hatzantonis ^[81]
ZN catalyst, loop –fluidized bed reactor, for simulation	8.6e-5	1	55	9.59e-5	Debling ^[86]
TiCl ₃ /AlEt ₃ /MgCl ₂ , 2sites, gas phase, for simulation	1.8e-4	10	42	0.001	Yiagopoulos ^[87]

4.3 共聚动力学常数分析 (Analysis of copolymerization kinetic constants)

Z-N 催化体系一般采用三乙基铝(AlEt₃)作助催化剂, 助催化剂的加入使催化剂活性大大增加, 因此模拟时需考虑助催化剂的活化; α -烯烃的引入会引起乙烯聚合速率的显著增加^[91], 若共聚单体浓度高时, 也需考虑共聚单体活化。

乙烯共聚的单体包括丁烯和己烯, 共聚单体的链引发反应动力学常数见表 4.9。对于丁烯的链引发反应动力学常数, Fernandes^[82]、McAuley^[83]、Chatzidoukas^[84]均未说明反应温度, 而三者给出的链引发速率常数均为 0.14 L/mol.s; Kim^[85]提供了动力学常数指前因子及活化能, 得到 80℃时的速率常数为 87.3 L/mol.s。共聚单体己烯的链引发反应动力学常数约 1.03 L/mol.s

表4.9 乙烯与 α -烯烃共聚的链引发反应动力学常数
 Table4.9 Kinetic constants of chain initiation by comonomer

Comments	Monomer	Ki (L/mol.s)	Active energy (kcal/mol)	Tref (C)	K (80°C) (L/mol.s)	Ref
ZN catalyst, 2 sites, gas copolymn. Based on literature	1-butene	0.14	—	T _R		Fernandes ^[82]
For industrial gas-phase ethylene copolymn, data from literature	1-butene	0.14	—	T _R		McAuley ^[83]
Gas phase ethylene copolymerization, data from literature	1-butene	0.14	9	—		Chatzidoukas ^[84]
Gas phase polymerization, ZN catalyst, data from literature	1-butene	1.33e8	10	—	87.3	Kim ^[85]
TiCl ₄ on Silica/ TEA , 2sites, slurry polymn. Fit the data from literature	1-hexene	3.8e5	9	∞	1.03	Wells ^[80]

共聚单体的链增长反应的研究较多，表 4.10为文献中关于乙烯与 α -烯烃共聚合的链增长动力学常数。Xie^[72]、Fernandes^[82]、McAuley^[83]、Chatzidoukas^[84]基于文献给出了相同的乙烯与丁烯气相共聚合反应链增长速率常数。比较文献数据， k_{p11} 在 14.6~826 L/mol.s 之间、 k_{p12} 在 0.81~82.6 L/mol.s 之间、 k_{p21} 在 20.9~120 L/mol.s 之间、 k_{p22} 在 0.28~12 L/mol.s 之间，差别较小，其活化能为9 kcal/mol。

乙烯与己烯、丙烯共聚合反应的链增长速率常数文献值较少，见表 4.10。指模拟时需要正确的选择合适的动力学数参数。

链转移反应控制聚合物的链长，工业聚乙烯用氢气作分子量调节剂，向氢气的链转移是主要的链转移反应，向共聚单体的链转移反应将影响高分子量聚合物的制备。向共聚单体丁烯转移反应动力学常数见表 4.11，其值在 0.0012~0.11 L/mol.s 之间，活化能为 8 或 14 kcal/mol。

表4.10 乙烯与 α -烯烃共聚链增长反应动力学常数

 Table4.10 Kinetic constants of chain propagation with ethylene and α -olefin

monomer	$k_{p11}/k_{p12}/k_{p21}/k_{p22}$ (L/mol*s)	E_p kcal/mol	T_{ref} ($^{\circ}$ C)	K (80 $^{\circ}$ C) (L/mol.s)	Comments
1-butene	1site: 85 /2 /64 /1.5	9			Gas copolymn. based on literature
	2site: 85 /15 /64 /6.2	9			Xie ^[72] /Fernandes ^[82] McAuley ^[83] Chatzidoukas ^[84]
1-butene	14.6 /0.81 /41 /9.8	—	—		TiCl ₄ /TEA, slurry polymn. Khare ^[77]
1-butene	1site: 826 /82.6 /120 /12	9	80	826 / 82.6 / 120 / 12	ZN/TEA, for simulation,
	2site: 52 /4.2 /20.9 /0.28	9	80	52 / 4.2 / 20.9 / 0.279	Hatzantonis ^[81]
1-hexene	1site: 7e8 /3.5e6 /6e8 /2.4e6	9	∞	1908/ 9.5/ 1635/ 6.5	TiCl ₄ on Silica/ TEA , slurry polymn.
	2site: 7e8 /2.3e7 /6e8 /9.8e6	9	∞	1908/ 62.7/ 1635/ 26.7	data from literature, Wells ^[80]
Propylene	1.4e4/1.4e3/9333/933	10	80	1.4e4/ 1.4e3/ 9333/ 93	Ti/MgCl ₂ /TEA, data from experiments, gas copolymn. Hamba ^[89]

表4.11 向共聚单体丁烯转移反应动力学常数

Table4.11 Kinetic constants of chain transfer to 1-butene

Comments	k_{trM2} L/mol.s	E Kcal/mol	T_{ref}	k_{trM2} (80 $^{\circ}$ C) (L/mol.s)
TiCl ₄ /TEA, slurry polymn., Khare ^[77]	0.0021	—	T_R	
ZN catalyst/Al-alkyl, 2sites, gas copolymn. Data based on literature, Chatzidoukas ^[84]	0.006 0.11	8	—	
Gas phase polymerization, ZN catalyst, data from literature, Kim ^[85]	2.76E+07	14	∞	0.061
ZN/Al-alkyl, 2sites, for simulation, gas polymn. Hatzantonis ^[81]	0.0012	8	80	0.0012

4.4 模型对动力学常数变化的敏感性 (Sensitivity of the model to variations in kinetic constants)

从烯烃聚合机理及动力学常数分析中可见, 烯烃聚合机理和动力学的研究还未透彻, 各研究者报道的动力学数据差别很大。在过程建模过程中, 在简化反应机理、确定动力学常数前考察动力学常数变化对模拟结果的影响规律, 以确定反应动力学简化、动力学常数修正的策略。

综合分析文献中乙烯聚合机理及动力学结果, 以单活性位机理及淤浆单釜聚合过程为例对动力学常数进行分析, 得到动力学常数改变对乙烯聚合率和聚乙烯分子量的影响规律, 为得到精确的乙烯工业聚合过程的动力学常数提供基础。

4.4.1 聚合物生成量的敏感性 (Sensitivity of polymer production)

以单活性位模型乙烯均聚反应考察动力学常数对聚合物生成量的影响。从图4.1可见, 聚合物生成量化率随催化剂自失活速率常数($k_{d,sp}$)的增加而降低; 随链增长速率常数(k_p)的增加而增加; 助催化剂的活化、链引发速率常数、向单体链转移、向助催化剂链转移、向氢气链转移速率常数对聚合物生成量影响很小。

为使模拟得到的聚合物生成量与工业生产数据相吻合, 需调整催化剂的自失活速率常数及链增长速率常数。

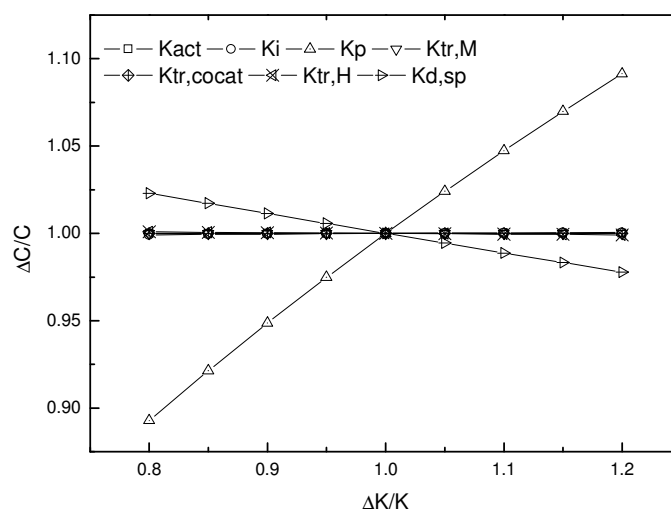


图4.1 动力学常数对聚合物生成量的影响

Fig4.1 Effect of kinetic constants on polyethylene product

4.4.2 聚合物分子量的敏感性 (Sensitivity of polymer molecular weight)

动力学常数对聚合物分子量的影响见图4.2。向氢气的链转移常数对数均分

子量的影响最为明显，当 K_{trH} 增加时，数均分子量降低；同时链增长常数对聚合物数均分子量的影响也不容忽视，随 K_p 的增加，数均分子量下降； $K_{d,sp}$ 对聚合物数均分子量也存在一定的影响，随 $K_{d,sp}$ 的增加，数均分子量略有上升。

为使模拟得到的分子量的数据与工业生产过程吻合，需调整向氢气的链转移常数、及链增长速率常数。

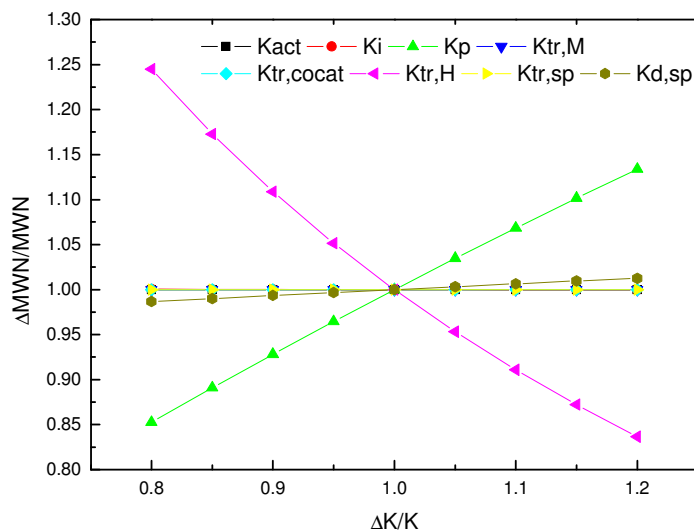


图4.2 动力学常数对聚合物数均分子量的影响
Fig4.2 Effect of kinetic constants on molecular weight

4.4.3 聚合物密度的敏感性 (Sensitivity of polymer density)

以单活性位共聚反应机理作为考察的基准。聚合物密度与聚合物中共聚单体的含量有直接关系，采用 McAuley^[83]的经验公式建立乙烯与 1-丁烯共聚的 LLDPE 的密度与其共聚组成的关系：

$$\rho = 0.966 - 0.2368C_4^{0.514} \quad (4.1)$$

当反应体系中乙烯与共聚单体的摩尔比确定以后，共聚单体的含量主要由四个链增长速率（乙烯-乙烯、乙烯-丁烯、丁烯-乙烯、丁烯-丁烯）之间的比值关系决定。各增长速率常数对聚合度的影响如图 4.3所示。

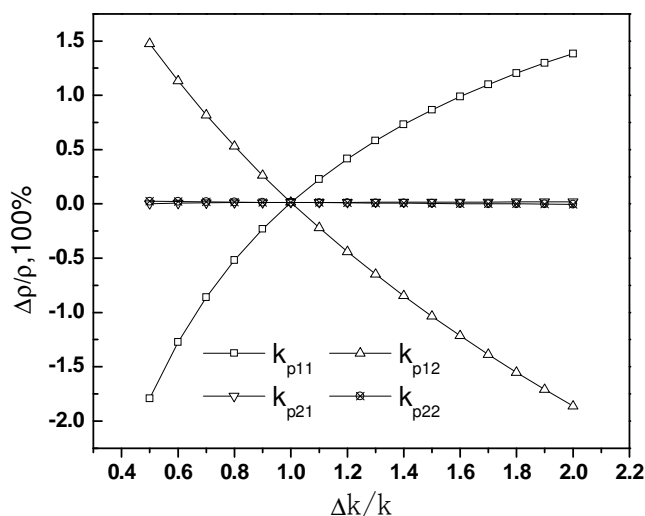


图4.3 动力学速率常数对密度的影响

Fig4.3 Effect of kinetic constants on density

从图 4.3中可以看出，乙烯-乙烯、乙烯-丁烯的增长速率常数的变化对共聚物密度的影响较大，丁烯-乙烯、丁烯-丁烯的增产速率常数对其影响很小。通过调整乙烯-丁烯的增长速率使动力学模型能准确的模拟聚合物的密度。

4.5 小结 (Concluding remarks)

文献中的动力学参数相差很大，给出的形式也不同，部分只是参考温度下的动力学常数，部分包含指前因子和活化能，部分根据实验数据得到的参数，部分则是未经调整直接提出的。为了正确的选择适合反应体系的动力学数据，对文献中的速率常数进行汇总，选取的动力学常数应在文献数据范围内。

文献中 80°C 下的速率常数汇总见表 4.12。在建模过程中动力学常数在该范围内调整。

表4.12 文献中 80°C 下的链增长速率常数(M1 : 乙烯 ; M2 : 丁烯)

Table4.12 Kinetic constants at 80°C from literature (M1: ethylene; M2: 1-butene)

Reaction	Kinetic constant	Active energy (Kcal/mol)
Site Activation	L/mol.s	
$C_p(k)+A \rightarrow P_o(k)$	$10^{-1} \sim 10^2$	7~10
Chain Initiation	L/mol.s	
$P_o(k)+M_1 \rightarrow P_{l,o,i}(k)$	$1 \sim 10^5$	9~10

$P_0(k)+M_2 \rightarrow P_{0,1,2}(k)$	$10^{-1} \sim 10^2$	9~10
Chain Propagation	L/mol.s	
$P_{m,n,1}(k)+M_1 \rightarrow P_{m+1,n,1}(k)$	$10^2 \sim 10^5$	9~13.2
$P_{m,n,1}(k)+M_2 \rightarrow P_{m,n+1,2}(k)$	$10^{-1} \sim 10^2$	9
$P_{m,n,2}(k)+M_1 \rightarrow P_{m+1,n,1}(k)$	$10^1 \sim 10^2$	9
$P_{m,n,2}(k)+M_2 \rightarrow P_{m,n+1,2}(k)$	$10^{-1} \sim 10^1$	9
Chain Transfer	L/mol.s	
$P_{m,n,i}(k)+A \rightarrow P_0(k)+ Cd_{m,n}(k)$	$10^{-3} \sim 1$	14
$P_{m,n,i}(k)+H_2 \rightarrow P_0(k)+ Cd_{m,n}(k)$	$10^{-2} \sim 10^2$	8~14
$P_{m,n,i}(k)+M_1 \rightarrow P_{1,0,1}(k)+ Cd_{m,n}(k)$	$10^{-3} \sim 10$	8~14
$P_{m,n,i}(k)+M_2 \rightarrow P_{0,1,2}(k)+ Cd_{m,n}(k)$	$10^{-3} \sim 10^{-1}$	8~14
Deactivation	1/s	
$P_{m,n,i}(k) \rightarrow Cad(k)+ Cd_{m,n}(k)$	10^{-4}	8~12

通过动力学常数对聚合量、分子量、产品密度影响规律的分析，得到：

- 1) 通过调整催化剂的自失活速率常数及链增长速率常数调整聚合物生成量。
- 2) 调整向氢气的链转移常数、及链增长速率常数改变分子量模拟结果。
- 3) 通过调整乙烯-丁烯的增长速率使动力学模型能准确的模拟聚合物的密度。

第5章 淤浆乙烯聚合过程稳态模型与模拟

CHAPTER 5 STEADY-STATE MODELING OF SLURRY ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESS

[Abstract] In an ethylene slurry polymerization process, the number of active sites for the catalyst is found to be five according to the molecular weight distribution of three different polyethylene grades. Steady state multiple active site model for the ethylene slurry polymerization process is developed. It is validated using the polymer product and molecular weight distribution of three polyethylene grades from the plant data. The effects of reaction temperature, volume of slurry phase, ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase and flow rate of the inlet streams on the polymerization process are investigated.

Concluding remarks

Based on the plant data of an industrial slurry ethylene polymerization process, The steady state models with simplified kinetic scheme are developed. It is assumed that the Ziegler-Natta catalyst be of multiple catalyst sites. Deconvolution of the molecular weight distribution curve yielded 5 types of active sites. The model is validated using plant data for three polyethylene grades. Calculated polymer product and the molecular weight distribution in each grade are in good agreement with the plant data.

The effects of the reaction temperature, volume of reaction phase, the ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase and flow rate of the inlet streams of the slurry reactor on the polymerization process and product properties are studied.

The polymer yield increases and its molecular weight decreases with increasing the reaction temperature. As the volume of reaction phase increases, the polymer yield increased and polymer molecular weight increases slightly. When the ratio of hydrogen to ethylene is increased at the constant flowrate of ethylene, the pressure in the reactor is increased and the polymer yield remains almost unchanged. The pressure in the reactor, polymer yield and the molecular weight increas with increasing the flow rate of the inlet streams.

Strategies to increasing the polymer yield with the constant molecular weight of polymer are: increasing temperature with deceasing the ratio of hydrogen to ethylene in gas phase; or increasing the reation volume and the ratio of hydrogen to ethylene in gas phase at the same time; or increasing the flowrate of the inlet streams and the ratio of hydrogen to ethylene in gas phase simultaneously.

[摘要] 以乙烯淤浆聚合工艺为研究对象, 对聚合物分子量分布进行分峰得到淤浆聚合催化剂的活性位数为 5。以反应器聚合量和分子量及分布为目标, 建立了催化剂单活性位、多活

性位的全流程稳态模型，同时对动力学模型进行了简化。利用不同牌号的生产条件对模型进行了验证。在此基础上对乙烯淤浆聚合工艺条件进行了模拟分析。为聚合过程工艺条件优化提供了依据。

5.1 淤浆聚合催化剂活性位确定 (Determination of catalyst active sites for slurry polymerization processes)

Ziegler-Natta 聚合反应产物的重要特征为宽分子量分布，Floyd 等^[92]于 1988 提出多活性位理论，即催化剂含有多个不同活性的活性位。

Ziegler^[93]认为由于催化剂中 Ti 的价位以及催化剂分子与载体的附着方式不同造成 Ti 形成不同的空轨道，不同的空轨道与乙烯分子和氢气分子的反应速率不同。作者分析了以 MgCl₂ 为载体的 Ti 催化剂体系，助催化剂的活化反应使助催化剂中的烷基取代催化剂上的终端氯原子，钛原子最多可形成六个共价键，可以生成聚合物链的潜在活性位的形态要满足两个要求：（1）催化剂上有可以取代的终端氯原子；（2）载体上的催化剂分子有空轨道。由于氧化或还原的作用，在 Ti 催化剂体系中存在 Ti⁴⁺、Ti³⁺、Ti²⁺三种价态的催化剂分子，每个价态的催化剂分子在氯化镁表面都有三种成键方式。四价钛分子在氯化镁表面一种成键方式为氯化镁中的氯原子占领钛的空余轨道，使钛达到+6 价，没有空轨道与乙烯分子成共价键。而二价钛与氯化镁成键，催化剂分子中的氯都与镁成键，没有终端氯可以被助催化剂烷基取代，则 MgCl₂ 上的 Ziegler-Natta 催化剂体系应有五种活性位。

取淤浆聚合工艺第一釜聚合产品，采用高温 GPC 测量其分子量，测试条件为 150℃，溶剂为 TCB。测试结果见表 5.1。

表5.1 分子量分布测量结果

Table5.1 Molecular weight of different grades

Grade	MWN	MWW	PDI
S1	4259	41006	9.6
S2	1930	30379	15.7
P1	23806	128642	5.4

样品 S1 为乙烯淤浆聚合流程中串联生产工艺的首釜淤浆出料的样品，分别采用 4 活性位、5 活性位、6 活性位模型对样品 1 进行拟合，拟合曲线见图 5.1。

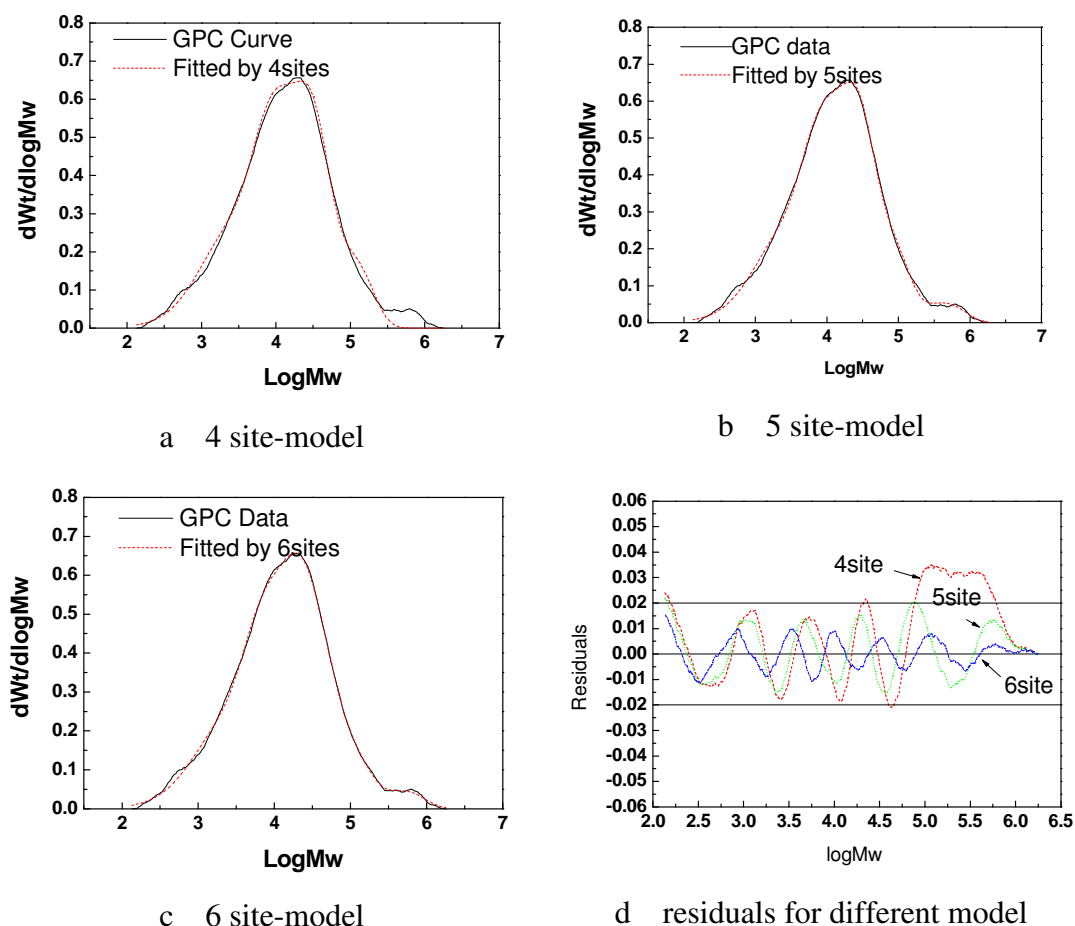


图5.1 样品 S1 分子量分布不同活性位拟合结果比较

Fig5.1 Deconvolution of sample S1 into most probable weight-average molecular weight distributions by different site models

采用 4 活性位模型不能很好的拟合高分子量部分的分子量分布曲线，5 活性位模型、6 活性位模型均能很好拟合分子量分布曲线，计算值与分析结果基本吻合。比较不同活性位模拟结果的残差，5 活性位模型基本能满足要求。

各活性位模型的计算结果及模型回归的相关系数见表 5.2。5 活性位模型拟合得到的数均分子量、重均分子量及分布与 GPC 测量值最为接近，故 1#样品的分峰结果认为该催化剂的活性位为 5 个。

表5.2 样品 S1 不同活性位数模型的分子量及相关系数

Table5.2 Molecular weight of S1 calculated by different site-models

No. of site	GPC	4	5	6
MWN	4259	3711	3849	3735
MWW	41006	28194	41403	41974
PDI	9.6	7.6	10.8	11.2
Relative coefficient		0.992	0.998	0.999

样品 S2 为淤浆聚合工艺串联生产的牌号的首釜淤浆出料的产品，采用与样品 S1 相同的处理方法。分别拟合不同活性位数的曲线，并与 GPC 数据进行比较，比较结果见图 5. 2a~c。

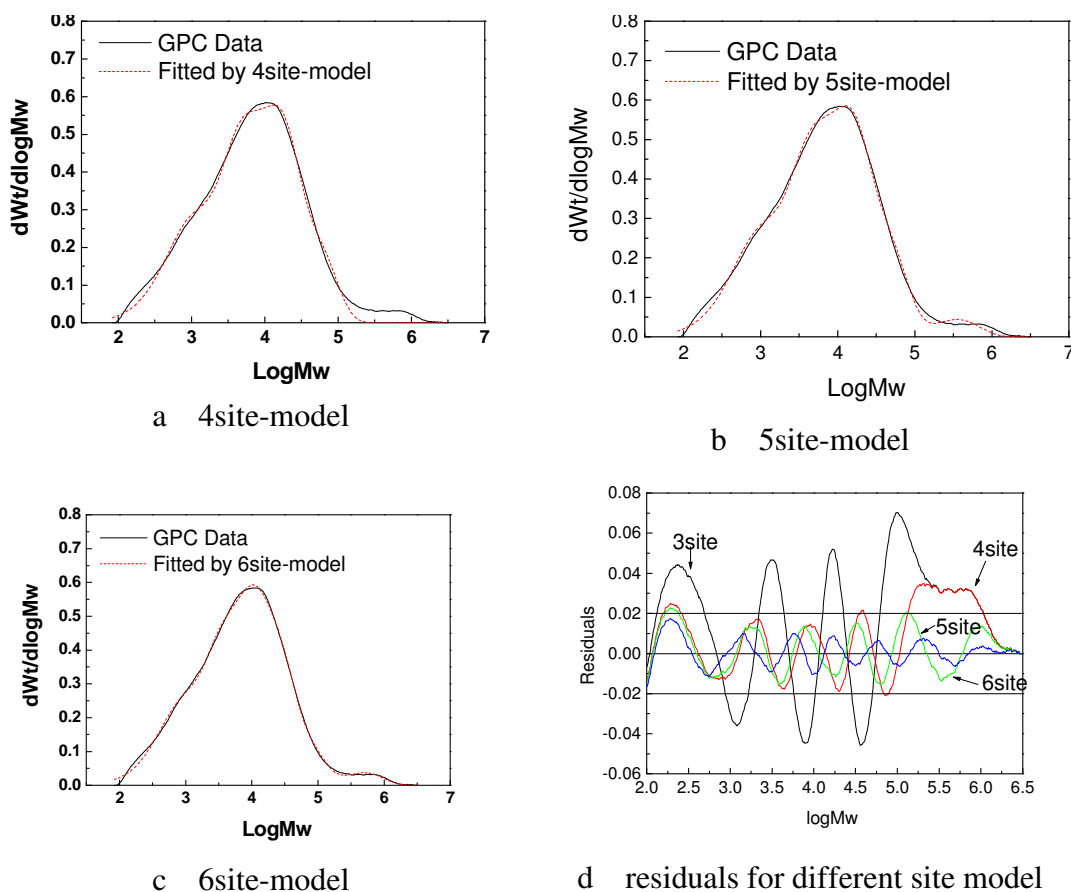


图5.2 样品 S2 分子量分布不同活性位拟合结果比较

Fig5.2 Deconvolution of sample S2 into most probable weight-average molecular weight distributions by different site models

从图 5.2可见，样品 S2 与样品 S1 类似，当采用 5 个和 6 个活性拟合 GPC 数据时，计算值与实验值吻合良好。

表 5.3为不同活性位数模型拟合的相关系数、分子量及分布，5 个活性位拟合的分子量及分布最接近于测量值，故催化剂的活性位为 5 个。

表5.3 样品 S2 不同活性位数模型的分子量及相关系数
Table5.3 Molecular weight of grade S2 calculated by different site-models

No. of site	GPC	4	5	6
MWN	1930	1732	1700	1358
MWW	30379	14503	25952	24736
PDI	15.7	8.4	15.3	18.2
Relative coefficient		0.992	0.997	0.998

样品牌号 P1 为稳定生产过程中并联生产的其中 1 釜的产品，该样品经过脱低聚物处理，故其分布较其他样品窄。采用与样品 S1 相同的处理方法。分别采用不同活性位数模型进行拟合，拟合结果与 GPC 分析数据进行比较，比较结果见图 5.3。

从图 5.3可看出，经过脱低聚物处理的样品，当采用 4 个、5 个和 6 个活性拟合 GPC 数据时，计算值与实验值都能吻合良好。

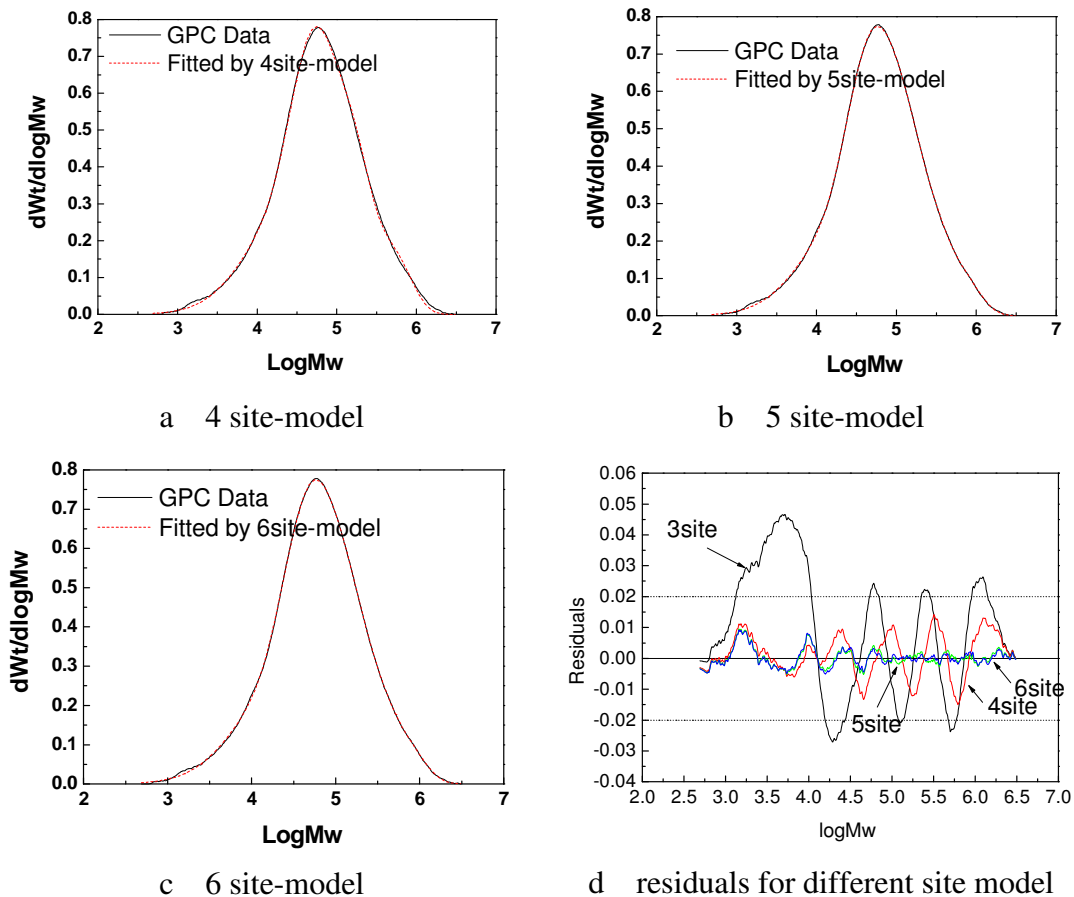


图5.3 样品 P1 分子量分布不同活性位拟合结果比较

Fig5.3 Deconvolution of sample P1 into most probable weight-average molecular weight distributions by different site models

表 5.4为不同活性位数模型拟合的相关系数、分子量及分布，活性位个数为 4、5、6 时，拟合结果与测量结果的差别很小，均能较好的拟合。

表5.4 样品 P1 不同活性位数模型的分子量及相关系数
Table5.4 Molecular weight of sample P1 calculated by different site-models

No. of site	GPC	4	5	6
MWN, kg/hr	23806	22645	22056	21957
MWW, kg/hr	128642	123750	127930	128207
PDI	5.4	5.5	5.8	5.8
Relative coefficient		0.9993	0.9999	0.9999

综合以上三个样品的分峰结果，在该工业过程中所使用的催化剂的合适的活性中心个数为 5，与 Ziegler^[93]的结论相同。

5.2 工业过程反应动力学常数确定 (Determination of kinetic constants for industrial polymerization processes)

调节动力学常数来符合工业数据是一件非常困难的任务，改变一个动力学常数将同时影响几个变量，而且我们对催化剂的动力学反应活性或活性位浓度所知甚少，更进一步需考虑温度对聚合动力学的影响。因为聚合反应都是相互关联的，要确定各基元反应的活化能非常困难。

首先不考虑温度对反应的影响，即将每个反应器都单独设定一套活化能为零的聚合反应，调节反应常数来符合工业数据，根据不同反应温度下的动力学常数求得反应活化能。

其次，提出用两个步骤来完成反应机理模型。第一步假设催化剂为单活性位，这个简化可以使得模型很好地模拟聚合量和数均分子量。调节动力学常数使得每个反应器的单体转化率（聚合物产量）和聚合物的数均分子量符合工业数据。第二步是引入多活性位反应，根据对聚合物分子量分布曲线进行分峰，得到能准确描述聚合物分子量分布的最小活性位数、每个活性位的聚合物生成量、每个活性位的生成的聚合物的分子量。

5.2.1 单活性位模型建立 (Development of a single-site model)

假设催化剂为单活性位，调节动力学常数使得模型结果与工业数据相符合。对不同牌号不同操作条件下的生产工艺条件来说，需要确定各个牌号在每个反应器的产量以及对应的聚合物分子量。

首先确定催化剂活性位的浓度；其次根据公开文献上提供的动力学常数的范围，给定单活性位的动力学常数。在不同的反应器中采用不同的聚合反应常数，反应活化能为零。根据各反应器的聚合产量来调节链活化、链引发、链增长、链失活等基元反应的相互比例关系。在链转移剂浓度较低的时候，改变链转移常数对聚合物的分子量产生影响。

确定单活性位动力学常数的方法如下：

- 1) 调节催化剂活性位浓度使得聚合物产量符合工业数据；
- 2) 调节链增长和链失活两个动力学常数使得每个反应器的聚合物产率产量符合工业数据；
- 3) 调节两者的比例关系使得活化能大小适中；
- 4) 调节向单体链转移常数来符合分子量；如果不能符合此牌号的要求，则重复第一步；
- 5) 转到不同的牌号；如果不能符合要求，则跳到第一步；直到所有的牌号都符合工业数据为止。

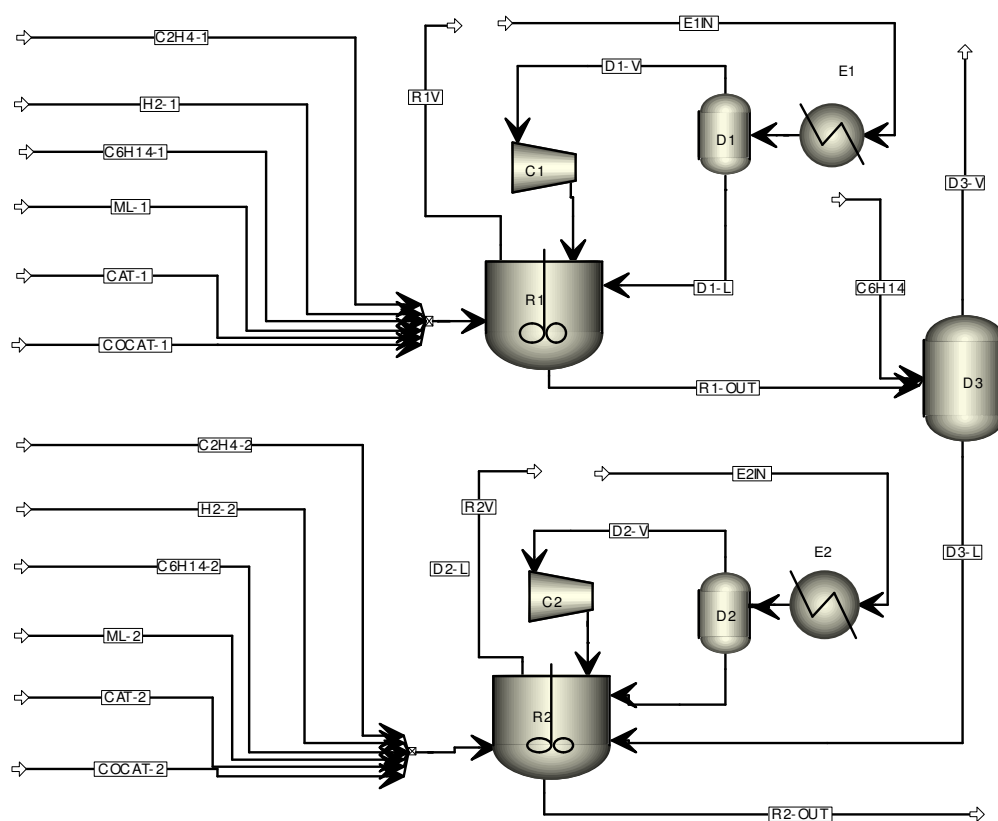


图5.4 乙烯淤浆聚合工艺串联生产模型

Fig5.4 The model of ethylene slurry polymerization in series process

以串联生产的低熔融指数的牌号 S1 为基准，确定淤浆聚合体系的单活性位反应机理及动力学。建立的模型包括反应器、釜顶换热器、釜顶汽液分离罐、风机等，其模型见图 5.4。选定的基元反应包括催化剂活化、链引发、链增长、向单体转移、向助催化剂转移、向氢气转移、自转移、自失活反应。调节动力学常数，得到的动力学常数见表 5.5。

表5.5 淤浆聚合体系单活性反应常数确定

Table5.5 Kinetic constants of ethylene polymerization by single-site model for ethylene slurry polymerization process

Reaction	Reactant1	Reactants	K0	E(KaCl/mol)	Ref. Temp.(C)
ACT-COCAT	TICL4	TEA	228	9	85
CHAIN-INI	C2H4		4563	9	85
PROPAGATION	C2H4	C2H4	4563	9	85
CHAT-MON	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-COCAT	C2H4	TEA	0.00175	14	85
CHAT-H2	C2H4	H2	15	7	85
CHAT-SPON	C2H4		8.17e-07	14	85
DEACT-SPON			4e-05	5	85

利用得到的反应机理及其动力学常数，模拟结果见表 5.6。从表中可以看出，模拟得到的出口聚合物流量及数均分子量与操作值基本相符。

表5.6 牌号S1单活性位模拟结果

Table5.6 Calculated results for grade S1 using single site model

	Plant data	Simulated	Plant	Simulated
Reactor	First		Second	
T, °C	84		80	
P, MPa	0.55		0.30	
Flowrate of C ₂ H ₄ , kg/hr	4950		4050	
Flowrate of mother liquid, kg/hr	9500		9500	
PE in mother liquid stream, kg/hr	258.4		258.4	
Flowrate of PE at outlet, kg/hr		5172		9373
[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase	3.365	3.372	0.249	0.250
MWN, kg/kmol	4259	4097	6245	6351
MWW, kg/kmol	41006		129000	
PDI	9.63		20.63	

根据上述反应动力学机理、动力学常数、以及流程模型，分别对牌号为 S3、P2 的样品进行验证，结果见表 5.7。样品 S3 生成的聚合物量与乙烯及低聚物的进料量基本吻合，但第二釜出口的聚合物的数均分子量偏小，而并联牌号 P2 的数均分子量能基本吻合。

因此，上述对于单活性位的动力学常数基本上能描述乙烯淤浆聚合体系的生产过程。

表5.7a 牌号 S3 单活性位模型模拟结果

Table5.7a Calculated results for grade S3 using single site model

	Plant data	Model	Plant data	Model
Reactor	1 st		2 nd	
Temperature, °C	85		80	
Pressure, MPa	0.63		0.22	
C ₂ H ₄ flowrate, kg/hr	4820		4180	
Mother liquid flowrate, kg/hr	7990		7000	
PE in mother liquid, kg/hr	302		265	
PE at outlet, kg/hr		5521		10487
[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase	5.641	5.65	0.0608	0.050
MWN, kg/kmol	2392	2462	3657	4432
MWW, kg/kmol	33671		230161	
PDI	14.07		62.9	

表 5.7b 牌号 P2 单活性位模型模拟结果

Table5.7b Calculated results for grade P2 using single site model

	Plant data	Model	Plant data	Model
Reactor	1 st		2 nd	
Temperature, °C	82		80	
Pressure, MPa	0.57		0.45	
C ₂ H ₄ flowrate, kg/hr	4500		4500	
Mother liquid flowrate, kg/hr	9000		9000	
PE in mother liquid, kg/hr	173		173	
PE at outlet, kg/hr		5011		4359
[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase	2.144	2.13	0.837	0.88
MWN, kg/kmol	8503	7804	15911	14037
MWW, kg/kmol	58504		111205	
PDI	6.82		6.99	

5.2.2 多活性位模型建立 (Development of a multi-active sites model)

在多活性位反应中,值得注意的是在串联工艺中第二个反应器得到的分子量分布数据不能采用分峰方法来确定活性位,串联工艺中第二反应器产品的分子量分布受到第一个反应器聚合产物及停留时间的影响。从单活性位到多活性位的转变引入了以下准则:每个活性位产生的聚合物的重量分率和分子量。这两个准则都可以由 GPC 数据处理得到。

对串联反应,首先需要了解每个反应器产物的分子量分布;如果给定的动力学常数不能满足第一个反应器所有牌号的分子量分布,可以假设最少有一个活性位对包括链转移剂在内都不敏感,那么将此活性位的向氢气链转移常数减少约 10%,并增加向单体链转移常数使得分子量符合工业数据,以此方法来使得分子量分布也符合工业数据。

以牌号 S1 操作条件(表 5.8)为基准,对分子量及分布进行解析,得到该催化剂为 5 活性位,各活性位占的重量分率与分子量见表 5.9。

表5.8 牌号 S1 操作条件
Table5.8 Operation condition for S1 grade

Reactor	First	Second
Temperature, °C	84	80
Pressure, MPa	0.55	0.30
C ₂ H ₄ flowrate, kg/hr	4950	4050
Mother liquid flowrate, kg/hr	9500	9500
[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase	3.365	0.249

表5.9 牌号 S1 不同活性位生成的聚合物质量分率及分子量
Table5.9 Fraction and molecular weight in each site of grade S1

Site	1	2	3	4	5
Mass fraction, wt.100%	0.082	0.261	0.432	0.183	0.043
Molecular weight, kg/kmol	650	2977	10535	33637	213971

以各活性位聚合物质量分率为目标,调整各活性位的增长速率常数,使生成的聚合物的质量分率与分峰结果相符合。调整过程中的目标函数为:

$$\min \left(\sum_{i=1}^5 (x_c - x_e)^2 \right)$$

其中 x_c 为质量分率的计算值, x_e 为质量分率的分峰值。调节变量为各活性位的

增长速率常数 k_{p_i} 。

以各活性位聚合物的分子量为目标，调整各活性位的向氢气链转移常数，使生成的聚合物的分子量与分峰结果相符合，其目标函数为：

$$\min \left(\sum_{i=1}^5 (MW_c - MW_e)^2 \right)$$

调节变量为各活性位向氢气的链转移常数 k_{tr,H_2} 。

各个活性位的动力学常数及活化能见表 5.10。

表5.10 乙烯淤浆聚合体系 5 活性位模型动力学常数

Table 5.10 Kinetic constants of 5 site-model for ethylene slurry polymerization

Type	Site	Reactants	Reactants	Pre-Exp	Act-Energy kcal/mol	Ref. Temp. C
ACT-COCAT	1	TICL4	TEA	228.131	9	85
ACT-COCAT	2	TICL4	TEA	228.131	9	85
ACT-COCAT	3	TICL4	TEA	228.131	9	85
ACT-COCAT	4	TICL4	TEA	228.131	9	85
ACT-COCAT	5	TICL4	TEA	228.131	9	85
CHAIN-INI	1	C2H4		4563	9	85
CHAIN-INI	2	C2H4		4563	9	85
CHAIN-INI	3	C2H4		4563	9	85
CHAIN-INI	4	C2H4		4563	9	85
CHAIN-INI	5	C2H4		4563	9	85
PROPAGATION	1	C2H4	C2H4	1815	9	85
PROPAGATION	2	C2H4	C2H4	5970	9	85
PROPAGATION	3	C2H4	C2H4	9878	9	85
PROPAGATION	4	C2H4	C2H4	4176	9	85
PROPAGATION	5	C2H4	C2H4	978	9	85
CHAT-MON	1	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-MON	2	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-MON	3	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-MON	4	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-MON	5	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-COCAT	1	C2H4	TEA	0.00175	14	85
CHAT-COCAT	2	C2H4	TEA	0.00175	14	85
CHAT-COCAT	3	C2H4	TEA	0.00175	14	85
CHAT-COCAT	4	C2H4	TEA	0.00175	14	85

CHAT-COCAT	5	C2H4	TEA	0.00175	14	85
CHAT-H2	1	C2H4	H2	40.5	14	85
CHAT-H2	2	C2H4	H2	28.1	14	85
CHAT-H2	3	C2H4	H2	13	14	85
CHAT-H2	4	C2H4	H2	1.73	14	85
CHAT-H2	5	C2H4	H2	0.0612	14	85
CHAT-SPON	1	C2H4		8.17e-07	14	85
CHAT-SPON	2	C2H4		8.17e-07	14	85
CHAT-SPON	3	C2H4		8.17e-07	14	85
CHAT-SPON	4	C2H4		8.17e-07	14	85
CHAT-SPON	5	C2H4		8.17e-07	14	85
DEACT-SPON	1			4e-05	0	85
DEACT-SPON	2			4e-05	0	85
DEACT-SPON	3			4e-05	0	85
DEACT-SPON	4			4e-05	0	85
DEACT-SPON	5			4e-05	0	85

在进行活性位解析之后，S1 的首釜出口各活性位质量分率与数均分子量计算结果的比较见表 5.11，从表中可见，各活性位质量分率的模拟误差小于 1.2%，数均分子量的模拟误差不大于 2.5%。

表5.11 不同活性位生成的聚合物质量分率及分子量模拟结果比较

Table5.11 Comparison of mass fraction and molecular weight of PE between deconvolution and model calculated

Site		1	2	3	4	5
Mass fraction	deconvolution	0.082	0.261	0.432	0.183	0.043
	Model	0.083	0.260	0.430	0.183	0.043
	Error 100%	1.2%	-0.38%	-0.46%	0	0
Molecular weight, kg/kmol	deconvolution	650	2977	10535	33637	213971
	Model	664	3045	10768	34461	214244
	Error 100%	2.15%	2.28%	2.21%	2.45%	0.13%

两釜出口的聚合物分子量及分布值比较见表 5.12，分子量分布曲线的比较见分布曲线图 5.5。从表中可见，反应器出口的聚合物数均、重均分子量误差均小于 10%。从图中可见，第一反应器出口的分子量分布曲线与分析测试曲线完全吻合，第二反应器出口模拟曲线中在低分子量的小峰没有显现。综合两者的结果，5 活性位动力学模型及常数对于该体系的应用是成功的。

表5.12 牌号 S1 分子量及分布模拟值与测量值的比较

Table 5.12 Comparison of molecular weight of PE between plant data and simulation for grade S1

Reactor	First			Second		
	Plant data	Model	Error	Plant data	Model	Error
MWN	4259	3893	-8.6%	6245	6043	-3.2%
MWW	41006	41909	2.2%	1.29e5	1.204e5	-6.7%
PDI	9.63	10.74		20.63	19.93	

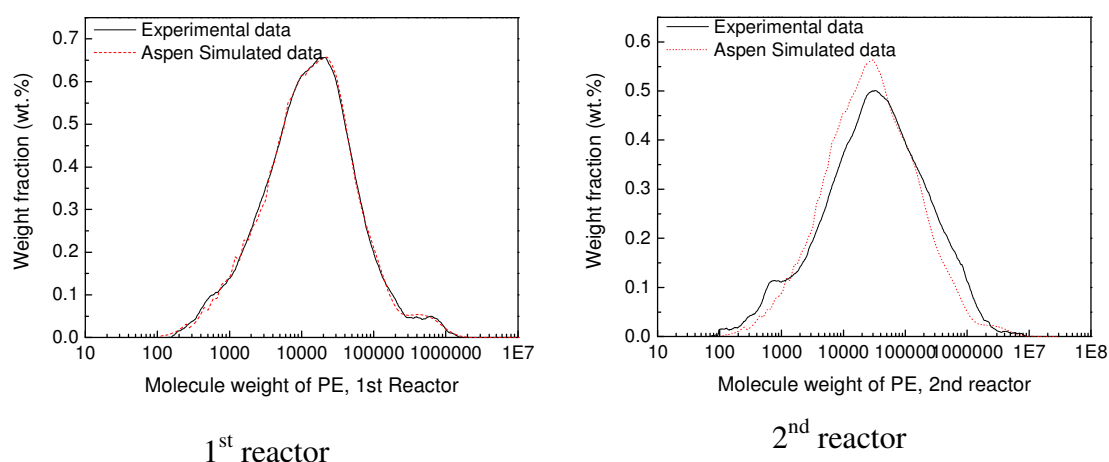


图5.5 S1 样品分子量分布曲线比较

Fig 5.5 Comparison of molecular weight distribution curve of grade S1 between experimental data and aspen simulated data

5.2.3 多活性位模型验证 (Validation of the multi-active sites model)

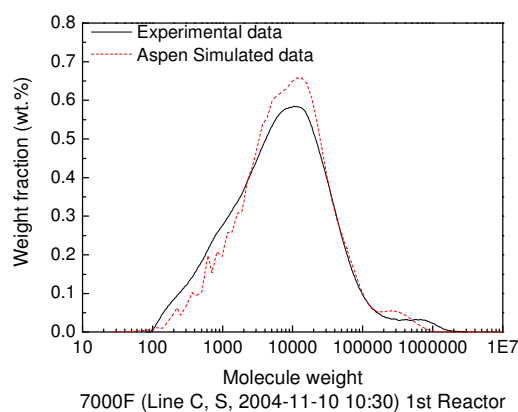
为了考察多活性位模型对不同牌号的适应性，对不同牌号进行了建模和验证。牌号 S2、S3、P2 的操作条件见表 5.13。

不同牌号均采用相同的反应器模型、动力学模型及动力学常数、物性模型及参数。模型验证结果见图 5.6。从图中可见，分子量分布曲线的中间部分能很好的拟合，两端的高低分子量部分存在差异，并使 PDI 的误差增大。每个反应器中都有含低聚物的母液进入，低聚物的含量及分子量分布随牌号的变化而变化，从而使不同牌号的模拟误差不同。同时在 GPC 的测量过程发现，由于高分子量的聚合物存在，造成凝胶色谱的堵塞，使分析误差加大，尤其是对与串联牌号的产品。

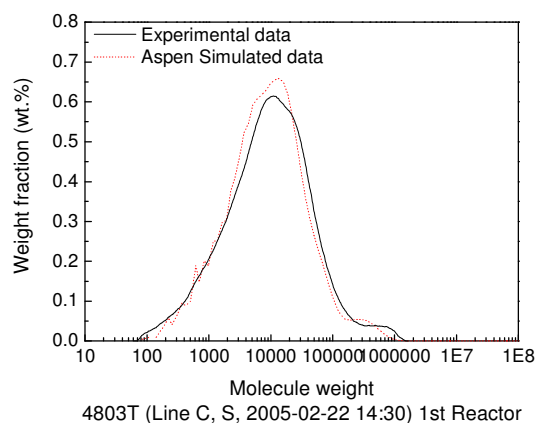
表5.13 验证牌号的操作条件及分子量

Table5.13 Operation conditions and molecular weight of four Grades

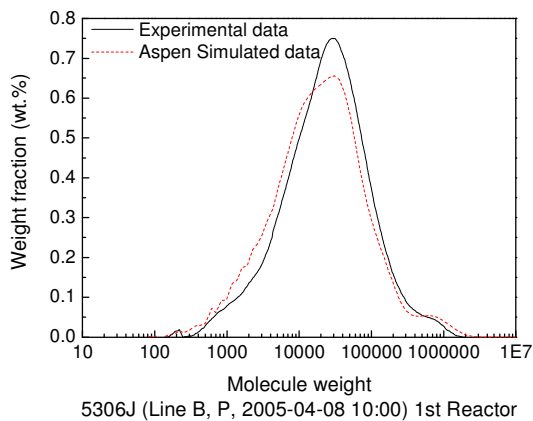
Grade	S2	S3	P2-1	P2-2
T, °C	85	85	82	80
P, MPa	0.57	0.63	0.57	0.45
C ₂ H ₄ to reactor, kg/hr	4550	4820	4500	4500
Mother Liquid to reactor, kg/hr	7000	7990	9000	9000
[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase	5.88	5.641	2.144	0.837



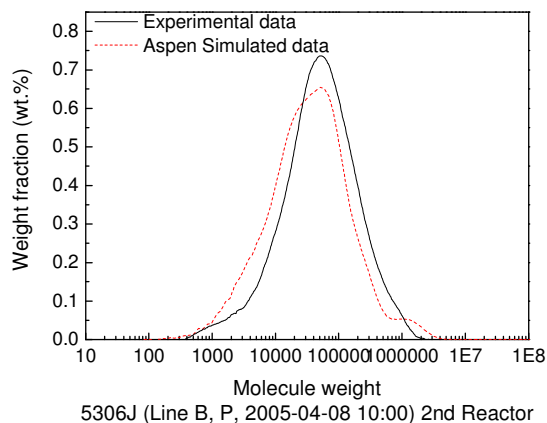
Grade S2



Grade S3



Grade P2 in 1st reactor



Grade P2 in 2nd reactor

图5.6 分子量及分布模拟结果与测量值的比较

Fig5.6 Comparison of molecular weight distribution between model results and plant data

综合分析,建立的多活性位聚合工段流程稳态模型能适合不同牌号的操作过程。

5.2.4 多活性位模型简化 (Simplification of the multi-active sites model)

乙烯淤浆聚合流程模拟过程中采用 5 活性位模型,为模型计算的稳定性以及模型的快速收敛,需对动力学模型作一定的简化。从动力学常数对聚合物生成量、分子量及其分布的影响规律可知,链增长速率常数、链失活速率常数影响聚合物生成量的模拟结果,链增长速率常数、链转移常数影响聚合物分子量的模拟结果。

保持链增长速率常数不变,对链转移反应进行简化,体系的链转移反应包括向助催化剂转移、自转移、向单体转移以及向氢气转移。向氢气的链转移占主要地位,不能忽略。分别考察向助催化剂转移、自转移、向单体转移基元反应对聚合物分子量模拟结果的影响。

考察不同操作方式及不同牌号下忽略向助催化剂的链转移反应 (M1) 对聚合物分子量模拟的影响,并与完全的多活性位模型 (M0) 比较。其比较结果见表 5.14。忽略向助催化剂的转移反应对聚合物分子量计算几乎没有影响。

表5.14 忽略向助催化剂转移反应模型计算结果比较
Table 5.14 Comparison of molecular weight between different model*

Operation mode	Reator	[H ₂]/[C ₂ H ₄]	MWN		MWW		
			M0	M1	M0	M1	error
parallels	1 st	0.5	13351	13351	141990	142000	0.01
series	1 st	3.4	3860	3860	41448	41450	0
series	1 st	5.85	2450	2450	26198	26200	0.01
series	1 st	5.87	2332	2332	24930	24930	0
series	2 nd	0.053	4341	4341	183497	183522	0.01
series	2 nd	0.057	4135	4135	2.156e5	2.156e5	0

*M0: Chain transfer to cocatalyst reaction was included

M1: ignore chain transfer to cocatalyst reaction

同时忽略向助催化剂转移、自转移反应的模型 (M2) 的分子量计算结果见表 5.15。从表中可见,模型的简化对数均分子量的计算结果没有影响,对重均分子量的计算误差小,几乎没有影响,自转移反应可以忽略。

表5.15 忽略向助催化剂转移、自转移反应模型计算结果比较

Table5.15 Comparison of molecular weight between different model*

Operation mode	Reactor	[H ₂]/[C ₂ H ₄]	MWN		MWW		
			M0	M2	M0	M2	Error
parallells	1 st	0.5	13351	13351	141990	142011	0.01
series	1 st	3.4	3860	3860	41448	41452	0.01
series	1 st	5.85	2450	2450	26198	26201	0.01
series	1 st	5.87	2332	2332	24930	24932	0.01
series	2 nd	0.053	4341	4341	183497	183555	0.03
series	2 nd	0.057	4135	4135	2.156e5	2.157e5	0.05

*M0: Chain transfer to cocatalyst and spontaneous chain transfer reaction were included

M2: ignore chain transfer to cocatalyst reaction and spontaneous chain transfer

同时忽略向助催化剂转移、自转移、以及向单体的链转移反应的模型 (M3) 的分子量计算结果见表 5.16。从表中可见数均分子量的计算误差很小, 重均分子量的误差不大于 4.13%。模型 M3 计算得到的第一反应器聚合物重均分子量随反应器顶部氢气浓度的降低而增大。由于误差的累积作用以及反应体系氢气浓度的降低, 串联流程第二反应器的误差增大。

表5.16 忽略向助催化剂转移、自转移、向单体转移模型计算结果比较

Table5.16 Comparison of molecular weight between different model*

Operation mode	Reactor	[H ₂]/[C ₂ H ₄]	MWN		MWW		
			M0	M3	M0	M3	Error
parallells	1 st	0.5	13351	13353	141990	145039	2.15
series	1 st	3.4	3860	3860	41448	41709	0.63
series	1 st	5.85	2450	2450	26198	26305	0.41
series	1 st	5.87	2332	2332	24930	25027	0.39
series	2 nd	0.053	4341	4341	183497	190259	3.69
series	2 nd	0.057	4135	4135	2.156e5	2.245e5	4.13

*M3: ignore chain transfer to cocatalyst, to monomer reaction and spontaneous chain transfer

在牌号切换过程中涉及到氢气浓度的变化, 并且在切换过程中大多采用氢气过调策略。当从低分子量的牌号向高分子量的牌号切换时, 气相中氢气的浓度可能进一步降低, 所以该模型中不能忽略向单体的链转移作用。

简化后的动力学模型不含向助催化剂的链转移、自转移反应, 其动力学及其

参数见表 5.17。

表5.17 简化后的动力学模型及其参数
Table5.17 Simplified model and its constants

Type	Site			Pre-Exp	Act-Energy	Ref. Temp.
					kcal/mol	C
ACT-COCAT	1	TICL4	TEA	228.131	9	85
ACT-COCAT	2	TICL4	TEA	228.131	9	85
ACT-COCAT	3	TICL4	TEA	228.131	9	85
ACT-COCAT	4	TICL4	TEA	228.131	9	85
ACT-COCAT	5	TICL4	TEA	228.131	9	85
CHAIN-INI	1	C2H4		4563	9	85
CHAIN-INI	2	C2H4		4563	9	85
CHAIN-INI	3	C2H4		4563	9	85
CHAIN-INI	4	C2H4		4563	9	85
CHAIN-INI	5	C2H4		4563	9	85
PROPAGATION	1	C2H4	C2H4	1815	9	85
PROPAGATION	2	C2H4	C2H4	5970	9	85
PROPAGATION	3	C2H4	C2H4	9878	9	85
PROPAGATION	4	C2H4	C2H4	4176	9	85
PROPAGATION	5	C2H4	C2H4	978	9	85
CHAT-MON	1	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-MON	2	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-MON	3	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-MON	4	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-MON	5	C2H4	C2H4	0.00175	14	85
CHAT-H2	1	C2H4	H2	40.5	14	85
CHAT-H2	2	C2H4	H2	28.1	14	85
CHAT-H2	3	C2H4	H2	13	14	85
CHAT-H2	4	C2H4	H2	1.73	14	85
CHAT-H2	5	C2H4	H2	0.0612	14	85
DEACT-SPON	1			4e-05	0	85
DEACT-SPON	2			4e-05	0	85
DEACT-SPON	3			4e-05	0	85
DEACT-SPON	4			4e-05	0	85
DEACT-SPON	5			4e-05	0	85

5.3 工艺条件模拟分析 (Analysis of industrial conditons)

以单个反应器为研究对象考察工艺条件对聚合物生成量、分子量的影响，了解工艺条件对聚合物生成量、分子量的影响规律，为工艺条件的优化提供依据。

单个反应单元需要控制的变量包括反应温度、反应器液位以及气相氢气浓度。反应温度决定了基元反应的速率常数，从而决定了聚合速率；反应器内液位的大小决定了反应物在反应器内的停留时间，由于反应热的撤除依靠己烷蒸发进行，反应器内需要保留一定的气相空间用于己烷的蒸发；气相中 $[H_2]/[C_2H_4]$ 比为一控制指标，用于调节反应器内聚合物分子量的大小。在聚合流程中，反应器的进料属于输入变量，进料流量及温度的变化对反应器的操作存在一定的影响。

以牌号 P1 的工艺操作条件为基准，考察工艺条件对聚合速率、聚合物分子量的影响规律，其模型见图 5.7。

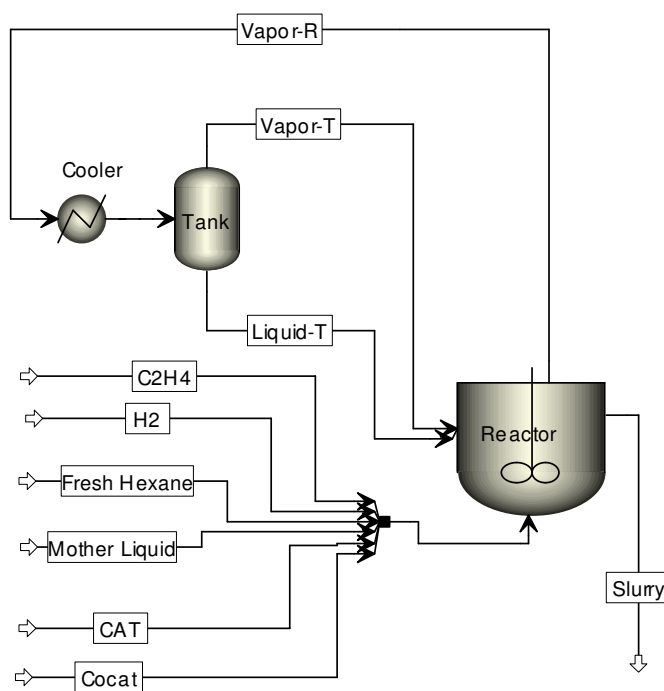


图5.7 乙烯淤浆聚合模拟流程

Fig5.7 Flowsheet of ethylene slurry polymerization process for simulation

5.3.1 反应温度 (Polymerization temperature)

维持反应器的液位、压力、气相氢气乙烯比不变，考察温度在 $85^{\circ}C$ 附近变化时聚合物生成量、聚合物分子量随温度的变化规律。调节乙烯的进料流量维持反应器的压力不变。

聚合量随反应温度、增长速率常数随温度变化曲线对比见图 5.8。从图中可

见，聚合物量、反应速率常数均随反应温度的增加而增加，当反应温度升高时，各基元反应的速率常数均增大，当温度升高时，链增长反应速率常数增大的速度大于催化剂失活反应常数的增大速率，使聚合物生成量随反应温度的升高而增大。聚合物量的增加速率小于 k_p 增加速率。

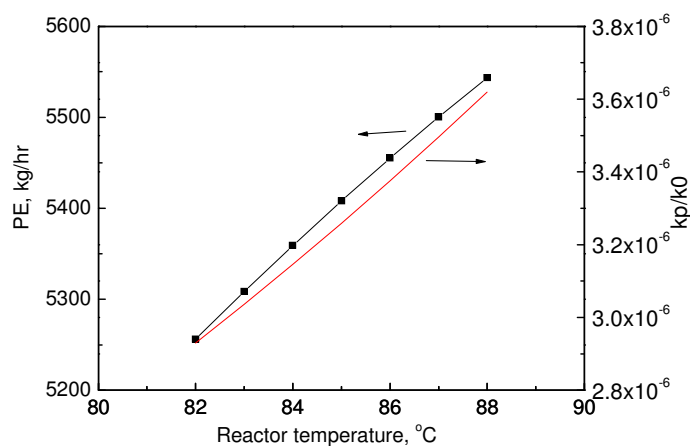


图5.8 反应温度对聚合物量的影响（压力恒定）

Fig5.8 Effect of reactor temperature on PE flowrate (P=Const.)

乙烯进料流量变化以及乙烯在液相中的浓度变化见图 5.9。为维持反应器内的压力，需要调节进料乙烯流量，当温度升高时，反应速率增加，乙烯的进料也需增加。淤浆聚合过程中，只有溶于溶剂的乙烯能进行聚合反应。当反应压力不变、温度升高时，乙烯在溶剂己烷中的溶解能力下降。

反应生成的聚合物量是温度和反应物浓度共同作用的结果。温度升高，反应速率常数增加、乙烯在溶剂中的浓度降低，在两者的共同作用下，聚合物量的增加速率小于 k_p 增加速率。

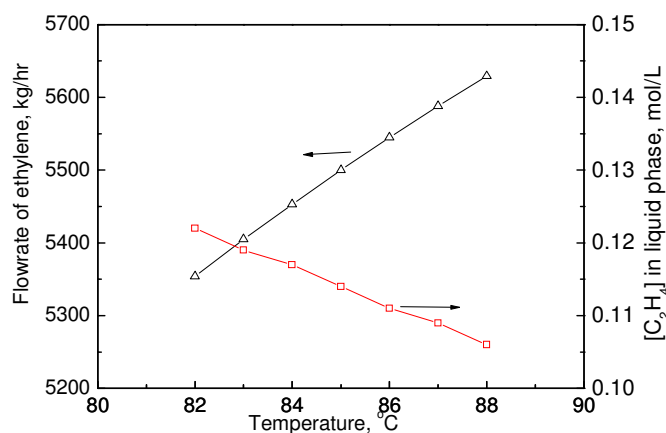


图5.9 乙烯液相浓度随温度的变化（压力恒定）

Fig5.9 Effect of reactor temperature on concentration of ethylene (P=Const.)

控制气相氢气乙烯浓度比、反应器液位、压力不变的条件下，当反应釜温度发生变化时，氢气在液相中的浓度变化趋势见图 5.10，氢气浓度均随温度的升高而降低。温度升高时，各活性位向氢气的链转移常数增加，反应过程中需要消耗的氢气用量增加。

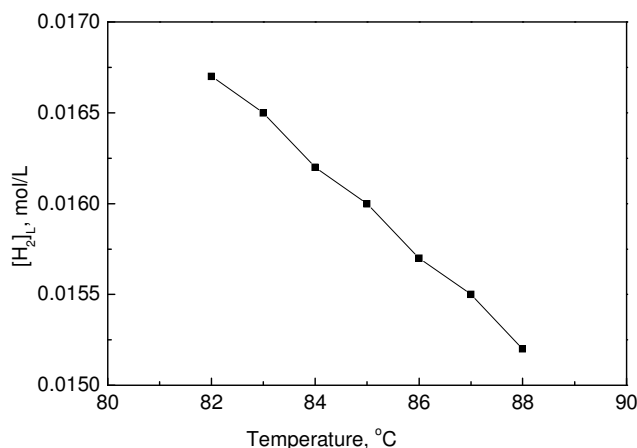


图5.10 液相氢气浓度随温度的变化（压力恒定）

Fig5.10 Effect of reactor temperature on hydrogen concentration in liquid phase (P=Const.)

聚合物的分子量由动力学常数和单体、链转移剂的浓度共同决定。温度对分子量的影响见图 5.11，分子量随温度的增加而下降。

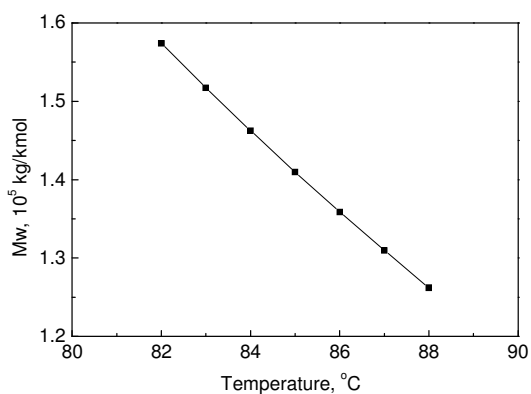


图5.11 液相反应器温度对聚合物分子量的影响（压力恒定）

Fig5.11 Effect of reactor temperature on weight-average molecular weight (P=Const.)

向氢气的链转移常数、向单体的链转移常数以及链增长速率常数对分子量的影响较明显。当温度升高时，链转移常数及链增长速率常数均增大；由于链转移活化能高于链增长活化能，链转移常数的变化幅度大于链增长速率常数变化幅度，即由于温度升高变化引起的动力学常数的增加而导致分子量变小。

除动力学外，体系中单体、链转移剂氢气的浓度也决定了聚合物分子量的大小。液相氢气参与反应，液相氢气浓度随温度的升高而降低，从表面上看，聚合物的分子量应随液相氢气的降低而增大，与模拟结果相反。究其原因，聚合物的分子量为氢气乙烯浓度比决定。在链转移的基元反应中，氢气浓度为 0.5 次方，单体浓度为 1 次方，从图 5.12 可见，液相中氢气乙烯浓度比随温度的升高而增大这与聚合物分子量随温度的升高而减少的规律相符合。

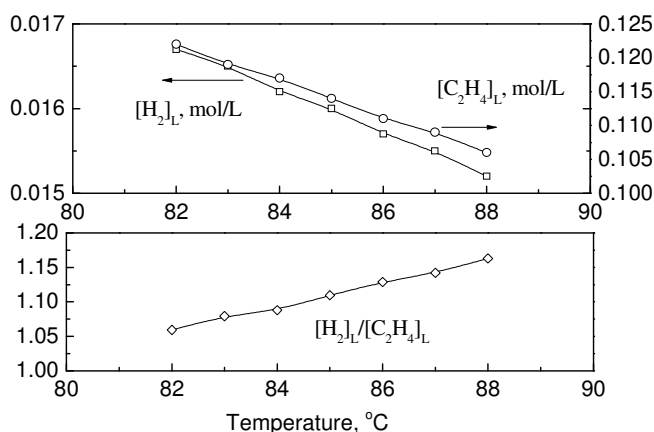


图5.12 氢气、单体浓度随温度的变化（压力恒定）

Fig5.12 Effect of reactor temperature on concentrations of hydrogen and monomer (P=Const.)

若温度改变过程中氢气、乙烯的进料流量保持不变，当温度升高时，反应器压力与聚合物生成量的变化见图 5.13。从图中可见，反应器压力随温度的升高而降低，聚合物量随反应器的温度升高略有升高。温度升高时，聚合速率增加，乙烯的消耗量增加致使反应器的压力下降；温度升高时，己烷饱和蒸汽压的升高对体系压力升高的贡献不如乙烯量的变化。

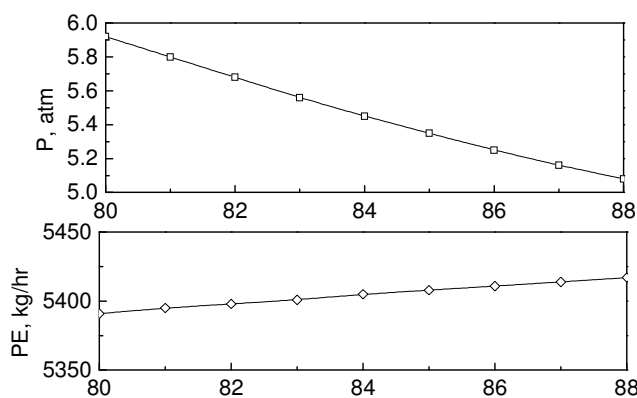


图5.13 反应器压力、聚合物生成量随温度的变化（乙烯进料恒定）

Fig5.13 Effect of reactor temperature on pressure and PE flowrate (F_{C₂H₄}=Const.)

若温度改变过程中氢气、乙烯的进料流量保持不变，当温度升高时，反应器压力与聚合物生成量的变化见图 5.14。从图中可见，各相中的氢气乙烯浓度比、聚合物分子量均随反应温度的升高而降低。当温度变化时，氢气乙烯浓度比的降低是由氢气、乙烯的溶解能力以及氢气、乙烯的消耗速率、反应器压力变化共同决定。

聚合物分子量随反应温度的升高而降低，液相中氢气乙烯浓度比降低时，聚合物分子量应该有所增加，事实正相反。决定聚合物分子量大小的主要因素包括氢气乙烯浓度比、链转移常数。链转移活化能高于链增长活化能，当温度升高时，链转移速率的变化快于链增长速率的变化，氢气乙烯浓度比共同决定链增长及链转移速率常数均增加，其 k_{tr}/k_p 的值增加，聚合物分子量下降。

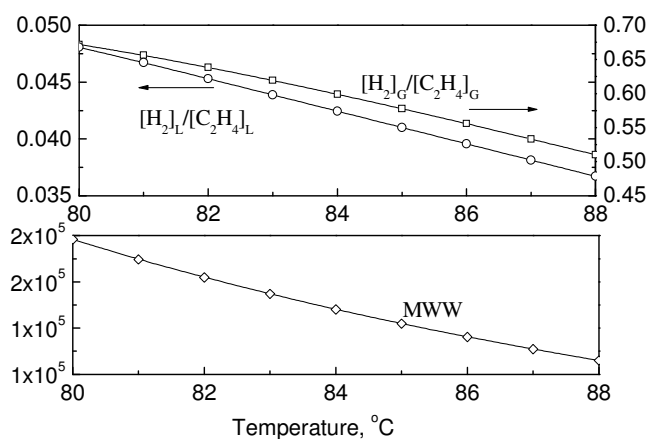


图5.14 氢气乙烯比、分子量随温度的变化(乙烯进料不变)

Fig5.14 Effect of reactor temperature on molecular weight and ratio of hydrogen to ethylene in liquid and gas phase ($F_{C_2H_4} = \text{Const.}$)

综上，当反应器液位、压力、气相氢气乙烯浓度比保持不变时，聚合物生成量随温度的升高而升高，聚合物分子量随温度的升高而下降。当反应液位、进料流量保持不变、反应温度升高时，反应器压力下降、聚合物生成量增加、聚合物分子量下降。

5.3.2 反应体积 (Polymerization volume)

采用控制乙烯进料流量控制反应器压力、氢气进料流量控制气相氢气乙烯浓度比不变，考察反应体积变化对聚合物生成量、聚合物分子量的影响规律。

由图 5.15可见，随反应体积的增加，聚合物生成量及物料在反应器内地停留时间随之增加。当停留时间增加时，乙烯的消耗速率增加，为维持反应器的压力，乙烯的进料流量随之增加。

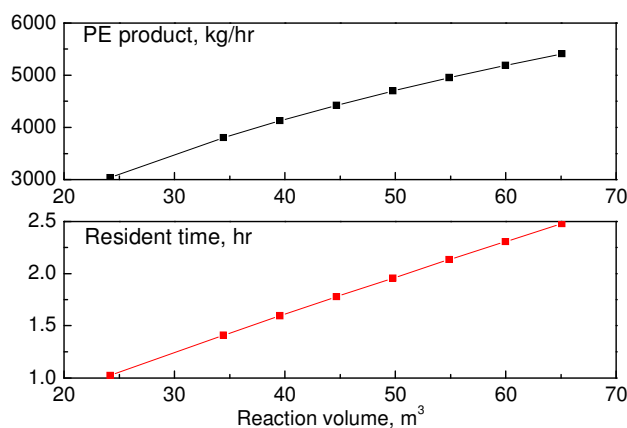


图5.15 反应体积对聚合物量及停留时间的影响

Fig5.15 Effect of reaction volume on PE flowrate and residence time

当反应温度不变时，聚合物的分子量对反应体积的增加略有下降，其结果见图 5.16。在反应温度不变时，聚合物的分子量由液相氢气乙烯浓度比决定，当反应体积增加时，乙烯的进料流量增加，液相中氢气乙烯浓度比略有降低。

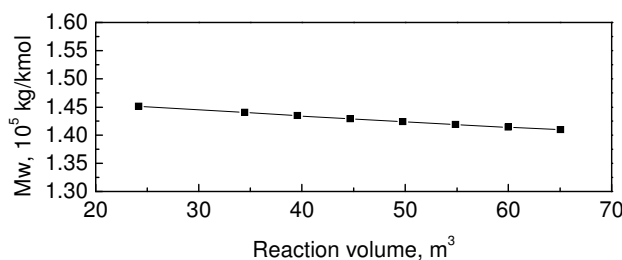


图5.16 反应体积对聚合物分子量的影响

Fig5.16 Effect of reaction volume on weight-average molecular weight of PE

综上，控制反应器压力、气相氢气乙烯浓度比不变，反应体积增加，聚合物的生成量增加，分子量略有增加。为提高反应器的生产能力，可以增加液相反应体积，但其产量受到反应器所需气相空间以及撤热能力的限制。

5.3.3 [H₂]/[C₂H₄]

在淤浆乙烯聚合工艺中，产品的熔融指数通过调节反应器气相氢气乙烯的浓度比进行控制。在其他工艺条件不变时，熔融指数随氢气与乙烯的摩尔比的增大而增加，调节反应器的氢气浓度，以达到产品所要求的熔融指数值。

保持反应器的单体、循环母液进料流量、反应温度不变，考察不同的氢气乙烯浓度比对反应状态的影响。

当氢气乙烯浓度比增加时，体系中氢量增加，需提高氢进料流率以达到设定值。随氢气进料流量的增加，反应器压力随之增加系的氢气总浓度增加，氢气在汽液两相的浓度同时增加，其变化曲线见图 5.17。

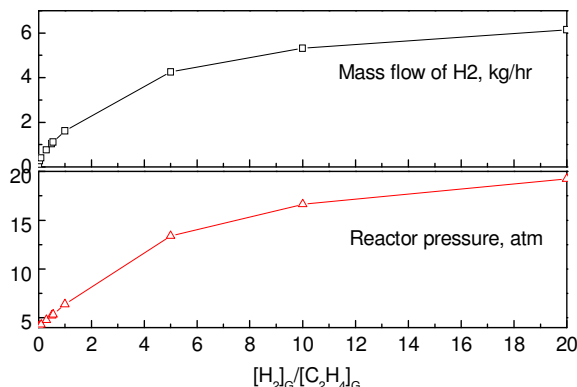


图5.17 氢气进料流量、反应器压力随氢气乙烯比的变化（乙烯进料保持恒定）
Fig5.17 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on hydrogen flowrate and reactor pressure ($F_{C_2H_4} = \text{Const.}$)

聚合物分子量随气相氢气浓度的变化见图 5.18。氢气在该聚合体系中作为分子量调节剂加入。当氢气进料速率增加时，参加反应的液相氢气浓度随之增加，聚合物分子量逐渐降低。

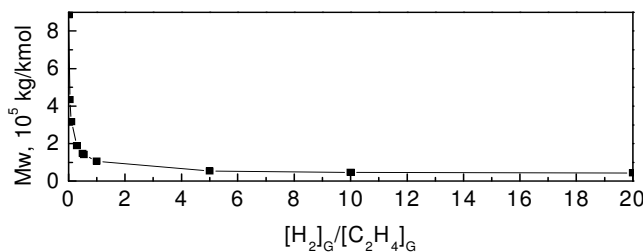


图5.18 氢气乙烯浓度比对聚合物分子量的影响（乙烯进料保持恒定）
Fig5.18 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on weight-average molecular weight of PE ($F_{C_2H_4} = \text{Const.}$)

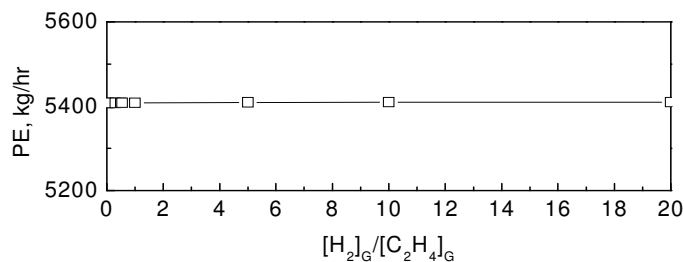


图5.19 气相氢气乙烯比对聚合量的影响（乙烯进料保持恒定）
Fig5.19 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on PE flowrate ($F_{C_2H_4} = \text{Const.}$)

影响聚合物生成速率的因素除动力学常数外包括聚合温度、单体浓度、催化剂浓度，氢气对聚合反应速率的影响可以忽略，其变化趋势见图 5.19。

操作过程中反应压力受控于反应器的设计压力，高反应压力的操作工艺使设备的初始投入加大，在反应过程中需要控制操作压力。考察反应压力受控条件下，气相氢气乙烯浓度比对反应状态的影响。

为使氢气乙烯浓度比增加，需要增加氢气的进料量，同时为维持反应器的压力不变，需要降低乙烯的进料量，氢气、乙烯进料量随氢气乙烯浓度比的变化见图 5.20。由于乙烯进料流量的急剧下降，在相同的工艺条件下，生成的聚合物量也下降。

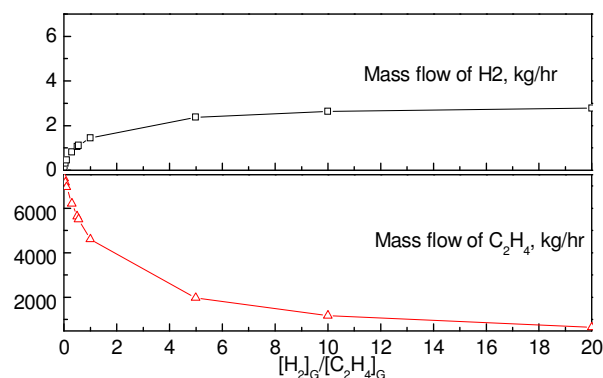


图5.20 氢气、乙烯进料流量随氢气乙烯比的变化（压力恒定）

Fig5.20 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on hydrogen flowrate and ethylene flowrate (P=Const.)

在相同压力下，当气相氢气乙烯浓度比增加时，氢气在气相中的浓度增加，则液相中氢气浓度相应增加、乙烯在液相中的浓度相应降低，从而造成聚合物分子量降低。其变化趋势见图 5.21。

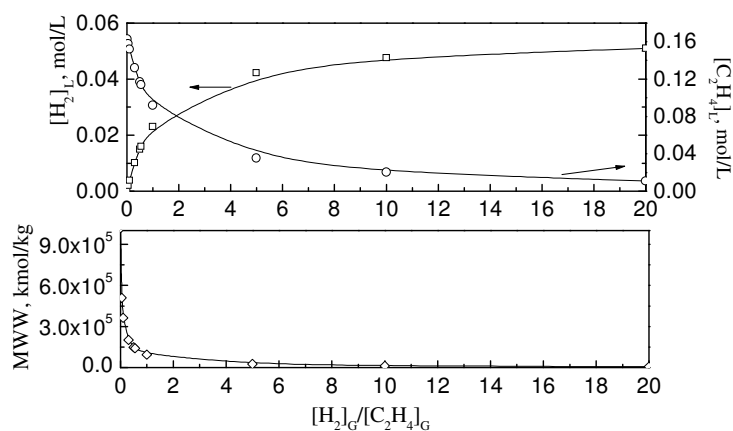


图5.21 液相氢气乙烯浓度、聚合物分子量随气相氢气乙烯比的变化(压力恒定)

Fig5.21 Effect of $[H_2]/[C_2H_4]$ in gas phase on H_2 and C_2H_4 concentration in liquid phase and molecular weight of PE (P=Const.)

综上，当气相氢气乙烯浓度比升高时，维持乙烯进料不变，反应压力升高，聚合量基本不变，聚合物的分子量降低；若维持反应压力不变，乙烯进料量降低，聚合量随之降低，聚合物的分子量降低。

5.3.4 进料流量 (Feed rate of the reactants)

考察进料流量变化对反应器操作状态的影响，在反应器温度和液位不变时，除氢气进料流量外，其余流量均按比例变化；氢气流量根据气相氢气浓度的设定控制。

从图 5.22可见，反应器出口总聚合量随进料流量的增加呈线性增加；聚合物浓度随进料流量的增加而有所减少，其原因在于进料流量的增加使反应液在反应器内的停留时间有所降低。但总聚合量随进料流量的增加而增加。随进料流量的增加，聚合量的增加逐渐变缓。

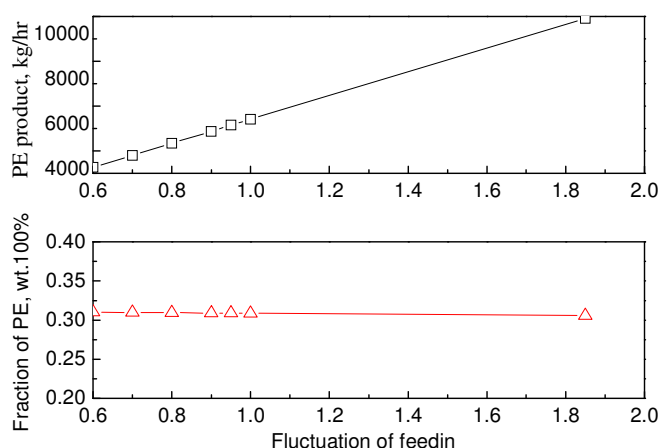


图5.22 进料流量对聚合物量及聚合物浓度的影响

Fig5.22 Effect of flowrate of feedin on flow rate and mass fraction of PE at outlet

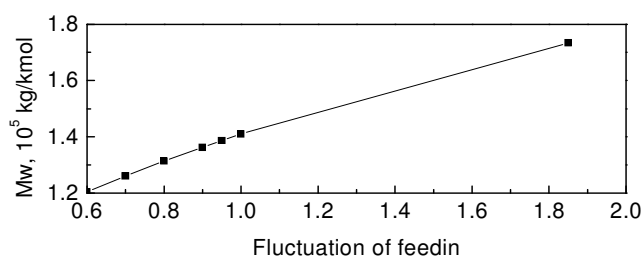


图5.23 进料流量对分子量的影响

Fig5.23 Flowrate of feedin variation effect on weight-average molecular weight of PE

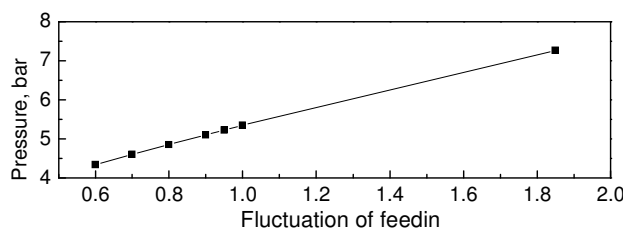


图5.24 进料流量对压力的影响

Fig5.24 Effect of flowrate of feedin on the reactor pressure

聚合物分子量随进料流量的增加而增加（图 5.23）。反应器压力随进料流量的变化见图 5.24，随进料流量的增加，反应器压力逐渐增加。当反应压力增加时，乙烯在液相中的溶解度增加，即液相中氢气乙烯的浓度比降低，从而使聚合物的分子量增加。

综上，为提高反应器的生产能力，可以采用进料流量按比例增加的方式进行，但需提高气相氢气乙烯浓度比，以使聚合物的分子量保持不变。

5.4 小结 (Concluding remarks)

以乙烯淤浆聚合工艺为对象，对乙烯淤浆聚合的催化剂活性位进行了分析，确定该催化剂的活性位个数为 5。

以聚合产量为目标，建立了聚合过程的单活性位模型；以聚合物分子量及其分布为目标，建立了聚合过程的多活性位模型；采用多牌号生产工艺对多活性位模型进行了验证，该模型对多牌号生产工艺及其聚合物分子量能很好的吻合；同时对多活性位模型进行了必要的简化。

以多活性位简化模型为基准，考察了反应温度、反应体积、气相氢气乙烯浓度比、进料流量工艺条件对聚合量、聚合物分子量以及相关操作状态的影响规律：

- a) 当反应温度升高时，聚合物生成量增加，聚合物分子量降低。
- b) 当反应体积增加时，聚合物的生成量增加，分子量略有增加。
- c) 当气相氢气乙烯浓度比升高时，维持乙烯进料不变，反应压力升高，聚合量基本不变，聚合物的分子量降低。
- d) 当采用进料流量按比例增加时，反应压力、聚合量、聚合物分子量皆上升。

维持相同的分子量增加聚合量的措施包括：升高反应温度降低气相氢气乙烯浓度比、增加反应体积提高气相氢气乙烯浓度比、增加进料流量提高气相氢气乙烯浓度比。

第6章 气相乙烯共聚合流程稳态模拟

CHAPTER 6 STEADY-STATE MODELING OF A GAS PHASE ETHYLENE COPOLYMERIZATION PROCESS

[Abstract] In an ethylene gas phase polymerization process, the number of active sites for the catalyst is found to be five with the molecular weight distribution of polymer as target. Steady-state multiple active site model for an ethylene gas phase polymerization process is developed. It is validated using the polymer product and molecular weight distribution from plant data. The model could be applied to simulate the yield, density and molecular weight distribution accurately.

[摘要] 以乙烯气相共聚工艺为研究对象，对聚合物分子量分布进行分峰得到淤浆聚合催化剂的活性位数为5。以反应器聚合量和分子量及分布为目标，建立了催化剂单活性位、多活性位的全流程稳态模型，并采用另一牌号的生产条件对模型进行了验证。该稳态模型能较好的模拟两个牌号的生产工况、聚合物分子量及分布、聚合物密度。

6.1 催化剂活性位分析 (Determination of catalyst active sites)

气相乙烯聚合流程中催化剂活性位分析的方法与淤浆乙烯聚合流程的分析方法相同。取稳定生产时的反应器出口粉料，分析得到其数均分子量为 22524、重均分子量为 131740，分子量分布曲线如图 6.1所示。

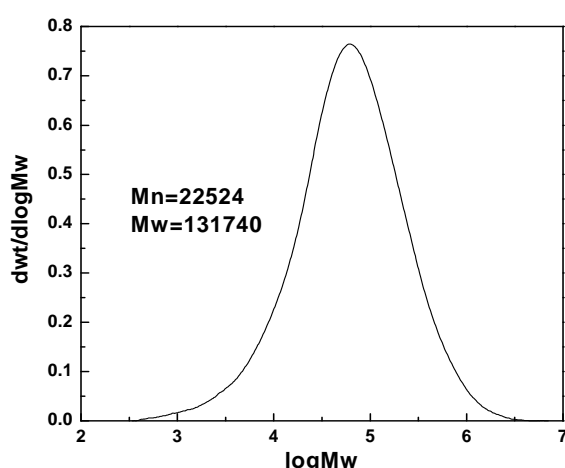


图 6.1 样品分子量分布

Fig6.1 Curve of molecular weight distribution

在 2~6 个不同的活性位个数情况下对样品的分子量分布进行 Flory 拟合；再

比较不同活性位下的拟合值和测量值的残差以及平均分子量和多分布指数, 依据残差最小、多分布指数最接近实际值确定活性位个数。

样品在二个、三个、四个、五个、六个活性位时的分峰结果依次如图 6.2 所示, 不同活性位个数拟合的参数和产品性质分别如表 6.1 所示。

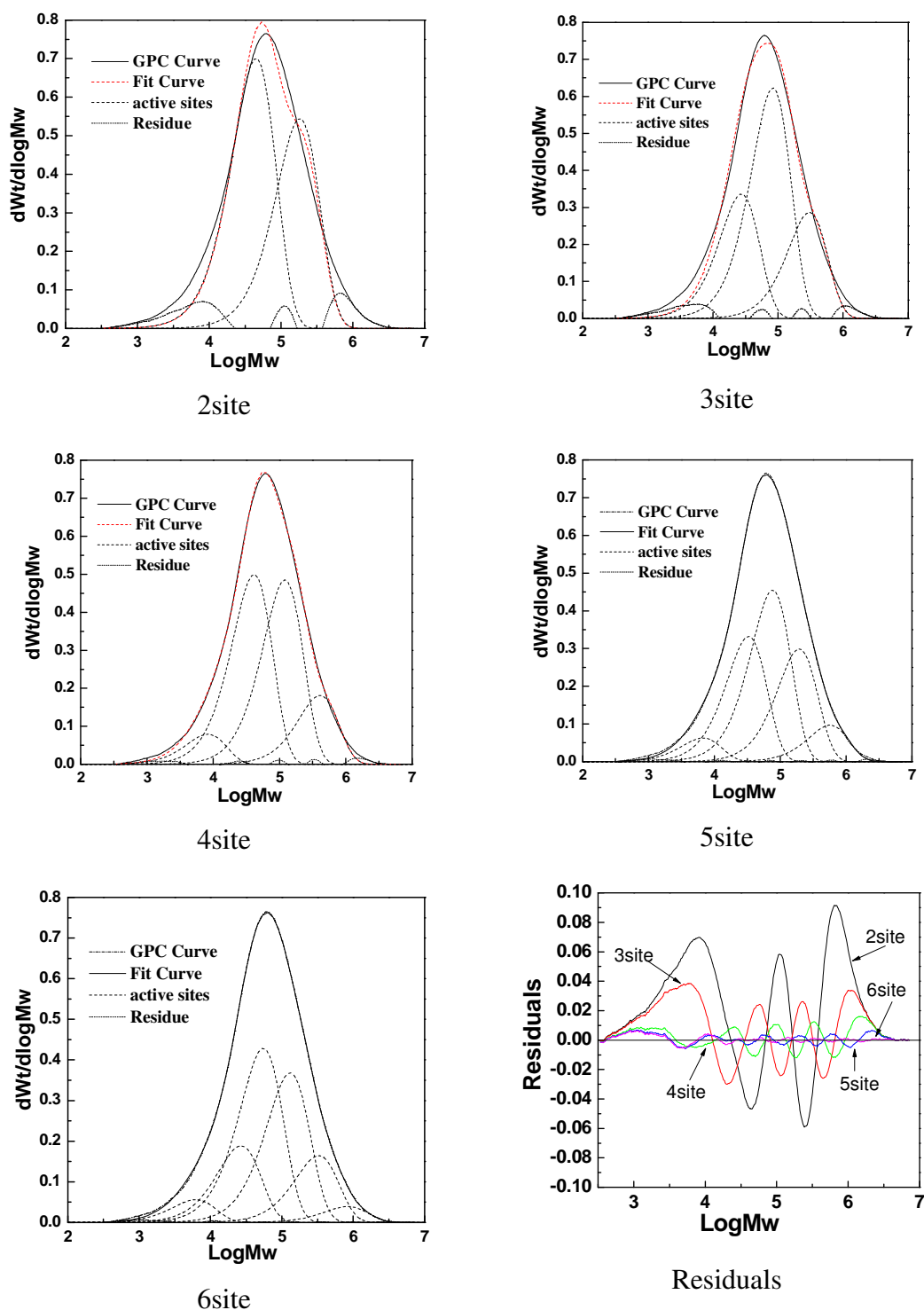


图6.2 分峰计算值与实际生产值比较

Fig6.2 Deconvolution of sample into most probable weight-average molecular weight distributions by different site model

表6.1 样品的 Flory 分峰的分子量列表

Table 6.1 Molecular weight calculated by different site-models

Site	2	3	4	5	6
Mn	3.35E4	3.01E4	2.38E4	2.30E4	2.28E4
Mw	1.05E5	1.19E5	1.23E5	1.29E5	1.31E5
PDI	3.14	3.95	5.16	5.57	5.75

从图中可以看出，活性位个数越多，拟合的残差越小，分布指数也越接近产品实际值。二个、三个活性位时残差振荡很大，五个、六个活性位时残差已基本平稳，二个、三个活性位时分布指数偏差较大，四个活性位之后分布指数已接近测量值。活性位个数越多，模型就越复杂，因此活性位个数不易选得过多，但需能反应出产物的分子量分布；从残差比较和产品性质列表可以看出，五个活性位已经能满足需要，选择五个活性位的动力学模型。

6.2 稳态模型建立 (Development of steady-state models)

6.2.1 单活性位模型 (A single active site model)

根据各动力学常数对聚合物生成量、聚合物分子量模拟结果的影响规律对动力学常数进行整定，使模拟结果符合实际工业生产。

假设流程中使用的催化剂只有一个活性位，过程中使用的物性模型与淤浆聚合流程相同，该模型需要达到的目标为反应器内聚合物的生成量、以及聚合物的数均分子量。

当以单活性位模型进行模拟时，由于动力学参数的差异，只是调整至数均分子量与分析结果符合，体系中链转移剂的消耗有所不同，则循环气的组成与实际操作条件不符，故断开循环气的物流，其流程的单活性位流程见图 6.3，用于单活性位模型建立的操作条件见表 6.2。在该模型中断开的循环气两边的物流量及组成也是模型的考核条件之一。

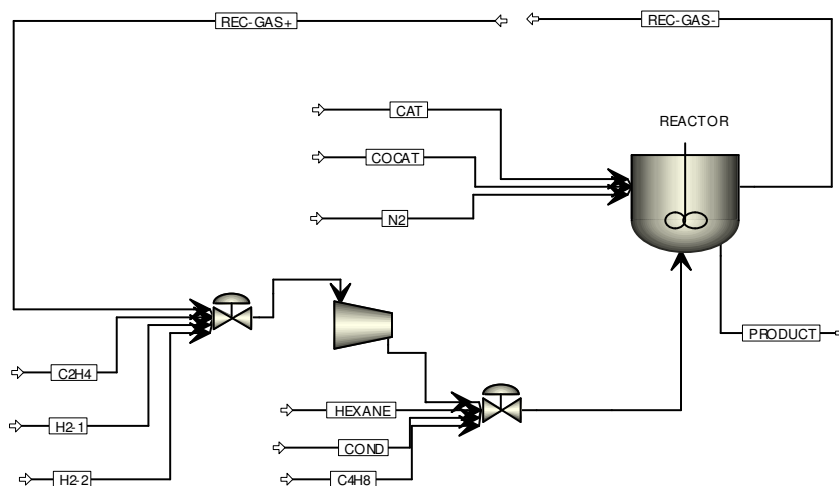


图6.3 单活性位模型流程

Fig6.3 Flowsheet of single-site model for gas phase ethylene polymerization process

表6.2 反应单元稳态操作数据

Table 6.2 Operating conditions for the gas phase ethylene polymerization process

Item	Unit	Value
Flowrate of hydrogen	kg/hr	4.00
Flowrate of ethylene	kg/hr	25634
Flowrate of 1-butene	Kg/hr	2479.5
Flowrate of recycle comonomer and hexane	kg/hr	2092.28
Temperature in reactor	°C	84.5
Pressure in reactor	Mpa	2.21
Partial pressure of ethylene	Mpa	0.67
Flowrate of Circulation gas	Ton/hr	1098.40
$[H_2]/[C_2H_4]$ in circulation gas	Mol/mol	0.189
$[C_4H_8]/[C_2H_4]$ in circulation gas	Mol/mol	0.304
Density of PE	kg/m ³	0.92
Melt index of PE	g/10min	2.44

在单活性模型中，根据乙烯淤浆聚合流程的多活性位模型简化结果，在气相乙烯聚合流程中动力学的基元反应只考虑助催化剂活化、链引发反应、链增长反应、向单体链转移、向氢气链转移、自失活反应，同时考虑了共聚反应。

根据上述操作条件及分析结果，调整乙烯-丁烯链增长速率常数以及向氢气链转移常数的指前因子，得到了气相乙烯聚合流程的单活性位模型，其反应机理

及动力学参数及其与温度的关系见表 6.3。

表6.3 模拟计算得到单活性体系的反应常数

Table 6.3 Kinetic constants of single-site model

Reaction	Reactant 1	Reactant 2	Pre-exponential factor	Active energy Kcal/mol
ACT-COCAT	TiCl ₄	TEA	220000000	9
CHAIN-INIT	C ₂ H ₄		1.875e+10	10
CHAIN-INIT	C ₄ H ₈		1e+09	10
PROPAGATION	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	1.875e+10	10
PROPAGATION	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈	1e+09	10
PROPAGATION	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	1.4e+10	10
PROPAGATION	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈	330000000	10
CHAT-MON	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	27600000	14
CHAT-MON	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈	78900000	14
CHAT-MON	C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	27600000	14
CHAT-MON	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈	78900000	14
CHAT-H ₂	C ₂ H ₄	H ₂	4.2e+10	14
CHAT-H ₂	C ₄ H ₈	H ₂	4.2e+10	14
DEACT-SPON			7920	12

表6.4 牌号 G2 单活性位模型模拟结果

Table 6.4 Results of simulated by single-site model for grade G2

		Plant data	Results
Input	T, °C	84.5	
	P, MPa	2.21	
	Flowrate of C ₂ H ₄ , kg/hr	25634	
	Flowrate of H ₂ , kg/hr	4	
	Flowrate of 1-butene, kg/hr	2479.5	
	Recycle condensate, kg/hr	2092.28	
Output	PE at outlet, kg/hr	—	28.93
	Fraction of butane in polymer, mol/mol	0.046	0.045
	[H ₂]/[C ₂ H ₄] in circulation gas	0.189	0.189
	[C ₄ H ₈]/[C ₂ H ₄] in circulation gas	0.304	0.306
	MWN	22524	22762

对牌号 G2 生产工艺过程进行比较。从表 6.4可以看出，G2 生成的聚合物量

与乙烯及共聚物的进料量基本吻合，气相组成中氢气乙烯比、丁烯乙烯比与工业操作状况接近。因此，上述对于单活性位的动力学参数基本上能描述 LLDPE 的聚合过程。

6.2.2 多活性位模型建立及验证 (A multi-active sites model and its validation)

气相乙烯聚合流程的多活性位模型的建立方法与淤浆乙烯聚合流程模型类似。

以各活性位聚合物质量分率为目标，调整各活性位的增长速率常数，使生成的聚合物的质量分率与分峰结果相符合。调整过程中的目标函数为：

$$\min \left(\sum_{i=1}^5 (x_c - x_e)^2 \right)$$

其中 x_c 为质量分率的计算值， x_e 为质量分率的分峰值。调节变量为各活性位的增长速率常数 k_{p_i} 。

以各活性位聚合物的分子量为目标，调整各活性位的向氢气链转移常数，使生成的聚合物的分子量与分峰结果相符合，其目标函数为：

$$\min \left(\sum_{i=1}^5 (MW_c - MW_e)^2 \right)$$

调节变量为各活性位向氢气的链转移常数 k_{tr,H_2} 。

对分子量及分布进行解析，并对部分动力学进行了微调。各个活性位的动力学常数及活化能见表 6.5。

表6.5 5 活性位模型动力学参数

Table 6.5 Kinetic constants of 5site-model

Type	Site	Reactants1	Reactants2	Pre-Exp	Act-Energy kcal/mol
ACT-COCAT	1	TiCl4	TEA	220000000	9
ACT-COCAT	2	TiCl4	TEA	220000000	9
ACT-COCAT	3	TiCl4	TEA	220000000	9
ACT-COCAT	4	TiCl4	TEA	220000000	9
ACT-COCAT	5	TiCl4	TEA	220000000	9
CHAIN-INI	1	C2H4		1.89E+10	10
CHAIN-INI	1	C4H8		707000000	10

Chapt 6 Steady-state modeling of a gas phase ethylene copolymerization process

CHAIN-INI	2	C2H4		1.89E+10	10
CHAIN-INI	2	C4H8		707000000	10
CHAIN-INI	3	C2H4		1.89E+10	10
CHAIN-INI	3	C4H8		707000000	10
CHAIN-INI	4	C2H4		1.89E+10	10
CHAIN-INI	4	C4H8		707000000	10
CHAIN-INI	5	C2H4		1.89E+10	10
CHAIN-INI	5	C4H8		707000000	10
PROPAGATION	1	C2H4	C2H4	2918000000	10
PROPAGATION	1	C2H4	C4H8	108900000	10
PROPAGATION	1	C4H8	C2H4	2178000000	10
PROPAGATION	1	C4H8	C4H8	51380000	10
PROPAGATION	2	C2H4	C2H4	2.01E+10	10
PROPAGATION	2	C2H4	C4H8	752200000	10
PROPAGATION	2	C4H8	C2H4	1.51E+10	10
PROPAGATION	2	C4H8	C4H8	353500000	10
PROPAGATION	3	C2H4	C2H4	1.47E+10	10
PROPAGATION	3	C2H4	C4H8	550800000	10
PROPAGATION	3	C4H8	C2H4	1.10E+10	10
PROPAGATION	3	C4H8	C4H8	258900000	10
PROPAGATION	4	C2H4	C2H4	1.32E+10	10
PROPAGATION	4	C2H4	C4H8	493200000	10
PROPAGATION	4	C4H8	C2H4	9865000000	10
PROPAGATION	4	C4H8	C4H8	232500000	10
PROPAGATION	5	C2H4	C2H4	4281000000	10
PROPAGATION	5	C2H4	C4H8	159900000	10
PROPAGATION	5	C4H8	C2H4	3200000000	10
PROPAGATION	5	C4H8	C4H8	75160000	10
CHAT-MON	1	C2H4	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	1	C2H4	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	1	C4H8	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	1	C4H8	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	2	C2H4	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	2	C2H4	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	2	C4H8	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	2	C4H8	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	3	C2H4	C2H4	27600000	14

CHAT-MON	3	C2H4	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	3	C4H8	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	3	C4H8	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	4	C2H4	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	4	C2H4	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	4	C4H8	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	4	C4H8	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	5	C2H4	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	5	C2H4	C4H8	78900000	14
CHAT-MON	5	C4H8	C2H4	27600000	14
CHAT-MON	5	C4H8	C4H8	78900000	14
CHAT-H2	1	C2H4	H2	4.14E+10	14
CHAT-H2	1	C4H8	H2	4.14E+10	14
CHAT-H2	2	C2H4	H2	2.46E+10	14
CHAT-H2	2	C4H8	H2	2.46E+10	14
CHAT-H2	3	C2H4	H2	4.22E+10	14
CHAT-H2	3	C4H8	H2	4.22E+10	14
CHAT-H2	4	C2H4	H2	5840000000	14
CHAT-H2	4	C4H8	H2	5840000000	14
CHAT-H2	5	C2H4	H2	8500000	14
CHAT-H2	5	C4H8	H2	8500000	14
DEACT-SPON	1			7920	12
DEACT-SPON	2			7920	12
DEACT-SPON	3			7920	12
DEACT-SPON	4			7920	12
DEACT-SPON	5			7920	12

在进行活性位解析之后, 牌号 G2 聚合物分子量及分布比较见表 6.6 和图 6.4, 出口分子量及分布与测量值能很好的吻合; 聚合物的熔融指数稍和密度稍偏高, 出口聚合物的产量以及气相氢气乙烯摩尔比与工业操作相符; 气相丁烯乙烯摩尔比稍高, 其可能的原因在于回收凝液的丁烯浓度的存在误差。说明 5 个活性位动力学参数的解析是成功的。

表6.6 牌号 G2 分子量及分布模拟值与测量值的比较

Table6.6 Comparison between model results and plant data for grade G2

		Plant data	Simulated data
Properties of polymer	MWN, kg/kmol	22524	23240
	MWW, kg/kmol	131740	130287
	PDI	5.85	5.606
	Melt Index, g/10min	2.52	2.67
	Density, kg/m ³	0.918	0.920
Operation conditions	PE in outlet, T/hr	27.78	27.81
	[H ₂]/[C ₂ H ₄] in circulation gas	0.189	0.189
	[C ₄ H ₈]/[C ₂ H ₄] in circulation gas	0.304	0.306

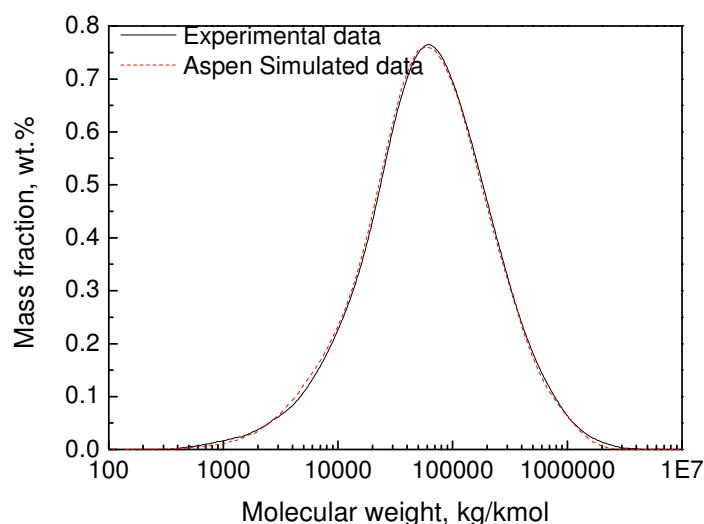


图6.4 牌号 G2 样品分子量分布曲线比较

Fig6.4 Comparison of molecular weight distribution of grade G2 between experimental data and aspen simulated

为了考察模型的适应性，牌号为 G1 的乙烯聚合过程进行模拟，并对聚合物性能以及操作条件进行了比较。从表中可见，样品的熔融指数偏高，即聚合物的分子量偏低；聚合物的密度与测量值相近；气相氢气乙烯比、丁烯乙烯比与测量值相近，出口聚合物 PE 流量小于根据脱气仓出口根据旋转阀计算的值。

分析其原因，比较采集的数据中催化剂活性项发现，G1 的催化剂活性高于 G2，造成模拟的聚合物量值降低。当催化剂活性高时，可以认为催化剂的增长速率常数增大，当 K_p 增大而链转移常数不变时，模拟所得的聚合物分子量将增大，从而使模拟得到的熔融指数降低。

表6.7 牌号 G1 分子量及分布模拟值与测量值的比较

Table6.7 Comparison of molecular weight between model results and plant data for grade G1

		Plant data	Simulated data
Properties of polymer	MWN, kg/kmol		27609
	MWW, kg/kmol		143264
	PDI		5.19
	Melt Flow Index, g/10min	1.17	1.64
	Density, kg/m ³	0.918	0.919
Operation conditions	PE in outlet, T/hr	30.29	27.92
	[H ₂]/[C ₂ H ₄] in circulation gas	0.136	0.135
	[C ₄ H ₈]/[C ₂ H ₄] in circulation gas	0.333	0.330

对于不同批号的催化剂, 在得到催化剂活性的基础上, 将稳态模型的反应模块中的链增长动力学常数进行相应的改变, 可得到与工业值相近的模拟结果。

第7章 牌号切换过程模拟与优化

CHAPTER 7 MODELING AND OPTIMIZATION OF GRADE TRANSITION PROCESS

[Abstract] Two transient state models are developed for industrial ethylene slurry polymerization process and industrial ethylene gas copolymerization process. They are validated using plant operating conditions on grade transition process. The variations of the simulated polymer molecular weight, melt index and polymer density as functions of time are in good agreement with plant data. The transition time of hydrogen feeding could be shortened to a significant extent.

Concluding remarks

A transient state model is built up with ASPEN DYNAMICS PLUS for an industrial ethylene slurry polymerization process. It is validated with the plant data of a grade transition process from low melt index polymer to a high melt index product. Moreover, a policy of grade transition is proposed. The transition time could be shortened by 12%.

Another transient state model is developed for an industrial ethylene gas phase copolymerization process. The simulated results of molecular weight, melt index and density are in good agreement with industrial data for grade transition process. The transition time of the hydrogen feeding could be shortened by 20%.

[摘要] 以工业乙烯淤浆聚合工艺、工业乙烯气相聚合工业为研究对象，分别建立了两套装置的动态模型。利用工业装置上牌号切换过程对动态模型进行验证。模拟得到的不同时间聚合物分子量、熔融指数、聚合物密度与分析数据吻合。提出了氢气过调的切换策略，使过渡时间比工业切换方案明显缩短。

7.1 淤浆乙烯聚合过程动态模拟 (Dynamic modeling and optimization of slurry ethylene polymerization process)

7.1.1 过程动态模型建立 (Development a dynamic-state model)

将 S1 的稳态模型通过导入至 Aspen Dynamics, Aspen Dynamics 将自动增加 RCSTR 模块的控制，其控制参数包括反应器温度、压力以及液位。

在实际操作过程中，反应器的压力控制随体系中惰性组成的增加而放空来控制。

制。在模型中未考虑惰性气体的累积，两个反应器的压力只随反应器温度、进料组成、操作液位的变化而变化，故将反应器的压力控制器除去。反应器釜顶换热器的冷却介质流量来控制反应器的温度。反应器的出料速率控制反应器的液位。操作数据中液位是体系中气体含量和聚合物固含量的综合体现，故采用液位数据值来模拟反应器。压力控制器、温度控制器以及液位控制器均采用 PID 控制，信号反馈均为正反馈。

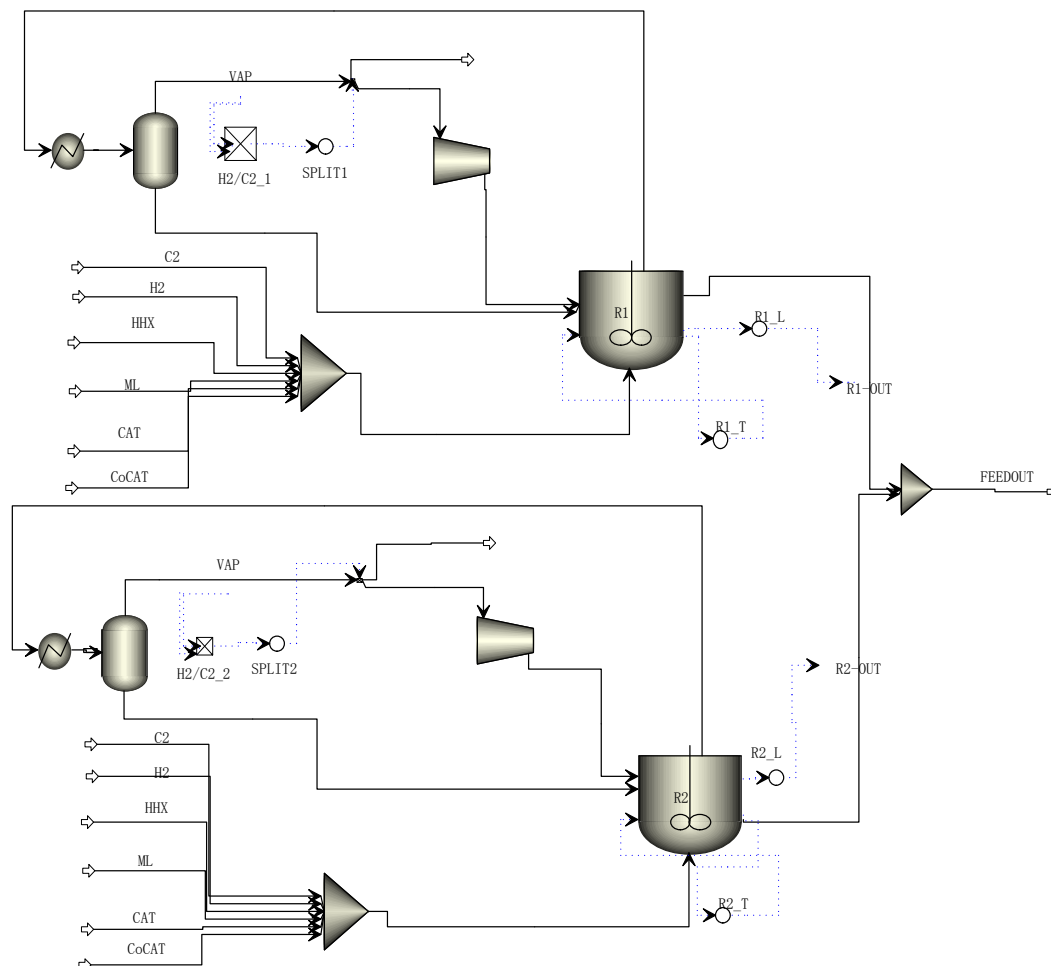


图7.1 乙烯淤浆聚合装置动态模拟流程

Fig.7.1 Dynamic model for ethylene slurry polymerization

气相氢气和乙烯的摩尔比采用放空量及氢气的进料量控制，取气相氢气和乙烯的摩尔比作为控制放空量的 PID 的输入。在实际操作过程中采用氢气进料和放空结合的方式控制气相组成，每一班操作人员的放空阀门的开度不同，导致进料氢气量的不同，从氢气的操作数据（图 7.2）可见，氢气的流量为阶跃性变化，在模拟过程中，取氢气的平均值作为输入。

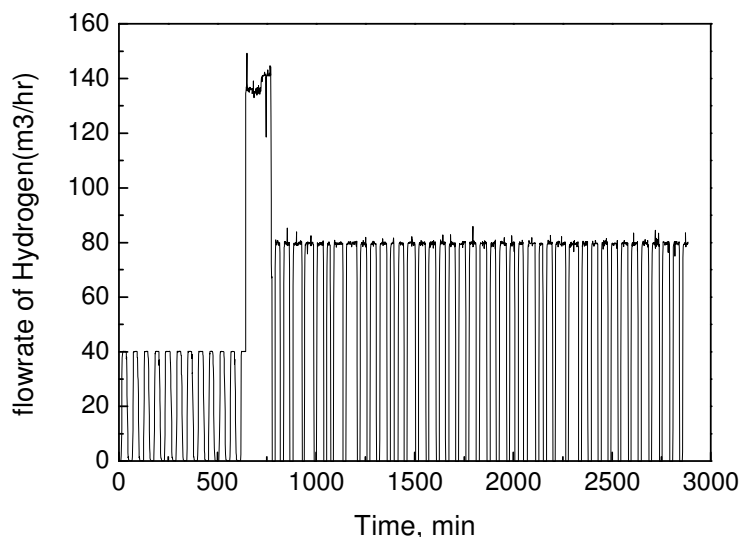


图7.2 氢气流量的变化

Fig7.2 Flowrate of hydrogen in grade transition process

该模型中控制器包括：第一反应器温度控制器、第二反应器温度控制器、第一反应器液位控制器、第二反应器液位控制器、第一反应系统气相氢气乙烯浓度比 Ratio-H₂/C₂_1、第二反应系统气相氢气乙烯摩尔浓度比 Ratio_H₂/C₂_2、第一反应系统气相氢气乙烯浓度比控制器 Split1 以及第二反应系统气相氢气乙烯浓度比控制器 Split2。

7.1.2 牌号切换过程验证 (Validation of the grade transition process)

该过程从牌号 P1 切换至 P2，两个牌号都为并联操作。其工艺控制指标见表 8.1。从表 7.1 可见，第一反应釜中，牌号 P2 和牌号 P1 的气相氢气乙烯浓度比相差较大，从而使熔融指数的变化显著；第二反应釜中，主要的不同条件在于反应温度。

表7.1 牌号 P1、P2 操作条件区别

Table7.1 Comparison of operation conditions for two grades

Grades		P1		P2	
Operation mode		Parallel		Parallel	
MI	g/10min	0.8~1.1		5.0~7.0	
Reactor		1st Reactor	2nd Reactor	1st Reactor	2nd Reactor
H ₂ /C ₂ =	mol ratio	~0.5	~0.5	2.2~2.6	0.75~0.9
Temperature	℃	85	85	84	80
Melt index	g/10min	0.9~1.1	0.9~1.1	30~40	1.6~2.0

1、工业切换方案描述

切换开始时，保持乙烯进料不变；全开第一反应器氢气进料，关闭放空阀；提高第二反应器的氢气进料，关闭放空阀，尽快使氢气和乙烯的浓度比调至设定值；同时提高两个反应器的催化剂进料。

(1) 第一反应器操作数据变化过程

第一反应器的操作过程变化见图 7.3。从图 7.3 可见，乙烯的流量并没有按照指定的切换方案进行，流量没有保持在 5.5T/hr，母液的流量随牌号的切换而降低。

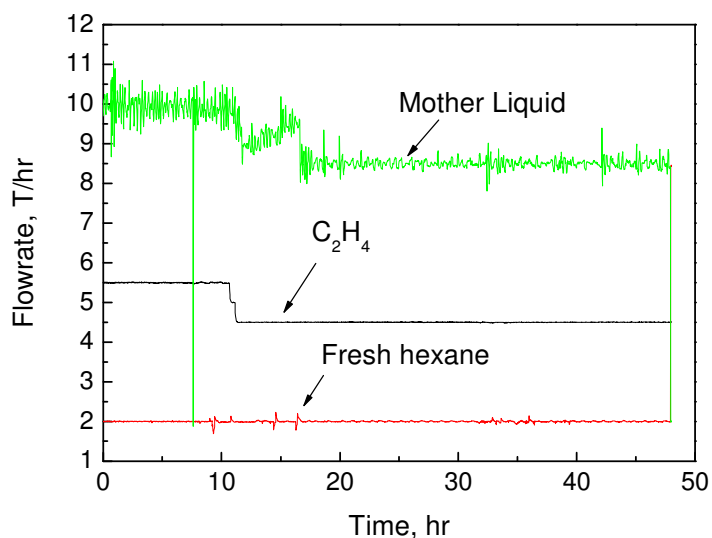


图7.3 乙烯、己烷及母液进入第一反应器的流量

Fig7.3 Flowrate of ethylene, hexane and mother liquid to 1st reactor

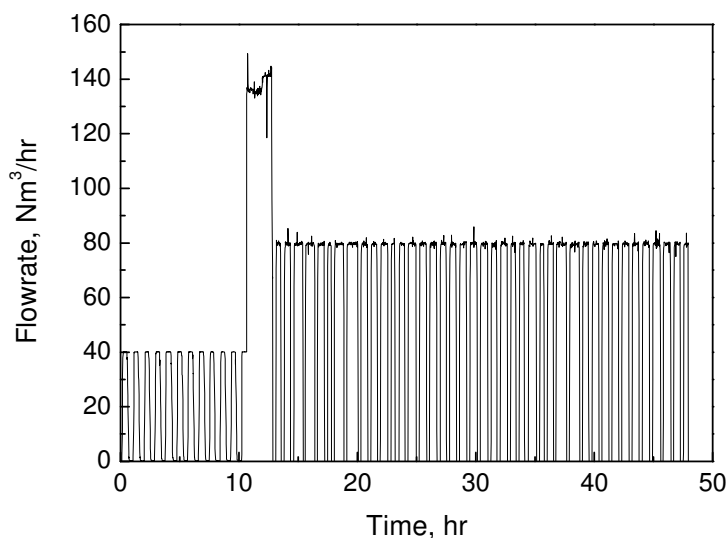


图7.4 进入第一反应器氢气流量随时间的变化

Fig7.4 Flowrate of hydrogen to 1st reactor

从图 7.4可见，氢气流量在切换的初期急剧增大，并且氢气的进料并没有阶跃停止，随着时间的推移，D2205 气相氢气和乙烯的浓度比达到指定值后，进入体系的氢气流量的最大值降低，并出现氢气进料的阶跃调整。

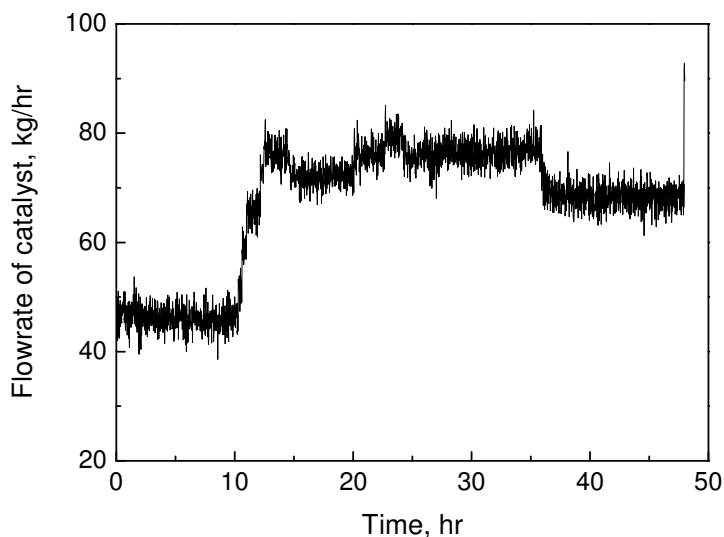


图7.5 进入第一反应器催化剂流量随时间的变化
Fig7.5 Flowrate of catalyst to 1st reactor

从图 7.5可见，在切换过程中，催化剂流量增大。

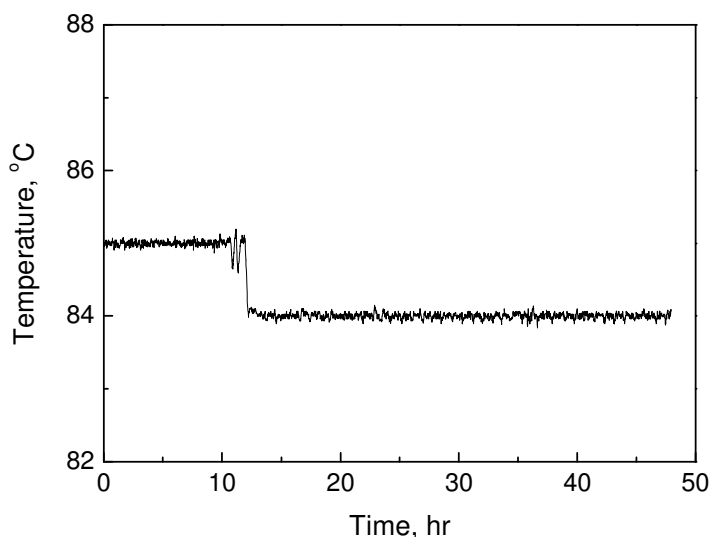


图7.6 第一反应器温度变化随时间的变化
Fig7.6 Temperature in 1st reactor varied with time

反应器温度随时间的变化可从图 7.6中得到，两种牌号之间的温度差异很小，只有 1°C 的差异，反应器温度达到新的设定值需要的时间很短。

(2) 第二反应器操作数据变化过程

第二反应系统中操作数据随时间的变化见图 7.7~图 7.10。同第一反应器系统类似，乙烯的进料与设定值不符，为 4.5T/hr。由于第二反应器两牌号之间的氢气乙烯浓度比的差别比较小，氢气进料流量的变化不大，在切换初期氢气流量有较大幅度的变化。

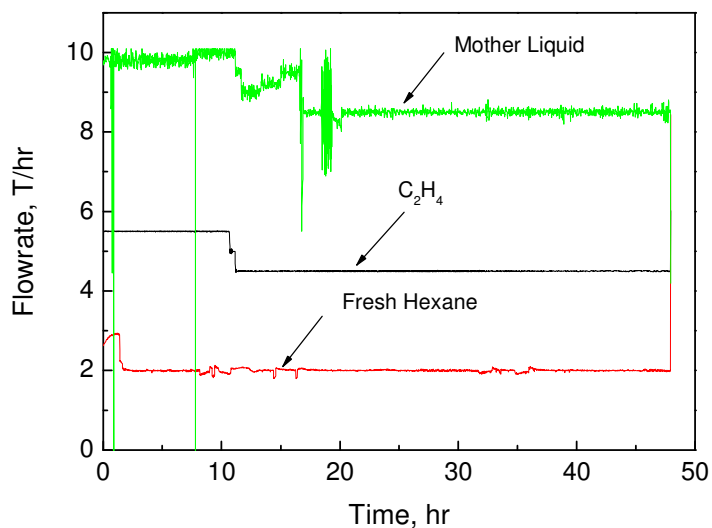


图7.7 乙烯、己烷及母液进入第二反应器的流量

Fig.7.7 Flowrate of ethylene, hexane and mother liquid to 2nd reactor

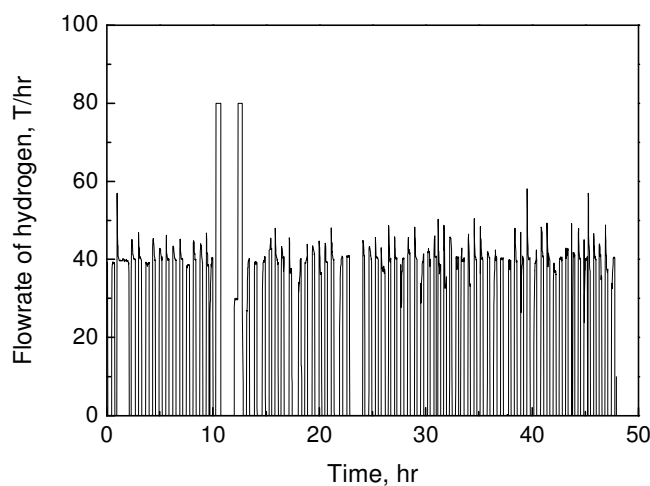


图7.8 进入第二反应器氢气流量随时间的变化

Fig. 7.8 Flowrate of hydrogen to 2nd reactor

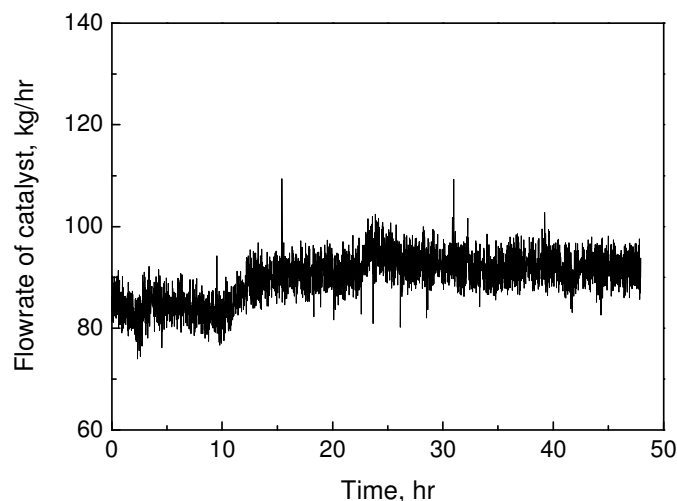


图7.9 进入第二反应器催化剂流量随时间的变化

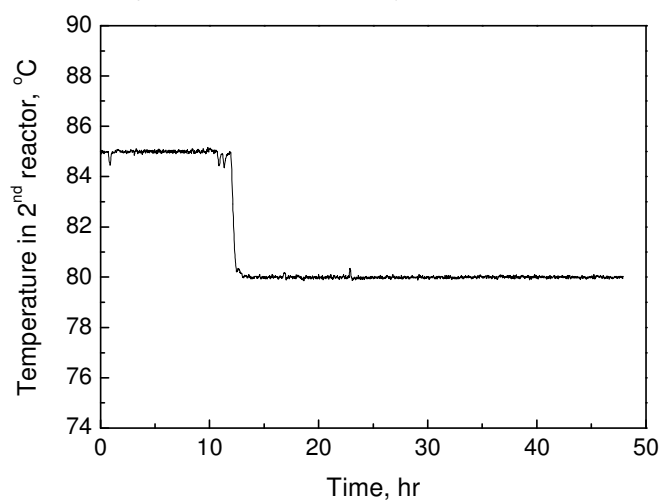
Fig. 7.9 Flowrate of catalyst to 2nd reactor

图7.10 第二反应器温度变化随时间的变化

Fig. 7.10 Temperature in 2nd reactor varied with time

催化剂的流量随切换过程而增加，第二反应器温度从 85°C 变化至 84°C，并且快速达到另一稳态点。

进料体系中乙烯、己烷、母液、催化剂和助催化剂的流量均根据现场数据的拟合后输入。进料中氢气的输入由于工业过程中控制方案不清楚，氢气的流量阶跃变化，在本次模拟过程中，采用平均值输入。

2、模拟结果比较

(1) 分子量

图 7.11和图 7.12分别是第一反应器、第二反应器出口聚乙烯的分子量模拟值与实验值的比较，从图中可以看出，该动态模型能很好的跟踪聚合物分子量的变

化。

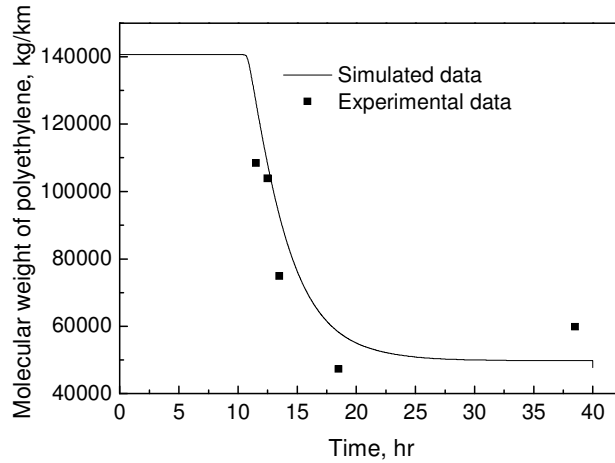


图7.11 第一反应器出口重均分子量模拟值与实验值的比较

Fig7.11 Comparison of molecular weight of polyethylene in 1st reactor between simulated data and experimental data

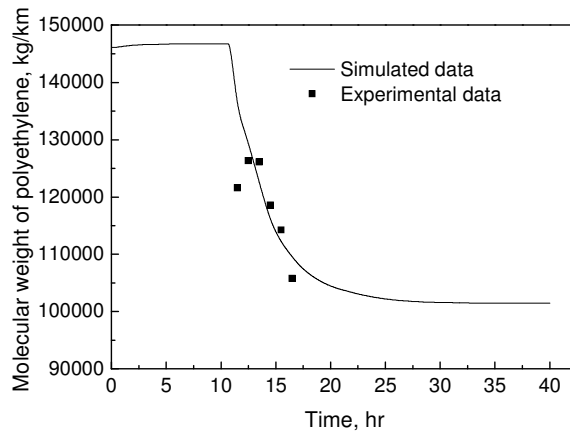


图7.12 第二反应器出口分子量模拟值与实验值的比较

Fig7.12 Comparison of molecular weight of polyethylene in 2nd reactor between simulated data and experimental data

(2) 熔融指数

在聚合物质量的表征方法中建立了聚乙烯的熔融指数与分子量及分布的关系。通过该关系以及模拟的分子量及分布的值，模拟计算得到聚合物熔融指数，比较结果见图 7.13。从图中可以看出，模拟值能够跟踪过程的变化。

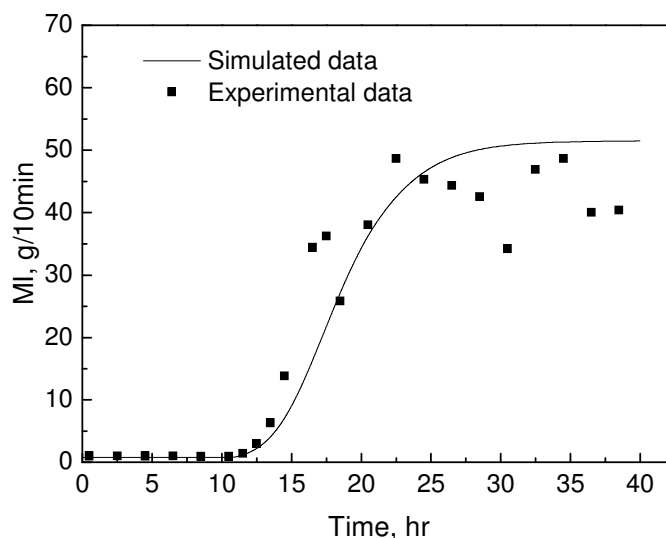


图7.13 第一反应器出口聚合物熔融指数模拟结果比较

Fig7.13 Comparison of melt index of polyethylene in 1st reactor between simulated data and experimental data

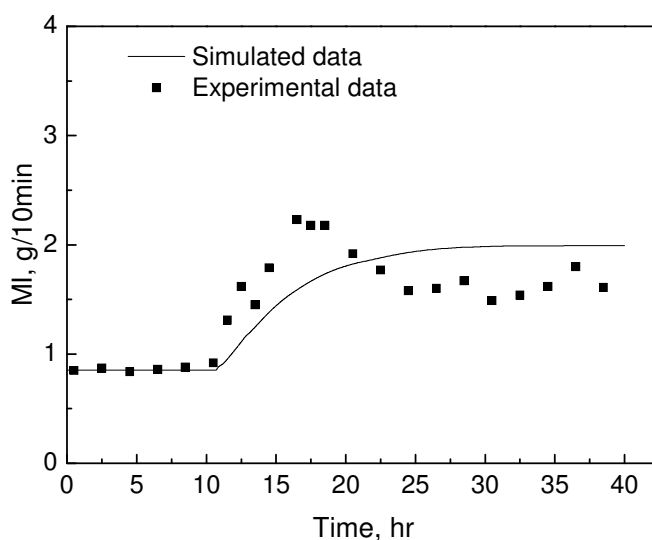


图7.14 第二反应器出口聚合物熔融指数模拟结果比较

Fig7.14 Comparison of melt index of polyethylene in 2nd reactor between simulated data and experimental data

从图 7.14 中发现，在反应时间达到 17 小时后，聚合物的熔融指数模拟值与分析值存在差异。

(3) 气相氢气乙烯摩尔比

气相氢气乙烯摩尔比的变化规律见图 7.15、图 7.16。由于在模拟过程中氢气的进料以平均值进料，没有考虑氢气进料阀门脉冲变化对过程的影响，其模拟变化趋势与工业操作过程基本吻合。

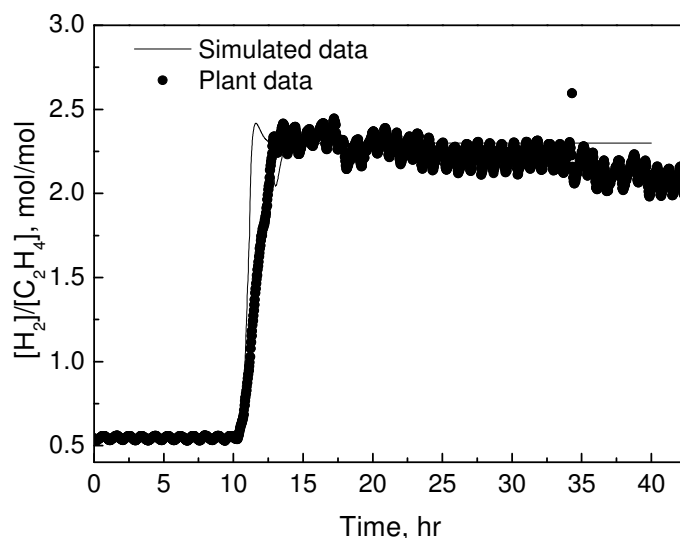


图7.15 第一反应器气相氢气乙烯摩尔比模拟结果

Fig7.15 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase in 1st reactor between simulated data and plant data

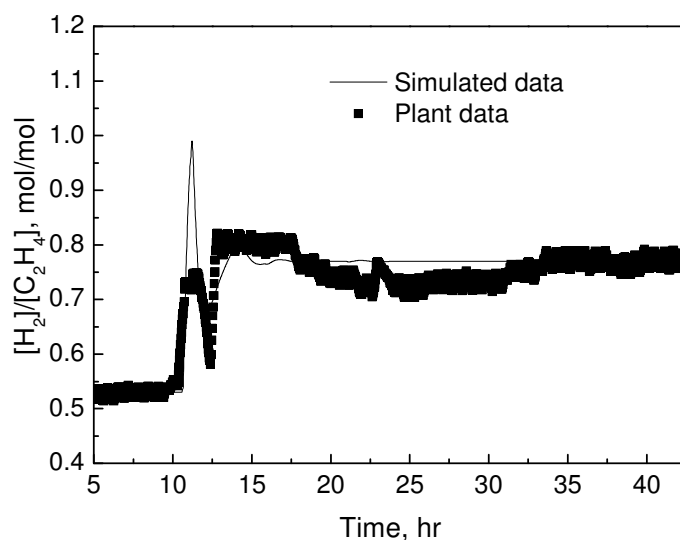


图7.16 第二反应器气相氢气乙烯摩尔比模拟结果

Fig7.16 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase in 2nd reactor between simulated data and plant data

7.1.3 牌号切换过程优化 (Optimization of the grade transition process)

在模拟过程中,切换初始将气相乙烯摩尔比设定为下一牌号的设定值,当气相的摩尔比达到设定值时,氢气的进料开始减少,并且放空阀打开,而此时反应器出口的分子量(熔融指数)并没有达到设定值。由此设想,将气相的氢气乙烯摩尔比的设定值提高,当出口的分子量降低到一定要求后,再将设定值改为下一

牌号的稳定值。

1、切换方案输入值比较

在切换初期提高氢气的进料，有利于反应器出口的分子量快速达到要求。同时降低稳定态的氢气进料，有利于降低体系的放空。优化策略与工业策略氢气的进料见图 7.17。

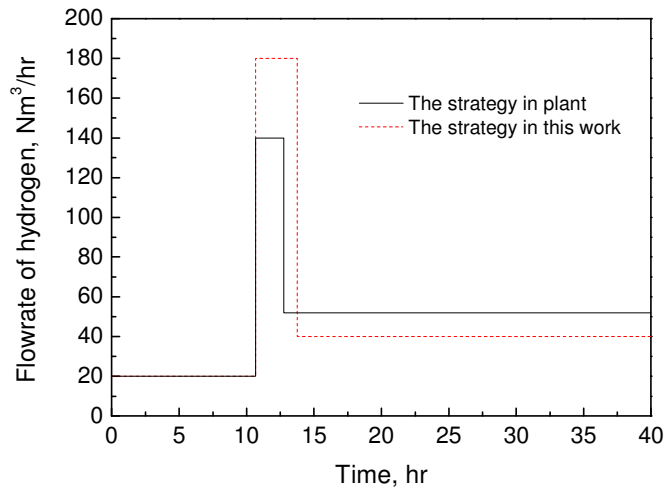


图7.17 两种策略氢气进料流量比较

Fig7.17 Comparison of flowrate of hydrogen to reactor between plant and this work

2、两种切换策略模拟结果比较

气相氢气乙烯摩尔比的变化过程见图 7.18。优化方案在切换初期摩尔比的大于工业方案，稳定态时两者相同。

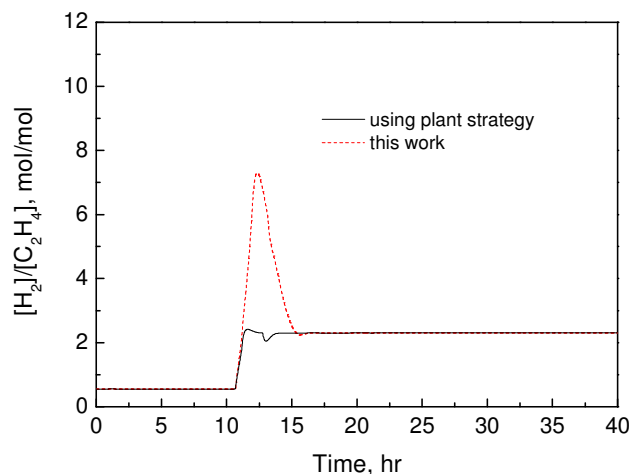


图7.18 第一反应器气相[H₂]/[C₂H₄]比较

Fig7.18 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase in 1st reactor between plant strategy and this work

从图 7.19可见，由于优化方案的 $[H_2]/[C_2H_4]$ 值大于工业方案，放空阀关闭的时间长于工业方案，在下一稳态时，体系的放空量接近于前一稳态，少于工业方案。

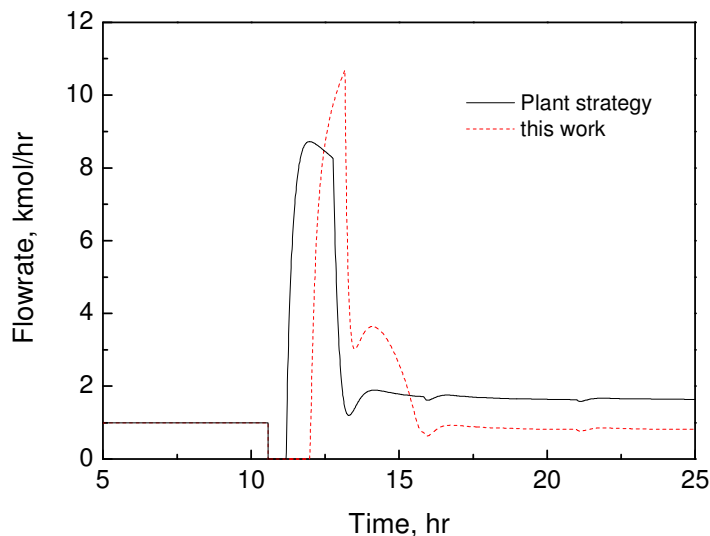


图7.19 第一反应系统气相放空量比较

Fig7.19 Comparison of flowrate to flare in 1st reactor between plant strategy and this work

过程切换从 10.67 小时开始，分子量达到稳态的指标为 ± 10000 。优化方案的反应器出口的分子量达到稳态需要的时间小于工业方案，且未出现波动。工业切换方案在 20.01hr 时进入稳态区域，而优化的切换方案在 18.85hr 时进入稳态区域，过渡时间缩短了 1.16 小时，与总过渡时间相比，过渡时间约缩短了 12%，其结果见图 7.20。

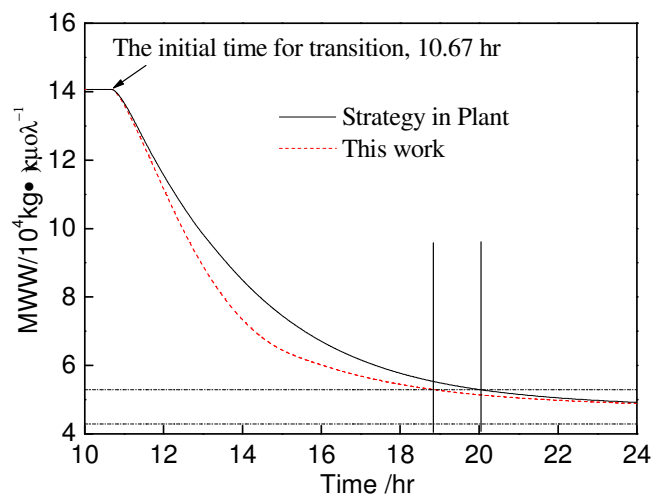


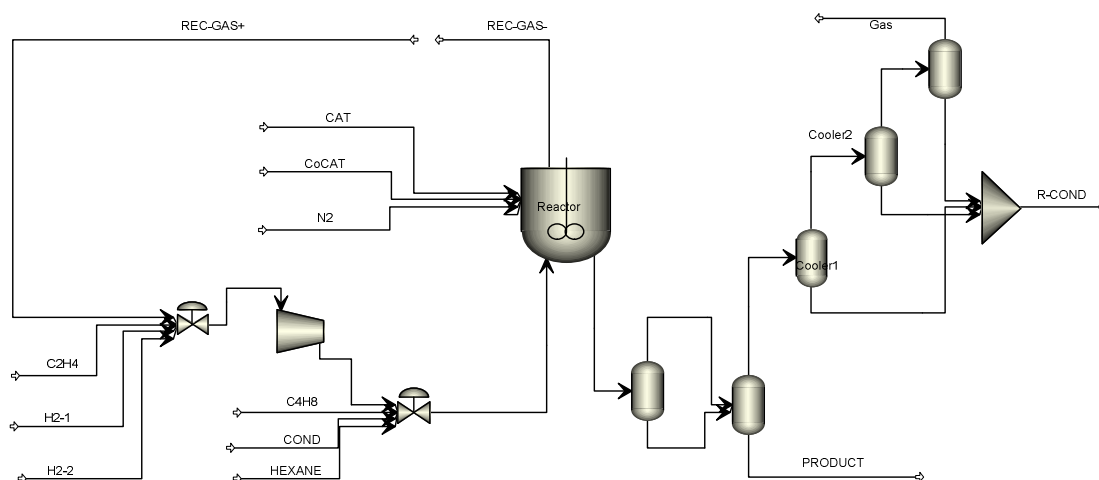
图7.20 反应器出口分子量的比较

Fig7.20 Comparison of molecular weight change between two transition strategies

7.2 气相乙烯聚合过程动态模拟与优化 (Dynamic modeling and optimization of gas phase ethylene copolymerization process)

7.2.1 动态模型建立 (Development a dynamic state model)

在稳态模型中未考虑反应器顶部循环气体的闭合,同时循环回收单体量未考虑共聚单体和冷却剂的冷凝量。在建立动态模型前需要加入脱气仓以及单体、冷却剂回收系统,添加的脱气仓等均采用 flash2 模块,其模型如下:



将稳态模型通过 File->Send to->Aspen Dynamics-Flow Driven 导入至 Aspen Dynamics, Aspen Dynamics 将自动增加 RCSTR 模块的控制,其控制参数包括反应器温度、压力以及料位。

在工艺流程介绍中,反应器的压力根据乙烯进料速度来控制;进料中共聚单体与乙烯的比率用于控制树脂的密度,进料中氢气与乙烯的比率来控制树脂的熔融失重。采用一个在线循环器分析仪测量共聚单体、氢气在乙烯中的比例,流动根据需要自动控制,保持所需要的循环气组成。己烷通过一台循环气在线分析仪来计量,流量根据保持循环气成分的需要来自动控制。

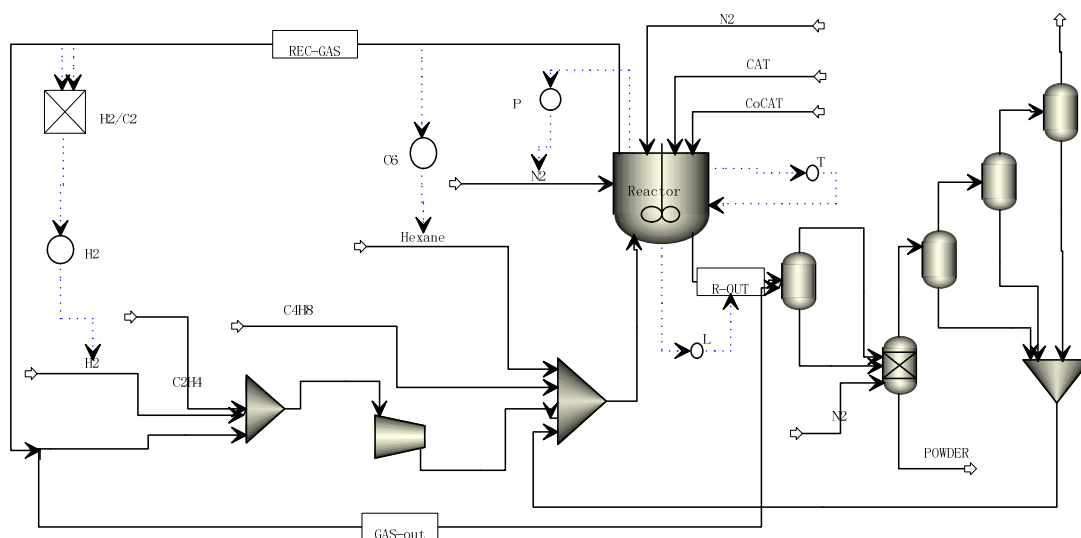


图7.21 工业乙烯气相聚合装置动态模拟流程

Fig7.21 Dynamic model for ethylene gas polymerization process

该模型中控制器包括：反应器温度控制器 T、液位控制器 L、压力控制器 P 气相氢气乙烯浓度比 H₂/C₂、气相己烷浓度控制器 C₆，其控制器的参数根据模拟结果进行微调。

7.2.2 牌号切换过程验证 (Validation of the grade transition process)

由于在 Aspen Plus 和 Polymers Plus 中气相循环没有形成闭环，且未考虑单体回收系统，故在 Aspen Plus 和 Polymers Plus 中模拟计算得到的牌号 G1 和 G2 的性质存在误差。

采用 Aspen Dynamic 中建立的动态模型，分别对牌号 G1 和 G2 进行验证，其模拟结果见表 7.2、表 7.3。两种牌号的聚合物熔融指数和密度与测量值相符、出口 PE 流量稍偏小。从比较结果可见，动态模型适合不同牌号的稳态计算。

表7.2 牌号 G1 牌号模拟结果比较

Table7.2 Comparison of polymer properties for grade G1 grade between simulated data and plant data

Item		Plant data	Simulated data
Polymer properties	MWN, kg/kmol	—	29948
	MWW, kg/kmol	—	150490
	PDI	—	5.02
	Content of 1-butene of polymer, mol%	—	0.045
	Melt index, g/10min	1.26	1.2
	Density, kg/m ³	918	918
Operation conditions	Flowrate of PE in outlet(T/hr)	33.2	32.1
	[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase, mol/mol	0.135	0.135
	[C ₄ H ₈]/[C ₂ H ₄] in gas phase, mol/mol	0.333	0.345

表7.3 G2牌号模拟结果比较

Table7.3 Comparison of polymer properties for G2 grade between simulated data and plant data

Item		Plant data	Simulated data
Polymer properties	MWN, kg/kmol	—	25179
	MWW, kg/kmol	—	132300
	PDI	—	5.25
	The content of 1-butene of polymer, mol%	—	0.047
	Melt index, g/10min	2.42	2.4
	Density, kg/m ³	917.5	917
Operation conditions	Flowrate of PE in outlet(T/hr)	31.6	30.8
	[H ₂]/[C ₂ H ₄] in gas phase, mol/mol	0.184	0.184
	[C ₄ H ₈]/[C ₂ H ₄] in gas phase, mol/mol	0.346	0.361

以牌号 G1 到 G2 的切换过程进行牌号切换过程的验证，该过程从低熔融指数产品过渡至高熔融指数产品。

1、工业切换过程描述

反应器的操作参数变化见图 7.22。从图 7.22a 可见，切换前乙烯的流量高于切换后，取稳定段的平均值，切换前的乙烯流量为 29799kg/hr，切换后的进料流量为 28444kg/hr。1-丁烯的进料流量基本不变，己烷的流量有所增加。

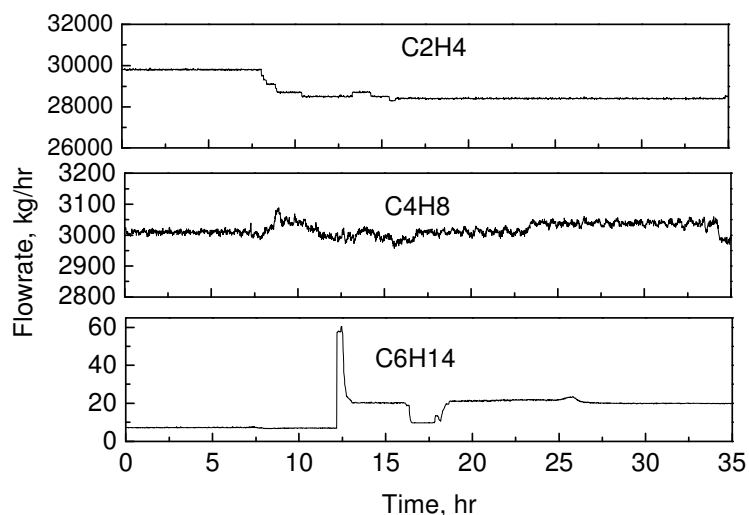


图7.22 乙烯、丁烯及己烷母液进入反应器的流量

Fig7.22 Flowrate of ethylene, 1-butene and hexane to reactor for ethylene gas copolymerization process

从图 7.23 可见，氢气进料分为两路，在稳定生产阶段，管路 A 的流量为零，即 A 管线只在牌号切换过程中开启；管路 B 的流量根据气相氢气乙烯浓度比进行调整。

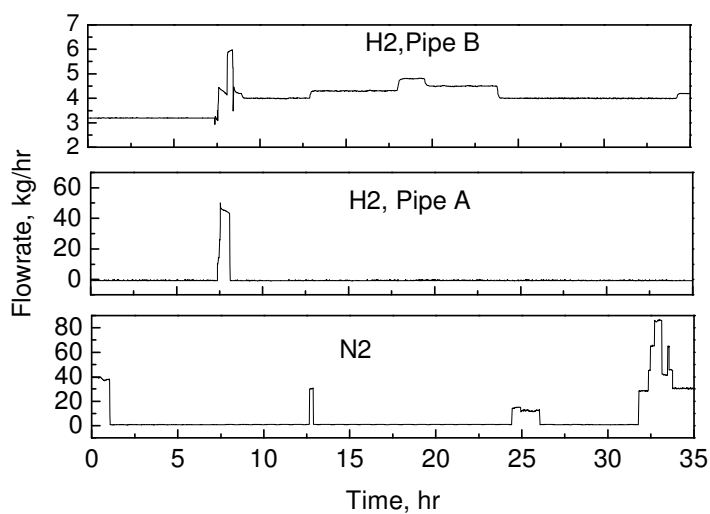


图7.23 进入反应器氢气流量、氮气流量随时间的变化

Fig7.23 Flowrate of hydrogen and nitrogen to reactor for ethylene gas polymerization process

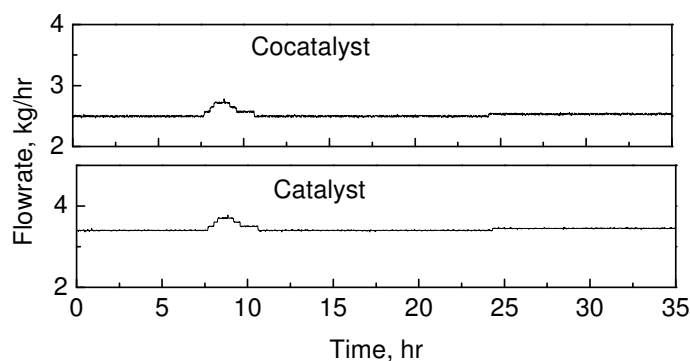


图7.24 进入反应器的催化剂、助催化剂流量随时间的变化

Fig7.24 Flowrate of cocatalyst, catalyst to reactor for ethylene gas polymerization process

从图 7.24可见，催化剂流量在切换前后变化较小，催化剂流量的变化只在切换初始阶段有所增加。

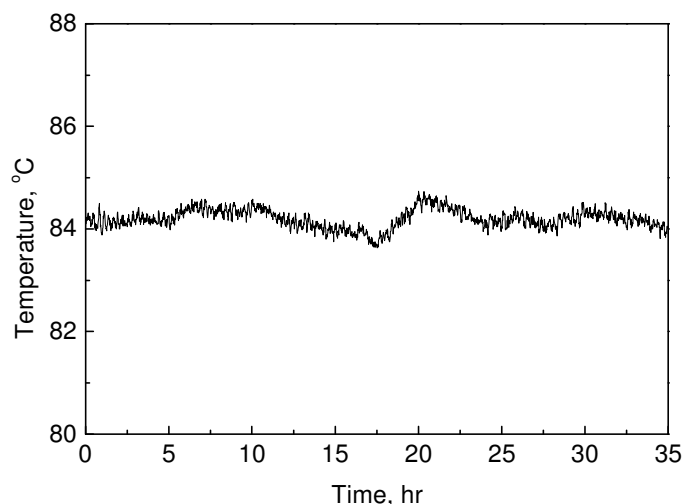
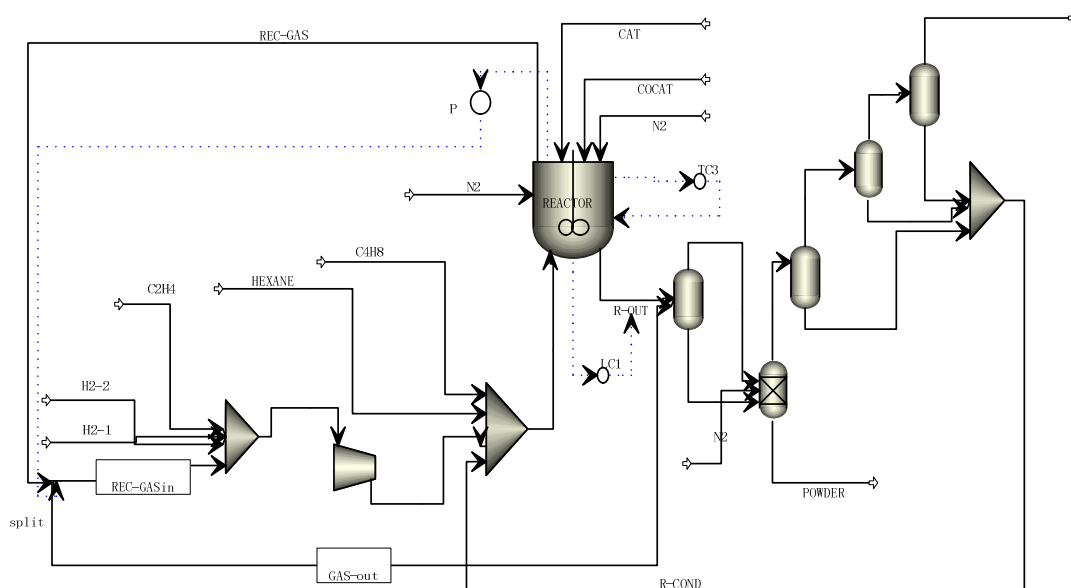


图7.25 反应温度随时间的变化

Fig7.25 Reaction temperature varied with time during grade transition process

反应器温度随时间的变化可从图 7.25中得到，两种牌号稳定生产时的温度相同，但温度存在一定的波动。

进料体系中乙烯、氢气、1-丁烯、催化剂和助催化剂、己烷的流量均根据现场数据的变化输入。压力控制器由放空阀控制。温度和料位控制器参数采用 Aspen Dynamics 的默认值。其流程如下：



2、模拟结果

反应器顶部循环气体的流量的变化规律见图 7.26。从图中可见，在低熔融指数产品生产时循环气量高于工业值，在高熔融指数产品生产时循环气的流量能够跟踪工业循环气体流量的测定值。

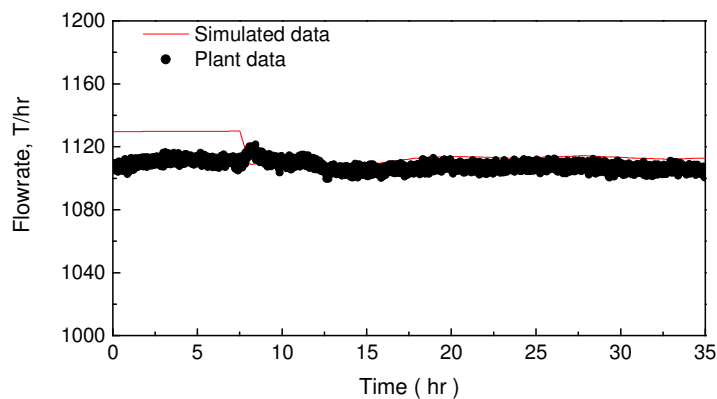


图7.26 循环气量模拟结果比较

Fig7.26 Comparison of flowrate for gas circulation between simulated data and plant data

反应器顶部循环气体的流量的变化规律见图 7.27。从图中可见，回收共聚单体凝液的流量能够较好的跟踪工业过程。

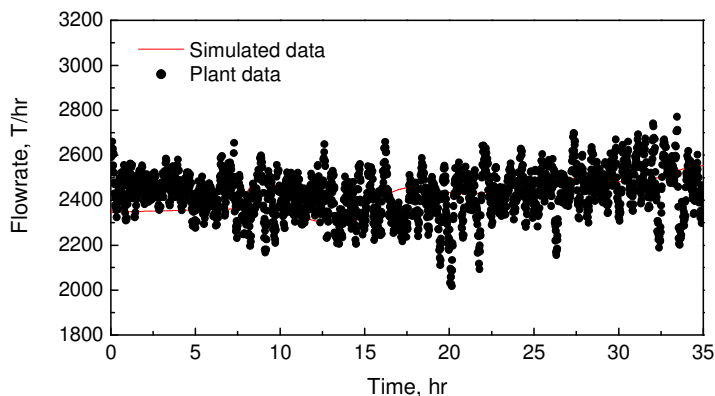


图7.27 回收共聚单体凝液模拟结果比较

Fig7.27 Comparison of flowrate of recycle condensate between simulated data and plant data

在聚合物质量的表征方法中建立了 PE 的熔融指数与分子量及分布的关系，模拟计算得到聚合物熔融指数。模拟结果比较结果见图 7.28，从图中可以看出，两个牌号的稳态过程熔融指数值与工业分析测试值相同，在切换初期模型的跟踪结果存在误差。由于未得到工业过程的熔融指数的控制方法，过渡过程中熔融指数的波动大于工业工业过程。

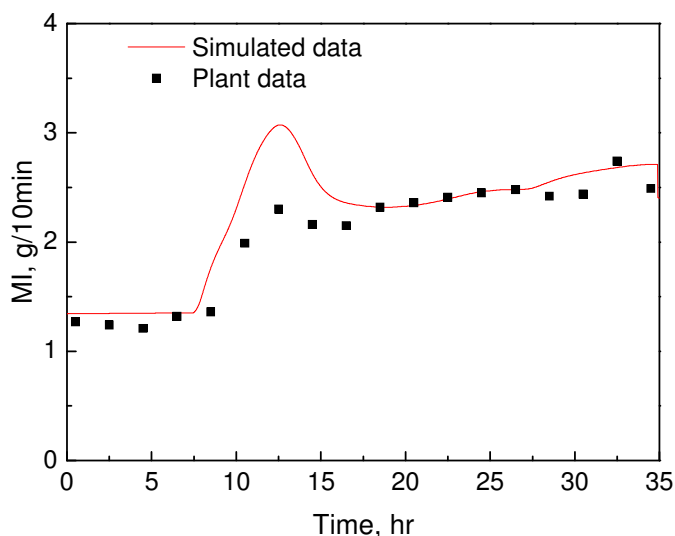


图7.28 反应器出口熔融指数模拟结果比较

Fig7.28 Comparison of melt index of polymer between simulated data and plant data

在聚合物质量的表征方法中建立了 PE 的密度与共聚物中丁烯摩尔分率的关系。

$$\rho = 0.966 - 0.2386C_x^{0.514}$$

通过该关系以及模拟得到的聚合物中丁烯组成，模拟计算得到聚合物 PE 的密度，比较结果见图 7.29。从图中可以看出，两个牌号 G1、G2 的密度与分析值

吻合。

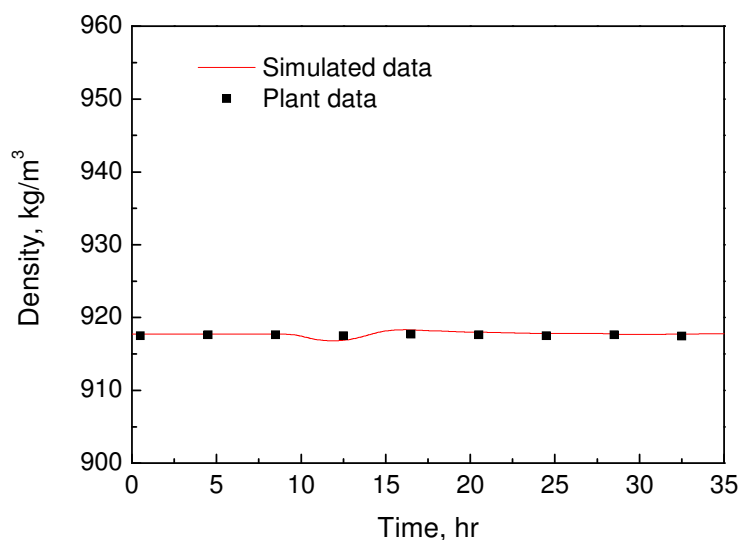


图7.29 反应器出口聚合物密度模拟结果比较

Fig7.29 Comparison of polymer density between simulated data and plant data

3、小结

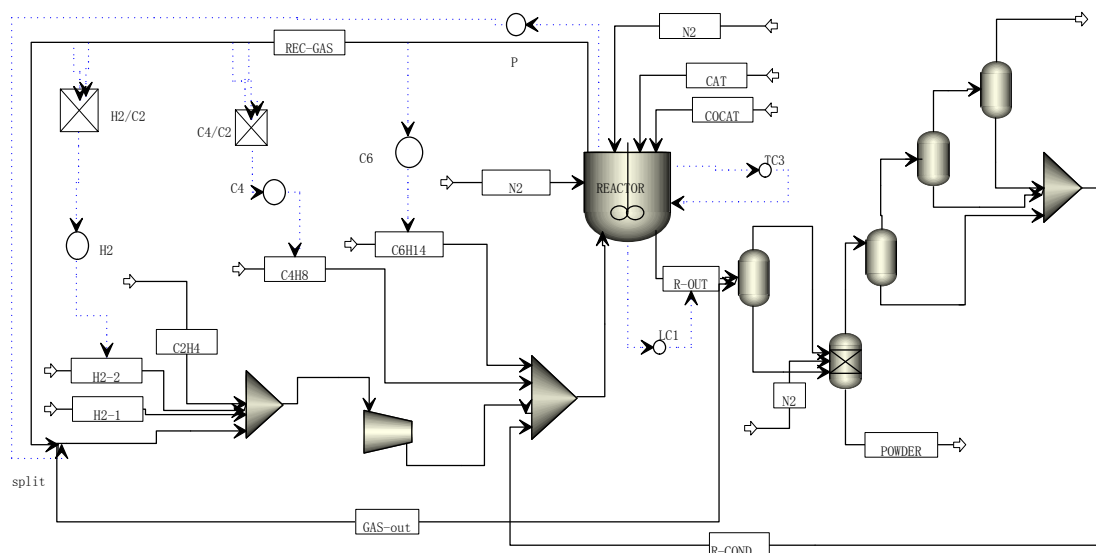
以工业过程中各股进料流量作为输入，在 Aspen Dynamics 中建立的动态模型能够跟踪聚合物熔融指数和密度的变化，在切换初期熔融指数的跟踪存在误差。其原因是未获得工业过程控制器及控制参量值，部分控制参量采用 Aspen Dynamics 中默认值。

7.2.3 牌号切换策略 (Strategy for the grade transition)

在动态模型中添加氢气乙烯比、丁烯乙烯比、己烷浓度、压力控制模块，乙烯进料、催化剂进料作为输入。其中氢气乙烯比的 PID 控制模块中积分时间为 5min、微分时间为 1min。

与淤浆聚合牌号切换过程类似，以氢气过调作为缩短过渡时间的方法。进料体系中乙烯进料、催化剂和助催化剂进料根据现场数据的变化输入。进料中氢气、氮气、己烷的输入由控制器控制，每个 PID 控制器的参数由 Aspen Dynamic 自动产生后微调。

温度和料位以及己烷浓度的控制器参数采用 Aspen Dynamics 的默认值。压力控制器由放空阀控制。温度和料位控制器参数采用 Aspen Dynamics 的默认值。其流程如下：



切换过程气相氢气乙烯摩尔比的变化规律见图 7.30。从图中可见，优化切换过程的氢气乙烯比与工业切换过程的具有相同的稳定性。且优化切换过程的氢气乙烯比浓度提前进入高熔融指数稳定段。

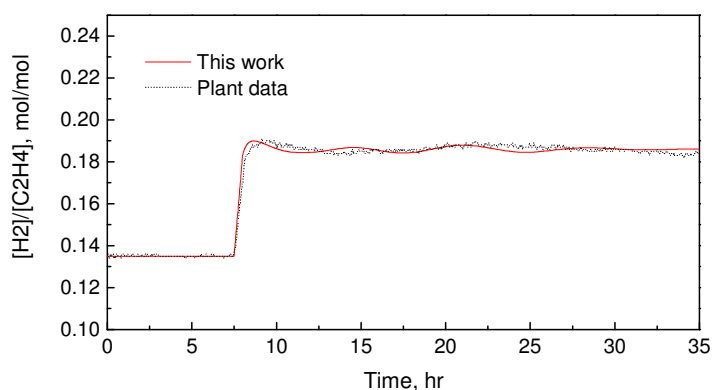


图7.30 切换过程气相氢气乙烯摩尔比

Fig7.30 Comparison of ratio of hydrogen to ethylene in transition process between plant strategy and this work

切换过程中反应器压力变化过程见图 7.31。从图中可见，优化切换过程的压力波动小于工业切换过程，然而优化切换过程中压力出现了最低值。

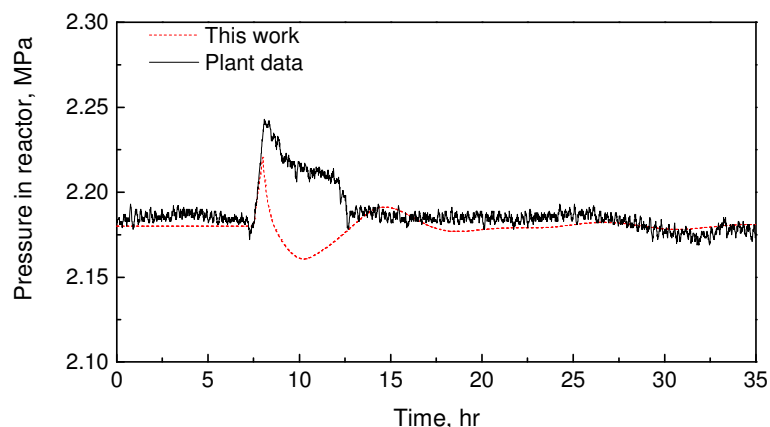


图7.31 切换过程反应器压力变化

Fig7.31 Comparison of pressure in transition process between plant strategy and this work

由于两个牌号的聚合物密度几乎相等，在切换过程需要维持密度的稳定。优化切换过程的聚合物密度变化结果见图 7.32。从图中可以看出，优化切换过程的聚合物密度与工业切换过程相近。

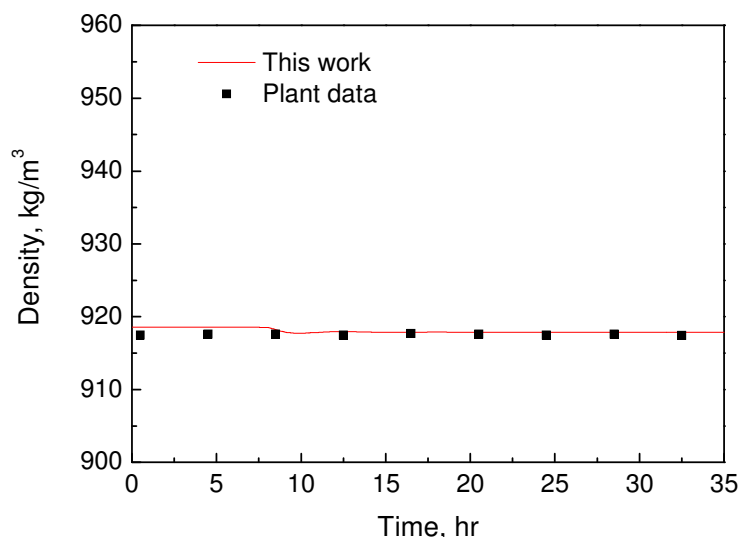


图7.32 切换过程聚合物密度比较

Fig7.32 Comparison of polymer density in transition process between plant strategy and this work

高熔融指数产品的目标值取实际稳定过程的熔融指数的平均值 2.4g/10min 为基准，上下波动 0.2g/10min，即产品的熔融指数从 2.2~2.6g/10min 为合格产品。

熔融指数优化结果比较见的比较结果见图 7.33。切换从 7.5hr 开始，工业切换过程在约 12.1hr 时进入合格产品区，过渡时间约为 4.6hr，但在 15hr 时产品的熔融指数在合格范围外。优化切换过程中产品在 11hr 时进入合格区域，过渡时间为 3.5hr，较工业切换过程缩短了 1.1hr，为原过渡时长的 76%。

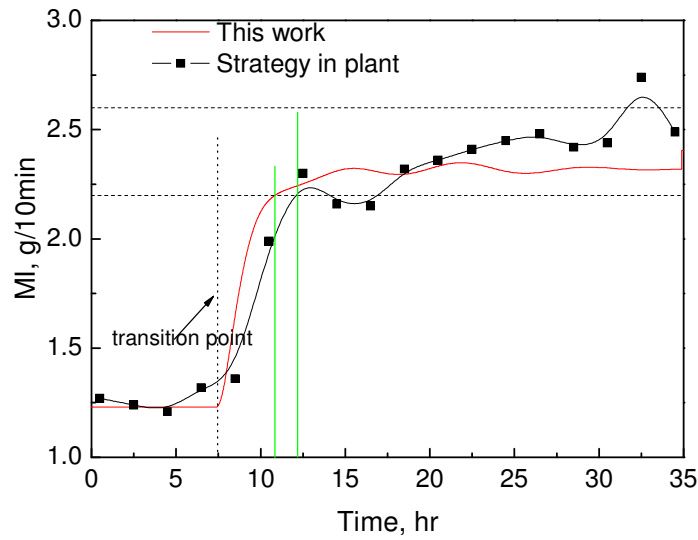


图7.33 反应器出口产品熔融指数优化结果比较

Fig7.33 Comparison of melt index in transition process between plant strategy and this work

7.3 小结 (Concluding remarks)

应用 Aspen Dynamics 软件以稳态模型为基础，建立了工业乙烯淤浆聚合工艺、工业乙烯气相共聚工艺的动态模型。利用工业装置牌号切换过程的操作数据及分析数据，对动态模型进行了验证。结果表明，所建立的动态模型能很好跟踪牌号切换过程的产品分子量、熔融指数以及密度的变化。

分析牌号切换过程工艺条件的变化规律，提出新的切换策略。采用氢气过调策略。对于工业乙烯淤浆聚合工艺，牌号切换的过渡时间缩短了 12%；对于工业乙烯气相聚合工艺，牌号切换的过渡时间约缩短了 20%。

第8章 新产品工艺设计

CHAPTER 8 DESIGN OF NEW PRODUCTS

[Abstract] A process and the related operating conditions to produce ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) are developed based on steady-state and dynamic-state models for an industrial ethylene slurry polymerization process. The molecular weight of UHMWPE is 3 million and the capacity of the process is 10,000 tons per year.

Concluding remarks

Based on steady-state and dynamic-state models for an industrial ethylene slurry polymerization process, a new process is designed for ultra-high molecular weight polyethylene with a capacity of 10,000 tons per year and a molecular weight of 3 million.

The operating conditions for UHMWPE are summarized in the following table.

Item		Value
Polymer properties	MWW kg/kmol	3000,000
Streams	C2H4, kg/hr	1250
	H2, Nm ³ /hr	0.073
	Hexane + Mother Liquid, kg/hr	2917
	Catalyst, kg/hr	10.52
	Cocatalyst, kg/hr	17.05
Reactor	Volume, m ³	20.5
	Liquid phase volume, m ³	13.7
	Temperature, °C	70
	Pressure, bar	4.9
	Resident time, hr	2.2
Operating conditions	[H ₂]/[C ₂ H ₄] in circulation gas , mol/mol	0.0024

[摘要] 在工业乙烯聚合流程的稳态、动态模型基础上设计了用于生产的 1 万吨/年，分子量为 300 万超高聚乙烯的工艺条件。

聚乙烯按结构性能可分为低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯以及超高分子量聚乙烯(UHMWPE)。超高分子量聚乙烯是指分子量为100~600万的聚乙烯,具有突出的抗冲击性、耐应力开裂性、耐磨性、自润滑性、耐药品性,在高温下的抗拉伸强度也很高,可作齿轮、设备衬里、过滤器、化工阀体、泵体、填料、人工关节、高强度轻型纤维,已成为工程塑料中引人关注的品种。随着成型加工水平的提高,超高分子量聚乙烯的需求也越来越大。

欲生产重均分子量为300万、年产1万吨聚乙烯的要求对新产品的流程进行设计。按年生产时间8000小时计算,每小时的聚乙烯量为1250kg/hr,即乙烯的进料量不少于1250kg/hr。

淤浆聚合反应工艺中,聚合热的撤除途径包括夹套、反应器顶部冷凝器冷凝蒸发的溶剂,反应器的生产能力受制于反应器顶部冷凝器的撤热能力;由于溶剂的蒸发带热,反应器内需要一定的气相空间;同时反应器内体系为气液固三相反应体系,合适的固含量是反应器稳定操作的前提;进而单体在一定的压力作用下溶于溶剂才能反应,单体在溶剂中的浓度受制于反应器的设计压力。

根据现有牌号的操作数据,超高分子量生产能力低于现有牌号,故可以不考虑反应器顶部冷凝器的撤热能力;反应器内的液位不超过现有牌号的最高液位;反应器内固含量不超过30wt%;反应压力小于0.75MPa。

以现有牌号乙烯聚合体系模型为基准,对超高分子量聚乙烯的生产工艺进行设计。

8.1 进料及反应体积 (Feed rate and polymerization volume)

反应器进料包括单体乙烯、溶剂己烷、母液、催化剂、助催化剂以及分子量调节剂氢气。

由年产量得到进料的单体乙烯为1250 kg/hr。选择反应器内聚乙烯固含量为30wt.%,则溶剂己烷与母液的总量为:

$$1250/0.30-1250=2917 \text{ kg/hr}$$

催化剂、助催化剂的流量根据现有牌号工艺中催化剂的活性确定。以牌号P1的操作条件为基准,牌号P1的催化剂进料流量为46.3kg/hr、助催化剂的流量为75 kg/hr。根据催化剂与进料单体乙烯的比例得到新流程的催化剂流量为:

$$1250/5500 \times 46.3 = 10.52 \text{ kg/hr}$$

助催化剂流量为:

$$1250/5500 \times 75 = 17.04 \text{ kg/hr}$$

根据进料流量的变化,对反应器体积作相应的缩小,现反应器体积为:

$$250/5500 \times 90 = 20.5 \text{ m}^3$$

反应器液相体积为 13.7 m^3 。

分子量调节剂氢气的进料浓度根据反应器出口的聚合物分子量进行调整。

8.2 反应温度 (Polymerization temperature)

以现有牌号 P1 聚合体系模型为基准，催化剂、助催化剂、己烷、乙烯的流量均采用产量为 1 万吨/年的流量，控制气相氢气乙烯摩尔比不变，考察反应温度变化对聚合物生成量、反应器压力、聚合物分子量的影响规律。

从图 8.1、图 8.2 可见，反应器压力随反应温度的升高而降低，其原因在于反应温度升高时，聚合物生成量增加，气相中乙烯浓度降低，从而使反应器压力降低；随反应温度的升高，聚合物分子量降低。

为得到超高分子量的聚乙烯，需降低反应温度；然而由于反应温度的降低，压力逐渐增加，当反应温度低于 70°C 时，压力随温度的降低急剧升高，故反应温度取 70°C 为宜。

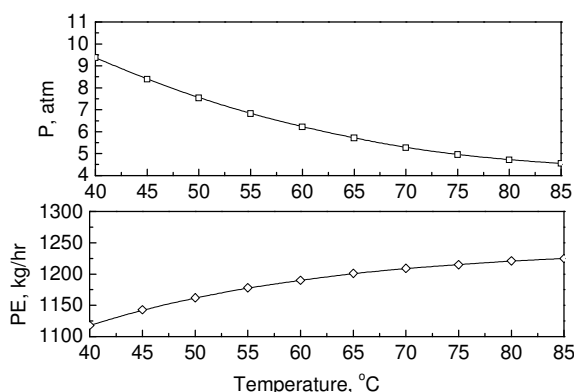


图8.1 反应器压力、聚合物生成量随温度的变化 (UHMWPE 过程)

Fig8.1 Effect of reactor temperature on pressure and PE flowrate (for UHMWPE process)

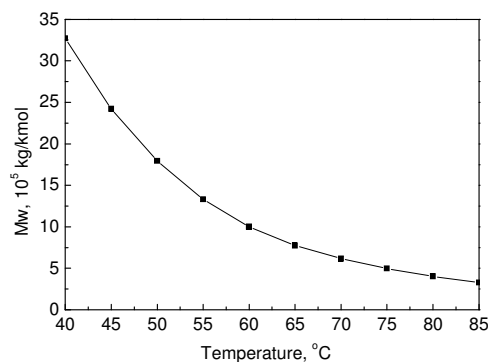


图8.2 反应温度对聚合物分子量的影响 (UHMWPE 过程)

Fig8.2 Effect of reactor temperature on weight-average molecular weight (for UHMWPE process)

8.3 气相氢浓度 (Hydrogen concentration in the gas phase)

进料流量、反应温度、反应液位确定后，反应器的生产能力已经确定，为得到分子量为 300 万的超高分子量聚乙烯产品，需要对氢气的进料流量以及控制参数气相氢气乙烯浓度比进行考察。

从图 8.3 可见，为生产超高分子量的聚乙烯，气相氢气乙烯浓度比须小于 0.03，聚乙烯的分子量大于 100 万。当气相氢气乙烯浓度比较低时，聚合物分子量的显著增加。

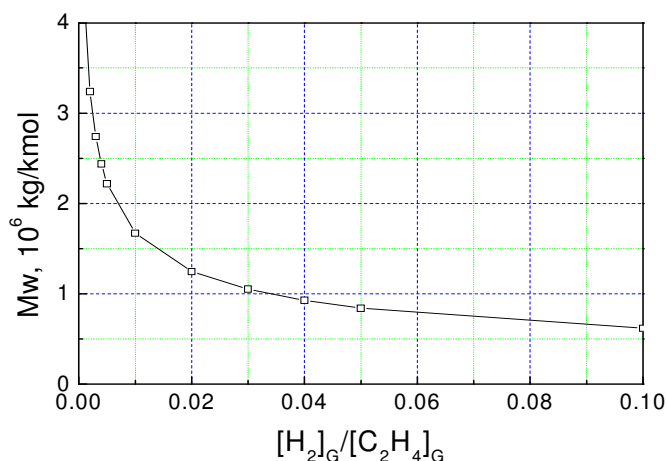


图8.3 氢气乙烯浓度比对聚合物分子量的影响（淤浆法生产 UHMWPE）

Fig8.3 Effect of ratio of hydrogen to ethylene in gas phase on weight-average molecular weight of UHMWPE

以反应器出口聚合物分子量 MW 为目标，调节变量为氢气的进料流量 F_{H_2} ，得到控制参量气相氢气乙烯浓度比。其目标函数为：

$$MWW: 3 \times 10^6 \pm 1 \times 10^4$$

其求解方法为 Secant 弦割法，计算得到所需的气相氢气乙烯浓度比为 0.0024，聚合物的分子量为 3.005×10^6 ，达到了设计的要求。

8.4 小结 (Concluding remarks)

以现有淤浆聚合工艺模型为基础，设计淤浆法生产分子量为 300 万的超高分子量聚乙烯工艺流程，其流程见图 8.4。

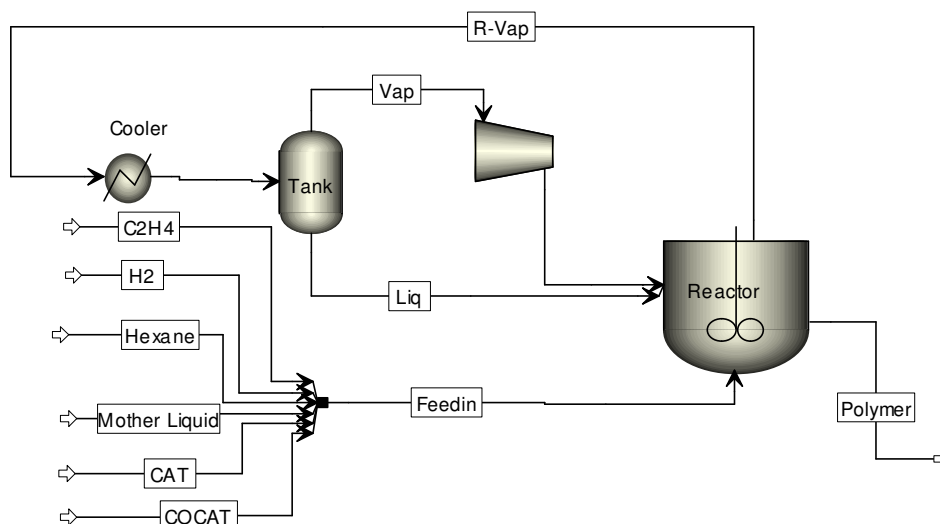


图8.4 淤浆法生产 UHMWPE 流程示意

Fig8.4 Flowsheet of UHMWPE process by slurry polymerization

流程中各股物流及单元操作的条件见表 8.1。

表8.1 UHMWPE 生产条件

Table 8.1 Operating conditions for UHMWPE

Item		Value
Properties of polymer	MWW kg/kmol	3000,000
Streams	C2H4, kg/hr	1250
	H2, Nm3/hr	0.073
	Hexane + Mother Liquid, kg/hr	2917
	Catalyst, kg/hr	10.52
	Cocatalyst, kg/hr	17.05
Reactor	Volume, m3	20.5
	Liquid phase volume, m3	13.7
	Temperature, °C	70
	Pressure, bar	4.9
	Resident time, hr	2.2
Operation conditions	[H2]/[C2H4] in circulation gas , mol/mol	0.0024

第9章 结论

CHAPTER 9 CONCLUSIONS

This work gives an overview of the modeling of ethylene polymerization. A method for computing physical properties and a model for calculating polymer quality are proposed using both the open literature and plant data. Steady-state and transient-state models for an industrial ethylene slurry polymerization process and an industrial ethylene gas copolymerization process are developed based on rigorous copolymerization mechanisms. The effects of operating conditions on the polymerization process and the grade transition process are investigated. Based on the models, new operating conditions are proposed for ultra-high molecular weight polyethylene.

The quality model of polyethylene suitable for the industrial process is established as follows:

$$\log MI = 20.69 - 4.03 \log \bar{M}_w - 4.5 \times 10^{-3} PDI$$

The equation of state for calculating the physical properties of the ethylene polymerization system is determined. The three pure-component parameters of PC-SAFT model (segment number m , segment diameter σ , and segment energy parameter ϵ/k_B) and binary interaction coefficients k_{ij} are obtained using the literature data. The predictions of the ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase are in agreement with those from the plant.

The mechanism of Ziegler-Natta catalyzed ethylene copolymerization is analyzed. The reasonable ranges of the kinetic constants of the elementary reactions involved and their activation energies are determined. The sensitivity of the polymer production, molecular weight and density to the variations in the kinetic constants is assessed. The polymer yield increases with increasing chain propagation constant and decreasing chain deactivation constant. As for the molecular weight of the polymer, it decreases with increasing chain transfer constant and decreasing chain propagation constant. The density of the polymer varies with the rate constant of propagation of monomer with comonomer.

According to the molecular weight and molecular weight distribution of polymer, the number of active sites for the catalyst for two industrial processes is found to be five.

Based on the kinetic mechanism, steady state and transient-state multiple active site models for an industrial ethylene slurry polymerization process are developed. Simulated polymer yield, molecular weight distribution and melt index in each of the reactors are in good agreement with the plant data. The effects of the operating

conditions of the ethylene slurry polymerization process are studied using the steady-state model. The policies to increasing the polymer product with the same molecular weight are: increasing temperature with decreasing ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase; or increasing the reaction volume and the ratio of hydrogen to ethylene in gas phase at the same time; or increasing the flowrate of the inlet streams and the ratio of hydrogen to ethylene in the gas phase simultaneously.

Steady-state and dynamic-state models for an industrial ethylene gas copolymerization are also developed with a multiple active site polymerization mechanism. They are validated by plant experiments.

Based on the transient-state models, the possibility for reducing grade transition time is studied. The grade transition time from a lower melt index product to a higher melt index could be shortened by 12% for the industrial ethylene slurry polymerization process. As for the ethylene gas polymerization process, the grade transition time could be reduced by 20%.

Based on steady-state and dynamic state models for the industrial ethylene slurry polymerization process, a new process for producing polyethylene with a capacity of 10,000 tons per year and a molecular weight of 3 million is designed. The operating conditions are gathered in the following table.

	Item	Value
Properties of polymer	MWW kg/kmol	3000,000
Streams	C ₂ H ₄ , kg/hr	1250
	H ₂ , Nm ³ /hr	0.073
	Hexane + Mother Liquid, kg/hr	2917
	Catalyst, kg/hr	10.52
	Cocatalyst, kg/hr	17.05
Reactor	Volume, m ³	20.5
	Liquid phase volume, m ³	13.7
	Temperature, °C	70
	Pressure, bar	4.9
	Resident time, hr	2.2
Operation conditions	[H ₂]/[C ₂ H ₄] in circulation gas, mol/mol	0.0024

综述了乙烯聚合过程模拟的现状；通过文献分析和工业数据的采集，建立了乙烯聚合体系的物性计算方法及质量模型。基于烯烃聚合的反应机理和反应动力学，分别建立了乙烯淤浆聚合过程、乙烯气相聚合过程的稳态、动态模型，并对反应过程操作条件、牌号切换过程进行了研究。应用建立的模型提出了聚乙烯新产品工艺设计的方案。

建立的适合工业乙烯聚合过程的质量模型，其关系如下：

$$\log MI = 20.69 - 4.03 \log \bar{M}_w - 4.5 \times 10^{-3} PDI$$

建立了准确的乙烯聚合体系的物性模型。采用链扰动统计缔合流体理论 (PC-SAFT) 状态方程，通过再参数化方法得到了纯组分参数链段数 m 、链段直径 σ 、能量参数 ϵ/K 以及二元交互参数。对工业过程中反应器内气液平衡状态进行模拟计算，氢气与乙烯在气相的摩尔比与工业分析值能很好的吻合。

综合文献建立了 Ziegler-Natta 催化乙烯聚合反应机理，对各基元反应的动力学常数、反应活化能进行了比较分析。确定了乙烯共聚合过程的基元反应，并确定各基元反应动力学常数及其活化能的范围。同时考察了动力学常数变化对聚合量、分子量、密度的影响规律，通过调整催化剂的自失活速率常数及链增长速率常数调整聚合物生成量；调整向氢气的链转移常数、及链增长速率常数改变分子量模拟结果；通过调整乙烯-丁烯的增长速率使动力学模型能准确的模拟聚合物的密度。

以工业聚乙烯样品的分子量及分布，确定了工业乙烯淤浆聚合工艺、乙烯气相聚合工艺的催化剂活性中心均为 5。

基于反应机理和动力学建立了工业乙烯淤浆聚合装置的多活性稳态、动态模型，对模型进行了必要的简化。模拟结果与工业数据吻合。以多活性位简化模型为基准，对乙烯淤浆聚合工艺条件进行了模拟分析，得到了增加聚合量保持分子量基本不变的措施为：升高反应温度降低气相氢气乙烯浓度比、增加反应体积提高气相氢气乙烯浓度比、增加进料流量提高气相氢气乙烯浓度比。

以工业乙烯气相聚合流程为研究对象，建立了工业乙烯气相共聚合的多活性位稳态、动态模型，该动力学模型的模拟结果与工业数据吻合，可以准确模拟聚合物产率、分子量及分布、熔融指数与密度。

基于动态模型，考察了缩短牌号过渡时间的可能性。工业乙烯淤浆牌号切换中，利用新的切换方案，从低熔融指数产品切换至高熔融指数产品的过渡时间缩短了 12%；工业乙烯气相聚合工艺牌号切换过程中，当从低熔融指数产品切换至高熔融指数产品的过渡时间缩短了 20%。

设计了用于生产的 1 万吨/年，分子量为 300 万超高聚乙烯的工艺条件。采用淤浆乙烯聚合工艺，反应温度为 70℃、反应压力为 4.9bar，气相中氢气乙烯摩尔比控制在 0.0024，停留时间为 2.2 小时。

参考文献

REFERENCES

- [1] 冯连芳. 丙烯聚合反应器与过程模型化研究. *博士学位论文*. 杭州: 浙江大学, 2006
- [2] Floyd S., Choi K. Y., Taylor T. W., Ray W. H.. Polymerization of olefins through heterogeneous catalyst. III. Polymer particle modeling with an analysis of intraparticle heat and mass transfer effects. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 32(1): 2935-2960
- [3] Floyd S., Choi K. Y., Taylor T. W., Ray W. H.. Polymerization of olefins through heterogeneous catalyst. IV. Modeling of heat and mass transfer resistance in the polymer particle boundary layer. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 31(7): 2231-2265
- [4] McKenna T. F., Soares J. B. P.. Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(13): 3931-3949
- [5] Hutchison R. A., Chen C. M., Ray W. H.. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. X: Modeling of particle growth and morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(8): 1389-1414
- [6] 姚臻, 刘敏, 曹堃. 烯烃聚合颗粒模型的研究进展. *石油化工*, 2006, 35(10), 1003-1007
- [7] McAuley K. B., MacGregor J. F.. On-line inference of polymer properties in a industrial polyethylene reactor. *AIChE Journal*, 1991, 37(6):825-835
- [8] McAuley K. B., MacGregor J. F., Hamielec A. E.. A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization. *AIChE Journal*, 1990, 36(6):837-850
- [9] McAuley K. B., Talbot J. P., Harris T. J.. A comparison of two-phase and well-mixed models for fluidized-bed polyethylene reactors. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49(13): 2035-2045
- [10] Choi K. Y., Ray W. H.. The dynamic behaviour of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization. *Chemical Engineering Science*, 1985, 40(12): 2261-2279
- [11] Hatzantonis H., Yiannoulakis H., Yiagopoulos A., Kiparissides C.. Recent developments in modeling gas-phase catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors: The effect of bubble size variation on the reactor's performance. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(16):3237-3259
- [12] Fernandes F. A. N., Lona L. M. F.. Fluidized-bed reactor modeling for polyethylene production. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(2):321-332
- [13] Kiashemshaki A., Mostoufi N., Gharebagh R. S., Pounnahadian S.. Reactor modeling of gas phase polymerization of ethylene. *Chemical Engineering & Technology*, 2004, 27(11):

1227-1232

- [14] Kiashemshaki A., Mostoufi N., Gharebagh R. S.. Two-phase modeling of a gas phase polyethylene fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Scienc*, 2006, 61(12): 3997-4006
- [15] Alizadeh M., Mostoufia N., Pourmahdian S., Gharebagh R. S.. Modeling of fluidized bed reactor of ethylene polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 97(1):27-35
- [16] Dompazis G., Kanellopoulos V., Kiparissides C.. A multi-scale modeling approach for the prediction of molecular and morphological properties in multi-site catalyst, olefin polymerization reactors. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, 290(6): 525-536
- [17] Kou B., McAuley K. B., Hsu C. C., Bacon D. W., Yao K. Z.. Mathematical model and parameter estimation for gas-Phase ethylene homopolymerization with supported metallocene catalyst. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(8): 2428-2442
- [18] Ohshima M., Tanigaki M.. Quality control of polymer production processes. *Journal of process control*, 2000,10(2): 135-148
- [19] Moudgalya K. M., Jaguste S.. A class of discontinuous dynamical systems II. An industrial slurry high density polyethylene reactor. *Chemical Engineering Scienc*, 2001,56(11): 3611-3621
- [20] Bokis C. P., Ramanathan S., Franjione J., Buchelli A., Call M. L., Brown A. L.. Physical properties, reactor modeling, and polymerization kinetics in the low-density polyethylene tubular reactor process. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(5):1017-1030
- [21] Khare N. P., Seavey K. C., Liu Y. A., Ramanathan S., Lingard S., Chen C.C.. Steady-state and dynamic modeling of commercial slurry high-density polyethylene (HDPE) processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(23): 5601-5618
- [22] Hinchliffe M., Montagne G., Willis M., Burke A.. Hybrid approach to modeling of an industrial polyethylene process. *AIChE Journal*, 2003, 49(12): 3127-3137
- [23] Bindlish R., Rawlings J. B., Yong R. E.. Parameter estimation for industrial polymerization processes. *AIChE Journal*, 2003, 49(8): 2071-2078
- [24] Prasetya A., Liu L., Litster J., Watanabe F., Mitsutani K., Ko G. H.. Dynamic model development for residence time distribution control in high-impact polypropylene copolymer process. *Chemical engineering science*, 1999, 54(15): 3263-3271
- [25] Ghasem N. M.. Dynamic behavior of industrial gas phase fluidized bed polyethylene reactors under PI control. *Chemical engineering technology*, 2000, 23(2): 133-140
- [26] Sato C., Ohtani T., Nishitani H.. Modeling, simulation and nonlinear control of a gas-phase polymerization process. *Computers and Chemical Engineering*, 2000, 24(2): 945-951

-
- [27] Gorbach A. B., Naik S. D., Ray W. H.. Dynamics and stability analysis of solid catalyzed gas-phase polymerization of olefins in continuous stirred bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(20): 4461-4479
- [28] Wells G. J., Ray W. H., Kosek J.. Effects of catalyst activity profiles on polyethylene reactor dynamics. *AIChE Journal*, 2001, 47(12):2768-2780
- [29] Dompazis G., Kanellopoulos V., Touloupides V., Kiparissides C.. Development of a multi-scale, multi-phase, multi-zone dynamic model for the prediction of particle segregation in catalytic olefin polymerization FBRs. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(19): 4735-4753
- [30] Debling J. A., Han G. C., Kuijpers F., VerBurg J., Zacca J., Ray W. H.. Dynamic modeling of product grade transitions of olefin polymerization processes. *AIChE Journal*, 1994, 40(3): 506-520
- [31] Cervantes A. M., Tonelli S., Brandolin A., Bandoni J. A., Biegler L. T.. Large-scale dynamic optimization for grade transitions in a low density polyethylene plant. *Computers and Chemical Engineering*, 2002, 26(2): 227-237
- [32] Yi H. S., Kim J. H., Han C., Lee J., Na S. S.. Plantwide optimal grade transition for an industrial high-density polyethylene plant. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(1): 91-98
- [33] Chatzidoukas C., Perkins J. D., Pistikopoulos E. N., Kiparissides C.. Optimal grade transition and selection of closed-loop controllers in a gas-phase olefin polymerization fluidized bed reactor. *Chemical engineering science*, 2003, 58(16): 3643-3658
- [34] Feather D., Harrell D., Lieberman R., Doyle F. J.. Hybrid approach to polymer grade transition control. *AIChE Journal*, 2004, 50(10): 2502-2513
- [35] Rahimpour M. R., Fathikalajahi J., Moghtaderi B., Farahani A. N.. A grade transition strategy for the prevention of melting and agglomeration of particles in an ethylene polymerization. *Chemical engineering technology*, 2005, 28(7): 831-841
- [36] Lo D. P., Ray W. H.. Dynamic modeling of polyethylene grade transitions in fluidized bed reactors employing vickel-diimine catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(3): 993-1008
- [37] Rawatlal R., Tincul I.. Development of an unsteady-state model for control of polymer grade transitions in Ziegler-Natta catalyzed reactor systems. *Macromolecular symposia*, 2007, 260(1): 80-89
- [38] Rodriguez F., Principles of Polymer Systems, McGraw Hill, Toronto, 1970, p167
- [39] McAuley K.B., MacGregor J.F., Hamielec A.E.. A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization. *AIChE J.*, 1990, 36(6): 837-850
- [40] Alizadeh M., Mostoufia N., Pourmahdian S., Gharebagh R. S.. Modeling of fluidized bed reactor of ethylene polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 97(1):27-35
- [41] Kiashemshaki A., Mostoufi N., Gharebagh R. S., Pounnahadian S.. Reactor modeling of

-
- gas phase polymerization of ethylene. *Chemical Engineering & Technology*, 2004, 27(11): 1227-1232
- [42] Neto A. G. M., Freitas M. F., Nele M., Pinto J. C.. Modeling ethylene/1-butene copolymerizations in industrial slurry reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(8): 2697-2715
- [43] Quackenbos, H. M.. Practical use of intrinsic viscosity for polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science.*, 1969, 13(2), 341-351
- [44] 金日光, 周淑梅, 李齐方. 高分子分子量、分子量分布与熔体指数 (MI) 关系的研究 (I) . 中国塑料, 1994, 8(4): 23-26
- [45] 金日光, 周淑梅, 李齐方. 高分子分子量、分子量分布与熔体指数 (MI) 关系的研究 (III) .中国塑料, 1995, 9(2): 9-14
- [46] Bokis C. P., Orbey H., Chen C.. Properly model polymer processes. *Chemical Engineering Progress*, 1999, (4): 39-52
- [47] Sanchez I. C., Lacombe R. H.. Statistical thermodynamics of polymer solutions. *Macromolecules*, 1978, 11(6): 1145-1156
- [48] Sanchez I. C., Lacombe R. H.. An elementary molecular theory of classical fluids: pure fluids. *The Journal of Physical Chemistry*, 1976, 80(21): 2352-2362
- [49] Chapman W. G., Jackson G., Gubbins K. E.. Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*, 1988, 65(5): 1057-1079
- [50] Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M.. New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(8): 1709-1721
- [51] Huang S. H., Radosz M.. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(11): 2284-2294
- [52] Gross J., Sadowski G. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(4): 1244-1260
- [53] Orbey H., Bokis C. P., Chen C. C.. Equation of state modeling of phase equilibrium in the low-density polyethylene process: the Sanchez-Lacombe, statistical associating fluid theory, and polymer-soave-redlich-kwong equations of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(11): 4481-4491
- [54] Khare N. P., Seavey K. C., Liu Y. A., Ramanathan S., Lingard S., Chen C.C.. Steady-state and dynamic modeling of commercial slurry high-density polyethylene (HDPE) processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(23): 5601-5618
- [55] Khare N. P., Lucas B., Seavey K. C., Liu Y. A., Sirohi A., Ramanathan S., Lingard S., Song Y., Chen C. C.. Steady-state and dynamic modeling of gas-phase polypropylene processes using stirred-bed reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004,

-
- 43(4): 884-900
- [56] Orbey H., Bokis C. P., Chen C. C.. Equation of state modeling of phase equilibrium in the low-density polyethylene process: the Sanchez-Lacombe, statistical associating fluid theory, and polymer-soave-redlich-kwong equations of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(11): 4481-4491
- [57] Huang S. H., Radosz M.. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecule. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1990, 29(11): 2284-2294
- [58] Khare N. P., Lucas B., Seavey K. C., Liu Y. A., Sirohi A., Ramanathan S., Lingard S., Song Y., Chen C. C.. Steady-state and dynamic modeling of gas-phase polypropylene processes using stirred-bed reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(4): 884-900
- [59] Tumakaka F., Gross J., Sadowski G. Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 194-197(30): 541-551
- [60] Ghosha A., Chapman W. G., French R. N.. Gas solubility in hydrocarbons: a SAFT-based approach. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 209(2): 229-243
- [61] Tumakaka F., Gross J., Sadowski G. Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 194-197(30): 541-551
- [62] Ghosha A., Chapman W. G., French R. N.. Gas solubility in hydrocarbons: a SAFT-based approach. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 209(2): 229-243
- [63] Gross J., Sadowski G. Modeling polymer systems using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(5): 1084-1093
- [64] Olabisi O., Simha R.. Pressure-volume-temperature studies of amorphous and crystallizable polymers. I. experimental. *Macromolecules*, 1975, 8(2): 206-210
- [65] de Vries T J, Somers P. J. A., de Loos T. W., Vorstman M. A. G., Keurentjes J. T. F. Phase behavior of poly(ethylene-co-propylene) in ethylene and carbon dioxide: experimental results and modeling with the statistical associating fluid theory equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(12): 4510-4515
- [66] Goral O. M., Blazej K., Bok A., Skezecz A., Maczynski A.. Vapor-liquid equilibria, Volume 7 Hydrocarbons Part3 Binary systems of C1 to C4 with C2 to C40 hydrocarbons, Thermodynamics Data Center, Warsaw, Poland, 1999
- [67] Gao W., Robinson R. L., Gasem K. A. M.. Solubilities of hydrogen in hexane and of carbon monoxide in cyclohexane at temperatures from 344.3 to 410.9K and pressures to 15Mpa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2001, 46(3): 609-612
- [68] Williams R. B., Katz D. L.. Vapor liquid equilibria in binary systems. Hydrogen with ethylene, ethane, propylene, and propane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1954, 46(12): 2512-2520
- [69] Poston R. S., McKetta J. J.. Vapor-liquid equilibrium in the n-hexane-nitrogen system.

-
- Journal of Chemical and Engineering Data*, 1966, 11(3): 364-365
- [70] Wen H., Elbro H. S., Alessi P. Polymer solution data collection, Part 1: Vapor-liquid equilibrium. Frankfurt: DECHEMA, 1992: 106-111
- [71] Kennis H. A. J., Loos Th. W. D., Arons J.D. S.. The influence of nitrogen on the liquid-liquid phase behaviour of the system n-hexane-polyethylene: experimental results and predictions with the mean-field lattice-gas model. *Chemical Engineering Science*, 1990, 45(7): 1875-1884
- [72] Xie T., McAuley K. B., Hsu J. C. C., Bacon D. W.. Modeling molecular weight development of gas-phase α -olefin copolymerization. *AIChE J.*, 1995, 41(5): 1251-1265
- [73] Soares J. B. P. Mathematical modeling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(13): 4131-4151
- [74] Neto A. G. M., Freitas M. F., Nele M., Pinto J. C.. Modeling ethylene/1-butene copolymerizations in industrial slurry reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(8): 2697-2715
- [75] Han-Adebekun G. C., Hamba M., Ray W. H.. Kinetic study of gas phase olefin polymerization with a $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ catalyst I. Effect of polymerization conditions. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1997, 35(10): 2063-2074
- [76] Kim I. L., Kim J. H. A., Woo S. I. H. L.. Kinetic study of ethylene polymerization by high-active silica supported $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 39(4): 837-854
- [77] Khare N. P., Seavey K. C., Liu Y. A., Ramanathan S., Lingard S., Chen C.C.. Steady-state and dynamic modeling of commercial slurry high-density polyethylene (HDPE) processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(23): 5601-5618
- [78] Kim J. H., Kim I., Woo S. I.. Computer simulation study of ethylene polymerization rate profile catalyzed over highly active Ziegler-Natta catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1991, 30(9): 2074-2079
- [79] Shaffer W. K. A., Ray W. H.. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. XVIII. A kinetic explanation for unusual effects. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(6): 1053-1080
- [80] Wells G. J., Ray W. H., Kosek J.. Effects of catalyst activity profiles on polyethylene reactor dynamics. *AIChE Journal*, 2001, 47(12):2768-2780
- [81] Hatzantonis H., Yiannoulakis H., Yiagopoulos A., Kiparissides C.. Recent developments in modeling gas-phase catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors: The effect of bubble size variation on the reactor's performance. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(16):3237-3259
- [82] Fernandes F. A. N., Lona L. M. F.. Heterogeneous modeling of fluidized bed polymerization reactors. Influence of mass diffusion into the polymer particle. *Computers*

-
- and Chemical Engineering*, 2002, 26(6): 841-848
- [83] McAuley K. B., MacGregor J. F., Hamielec A. E.. A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization. *AIChE Journal*, 1990, 36(6):837-850
- [84] Chatzidoukas C., Perkins J. D., Pistikopoulos E. N., Kiparissides C.. Optimal grade transition and selection of closed-loop controllers in a gas-phase olefin polymerization fluidized bed reactor. *Chemical engineering science*, 2003, 58(16): 3643-3658
- [85] Kim J. Y., Choi K. Y.. Modeling of particle segregation phenomena in a gas phase fluidized bed olefin polymerization reactor. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(13): 4069- 4083
- [86] Debling J. A., Ray W. H.. Heat and mass transfer effects in multistage polymerization processes: impact polypropylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(10): 3466-3480
- [87] Yiagopoulos A., Yiannoulakis H., Dimos V., Kiparissides C.. Heat and mass transfer phenomena during the early growth of a catalyst particle in gas-phase olefin polymerization: the effect of prepolymerization temperature and time. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(13): 3979-3995
- [88] Han-adebekun G. C., Ray W.H.. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. XVII. Experimental study and model interpretation of some aspects of olefin polymerization over a $TiCl_4/MgCl_2$ catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(6): 1037-1052
- [89] Hamba M., Han-Adebekun G. C., Ray W. H.. Kinetic study of gas phase olefin polymerization with a $TiCl_4/MgCl_2$ catalyst. II. kinetic parameter estimation and model building. *Journal of Polymer Science.Part A: Polymer Chemistry*, 1997, 31(10): 2075-2096
- [90] Nagel E. J., Kirillov V. A., Ray W. H.. Prediction of molecular weight distributions for High-Density Polyolefins. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1980, 19(3): 372-379
- [91] Kissin Y. V., Mink R. I., Nowlin T. E.. Ethylene polymerization reactions with Ziegler–Natta catalysts. I. ethylene polymerization kinetics and kinetic mechanism. *Journal of Polymer Science.Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37(23):4255-4272
- [92] Floyd S., Hutchinson R. A., Ray W. H.. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. V. Gas-liquid mass transfer limitations in liquid slurry reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 32(6): 5451-5479
- [93] Seth M., Margl P. M., Ziegler T.. A density functional embedded cluster study of proposed active sites in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. *Macromolecules*, 2002, 35(20): 7815-7829

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Nida SHEIBAT-OTHMAN, Chargée de Recherche, Université Claude Bernard Lyon1,
Villeurbanne**

Monsieur Feng QIAN, Professeur, ECUST, Shanghai, Chine

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame GU Xue-Ping

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Modélisation et optimisation des procédés de polymérisation d'éthylène"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 16 octobre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



TITRE

Modélisation et optimisation des procédés de polymérisation d'éthylène

RESUME

La modélisation et l'optimisation des procédés de polymérisation d'oléfinés en prenant en compte les caractéristiques de la polymérisation et du procédé mis en jeu peuvent aider à améliorer les procédés de polymérisation industriels. Dans cette étude, un modèle a été développé et ses paramètres déterminés afin de calculer des propriétés thermodynamiques et physiques du système de polymérisation de l'éthylène. Des modèles en régime permanent et transitoire sont élaborés pour les procédés de polymérisation industriels en suspension ou en phase gazeuse, basés sur les cinétiques de polymérisation en présence de catalyseur Ziegler-Natta. La conduite des réacteurs a été analysée et le changement de grade simulé.

MOTS-CLES

Polyéthylène, modélisation, optimisation, changement de grade

TITLE

Modeling and optimisation of ethylene polymerisation processes

ABSTRACT

Modeling and optimization of olefin polymerization processes based on polymerization and process characteristics provide guidance to plants and improve industrial processes. In this work, a model is proposed and its parameters determined to calculate thermodynamic and physical properties of the ethylene polymerization system. Based on industrial Ziegler-Natta catalyzed multi-active sites ethylene polymerization kinetics, both steady and transient state plant-scale models are developed for industrial slurry and gas phase ethylene polymerization processes. The operating conditions of the reactors are analyzed; the grade transition and process optimization simulated.

KEY WORDS

Polyethylene, modelling, optimisation, grade transition