HAL
open science

Modeling of industrial reactors and processes for the polymeriszation of propylene

Lian-Fang Feng

To cite this version:

Lian-Fang Feng. Modeling of industrial reactors and processes for the polymeriszation of propylene. Food and Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Chinese. NNT : 2006INPL058N . tel-01752757

HAL Id: tel-01752757

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752757

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Ecole Doctorale de Sciences et Ingénierie des Ressources,
Procédés, Produits, Environnement
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

THESE DE COTUTELLE
en colllaboration avec l'Université de Zhejiang

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par
Lian-Fang FENG

Modélisation de réacteurs et procédés de polymérisation de propylène industriels

Soutenue publiquement devant la commission d'examen le 25 octobre 2006

M. Gilles FEVOTTE, Professeur à l'Université de Lyon I (Rapporteur)
M. Zhi-Qiang FAN, Professeur à l'Université du Zhejiang (Rapporteur)
M. Guo-Hua HU, Professeur à l'INPL et Membre de l'IUF (Directeur de thèse)
M. Bo-Geng LI, Professeur à l'Université du Zhejiang (Directeut de thèse)

浙江大学

博 士 学 位 论 文

论文题目：丙烯聚合反应器与过程模型化研究

作者姓名：冯 连 芳

指导教师：胡国华 教授

李伯耿 教授

王 凯 教授

专业：化学工程与技术

所在学院：材料与化工学院

提交日期：2006 年 7 月 30 日

致　谢

ACKNOWLEDGEMENT

基于严格反应机理和动力学的聚合过程全流程模型化是国内聚合反应工程领域开创 20 多年来一直追求却不尽如意的研究方向。不惑之际再鼓勇气进行系统的学习、迎接挑战性的研究课题对自身也是一个挑战。跟随王凯教授十几年，获得了聚合反应器设计、放大和优化的要诀，有幸得到胡国华教授、李伯耿教授的热心指导和大力帮助受益匪浅。谨向各位老师表示深深的感谢。

顾雪萍、王嘉骏两位同事的无私协助和支持，在此深表谢意。

感谢刘波、汤志武对研究工作的支持。

最后，感谢我的家人在生活上的照顾、工作上的关心，精神上的鼓励。

冯连芳

2006-7-30 求是园

内容目录
TABLE OF CONTENT

摘　要 I

SUMMARY IV

第 1 章 绪论 1

1.1 聚烯烃产业背景 1
1.2 聚烯烃工程研究的科学意义 2
1.3 烯烃聚合过程模型化的技术关键 4
1.4 本文的研究框架 5

第 2 章 丙烯聚合工艺与技术发展 7

CONCLUDING REMARKS 7
2.1 烯烃聚合催化剂 9
2.2 丙烯聚合工艺特点与工程分析 11
2.2.1 液气组合 Hypol 工艺 11
2.2.2 液气组合 Spheripol 工艺 13
2.2.3 液气组合 Borstar 工艺 15
2.2.4 气相 Novolen 工艺 16
2.2.5 气相 Unipol 工艺 18
2.2.6 气相 Innovene 工艺 18
2.2.7 气相 Spherizone 新工艺 20
2.2.8 工艺比较分析 23
1、 液相本体反应器比较 23
2、 气相聚合反应器比较 24
2.3 丙烯聚合过程模拟与优化 25
2.3.1 液相聚合过程 25
2.3.2 气相聚合过程 29
2.3.3 牌号过渡过程与优化策略 30
2.4 本章小结 34

第 3 章 丙烯聚合体系物性计算模型化 36

CONCLUDING REMARKS 36
3.1 状态方程 38
3.1.1 Peng-Robinson 方程 38
3.1.2 Benedict-Webb-Rubin 方程 38
3.1.3 Sanchez-Lacombe 状态方程 38
3.1.4 PC-SAFT 状态方程 39
3.2 纯组分物性及参数确定 40
3.2.1 丙烯 41
3.2.2 氢气 43
3.2.3 聚丙烯 43

3.3 二元交互参数确定 45
3.3.1 丙烯~氢气 45
3.3.2 丙烯~聚丙烯 45
3.4 本章小结 47
第 4 章 丙烯聚合动力学及活性位分析 48
CONCLUDING REMARKS 48
4.1 丙烯聚合动力学 49
4.1.1 聚合反应机理分析 49
4.1.2 丙烯均聚反应动力学模型 50
4.1.3 聚合动力学常数分析 52
1、 催化剂活化 53
2、 链引发、链增长动力学常数 53
3、 链转移动力学常数 54
4、 催化剂失活速率 55
4.1.4 基准丙烯聚合机理及动力学参数 55
4.2 催化剂活性位分析 56
4.2.1 聚丙烯分子量及分布 56
4.2.2 活性位确定 58
1、 牌号 S 58
2、 牌号 F 60
4.3 动力学常数变化的影响 61
4.3.1 动力学常数变化对聚合物生成量的影响 62
4.3.2 动力学常数变化对分子量的影响 63
4.4 本章小结 63
第 5 章 丙烯液相聚合搅拌反应器工程研究 64
CONCLUDING REMARKS 64
5.1 丙烯液相聚合反应器工程与放大分析 65
5.1.1 反应器工程分析 65
5.1.2 气液分散和固相悬浮放大 66
5.1.3 传热分析与放大 67
5.1.4 放大分析归纳 67
5.2 实验装置和方法 68
5.2.1 气液分散和混合实验装置 68
5.2.2 传热实验装置 68
5.3 流型和临界分散转速 69
5.4 搅拌功率 70
5.5 平均气含率和气泡停留时间 71
5.6 传热研究 72
5.6.1 传热实验 72
5.6.2 传热模型的建立 74
5.6.3 不同型式搅拌组合的传热 75
5.7 本章小结 75
第 6 章 丙烯气相聚合搅拌流化床反应器工程研究 77

CONCLUDING REMARKS 77
6.1 实验装置与方法 80
6.1.1 实验装置 80
6.1.2 搅拌机构 82
6.1.3 压力及其脉动测量 82
6.1.4 实验物料与粉粒体基本物性 83
6.2 搅拌流化床功率特性 84
6.2.1 搅拌功率的影响规律 84
1、 表观气速 84
2、 搅拌转速 86
3、 颗粒粒径 87
4、 装料高度 88
5、 搅拌桨与分布板结构 89
6.2.2 小结 90
6.3 搅拌流化床流化特性 91
6.3.1 床层压降与气体流速 91
1、 装料高度的影响 92
2、 搅拌的影响 93
3、 颗粒性能对床层压降的影响 95
4、 床层压降关联式 96
6.3.2 临界流化速度 97
1、 搅拌对 U_{mf} 的影响 97
2、 实测 U_{mf} 与关联式计算值比较 99
3、 装料高度对 U_{mf} 的影响 100
4、 粒径对 U_{mf} 的影响 101
6.3.3 装料高度与床层膨胀 103
1、 气体流速的影响 103
2、 粒径与床层膨胀 104
3、 搅拌的影响 105
4、 空隙率 105
5、 床高径比与颗粒性能的关系 106
6.3.4 小结 107
6.4 搅拌流化床压力脉动分析 108
6.4.1 压力脉动统计分析方法 108
6.4.2 幅值与标准偏差 108
6.4.3 相对标准偏差 109
6.4.4 流化质量的压力脉动分析 112
1、 粒径 112
2、 装料高度 112
3、 分布器 113
4、 内构件 113
6.4.5 小结 115
6.5 本章小结 115
第 7 章 丙烯聚合过程模型化与优化 118
CONCLUDING REMARKS 118
7.1 工业丙烯聚合过程全流程建模 120

7.1.1 丙烯聚合流程 *120*
7.1.2 数据采集及预处理 *121*
1、 数据采集点 121
2、 聚合物分子量表征 122
3、 熔融指数与分子量及分布的关系 122
4、 稳态操作数据 124
5、 液相反应器上升蒸汽量 124
6、 各反应器聚丙烯生成量 125
7.1.3 基于单活性位反应动力学的稳态流程建模 *127*
7.1.4 基于多活性位反应动力学的稳态流程建模 *129*
1、 聚合量 130
2、 分子量 130
3、 气相氢浓度 130
7.1.5 基于多活性位反应动力学的动态流程建模 *131*
7.2 反应器操作条件模拟分析 132
7.2.1 液相反应器 *132*
1、 温度对反应器状态量的影响 132
2、 液位对反应状态的影响 135
3、 气相氢浓度对反应状态的影响 136
4、 进料流量 138
7.2.2 气相反应器操作条件分析 *139*
1、 反应温度 139
2、 反应压力 139
3、 氢气浓度 139
7.3 反应器的动态特性模拟分析 140
7.3.1 脉冲扰动特性 *140*
7.3.2 测量噪声影响 *142*
1、 温度测量噪声 142
2、 液位测量噪声 143
3、 氢浓度测量噪声 144
7.3.3 过程阶跃 *145*
1、 催化剂流量阶跃变化 145
2、 丙烯流量阶跃变化 146
3、 温度设定点阶跃变化 147
4、 液位设定点阶跃变化 147
7.3.4 氢气传质 *148*
1、 氢传质速率估算 148
2、 氢气流量阶跃响应过程 150
3、 传质系数确定 151
7.4 牌号过渡过程模拟 151
7.5 流程优化模拟 153
7.5.1 液相釜优化 *154*
7.5.2 气相釜优化 *154*
1、 第二气相釜优化 154
2、 第一气相釜优化 156
7.5.3 液气反应器串联流程 *157*
1、 现有工艺条件 157
2、 工艺条件调整 158

3、 负荷增加策略 158
7.5.4 液气气三釜串联流程 160
1、 现工艺条件 160
2、 工艺条件调整 161
3、 负荷增加策略 162
7.5.5 宽分布聚丙烯制备工艺比较 162
1、 液液两釜并联流程 163
2、 液液两釜串联流程 163
3、 液气两釜串联流程 164
7.6 本章小结 165
第 8 章 总结与展望 168
8.1 ANALYSIS AND OPTIMIZATION OF PROPYLENE POLYMERIZATION REACTORS 168
8.2 MODELING AND OPTIMIZATION OF INDUSTRIAL PROPYLENE POLYMERIZATION PROCESSES 169
8.3 FUTURE WORK 171
8.1 丙烯聚合反应器工程剖析与优化 171
8.2 工业丙烯聚合过程全流程建模与优化 172
8.3 进一步的工作期望 173
参考文献 175

文中图表索引：

图 1.1 本论文的研究内容和框架.....6
图 2.1 丙烯聚合颗粒反应器技术（RGT）中的形态复制现象.....10
图 2.2 Basell 的 Spheripol 工艺流程.....14
图 2.3 Borealis 的 Borstar 工艺流程.....16
图 2.4 BASF 的 Novolen 工艺流程.....17
图 2.5 UCC 的 Unipol 工艺流程.....18
图 2.6 Innovene 气相聚合工艺流程.....19
图 2.7 两段聚合工艺生成聚合物的双层非均相结构.....20
图 2.8 MZCR 工艺生成聚合物的多层次非均相结构.....21
图 2.9 MZCR 工艺制备的聚合物的优异性能.....22
图 2.10 Basell 的 Spherizone 工艺流程.....22
图 2.11 非理想混合环管反应器模型.....27
图 2.12 丙烯聚合过程物料流示意.....28
图 2.13 Innovene 工艺搅拌床反应器的流程.....29
图 2.14 Innovene 工艺搅拌床反应器的模型.....29
图 2.15 氢气过调与 PI 控制策略对 Mn 过渡过程影响的比较.....30
图 2.16 乙烯淤浆聚合并联生产流程.....33
图 2.17 乙烯淤浆聚合串联生产流程.....33
图 2.18 HDPE 分子量分布的多活性位拟合.....34
图 3.1 SAFT 与 PC-SAFT 方法链段之间作用.....39
图 3.2 丙烯饱和蒸汽压计算值与文献值比较.....42
图 3.3 液相丙烯密度计算值与文献值的比较.....42
图 3.4 气相丙烯密度计算值与文献值的比较.....42
图 3.5 丙烯蒸发焓计算值与文献值的比较.....42
图 3.6 液相丙烯热容计算值与文献值的比较.....42
图 3.7 气相丙烯热容计算值与文献值的比较.....42
图 3.8 聚丙烯密度值的比较.....44
图 3.9 不同模型及参数模拟聚丙烯密度比较.....44
图 3.10 聚丙烯热容计算结果比较.....45
图 3.11 丙烯－氢气汽液两相中的摩尔浓度.....45
图 3.12 聚丙烯两组一元参数计算密度的比较.....46
图 3.13 溶解度计算值与文献值的比较.....46
图 4.1 牌号 S 和 F 的分子量分布曲线.....58
图 4.2 不同催化剂活性位拟合结果的比较.....59
图 4.3 不同活性位计算值与实验值的残差比较.....59
图 4.4 不同催化剂活性位拟合结果的比较.....61
图 4.5 不同活性位计算值与实验值的残差比较.....61
图 4.6 动力学常数影响规律分析模型.....62
图 4.7 动力学常数变化对转化率的影响.....63
图 4.8 动力学常数变化对分子量的影响.....63
图 5.1 丙烯液相本体搅拌聚合反应器冷模实验装置.....68
图 5.2 丙烯液相本体搅拌聚合反应器传热实验装置.....69
图 5.3 不同转速下功率准数随通气准数变化.....71

图 5.4 不同通气量下功率准数~通气准数 71
图 5.5 平均气含率随搅拌转速的变化 72
图 5.6 平均气含率随通气流量的变化 72
图 5.7 槽壁传热膜系数随操作条件的变化 73
图 5.8 不同搅拌器组合的传热模系数比较 75
图 6.1 搅拌流化床实验装置 81
图 6.2 半圆锥形风帽罩分布板的结构 81
图 6.3 搅拌流化床搅拌桨结构 82
图 6.4 日本细川粉粒体物性测试仪 83
图 6.5 搅拌功率随表观气速变化规律 85
图 6.6 搅拌功率与流态化关系分析 85
图 6.7 锚半锥帽功率与转速关系 86
图 6.8 框半锥帽功率与转速关系 86
图 6.9 不同搅拌转速下 Np 与气速关系 86
图 6.10 粉粒体大小对搅拌功率的影响 88
图 6.11 装料高度对搅拌功率的影响 89
图 6.12 搅拌桨与分布板型式对搅拌功率的影响 90
图 6.13 装料高度对压降的影响 92
图 6.14 转速对压降的影响 94
图 6.15 叶片形式对床层压降的影响 95
图 6.16 粒径对压降的影响 95
图 6.17 床层压降关联结果示意 96
图 6.18 搅拌转速对临界流化气速的影响 98
图 6.19 U_{mf} 实测值与计算值比较 100
图 6.20 装料高度对临界流化气速的影响 101
图 6.21 临界流化气速与颗粒直径的关系 102
图 6.22 实验数据回归结果 102
图 6.23 气体流速对膨胀比的影响 104
图 6.24 搅拌对床层膨胀的影响 105
图 6.25 空隙率计算值与实验值对比 106
图 6.26 压力脉动信号 U_g=0.66m·s^{-1} (PP1.13) 109
图 6.27 压力脉动标准方差 (PP1.13) 109
图 6.28 相对标准偏差 C.V 与转速关系 109
图 6.29 不同转速时压力脉动的标准偏差 111
图 6.30 不同转速时压力脉动的标准偏差 111
图 6.31 不同搅拌桨转速下的 U_{mb} 111
图 6.32 U_{mb}/U_{mf} 与搅拌转速的关系 111
图 6.33 不同转速时粒径对流化质量的影响 112
图 6.34 粒径为 0.68mm 时装料高度对流化质量的影响 113
图 6.35 分布器对流化质量的影响 113
图 6.36 搅拌桨型对流化质量的影响 114
图 6.37 搅拌转速对流化质量的影响 114
图 7.1 Hypol 工艺丙烯聚合过程流程示意 121
图 7.2 宽分布样品熔融指数计算值与实验值的比较 124

图 7.3 液相釜顶冷凝回流流程.....124
图 7.4 四釜串联流程 Polymers Plus 稳态建模.....129
图 7.5 四釜串联流程动态模拟图.....131
图 7.6 反应温度对聚合物量及换热器热负荷的影响.....132
图 7.7 液相反应釜压力随温度的变化.....133
图 7.8 两相氢气浓度随温度的变化.....133
图 7.9 液相反应器温度对聚合物分子量的影响.....134
图 7.10 氢气、单体浓度随温度的变化.....134
图 7.11 液位对聚合物量及换热器热负荷的影响.....135
图 7.12 液相反应釜压力随液位的变化.....135
图 7.13 两相氢气浓度随液位的变化.....136
图 7.14 液位对聚合物分子量的影响.....136
图 7.15 两相氢气浓度随气相氢摩尔分率的变化.....137
图 7.16 液相反应器压力随气相氢浓度变化.....137
图 7.17 氢气浓度对聚合物分子量的影响.....137
图 7.18 气相氢气浓度对聚合量及换热器热负荷的影响.....137
图 7.19 进料流量对聚合物量的影响.....138
图 7.20 进料流量对分子量的影响.....138
图 7.21 进料流量对压力的影响.....138
图 7.22 进料流量对两相氢气浓度影响.....139
图 7.23 聚合物量及其分子量随温度的变化.....139
图 7.24 聚合物量及其分子量随压力的变化.....140
图 7.25 聚合物量及其分子量氢气浓度的变化.....140
图 7.26 氢气流量脉冲扰动对反应器状态的影响.....141
图 7.27 催化剂进料脉冲扰动对反应器状态的影响.....141
图 7.28 丙烯进料脉冲扰动对反应器状态的影响.....141
图 7.29 加入测量噪声后的动态流程.....142
图 7.30 温度测量噪声状态量的影响（±0.5℃）.....143
图 7.31 液位测量噪声状态量的影响（±0.01m）.....144
图 7.32 氢气浓度测量误差对状态量的影响（±1e-4）.....145
图 7.33 聚合物量及分布随催化剂变化的响应.....146
图 7.34 聚合物量及分布随丙烯流量变化的响应.....146
图 7.35 聚合物量及分布随温度设定点改变的响应曲线.....147
图 7.36 聚合物量及分布随液位设定值改变的响应曲线.....148
图 7.37 传质系数对液相氢气浓度的影响.....150
图 7.38 氢气进料流量的变化.....151
图 7.39 聚丙烯分子量对氢气进料流量变化的响应.....151
图 7.40 催化剂进料流量随时间的变化.....152
图 7.41 氢气进料流量随时间的变化.....152
图 7.42 反应器出口聚合物分子量随时间的变化.....152
图 7.43 最终聚合物熔融指数随时间的变化.....153
图 7.44 液相反应器出口固含量随催化剂流量的变化.....154
图 7.45 反应器生产能力随循环气温度的变化.....155
图 7.46 淤浆浓度控制值与气相反应器聚合量的关系.....156

图 7.47 两釜串联流程示意.....157
图 7.48 三釜串联流程示意图.....160
图 7.49 液液两釜并联生产时聚合物分子量分布曲线.....163
图 7.50 液气串联流程分子量分布曲线.....164
图 7.51 液气反应器串联流程气相反应器氢气浓度对分布的影响.....165
图 7.52 液气反应器串联流程两釜聚合物分子量分布比较.....165

表 2.1 聚丙烯催化体系的发展.....9
表 2.2 世界主要的聚丙烯生产工艺技术.....11
表 2.3 PTK 催化剂和 $MgCl_2$ 载体催化剂比较.....17
表 2.4 典型聚丙烯工艺技术特点比较.....23
表 2.5 液相本体聚合的环管反应器和搅拌釜反应器.....24
表 2.6 丙烯气相聚合反应器比较.....24
表 2.7 烯烃聚合过程的牌号切换策略[76].....30
表 3.1 丙烯物性计算用状态方程及参数.....41
表 3.2 不同模型计算氢气密度的误差比较.....43
表 4.1 催化剂活化动力学常数.....53
表 4.2 丙烯链增长速率常数比较.....54
表 4.3 链转移常数及活化能分析比较.....55
表 4.4 催化剂失活速率常数及活化能.....55
表 4.5 基元反应动力学常数.....56
表 4.6 不同样品的分子量及分布的测量值.....58
表 4.7 不同活性位个数拟合的相关系数.....60
表 4.8 六活性位生成的聚合物质量分率.....60
表 4.9 不同活性位个数的计算方差.....61
表 4.10 基元反应动力学常数.....62
表 6.1 压力测量系统构成.....82
表 6.2 不同聚丙烯物料的二次物性.....84
表 6.3 不同搅拌转速下的临界流化气速.....98
表 7.1 Hypol 聚丙烯工艺各反应器典型操作条件.....120
表 7.2 丙烯液相聚合单元釜顶冷凝器操作数据.....125
表 7.3 丙烯液相聚合单元釜顶冷凝器模拟结果.....125
表 7.4 换热器热衡算法聚合物生成量.....126
表 7.5 文献报道的液相反应器聚合产量.....126
表 7.6 反应器聚合量估算.....126
表 7.7 丙烯聚合反应器内的聚合物生成量估算结果.....127
表 7.8 单活性体系的反应常数（参考温度 69.3 ℃）.....128
表 7.9 单活性位模拟结果－各反应器负荷.....128
表 7.10 各反应器负荷估计及模拟计算值.....130
表 7.11 聚丙烯样品的分子量测量值及模拟值比较.....130
表 7.12 聚合釜气相中氢气浓度（mol.%）与模拟计算比较.....131
表 7.13 温度测量噪声对状态量的影响.....143
表 7.14 液位测量噪声对状态量的影响.....144
表 7.15 氢气浓度测量噪声对状态量的影响.....145

表 7.16 聚丙烯工艺液相反应釜典型操作条件.....149
表 7.17 牌号 S、牌号 F 生产过程中反应器负荷.....153
表 7.18 牌号 S、牌号 F 生产过程中第二反应器内固含量.....154
表 7.19 液＋气二釜流程聚合过程模拟结果（Grade S）.....157
表 7.20 液＋气两釜流程聚合过程模拟结果（Grade F）.....158
表 7.21 液气两釜串联流程工艺条件.....158
表 7.22 液相反应温度变化前后产品质量比较（牌号 S）.....159
表 7.23 催化剂流量增至 43 kg/hr 时产品质量比较（牌号 S）.....159
表 7.24 牌号 S 不同生产方案的比较.....159
表 7.25 液气气三釜流程聚合过程模拟结果（Grade S）.....161
表 7.26 液气气三釜流程聚合过程模拟结果（Grade F）.....161
表 7.27 液气气三釜流程工艺调整结果（Grade S）.....161
表 7.28 液气气三釜流程工艺调整结果（Grade F）.....161
表 7.29 三釜串联流程牌号 S 不同生产方案的比较.....162
表 7.30 液相反应器聚合物分子量及分布比较.....163

TABLE AND FIGURE CAPTIONS

Fig. 1.1 Framework and content of the thesis 1
Fig. 2.1 Replication phenomena in RGT 10
Fig. 2.2 Spheripol technology for propylene polymerization (Basell) 14
Fig. 2.3 Borstar PP technology 16
Fig. 2.4 Novolen PP technology (BASF) 17
Fig. 2.5 Unipol PP technology (UCC) 18
Fig. 2.6 Innovene PP technology 19
Fig. 2.7 Heterophasic impact copolymer with bimodality produced by a two-stage polymerization technology 20
Fig. 2.8 PP particles with multiple-layer structures produced by MZCR technology 21
Fig. 2.9 High performance PP produced by MZCR technology 22
Fig. 2.10 Basell Spherizone PP technology 22
Fig. 2.11 Model of a non-ideal loop reactor 27
Fig. 2.12 Flowsheet of a propylene polymerization process 28
Fig. 2.13 Flowsheet of stirred-bed reactors in the Innovene PP technology 29
Fig. 2.14 Model of stirred-bed reactors in the Innovene PP technology 29
Fig. 2.15 Comparison of Mn between overshoot and PI strategies for grade transition 30
Fig. 2.16 Flowsheet of an ethylene polymerization process with reactors in parallel 33
Fig. 2.17 Flowsheet of an ethylene polymerization process in series 33
Fig. 2.18 Molecular weight distribution of HDPE simulated with a multiple active sites catalyst scheme 34
Fig. 3.1 Interactions between segments in SAFT and PC-SAFT 39
Fig. 3.2 Comparison of calculated data with the literature for the saturation pressure of propylene 42
Fig. 3.3 Comparison of calculated data with literature for the density of liquid propylene 42
Fig. 3.4 Comparison of calculated data with the literature for the vapor density of propylene 42
Fig. 3.5 Comparison of calculated data with the literature on the vaporization enthalpy of propylene 42
Fig. 3.6 Comparison of calculated data with the literature for the heat capacity of liquid propylene 42
Fig. 3.7 Comparison of calculated data with the literature for the heat capacity of vapor propylene 42
Fig. 3.8 Polypropylene densities calculated by different workers 44
Fig. 3.9 Comparison of the polypropylene density calculated by different EOS with different parameters 44
Fig. 3.10 Comparison of the polypropylene heat enthalpy calculated by different workers 45
Fig. 3.11 Hydrogen mole fractions in gas and liquid phases calculated by different EOS with different parameters 45
Fig. 3.12 Comparison of the polypropylene density calculated using different parameters 46
Fig. 3.13 Comparison for the solubility of propylene in PP between calculated data and the literature 46

Fig. 4.1 Molecular weight distributions for polypropylene grades S and F 58
Fig. 4.2 Comparison of fitted data with plant data for molecular weight distribution 59
Fig. 4.3 Fitted residuals of the molecular weight by different numbers of active sites 59
Fig. 4.4 Comparison of molecular weight distribution between simulated and plant data 61
Fig. 4.5 Simulated residuals of molecular weight using different numbers of active sites 61
Fig. 4.6 A model for the kinetic constants effect on the polymer production and molecular weight 62
Fig. 4.7 The effect of kinetic constants on the polymer yield.....63
Fig. 4.8 The effect of kinetic constants on the molecular weight 63
Fig. 5.1 Schematic of an agitated tank setup used for mixing and dispersion study 68
Fig. 5.2 Schematic of an agitated tank setup used for heat transfer study 69
Fig. 5.3 Effect of N_Q on N_{PG} at different rotation speeds 71
Fig. 5.4 Effect of N_Q on N_{PG} at different gas flowrates 71
Fig. 5.5 Effect of the rotation speed on the gas holdup 72
Fig. 5.6 Effect of the gas flowrate on the gas holdup at rotation speeds 72
Fig. 5.7 Effect of the rotation speed and gas flowrate on the heat transfer coefficient 73
Fig. 5.8 Effect of the type of impeller on the heat transfer coefficient.....75
Fig. 6.1 Schematic of a fluidized bed setup used for experimental study 81
Fig. 6.2 Configuration of a half-cone-shaped cap gas distributor.....81
Fig. 6.3 Configuration of the impeller in the fluidized bed 82
Fig. 6.4 A tester for powder characteristics, Hosokawa Iron Works Ltd. 83
Fig. 6.5 Effect of the superficial gas velocity on the power consumption.....85
Fig. 6.6 Relationship between the power consumption and the fluidization state 85
Fig. 6.7 Effect of the impeller rotation speed on power consumption (Anchor impeller) 86
Fig. 6.8 Rotation speed of impeller variation effect on P (Frame impeller).....86
Fig. 6.9 Effect of the superficial gas velocity on N_p of the impeller 86
Fig. 6.10 Effect of the powder diameter on the power consumption of the impeller 88
Fig. 6.11 Effect of the bed height variation on N_p of the impeller 89
Fig. 6.12 Effects of the type of impeller and gas distributor on power consumption 90
Fig. 6.13 Effect of the bed height on the pressure drop of the bed.....92
Fig. 6.14 Effect of the rotation speed of the impeller on the pressure drop of bed 94
Fig. 6.15 Effect of the type of impeller on the pressure drop of the bed 95
Fig. 6.16 Effect of the power diameter on the pressure drop of the bed.....95
Fig. 6.17 Comparison of the bed pressure drop between the fitting and the experiment.....96
Fig. 6.18 Effect of the rotation speed of the impeller on the critical fluidization velocity.....98
Fig. 6.19 Comparison of U_{mf} between calculated and experimental data 100
Fig. 6.20 Effect of the bed height on the critical fluidization velocity 101

Fig. 6.21 Effect of the powder diameter on the critical fluidization velocity 102
Fig. 6.22 Relationship between logAr and $logRe_{mf}$ 102
Fig. 6.23 Effect of the gas velocity on L/L_0 104
Fig. 6.24 Effect of the rotation speed of the impeller on L/L_0 105
Fig. 6.25 Comparison of voidage between calculated and experimental data ... 106
Fig. 6.26 Original signal of pressure fluctuation at different rotation speeds of 109
Fig. 6.27 Standard deviations of pressure fluctuation at different gas velocities (PP1.13) 109
Fig. 6.28 Effect of the rotation speed of the impeller on the critical velocity (CV) for different gas velocities 109
Fig. 6.29 Rotation speed variation effect on standard deviation of pressure 111
Fig. 6.30 Effect of the rotation speed on the standard deviation of pressure 111
Fig. 6.31 Effect of the rotation speed of the impeller on U_{mb} 111
Fig. 6.32 Relationship between U_{mb}/U_{mf} and rotation speed N 111
Fig. 6.33 Effect of the powder diameter on the pressure fluctuation deviation . 112
Fig. 6.34 Effect of the bed height on the pressure fluctuation deviation 113
Fig. 6.35 Effect of the type of gas distributor on the pressure fluctuation deviation 113
Fig. 6.36 Effect of the type of impeller on the pressure fluctuation deviation .. 114
Fig. 6.37 Effect of the rotation speed of the impeller on pressure fluctuation deviation 114
Fig. 7.1 Flowsheet of Hypol propylene polymerization process 121
Fig. 7.2 Comparison of the polypropylene melt flow index between model 124
Fig. 7.3 Flowsheet of the condensed cooling system on the top of the slurry reactor 124
Fig. 7.4 Flowsheet of the Hypol process in Polymers Plus 129
Fig. 7.5 Flowsheet of the Hypol propylene polymerization process in Aspen Dynamics 131
Fig. 7.6 Effect of the reactor temperature on the mass fractions of PP at the outlet and heat duty of the heater 132
Fig. 7.7 Effect of the reactor temperature on the reactor pressure 133
Fig. 7.8 Effect of the reactor temperature on the hydrogen mole fractions in two phases 133
Fig. 7.9 Effect of the reactor temperature on the weight-average molecular weight 134
Fig. 7.10 Effect of the reactor temperature on the molar fractions of hydrogen and monomer 134
Fig. 7.11 Effect of the reactor level on the mass fraction of PP at the outlet and heat duty of the heater 135
Fig. 7.12 Effect of the reactor level on the reactor pressure 135
Fig. 7.13 Effect of the reactor level on the hydrogen molar fraction in two phases 136
Fig. 7.14 Effect of the reactor level on the weight-average molecular weight of PP 136
Fig. 7.15 Effect of the setpoint of y_{H2} on the hydrogen flowrate and x_{H2} 137
Fig. 7.16 Effect of the setpoint of the y_{H2} on the reactor pressure 137
Fig. 7.17 Effect of the setpoint of the y_{H2} on the weight-average molecular weight of PP 137
Fig. 7.18 Effect of the setpoint of y_{H2} on the mass fraction of PP in the outlet . 137
Fig. 7.19 Effect of the flowrate of propylene on the mass fraction and flow rate

of PP at the outlet 138
Fig. 7.20 Flowrate of propylene variation effect on the weight-average molecular weight of PP 138
Fig. 7.21 Effect of the flowrate of propylene on the reactor pressure 138
Fig. 7.22 Effect of the flowrate of propylene on the hydrogen molar fraction .. 139
Fig. 7.23 Effect of the gas reactor temperature on the polymerization rate and weight-average molecular weight of PP 139
Fig. 7.24 Effect of the gas reactor pressure on the polymerization rate and weight-average molecular weight of PP 140
Fig. 7.25 Effect of the y_{H2} on the polymerization rate and weight-average molecular weight of PP 140
Fig. 7.26 Responses of the state variables of the process to a pulse disturbance of the hydrogen flowrate 141
Fig. 7.27 Responses of the state variables of the process to a pulse disturbance of the catalyst flowrate 141
Fig. 7.28 Responses of the state variables of the process to a pulse disturbance of the propylene flowrate 141
Fig. 7.29 A conceptual scheme used to simulate a process with white noise of sensor 142
Fig. 7.30 Effect of a white noise of the temperature measurement on the state variables of the process (±0.5℃) 143
Fig. 7.31 Effect of a white noise of the slurry level measurement on the state variables of the process (±0.01m) 144
Fig. 7.32 Effect of a white noise on H_2 molar fraction in the gas phase measurement (±1e-4) on the state variables of the process 145
Fig. 7.33 Responses of polymerization rate and molecular weight to a step input of the catalyst flowrate 146
Fig. 7.34 Responses of the flow rate in the outstream and molecular weight of PP to a step input of propylene flowrate 146
Fig. 7.35 Responses of the flowrate in the outstream and molecular weight of PP to a step input of the setpoint of temperature 147
Fig. 7.36 Responses of the flowrate in the outstream and molecular weight of PP to a step input of the setpoint of the slurry level 148
Fig. 7.37 Effect of the mass transfer coefficient of hydrogen on the x_{H2} 150
Fig. 7.38 Comparison of hydrogen flowrate between model input and plant data 151
Fig. 7.39 Weight-average molecular weight of the PP as a function of hydrogen flowrate for different values of the hydrogen mass transfer coefficient 151
Fig. 7.40 Catalyst flowrate as a function of time in the plant 152
Fig. 7.41 Comparison of the hydrogen flowrate in each of the reactors between model input and plant data 152
Fig. 7.42 Comparison of the weight-average molecular weight of the polypropylene in each of the reactors between model predictions and plant data 152
Fig. 7.43 Comparison of the melt flow index of polypropylene between model predictions and plant data 153
Fig. 7.44 Effect of the catalyst flowrate on the mass fraction of PP at the outlet 154
Fig. 7.45 Effect of the recycle gas temperature on the polypropylene production rate 155

Fig. 7.46 Effect of the setpoint of PP concentration in the slurry reactor on the polymerization rate in the gas reactor 156
Fig. 7.47 Flowsheet of "a slurry reactor and a gas reactor in series" process ... 157
Fig. 7.48 Flowsheet of the "a slurry reactor and two gas reactors in series" process 160
Fig. 7.49 Molecular weight distribution of PP produced by the "two slurry reactors in parallel" process 163
Fig. 7.50 Molecular weight distribution of PP produced by the "a slurry and a gas reactor in series" process 164
Fig. 7.51 Effect of the y_{H2} on the flowrate in the outstream and molecular weight of PP in the "a slurry and a gas reactor in series" process 165
Fig. 7.52 Molecular weight distribution of PP produced in each of the reactors by the "a slurry and a gas reactor in series" process 165

Table 2.1 The development of catalyst system for propylene polymerization 9
Table 2.2 Main propylene polymerization processes in the world 11
Table 2.3 Comparison between PTK catalyst and catalyst carried by $MgCl_2$ 17
Table 2.4 Characteristics of various typical PP technologies 23
Table 2.5 Comparison between loop and agitated tank reactors for slurry propylene polymerization 24
Table 2.6 Comparison of gas phase polymerization reactors for polypropylene 24
Table 2.7 Grade-transition strategies for olefin polymerization processes..... 30
Table 3.1 Equations of state and parameters for calculating physical properties of propylene..... 41
Table 3.2 Maximum errors of the hydrogen density calculated by different EOS 43
Table 4.1 Kinetic constants for catalyst activation 53
Table 4.2 Kinetic constants for chain propagation 54
Table 4.3 Kinetic constants for chain transfer 55
Table 4.4 Kinetic constants for chain deactivation 55
Table 4.5 Kinetic constants for propylene polymerization 56
Table 4.6 Molecular weights and molecular weight distributions for Grades S and F 58
Table 4.7 Relative regression coefficients using different numbers of active site 60
Table 4.8 Weight fraction of PP in each active site (number of active site: 6) ... 60
Table 4.9 Relative regression coefficients using different numbers of active site 61
Table 4.10 Polymerization scheme and kinetic constants 62
Table 6.1 Pressure measurement system 82
Table 6.2 Powder characteristics of polypropylene particles 84
Table 6.3 Critical fluidization velocities at different rotation speeds of the impeller 98
Table 7.1 Typical operating conditions of the Hypol propylene 120
Table 7.2 Operating conditions of the recycle system on the top of the slurry reactor 125
Table 7.3 Simulation results of the condensed cooling unit in the top of slurry reactor 125
Table 7.4 Polypropylene yields calculated using energy balance..... 126
Table 7.5 Polypropylene yields in the slurry reactor by DING Jian[134] 126

Table 7.6 Estimated polypropylene yields in the slurry reactor 126
Table 7.7 Estimated polypropylene yield in each of the reactors 127
Table 7.8 Kinetic parameters for the single active site catalytic scheme (T_{ref}: 69.3 ℃) 128
Table 7.9 Simulated polymer yield in each of the reactors using the single active site catalytic scheme 128
Table 7.10 Polymerization yield ratio by estimation and simulation 130
Table 7.11 Comparison of the PP the weight-average molecular weight between model predictions and plant data 130
Table 7.12 Comparison of the hydrogen mole fraction in the gas phase between model predictions and plant data 131
Table 7.13 Ranges of the state variables with a temperature measurement noise 143
Table 7.14 Ranges of the state variables with a slurry level measurement noise 144
Table 7.15 Ranges of the state variables with a measurement noise on y_{H2} 145
Table 7.16 Typical operating conditions of the slurry reactors of the Hypol process 149
Table 7.17 Production rate for Grade S and F in each of the reactors 153
Table 7.18 Concentration of PP at the 2nd reactor for grades S and F 154
Table 7.19 Simulated results for “a slurry and a gas reactor in series” process for grade S 157
Table 7.20 Simulated results for “a slurry and a gas reactor in series” process for grade F 158
Table 7.21 Operating conditions for “a slurry and a gas reactor in series” process 158
Table 7.22 Comparison of the weight-average molecular weight of PP between different reaction temperatures (Grade S) 159
Table 7.23 Comparison of the weight-average molecular weight of PP between different catalyst flowrates (Grade S) 159
Table 7.24 Comparison of the weight-average molecular weight of PP between different operating conditions (Grade S) 159
Table 7.25 Simulated results for the “a slurry and two gas reactors in series” process for grade S 161
Table 7.26 Simulated results for the “a slurry and two gas reactors in series” process for grade F 161
Table 7.27 Operating conditions for the “a slurry and two gas reactors in series” process (Grade S) 161
Table 7.28 Operating conditions for the “a slurry and two gas reactors in series” process (Grade F) 161
Table 7.29 Comparison of the weight-average molecular weight of PP between different operating conditions (Grade S) 162
Table 7.30 Simulated results for the “two slurry reactors in parallel” process.. 163

摘　要

SUMMARY

聚合反应机理、聚合物体系以及聚合反应器操作的复杂性、耦合性和高度非线性，聚合反应过程状态和聚合物质量表征的关键参数（如聚合率、分子量等）在线测量的困难，聚合过程的系统设计、流程模拟与先进控制很大程度上依赖于以严格反应机理和热力学状态方程为基础的全流程数学建模，成为当前国际主流发展方向。乙烯工业状况是一个国家工业现代化程度的重要标志，而乙烯工业中最能体现科学技术水平的是聚烯烃技术。基于反应特性和过程特性的烯烃聚合过程模型化与优化命题涉及聚合物化学和反应动力学、多尺度聚合反应器模型化、聚合物结构性能和质量表征、大规模模型求解和优化计算、聚合反应过程控制等多方面的融合，交叉了高分子化学、聚合反应工程、高分子材料、过程系统工程多学科，无论在理论研究还是实际应用都是目前急需解决、极有挑战性的前沿研究课题。

论文在对聚烯烃工程技术及其发展趋势系统了解和认真把握的基础上，以代表性的丙烯液相本体聚合和气相聚合串联的工艺流程，从工业化聚合装置的角度对丙烯液相本体聚合反应器、丙烯气相聚合反应器进行了剖析；研究了丙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；从烯烃聚合反应过程的催化机理和反应动力学入手，基于 Ziegler-Natta 催化聚合的多活性中心反应动力学对液相和气相多个反应器串联的工业丙烯聚合装置全流程动态建模；进行了反应器操作条件分析、动态特性分析、牌号过渡模拟，以及流程优化模拟。论文取得了以下的创新性研究结果：

1、通过再参数化 PC-SAFT 状态方程，建立了丙烯液相本体和丙烯气相聚合反应体系中丙烯－氢气－聚丙烯体系各组分物性的计算方法。以经典文献数据为基准，分别得到了丙烯、氢气、聚丙烯纯组分的 PC-SAFT 方程的各 3 个模型参数，包括链段数 m、链段直径σ、能量参数ε/k_B 以及丙烯－氢气、丙烯－聚丙烯相平衡的二元交互参数 k_{ij}。采用本文修正参数的 PC-SAFT 状态方程计算氢气、丙烯、聚丙烯热力学性质的精度优于 P-R 方程、S-L 方程和文献参数的 PC-SAFT 状态方程。

2、综合分析 Ziegler-Natta 催化丙烯聚合反应机理，建立了适合工业装置建模的、简化的丙烯聚合基元反应组合，包括助催化剂活化、单体活化、链引发、链增长、向单体链转移、向氢气链转移、催化剂自失活反应，并确定了各基元反应的动力学常数及反应活化能的合理范围。依据高、低熔融指数两个不同牌号聚丙烯样品的分子量及分布分析，确认该催化体系的活性位为 6 个。动力学常数对聚合物量及分子量的影响分析表明，链增长速率常数和链失活速率常数对聚合

率、链转移常数和链增长速率对分子量影响较大，为聚合过程建模指明了模型参数的修正策略。

3、从流体混合的角度对搅拌釜式丙烯液相本体聚合反应器进行了工程剖析，明确反应器优化的原则是维持聚丙烯颗粒的悬浮、促进分子量调节剂氢气在聚合体系中的分散和传质、强化液态丙烯蒸发撤热和丙烯循环气在反应器内的分散以及夹套的传热。实验研究了 Hypol 工艺液相搅拌釜反应器的气液搅拌功率特性、气含率规律和气液搅拌传热特性，获得了一系列新型的实验关联式，可用于该类搅拌反应器的设计和优化。其中：

平均气含率：$\varepsilon_g = 0.0393[(P_G + P_A)/V]^{0.53} V_s^{0.254}$

通气状态搅拌功率特性：$N_{PG} = 7.0 N_Q^{-0.0574} Fr^{-0.233}$

通气状态搅拌传热特性：$Nu = 0.675 Hz^{0.236} \mathrm{Pr}^{0.33} Vis^{0.14}$

$$Hz = \mathrm{Re}^{2.73} + 6.22\times10^9 (N_Q - 0.70 Fr^{1.85}) \mathrm{Re}_G$$

4、以搅拌流化床丙烯气相聚合反应器为对象，对框式搅拌桨、双层锚式搅拌桨与多孔分布板、半锥帽分布板协同作用下的搅拌功率特性、流化特性、压力脉动进行研究，考察搅拌桨、气体分布板、粉粒直径、表观气速对流态化的影响规律，建立了临界流化速度、床层压降的关联式。

$$U_{mf} = 0.083 \times \frac{(\rho_p - \rho_g)^{0.69}}{\mu_g^{0.38} \rho_g^{0.29}} \times d_p^{1.07}$$

$$\Delta P = 1.03 \times (L_0)^{1.19} \times (1 - \varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)$$

搅拌转速提高，使床层压降ΔP 与表观气速 U_g 特性曲线的转折点变平缓；完全流态化状态时，搅拌功率与粉粒直径、床层高度、分布板结构基本无关; 床层压降与搅拌桨形式、搅拌转速无关。搅拌流化床中搅拌的作用在于防止颗粒的粘结、消除床层中的沟流、抑止床层中的节涌、稳定流态化、提高流化质量。

5、搅拌流化床中，优化的搅拌桨叶应该有适当数目的水平叶片以抑制和破碎气泡、消除沟流，有一定数目的垂直叶片起刮壁作用，并且垂直叶片应避免一直从床层底部延伸到床层顶部防止诱导气泡短路。上下双锚式搅拌桨的流化质量优于框式搅拌桨，在搅拌的协同作用下导向型半锥帽分布器的流化质量优于多孔板分布器。明确了搅拌流化床反应器对不同粒径聚丙烯的适用性，提出粒径分布均匀化、增加床层高度、适当提高气速的优化策略不仅可以将 Hypol 气相流化床由粉末状聚丙烯转换成小球型颗粒聚丙烯的生产，而且能强化生产负荷、提高反应器的时空产率。

6、分析工业化丙烯聚合流程，以各反应器聚丙烯生成量为考核标准建立了

基于单活性位反应动力学的全流程稳态模型，以聚合物的分子尺度质量指标——分子量及其分布为目标建立了基于多活性位反应动力学的全流程稳态和动态模型，并采用工业装置操作数据进行了验证。在此基础上，模拟分析并阐明了反应器操作条件，如反应温度、反应器液位、气相氢气浓度、进料流量，对聚合率、聚合物分子量等过程状态量的影响规律；考察了脉冲扰动、过程阶跃、测量噪声作用下的丙烯聚合反应过程的动态特性，为过程的优化控制提供定量依据；提出并模拟验证了氢气的气液传质行为影响丙烯液相本体聚合反应过程的动态特性的新观点；对牌号过渡过程的模拟表明所建立的全流程动态模型有很好的适应性。

7、应用所建立的全流程稳态和动态模型，对丙烯聚合流程组合的优化进行了模拟研究，提出了“液相＋气相”和“液相＋气相＋气相”的优化流程，确定了相应的优化操作条件，可以大幅度提高聚合反应装置的时空产率。对生产宽分子量分布聚丙烯的可能性进行了模拟分析，表明液气两釜串联流程最适合生产宽的分子量分布的聚丙烯。

关键词：聚丙烯，动力学，模型化，过程模拟，聚合反应器

SUMMARY

Polymerization mechanisms, systems and reactors are often complex, coupled and highly non-linear. It is difficult to assess, on-line, the state of the polymerization process and the quality of the polymer product such as the degree of polymerization and polymer molecular weight. The future development trend in this area is that the design, simulation and control of polymerization processes reply more and more on thorough mathematical modeling based on rigorous polymerization mechanisms and thermodynamic state equations. The level of ethylene industry, especially that of the polyolefin industry, is an important indicator of a country's level of industrialization. Modeling and optimization of olefin polymerization processes based on polymerization and process characteristics have to integrate polymer chemistry and polymerization kinetics, multi-scale polymerization reactor modeling, characterization of polymer structures and quality, large-scale model solution search and optimization calculations, process control, etc. It is an interdisciplinary field with many unsolved and challenging fundamental research topics and practical applications, relating to macromolecular chemistry, polymer reaction engineering, polymer material and process system engineering.

The aim of this work is to develop a rigorous mathematical model for an industrial propylene polymerization process in order to significantly improve its performances. For that purpose, typical industrial slurry and gas-phase propylene polymerization processes composed of slurry and fluidized-bed reactors in series are analyzed based on a systematic evaluation of the current olefin polymerization technologies and its future development trend. A model is developed to calculate thermodynamic and physical properties of the propylene polymerization system. A method is proposed to validate the parameters of the model. A dynamic model is then built-up for an industrial Ziegler-Natta catalyzed propylene polymerization process composed of two slurry and two fluidized-bed reactors in series. Finally, the operating conditions of the reactors and dynamic characteristics of the process are analyzed; the grade change and process optimization are simulated. Most relevant results obtained in this work are summarized as follows.

1. The equation of state of Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory is applied to predict thermodynamic properties and phase equilibria. The three pure-component parameters of PC-SAFT model, i.e., segment number m, segment diameter σ, and segment energy parameter ε/k_B, and binary interaction parameter k_{ij} are regressed based on the literature data for propylene-hydrogen-polypropylene system. The accuracy of PC-SAFT state equation using the regressed parameters obtained this work outperforms those of Peng-Robinson equation, S-L equation and PC-SAFT state equation using the literature parameters.

2. The mechanism of Ziegler-Natta catalyzed propylene polymerization is

analyzed in a thorough manner. Simplified elementary reactions involved in the propylene polymerization that are suitable for subsequent modeling of industrial processes are then proposed. They include the activation of co-catalyst and monomer, initiation and propagation of chains, transfer of radicals to monomer and hydrogen, and deactivation of catalyst. The reasonable ranges of the kinetic constants of these elementary reactions and their activation energies are also determined. According to the molecular weights and molecular weights distribution of two different polypropylene grades, the number of active sites for the catalyst is found to be six. The effect of kinetic constants on polymer production and molecular weight analysis shows that the chain propagation and deactivation constants have great influence on the monomer conversion and that the chain transfer and propagation constants have great influence on the molecular weight. This provides guidance for choosing appropriate model parameters for process modeling.

3. The agitated slurry propylene polymerization reactor is analyzed from the point of view of fluid mixing. It is found that the principle of reactor optimization is to keep polypropylene particles suspended, enhance the dispersion and mass transfer of hydrogen, intensify the heat transfer by the vaporization of liquid propylene and in the jacket, and improve the dispersion of circulating propylene gas in the reactor. The power consumption, gas holdup and heat transfer in the gas-liquid agitated reactor are investigated experimentally. The results can be used to design and optimize this type of agitated reactor.

Gas holdup: $\varepsilon_g = 0.0393[(P_G + P_A)/V]^{0.53} V_s^{0.254}$

Power consumption under gassing condition: $N_{PG} = 7.0 N_Q^{-0.0574} Fr^{-0.233}$

Heat transfer under gassing condition: $Nu = 0.675 Hz^{0.236} \mathrm{Pr}^{0.33} Vis^{0.14}$

$$Hz = \mathrm{Re}^{2.73} + 6.22\times10^9 (N_Q - 0.70 Fr^{1.85}) \mathrm{Re}_G$$

4. The power consumption, fluidization process and pressure fluctuation in an agitated fluidization bed with a frame impeller or a dual anchor impeller, cooperating with orifice gas distributor or half-cone-shaped cap gas distributor, are investigated. The effects of the impeller, gas distributor, powder diameter and superficial gas velocity on the fluidization process are studied and correlations between the critical fluidization gas velocity and pressure drop of the bed are obtained.

$$U_{mf} = 0.083 \times \frac{(\rho_p - \rho_g)^{0.69}}{\mu_g^{0.38} \rho_g^{0.29}} \times d_p^{1.07}$$

$$\Delta P = 1.03 \times (L_0)^{1.19} \times (1 - \varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)$$

As the rotation speed of the impeller increases, the transition point of the pressure drop vs. superficial gas velocity curve becomes smoother. There is no

obvious relationship between power consumption and powder diameter, bed height and gas distributor in the fluidization regime. At the same time, the pressure drop of the bed is independent of the type and the rotation speed of the impeller. The impeller in the agitated fluidized bed prevents the powder from agglomeration and slugging, stabilizes the fluidization and improves the fluidization quality.

5. It is shown that for an agitated fluidization bed reactor, an optimized impeller should possess a suitable number of horizontal blades to restrain and break down air bubbles and several vertical blades to scrape the wall and prevent air bubbles from short circuit. The fluidization quality of the dual anchor impeller excels that of the frame impeller, and that of the half-cone-shaped cap gas distributor is better than that of the orifice gas distributor. The optimization policy, i.e., decreasing the polydispersity of the powder diameters and increasing the bed height and gas velocity, is proposed. It allows to convert the production of powder type polypropylene to that of small-sphere type polypropylene in the Hypol gas fluidized bed and to intensify the time-space yield load.

6. A steady model of the Hypol polymerization process based on single active site reaction kinetics is developed with the yield of polypropylene of each of the reactors as a benchmark. Meanwhile, steady and dynamic models of the process based on multiple active sites reaction kinetics are developed with the molecular weight and its distribution as the targets. They are validated using plant data. Thereafter, the effects of the operating conditions of the process such as temperature, slurry level in the reactor, hydrogen molar fraction in the gas phase and its inlet flow rate on the process state variables such as polymerization yield and molecular weight, are investigated. The dynamic characteristics of the propylene polymerization process under pulse disturbance, process step action and measurement noise have offered quantitative support to the process optimization and control. The dynamic model simulates well grade transition processes. In addition, it is shown for the first time that the mass transfer performance of hydrogen influences the dynamic characteristics of the propylene polymerization process.

7. Finally the steady and dynamic models are used to simulate new processes based on the existing one. The new processes are “a slurry reactor and a fluidized bed reactor in series” and “a slurry reactor and two fluidized bed reactors in series”. Optimized operating conditions are then proposed. Under these conditions, the new processes can markedly produce much higher polymer yields than the existing process. Simulated results show that the “a slurry reactor & a fluidized bed reactor in series” process is most suitable for producing polypropylene with broad molecular weight distributions.

Keywords：Polypropylene, Polymerization kinetics, Modeling, Process simulation, Polymerization reactors.

第1章 绪论

CHAPTER 1 INTRODUCTION

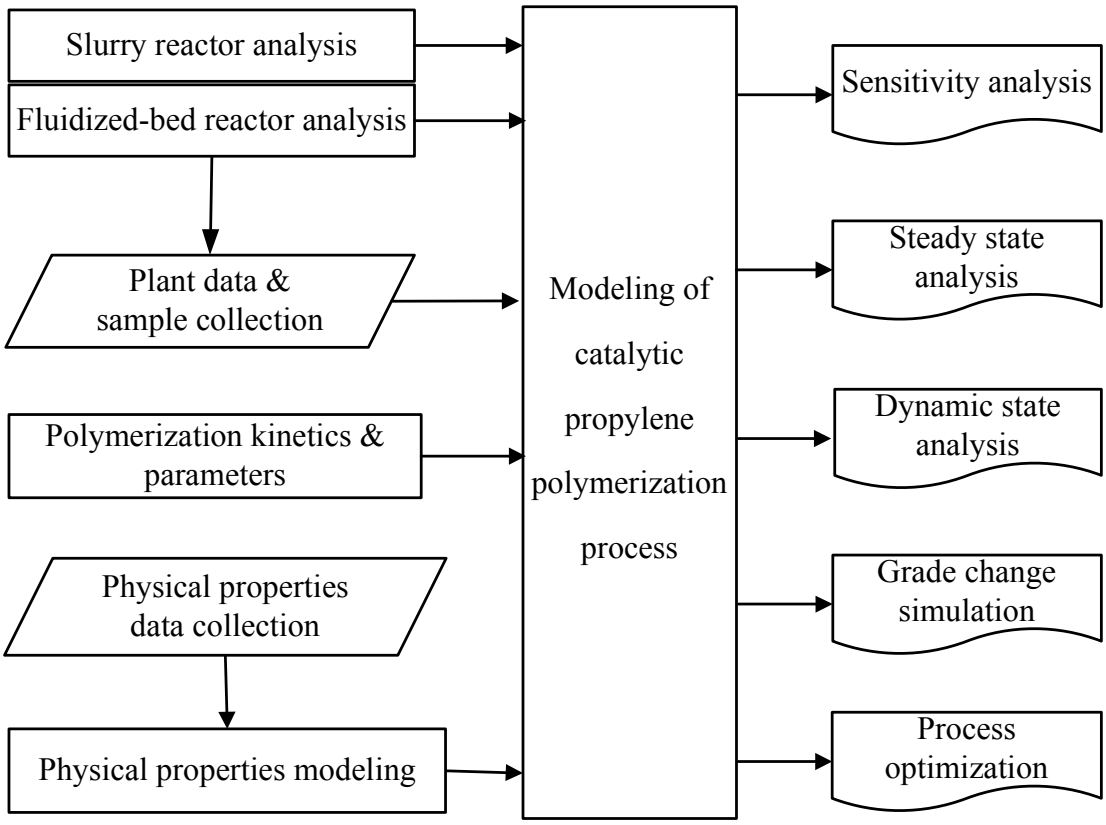


Fig. 1.1 Framework and content of the thesis

1.1 聚烯烃产业背景

聚烯烃是聚乙烯、聚丙烯、及其乙烯丙烯类共聚物的统称，聚烯烃是乙烯衍生产品中最重要的聚合物，占世界商品树脂需求的 60％。2004 年我国聚丙烯的消费量 765 万吨，进口量达到 290 万吨，自给率 62％。2004 年聚乙烯的消费量近 1000 万吨，进口量达到 480 万吨，自给率 52％。预测 2005-2015 年中国聚烯烃需求的增长率为 5-7%，到 2015 年，中国的聚乙烯市场规模将达到 1,570 到 1,880 万吨，聚丙烯市场的规模将达到 1,450 到 1,730 万吨。预计 2015 年中国聚乙烯的供需缺口约为 400 万到 500 万吨，聚丙烯的供需缺口为 400 万吨以上。到 2015 年，中国聚烯烃需求的 70%将由本国生产满足。也就是说，我国的聚烯烃产能将从 2004 年的 1000 万吨到 2015 年的 2000 万吨以上。

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（Borstar）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、埃尼化学公司高压法工艺等。典型的聚丙烯生产工艺有 BP 公司的气相 Innovene 工艺、Chisso 公司的气相法工艺、Dow 化学公司的 Unipol 工艺、Novolene 气相工艺、Sumitomo 气相工艺、Basell 公司的本体法工艺、三井公司开发的 Hypol 工艺以及 Borealis 公司的 Borstar 工艺等。

国内现有聚乙烯的生产装置有 30 套左右，都是引进国外技术。采用北欧化工公司北星工艺的有上海石化，其装置的生产能力为 25 万吨/年；中国独山子石化公司 LLDPE/HDPE 装置的二次扩建（从 12 万吨/年扩增到 20 万吨/年）及上海赛科新建的 60 万吨聚乙烯采用 BP 公司的气相法 Innovene 工艺。燕山石化新建的 20 万吨/年 LDPE 装置采用埃克森美孚公司管式法技术。大庆石化的 22 万吨装置、扬子和燕山的 14 万吨装置，兰州的 7 万吨装置均采用三井化学公司低压浆液法 CX 工艺。采用 Univation 技术公司低压气相法 Unipol 工艺的装置较多，主要为茂名、吉化、扬子、天津、中原、广州、大庆、齐鲁等。目前中石化总公司聚乙烯的年生产量约为 315 万吨/年。

我国有聚丙烯生产企业 70 多家，生产装置近 90 套，总生产能力约为 450 万吨/年，约占世界聚丙烯总生产能力的 10.5%，其中引进技术的连续法大型聚丙烯生产装置有 34 套，生产能力合计约为 352.2 万吨 / 年，中石化公司的总生产量为 216.7 万吨/年。采用日本三井油化浆液法工艺的有燕山石化（11.5 万吨/年）；采用 Hypol 工艺生产的有扬子石化、盘锦乙烯工业公司、洛阳石化、广州石化等，总生产能力为 46 万吨/年；采用 Spheripol 工艺生产的有齐鲁石化、上海石化、抚顺乙烯化工有限公司、茂名石化、天津联合化学有限公司、中原石化、独山子石化、大连西太平洋石化、华北油田炼油厂，总生产能力为 86 万吨/年；采用 Innovene 气相法工艺生产的厂家有燕山石化公司、扬子石化，总生产能力约为 48 万吨/年。

1.2 聚烯烃工程研究的科学意义

乙烯工业状况是一个国家工业现代化程度的重要标志，而乙烯工业中最体现科学技术水平的是聚烯烃技术。我国的聚烯烃生产装置基本上是引进技术，问题根源在于我国缺乏自主创新能力，多年来一直是重引进、轻消化吸收，必然导致重复引进和引进－落后－再引进－再落后的发展模式。近年来，消化吸收得到一定程度上的重视，但仍停留在实现国产化的低层次上，不能形成自主创新能力，因而无法完全摆脱国外专利技术的约束，也不可能从技术上领先世界水平。

要彻底摆脱这一局面，需要有新的发展思路，即消化、吸收与创新、提高相结合。消化、吸收的目的是以较小研究成本，在较短时间内缩短与世界先进水平差距，是以国际上先进的技术为基础的技术积累过程。创新、提高的目的是摆脱现有技术的约束，自主创新出一流的技术，是以技术积累为基础的技术创新过程。

通过先进的模拟与优化技术对乙烯及其衍生物生产装置进行消化、吸收再创新，是实现挖潜改造、节能降耗、技术国产化的重要手段。通过高精度、高可用性的化工模拟与优化技术，建立符合实用性要求和精度要求的机理模型，并在此基础上，寻找现有装置的生产瓶颈，寻求工艺流程和设备参数的最佳配置或最优工况；能够辅助设计出新的工艺流程，对传统的工艺和设备进行改进和完善；能够充分挖掘现有生产装置的潜力，通过局部的、有限的投入，获得最大幅度的效率提升，实现节能降耗，降低生产成本，提高安全性，并减少环境污染。

先进的工业反应装置是以最大限度表现特定化学反应工艺和过程特性为前提，或者说是反应特性与反应器特性的有机结合实现最佳的产品特性与过程调控特性。因此，反应器及其过程优化技术开发必须以机理模型化为基础，其它化工设备开发常用的方法如无因次放大，经验放大，对反应器要么根本行不通，要么开发效率低、效果差。反应器模型化是对反应器中的真实、复杂的物理化学过程进行分解、综合、提炼、简化，并用数学进行描述的过程。反应器模型是用于反应器设计的工艺包和用于反应器优化的软件包的最重要部分，因此引进工艺软件包在事实上就是在引进模型。反应器设备硬件（表现在设备材质、结构及尺寸）因为是实体容易照搬和模仿，但反应器模型（表现在模型方程与参数）却因为软件化和程式化，不可能还原和模仿。如同引进的反应器不能按比例放大，工艺软件包中的模型也只能用于特定规模反应器的设计和优化。反应器及过程模型化也是各种专用和通用模拟与优化软件的核心。

实际上，引进的聚烯烃生产装置无一例外采用了计算机分散控制系统（DCS）。但由于烯烃聚合反应过程的高度复杂性、耦合性和高度非线性以及优化控制目标所涉及的关键变量无法测量或在线测量（如聚合率、分子量等），目前的 DCS 多数局限于温度、压力、反应时间等参数的控制，仅仅起了代替常规仪表的作用，还不能真正实现聚合物质量的在线高级控制（APC）。瓶颈问题在于烯烃聚合过程的机理模型化。

基于反应特性和过程特性的烯烃聚合过程模型化与优化涉及聚合物化学和反应动力学、多尺度聚合反应特性模型化、聚合物材料结构性能和质量表征、大规模模型求解和优化计算、聚合反应过程控制等多方面研究。问题的突破方法在于高分子化学、聚合反应工程、高分子材料、过程系统工程的多学科交叉和融合。从烯烃聚合反应过程的催化机理和反应动力学入手，建立 Ziegler-Natta 催化聚合的多活性中心反应动力学模型的基类；从反应器的传递特性着手，建立含聚合物的复杂体系的热力学物性参数的准确获取及其计算方法；研究的聚合反应器及其组合的工程特性，构造广义的聚合过程多尺度自适应状态模型的框架结构；利用可直接在线测量的参量建立观测模型，实现聚合物质量的在线估计；借助于先进的模拟与优化技术手段，采用混合尺度的建模方法和大规模模拟与优化计算方法。上述每一个方面的突破都具有极重要的科学意义。

如前所述，聚烯烃国内装置的总产能 2004 年约 1000 万吨（预计 2015 年超过 2000 万吨），且能耗物耗均高于国外水平，因此烯烃聚合过程模拟和优化技术的产业应用其价值是巨大的。

1.3 烯烃聚合过程模型化的技术关键

（1）含聚合物的复杂体系的热力学物性参数的准确获取及其计算方法是建模的基础。这是由于聚合体系的物性极为复杂，而体系的相态和组成又明显影响聚合物的产品质量。通过烯烃聚合装置分析与有关基础数据库，建立聚合物、单体、及其混合物的物性数据（如：热容、生成热、粘度、汽化潜热等）和汽液相平衡数据，以及随过程的变化规律（如温度、压力、转化率的影响）。

（2）聚合反应过程机理建模。对于 Z-N 催化烯烃聚合的动力学描述，已有文献报道的数据千差万别，如何建立基于聚合反应机理的、适应工业聚合过程的动力学模型一直是研究者努力的目标。针对烯烃聚合装置，综合分析研究乙烯、丙烯聚合反应机理、聚合动力学、聚合工程等的基本结论，建立广义的、适用于该特定聚合装置的催化剂、工艺配方、工艺操作条件等因素对聚合反应过程的影响规律；根据聚合装置的设计、操作数据确定模型参数数值、置信范围和修正方法。

（3）烯烃聚合过程的产品质量估计模型化。产品质量是优化控制的目标，但对于聚合过程产品质量的在线测量几乎不可能。有效的方法是建立用户质量指标（如熔融指数 MI 等）、聚合物结构与性能（分子量等）、过程条件（温度、压力等）之间的相应关系模型，利用可直接在线测量的参量（如温度、压力、密度等），结合分析数据，实现聚合物质量的在线估计（在线软仪表技术）。模型参数可通过系统的运行不断调整（动态参数估计方法），使其具有自适应工艺条件改变（如牌号变化）和抗系统干扰的能力。

（4）混合模式建模与复杂模型求解。聚烯烃反应过程具有机理复杂、耦合程度高、变量众多的特点，设计和放大存在不少困难，难以采用统一模式的数学模型来描述其多尺度、异构特征。混合模式的模拟技术是解决此难题的重要手段；而大型生产过程的整体优化必然对模拟和优化的求解方法也提出了新的要求。同时考虑传质和传热过程，一个复杂反应过程模型的规模可达到上万甚至数万维。从算法理论研究的角度来说，这样的问题是很少被触及的，无论是收敛性、计算精度、计算资源消耗等方面，都缺乏有效的方法和深入的研究，商品化、工程化的技术和软件产品更是缺乏。对于反应过程来说，采用现有的通用流程模拟软件(如 Aspen Plus、Polymers Plus、HYSYS)并不能提供聚烯烃反应过程的核心机理，也无法解决反应过程强化所需的模拟与优化技术难题。

1.4 本文的研究框架

在对聚烯烃工程技术及其发展趋势系统了解和认真把握的基础上，以代表性的丙烯液相本体聚合和气相聚合串联的工艺流程，从工业聚合装置的角度对丙烯液相本体聚合反应器、丙烯气相聚合反应器进行了分析；研究了丙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；从烯烃聚合反应过程的催化机理和反应动力学入手，建立 Ziegler-Natta 催化聚合的多活性中心反应动力学模型；对工业级丙烯聚合装置全流程建模；在此基础上，进行了敏感性分析、操作条件分析、动态特性分析、牌号切换模拟和流程优化研究（参见图 1.1）。

全文安排如下：

第二章：综述了 Ziegler-Natta 催化剂的发展，阐述了典型的丙烯聚合工艺特点，对烯烃聚合过程模拟和优化的国内外研究进行了总结，明确了目前存在的问题和难点。

第三章：针对丙烯聚合反应体系，研究了丙烯－氢气－聚丙烯体系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，并和文献报道值进行比较分析。

第四章：综合分析 Ziegler-Natta 催化丙烯聚合反应机理，确定丙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。依据聚丙烯样品的分子量及分布分析确定催化体系的活性位数，并对动力学参数进行敏感性分析，指明模型参数的修正策略。

第五章：丙烯液相聚合搅拌反应器工程分析，研究了气液分散特性、搅拌功率特性、传热特性和气含率。

第六章：以搅拌流化床丙烯气相聚合反应器为对象，对框式搅拌桨和双层锚式搅拌桨作用下的搅拌功率、流化特性、压力脉动进行研究，考察搅拌桨、气体分布板、粉粒直径等对流态化的影响规律

第七章：依据烯烃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。对操作条件、动态特性、牌号过渡特性以及流程优化进行模拟分析。

第八章：对全文进行总结，提出进一步研究的设想和建议。

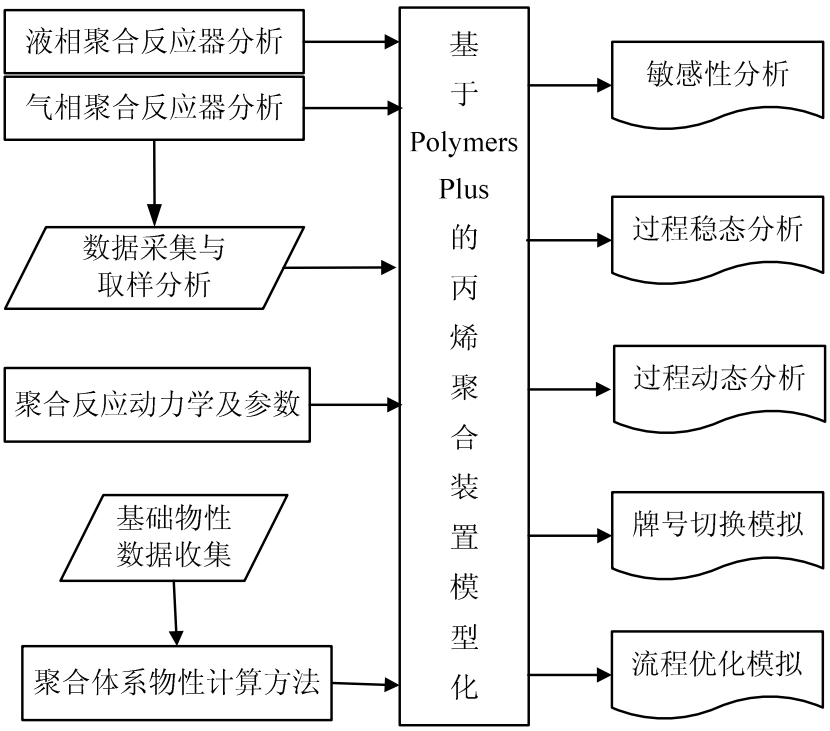


图1.1 本论文的研究内容和框架

第2章 丙烯聚合工艺与技术发展

CHAPTER 2 DEVELOPMENT OF PROPYLENE POLYMERIZATION PROCESSES: A REVIEW

[Abstract] This chapter reviews the future trend and the features of Ziegler-Natta catalyzed olefin polymerization processes; summarizes the main results of the literature on this topic; and points out the challenging issues facing the modeling and optimization of these processes. It is concluded that the future trend of olefin polymerization processes is: (1) to best take the advantage of high activity catalysts and particle reactor technology; (2) to use processes that combine slurry and gas phase reactors in series; (3) to manufacture polymers with multi-scale micro-structures;(4) to model and optimize the entire polymerization processes based on rigorous polymerization mechanisms and using polymer molecular weight and its distribution as targets.

Concluding remarks

As catalyst technologies and polymerization processes continue to develop, the properties and quality of polyolefins continue to improve. The use of the fourth generation of the high activity Z-N catalysts together with the particle reactor technologies has resulted in a variety of propylene polymerization processes such as Hypol, Spheripol, Borstar, Unipol, Novolen, Innovene and Spherizone. The future trend will be to integrate propylene slurry polymerization processes and propylene and ethylene gas phase copolymerization processes so as to take the advantage of the high time-space yield load and good particle morphology of the former and of the good suitability of the latter for copolymerization to manufacture polyolefin with well controlled molecular weights and molecular weight distributions, copolymer composition and micro-structures. Thus, modeling of polymerization reactors and processes should include both the slurry and gas phase polymerization processes.

There are two types of polymerization reactors for slurry propylene polymerization: stirred tank reactor and loop reactor. The latter has higher heat transfer efficiency, wider hydrogen control range and higher time-space efficiency. Thus it is urgent to improve the performance of current stirred tank reactors. All patented processes use gas phase ethylene-propylene copolymerization reactors. They include dilute fluidized bed, concentrated fluidized bed, vertical agitated fluidized bed and horizontal fluidized bed. The goal is to increase the polymer load, decrease the amount of the re-circulating propylene gas, intensify heat transfer and increase time-space yield. Feeding propylene in a liquid state is an effective method to achieving that goal. An agitated fluidization bed is a good choice if particle agglomeration is to be avoided. However, systematic studies on such polymerization reactors are rare.

Olefin polymerization mechanisms, polymer systems and reactor design and operating conditions are complex, coupled and highly non-linear. Moreover it is difficult to measure on-line key variables necessary for the optimization and control

of the polymerization processes such as monomer conversion and molecular weight. The design, simulation and optimization of a polymerization process depend very much on the development of mathematical models for the polymerization kinetics and polymerization process. Many studies have been devoted to this topic. However, modeling and optimization of olefin polymerization processes have to integrate polymer chemistry and reaction kinetics, multi-scale polymerization reactor modeling, characterization of polymer structures and quality, large-scale model solution search and optimization calculation, process control, etc. It is an interdisciplinary field involving polymer chemistry, polymerization engineering, polymer material science and process system engineering, etc. Thus far the research results are far from being satisfactory.

In the Chinese literature, the description of the polymerization mechanism and polymerization reactor characteristics is oversimplified. For example, the effects of multiple active sites and molecular weight distribution are not taken into account in the polymerization mechanism; similarly the effects of the gas-liquid equilibria and the gas-liquid mass transfer on the polymerization reactor characteristics are not considered. Modeling methods based on neuron networks further simplify the effects of the polymerization mechanism. While these studies may help improve the level of control of existing polymerization processes, they do not help shade much insight on the fundamental understanding of these processes.

In fact, the melt flow index (MFI), a control parameter that is frequently used in the industry, is a very crude and semi-quantitative measure of the polymer quality. It can be affected by various parameters including molecular weight distribution and copolymer composition. Parameters like average molecular weights and molecular weight distribution characterize the polymer quality at molecular level and are more scientific and objective than MFI. This is particularly true when it comes to polyolefins with bi-modal molecular weight distributions. Such polymers have gained more and more importance and cannot be characterized by MFI.

An olefin polymerization process is composed of several reactors, separators, mixers, etc. Local optimization does not mean overall optimization. The latter is more important. For example, optimizing various qualities of a product such as MFI and density from one grade to another should take the optimization of the entire process and parameters during the grade transition.

In order to develop an accurate process model, a good method has to be developed to calculate the thermodynamic properties of the system. This is not easy for polymerization systems.

Thus, to optimize an entire polymerization process, it is necessary to develop a model for the entire polymerization process based on detailed polymerization mechanism and reactor characteristics and to simulate polymer qualities at molecular level (molecular weight and molecular weight distribution) for each of the units involved in the polymerization process. This is also the starting point of this thesis.

[摘要] 综述了烯烃聚合 Ziegler-Natta 催化剂的技术发展，分析了代表性的丙烯聚合工艺流程及其特点，总结了烯烃聚合反应过程模拟和优化领域的国内外研究成果、存在的问题和难点。指出充分发挥高活性催化剂和颗粒反应器技术、采用高效液相气相串联流程、制备多层次微结构聚合物，基于聚合反应机理对工业级聚合装置全流程建模、模拟，以分子量及分布为目标的优化是发展趋势。

2.1 烯烃聚合催化剂

无疑，聚烯烃工业的迅速发展得益于 Ziegler 和 Natta 两位伟大的科学家发现了烯烃聚合催化剂[1]。1953 年，德国 Max Planck 研究所的 Karl Ziegler 教授发现了过渡金属催化剂，首次使用二乙烯酰丙酮基锆/三乙基铝（$AlEt_3$）作为催化剂进行乙烯聚合制备了高分子量的线型聚乙烯[2, 3]，随后改良为 $TiCl_3/AlEt_3$ 催化体系。此类过渡金属配位聚合在常温低压条件下进行，生成的聚乙烯产品为线型分子结构，支化度很低，具有密度高、结晶度高、熔点高等特性。1954 年，意大利 Montacatini 公司的顾问 Giulio Natta 教授基于 Ziegler 聚合的基础上提出了烯烃立体定向聚合概念，制备了全同或间同立构规整α-烯烃聚合物[4, 5]。1957 年，Montecatini 和 Hercules 公司分别建立了 6 kt/a 和 9 kt/a 的间歇法工业化聚丙烯生产装置。1963 年，Ziegler 和 Natta 两位教授获得了诺贝尔化学奖。

表2.1 聚丙烯催化体系的发展

Table 2.1 The development of catalyst system for propylene polymerization

Development period	Catalyst system	Catalyst activity kgPP/gCat	isotacticity wt%	Specification
1st(1957-1970)	$3TiCl_3AlCl_3/AlEt_2Cl$	0.8-1.2	88-91	Irregular powder Need of purification and atactic removal
2nd(1970-1978)	$TiCl_3/AlEt_2Cl$	3-5	95	Irregular powder Need of purification and atactic removal
3rd(1978-1980)	$TiCl_4$/Ester/$MgCl_2$ +$AlEt_3$/Ester	5-15	98	No purification, need of atactic removal
4th(1980) RGT	$TiCl_4$/Diester/$MgCl_2$ +$AlEt_3$/Silane Granule	20-60	99	Particles with regular shape and adjustable size and PSD.
	$TiCl_4$/Diether/$MgCl_2$ +$AlEt_3$ granule	50-120	99	Particle with regular shape and adjustable size and PSD. Designed
5th Metallocenes	Zirconocene +MAO	(5-9)×10^3Zr	90-99	To be improved. Particles with designed distribution of both olefinic and non-olefinic materials
6th MultiCatalyst ZN + Single Site				

自 Ziegler 和 Natta 的发现以后，世界各国许多研究机构纷纷仿效，进行了大量的学术研究和工业化生产开发，促进了聚烯烃 Ziegler-Natta 催化剂的发展。经

过近 50 年来的改进，聚丙烯 Ziegler-Natta 催化剂经历了几个不同的发展阶段（参见表 2.1）[6,7]，由最初的第一代 $TiCl_3$ 常规催化剂发展到现在的高活性、高等规度的第四代催化剂，其中最重要的两个里程碑是：负载化和颗粒反应器技术（Reactor Granule Technology, RGT）。

高活性δ-$MgCl_2$ 负载催化剂 1968 年首先发现用于乙烯聚合，1975 年拓展到丙烯等规聚合。催化剂的高活性（>60kgPP/gCat）和高等规度（>98%）使得等规聚丙烯生产过程中脱灰份（残留催化剂）、脱无规聚合物过程已不再需要，大大简化了工艺流程、节约了投资和生产成本。

第四代催化剂的三维空间结构使得生长的聚合物颗粒形态完全可控，催化剂的形态决定了最终聚合物颗粒的形态，即催化剂形态的可复制性。球型聚合物颗粒由于流动性好，直接聚合生成 1~5mm 的聚合物颗粒可以不经过造粒而直接供后加工使用，为此 Himont 开发了无造粒工序的球型聚丙烯工艺（Spheripol）。

催化剂颗粒形态的可复制性是由于初始催化剂颗粒由更小的次级颗粒组成三维结构（多颗模型），每个次级颗粒都存在活性中心引发聚合的发生，增长中催化剂－聚合物颗粒的机械强度与催化聚合活性的平衡使得聚合物颗粒均匀长大而不破裂。进一步，催化剂和聚合物颗粒是多孔结构，单体可以扩散到颗粒内部发生聚合反应，催化剂－聚合物颗粒相当于一个反应器，这就是所谓的颗粒反应器技术（RGT，图 2.1）。单体首先在催化剂表面发生聚合，而后渐渐向颗粒中心发展。这样，聚合物颗粒内部的结构与形态就能调控，也就是说在同一个颗粒内部就能实现不同共聚组分、不同分子量等的多层次混合和互穿，这是常规聚合物共混加工不可能做到的。依此原理，不断开发出了预聚合技术、高乙烯含量的丙烯－乙烯共聚合技术、烯烃－极性单体共聚合技术、反应器内催化合金技术（Catalloy），使聚烯烃的性能不断得到提高[8]。

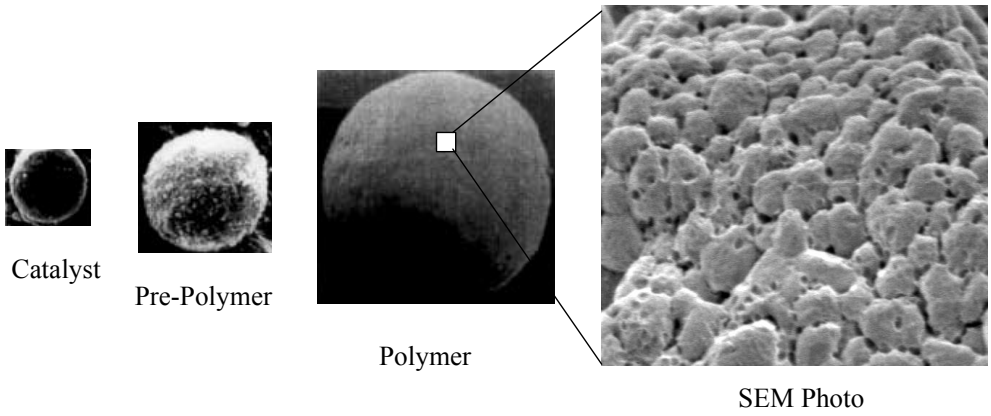


图2.1 丙烯聚合颗粒反应器技术（RGT）中的形态复制现象

Fig. 2.1 Replication phenomena in RGT

2.2 丙烯聚合工艺特点与工程分析

Ziegler-Natta 催化剂的发展，不断促进聚烯烃工业化生产工艺的进步。每一代催化剂的产生都引起了烯烃聚合工艺的革新。基于第四代高活性催化剂和颗粒反应器技术，形成了各具特色的 Hypol、Spheripol、Borstar、Unipol、Novolen、Innovene、Spherizone 等丙烯聚合工艺技术。

表2.2 世界主要的聚丙烯生产工艺技术

Table 2.2 Main propylene polymerization processes in the world

Patentee & Technology	Reactor	Phase in process
MPC, Hypol	Two slurry reactors＋two gas-phase reactors in series	slurry＋slurry＋gas＋gas
Basell, Spheripol	Two loop reactors + one fluidized bed reactor	liquid＋liquid＋gas
Borealis, Borstar	One loop reactor + one fluidized bed reactor	liquid＋gas
BASF, Novolen	Fluidized bed reactor, in series	gas + gas
DOW/UCC, Unipol	Fluidized bed reactor, in series	gas＋gas
BP-Amoco, Innovene	Horizontal stirred-bed reactor, in series	gas＋gas
Basell, Spherizone	Circular fluidized bed reactor＋fluidized bed reactor	gas＋gas

2.2.1 液气组合 Hypol 工艺

三井油化（MPC）与意大利蒙埃(Montedison)公司合作，采用多孔、大比表面积 $TiCl_4$ 合成技术，内给电子体邻苯二甲酸二异丁酯和外给电子体二苯基二甲氧基的配合等规指数 97～98％，$MgCl_2$ 负载化最高活性达 1000kgPP/gTi，且活性持续时间长，从而开发成功了具有划时代意义的超高活性和立体定向（等规度）的高效催化剂（HY-HS-II 催化剂，即 TK-II）。固体主催化剂在聚合前采用搅拌釜间歇批量预聚的方式，用己烷配制成浆液并加入少量丙烯单体预聚合，聚合量约占总量 5％左右。

基于 TK-II 催化剂，MPC 开发了两个搅拌式液相本体聚合反应器和两个带搅拌的气相流化床反应器的串联的聚丙烯连续生产工业化技术－Hypol 工艺，生产过程中不需要脱无规物和催化剂残渣、不使用溶剂[9]。

Hypol 聚丙烯工艺可生产多种牌号聚丙烯[10]。均聚级聚丙烯的聚合分两段进行。首先，在第一阶段进行本体聚合，在这种聚合中能获得很高的反应速度；然后生成的浆液送入第二阶段的气相聚合反应器，在气相聚合反应进行的同时，液态丙烯蒸发撤除反应热。生产嵌段共聚合产品时，从第三反应器出来的聚合物粉料被送入带搅拌刮板的第四反应器，与一定配比的乙烯和丙烯进行嵌段共聚合反应。循环的丙烯气体从流化床反应器底部进入，聚合热被循环气体带出，再经过冷却后又循环到反应器中，聚合物粉末从反应器排料阀排出。Hypol 产品的熔融流动指数（MFR）范围为 0.3~80 g/10min，据称抗冲共聚产品的乙烯含量可达

25%wt[11]。

Hypol 聚丙烯工艺的液相本体聚合反应器操作压力 3.0~4.0MPa，反应温度 65~75℃。液相反应器中单体的浓度高、反应速率快；聚合反应热通过液体丙烯的蒸发冷凝和夹套冷却水而撤除，冷凝的丙烯回流到反应器中；另一部分蒸发出的丙烯气体和分子量调节剂 H_2 通过循环压缩机进入反应器底部，使釜内物料流态化；搅拌的作用是气体分散均匀并防止聚合物颗粒沉积。因此，丙烯液相本体聚合反应器从相态上看是气、液、固三相搅拌反应器。

来自液相聚合反应器的浆料进入后续的气相聚合反应器。初期的工业装置中，由于催化剂颗粒的不均匀性使得液相聚合浆料中存在不少的细粉，因此在液气反应器之间设置了对流颗粒分级装置，将细粉返回到液相聚合反应器。后来，催化剂颗粒形态的改善，细粉量减少，颗粒分级装置也就不需要了。第一气相聚合反应器的操作压力 1.7~2.0MPa，反应温度约 80℃；浆料中液态丙烯的蒸发撤除反应热。第二气相聚合反应器的操作压力 1.2MPa，反应温度约 70℃，反应热通过循环丙烯的外冷却器撤除。

气体分布器是流化床反应器的重要构件，对于流化质量、床内的混合程度及流化状态的稳定性都有很大的影响。如果分布器选择不当，则会产生沟流、短路等现象；对于气相聚合反应，可能会使聚合物粒子凝结、粘壁，甚至堵塞进气孔。Hypol 的烯烃气相聚合流化床反应器采用了特殊设计的气体分布板，对均匀地分散流化床区中的气流表现出极好的作用[12]。该气体分布板有若干通气孔，其中当聚合容器直筒部分的内半径用 1 表示时，距直筒部分中心 0.7 至 1.0 的气体分布板的外圆周部分中的孔的平均直径，大于距所述中心小于 0.7 的分布板的内圆周部分中的孔的平均直径。从而有可能均匀并稳定地分散聚合容器中流化床区的气流,有效地防止形成死区，并有效地防止聚合物粘附于聚合容器的壁表面上。该分布器使用单方向的风罩，风罩垂直截面可以是三角形、半圆形、长方形等形状。气孔在分布器上的排列有了新的改进，可以是同心圆形、螺旋线形或方格形。风罩开口方向与搅拌器的运动方向一致，但风罩中心线与同心圆切线的夹角随圆半径增大而改变，使流化气体螺旋导流促进流化[13]。

MPC 在开发及改进聚烯烃气相工艺时，为了克服聚合物在反应器壁上粘附结块，采用了搅拌装置。搅拌器的主要作用为：一是改善器壁附近的聚合物颗粒的流动，避免粘釜结块；二是打碎大气泡，使床层料面处气泡的破裂程度降低，减少气体离开床层时夹带的聚合物颗粒数量；三是避免在流化床中心轴附近形成涡流。

第一气相聚合反应器采用了锚式搅拌器[14,15]，该搅拌器是由内外两层搅拌翼及一水平搅拌翼组成。搅拌器外层是一对垂直搅拌翼，横截面为直角三角形，小锐角尖端方向与搅拌翼运动方向一致。转动时，搅拌翼后面形成一个涡流，可使器壁区域的聚合物卷入并流动。搅拌器内层的一对垂直搅拌翼横截面为正方形，

其作用是防止床层中气体产生偏流。内外两层搅拌翼在轴上互相垂直布置，若在轴上配置两对内层搅拌翼，亦在轴上等角分布。下部的水平搅拌翼横截面为直角三角形，小锐角尖端方向与搅拌方向一致。该搅拌翼主要为加强分布器上聚合物颗粒向上运动。

第二气相聚合反应器采用了框式搅拌器[16]。在搅拌轴上配置一个长方形框架，两侧是一对垂直搅拌翼。搅拌翼横截面可以是机翼型、板条型、弧型、三角形等，中心线与器壁的夹角为 15~45 度。搅拌翼的移动速度为 1.1 m/s 左右，若移动速度大于 2m/s 或者搅拌翼横截面中心线与器壁的夹角大于 60 度时，离心力会使聚合物颗粒向器壁压紧，在器壁附近形成一个气体混合和扩散不充分的粒子层。

Hypol 聚丙烯工艺的特点如下：

- 超高活性和立体选择性催化剂 TK-II，活性 1000kgPP / gTi，等规指数 95%~98%，且具有很长的持续活性。
- 对催化剂预处理和进料系统不需要特制的复杂设备，但具有很高的可靠性。但 TK-II 催化剂的颗粒度不容易控制，聚合过程中易产生细粉，不适宜生产橡胶含量高于 12wt.%的抗冲共聚物。
- 反应器的多级串联反应降低了催化剂的“短路现象”。但是，工艺流程长、投资高、运行成本高。
- 液相反应器使用丙烯蒸发撤除聚合反应热，这种系统的能力、适应性、可靠性都非常高。
- 液相本体聚合浆料中的液态丙烯依靠第三气相反应器的反应热进行汽化，降低了能量消耗，且能提高反应器的产能。

在烯烃聚合过程中聚合物的颗粒大小和形态，无论从工艺操作性还是最后的聚合物产品都非常重要。聚合物颗粒必须具有很好的刚性、球状、大小均匀、很好的流动性（不粘连、不结块），不仅在均聚工艺中，而且共聚合工艺中也应如此。如果使聚合物的形状变为均匀的球状，颗粒尺寸分布很窄，而且平均颗粒大小可以控制，不仅能稳定工厂操作，而且可以经粉料形式出厂，这样就省掉了耗能很高的挤压造粒工序。TK-II 催化剂基本能满足上述条件，但是聚合物颗粒形态和大小分布和 Spheripol 工艺比较明显不足。由于聚合过程中存在细粉，Hypol 工艺的气相反应器属“稀相流态化”，反应器上部气包用于降低流化气速，减少粉料带出，因此总时空产率显得比较低。设计生产能力 70kt/a 装置，各反应器的空容积分别为 $32m^3$、$32m^3$、$109m^3$、$161m^3$。催化剂的进步和装置改造，目前的实际生产能力达到了 110kt/a 聚丙烯。

2.2.2 液气组合 Spheripol 工艺

Spheripol 工艺是当今最先进可靠的聚丙烯工艺之一[17]。如其名称，与其他技术不同的是催化剂生产的粉料呈园球形，颗粒大且均匀，可以实现聚合物不造

粒出厂。Spheripol 工艺采用单或双环管反应器生产聚丙烯均聚物和无规共聚物。再串联一个或两个气相反应器生产抗冲共聚物，工艺流程如图 2.2所示[18]，目前已经在全球建立了近 100 套生产装置。

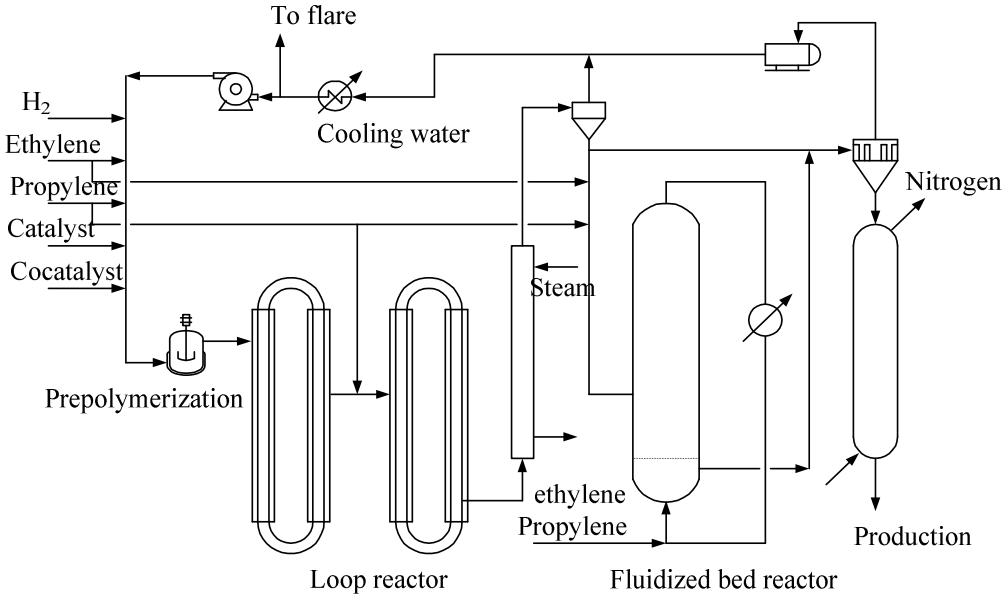


图2.2 Basell 的 Spheripol 工艺流程

Fig. 2.2 Spheripol technology for propylene polymerization (Basell)

Montedison 和 MPC 开发成功高效载体第四代丙烯催化剂（HY-HS-II）后，着手新一代聚合工艺技术开发。其技术特征是[19]：

- 采用连续的预聚合以保证聚合物质量的稳定性，防止不同批次所造成的装置运行波动。
- 较高的预聚合率（50~100gPP/gCat 甚至更高，而不是通常的 2－3gPP/gCat），提高进入第一反应器的催化剂颗粒强度。
- 采用充满丙烯的环管反应器进行丙烯液相本体聚合，具有很高的时空产率（400kgPP/hr.m^3）,因而反应器容积比较小、投资少。反应器容积小，停留时间短，产品切换快，过渡料少。管式反应器结构简单、耐压高、管壁薄，热阻也小。反应器内为液固两相，且循环流速大（7m/s），夹套传热系数很高（达 1600w/m^2.℃）。聚合物浆液浓度高（>50%wt），均聚的丙烯单程转化率高（50%~65%）
- 在使用冷却水能够将丙烯冷凝的压力（约 1.8MPa）下闪蒸未反应的单体丙烯，从而用泵将丙烯循环回反应器，代替能耗高的压缩机。
- 采用气相反应器生产抗冲共聚物的橡胶相，经济灵活。

Spheripol 工艺生产嵌段共聚物时在环管后再串联一个带立式搅拌器的气相聚合反应器，反应温度 65~80℃，反应压力 1.1~1.4MPa，停留时间 20~40min，料位高度 70~80％。该气相聚合反应器中设有一带刮板的偏框式搅拌器，用于清

除粘釜物，最新设计的工艺取消了刮板搅拌器。在反应器内物料呈流化状态，其底部装有气体分布板，分布板通过焊接在底封头上的支架来固定。气体分布板是关键技术之一，它使气体分布均匀，造成一良好的流化条件，在反应器内不产生死角，并同时满足阻力小、不漏料、不堵塞。该气相聚合反应器不带夹套，撤热是通过循环气体压缩机进行气体循环，再用热交换器冷却循环气进行的。

具有抗冲性能的无定形橡胶相（乙烯丙烯的共聚物，EPR）是高度可溶于液相烃类单体，因此多相（抗冲）共聚过程中均聚物和橡胶相的生成须分步进行，后生成的橡胶相添加到均聚物母体上，采用流化床气相聚合反应器是最合适的方法。气相反应体系不存在液相单体或溶剂，可减轻共聚物的粘结和挂壁；液相聚合形成多孔的聚合物颗粒结构，内比表面积很大，绝大多数共聚反应在颗粒内部发生（颗粒反应器技术），颗粒之间不易粘结；乙烯共聚的反应速率很快，反应所需要的停留时间短，反应的压力也可以降低。

Spheripol 工艺催化剂和连续预聚的加入是为了实现粒子反应器技术优势，使粒子不发生破碎和制得较大粒径的聚合物颗粒（约 2mm），且粒径分布很窄细粉很少，颗粒呈球性，流动性好，堆积密度高（450kg/m^3）。因此，Spheripol 工艺中的流化床采用密相流化操作，不需要留有很大的气固分离空间（即扩大段），流化床体积比 Hypol 工艺的小很多，反应器时空产率可达 80kgEPR/hr.m^3。

新一代 Spheripol 工艺大大拓宽了工艺操作窗口，双环管和双气相釜组合能够生产双峰分布及其他高性能的均聚、无规、抗冲共聚产品，均聚物的 MFR 范围达 0.1~2000g/10min，产品的性能范围大大加宽。环管反应器的压力从 3.4MPa 提高到 4.4MPa，极大地提高了反应器内溶解氢气的浓度，结合新的给电子体（二环戊基－二甲氧基－硅烷）和主催化剂可以生产高结晶度、高刚性、分子量分布在 3.2~12 之间的新产品，高刚性产品的歪曲模量达 2300MPa。

2.2.3 液气组合 Borstar 工艺

Borealis 的 Borstar（北星双峰）聚丙烯工艺 1998 年才开始开发，源于其 Borstar 双峰聚乙烯工艺，采用环管反应器和气相流化床反应器的流程组合（图 2.3, http://www.borealisgroup.com/）。小环管中低温（20~30℃）预聚物进入大环管液相本体聚合反应器，环管反应温度 85~95℃、反应压力约 5.5MPa、停留时间 0.7~1.0hr。第一气相反应器的反应温度 80~90℃、反应压力 2.0~2.5MPa、停留时间 1.5~2.0hr。第二气相反应器主要用于橡胶相的合成。

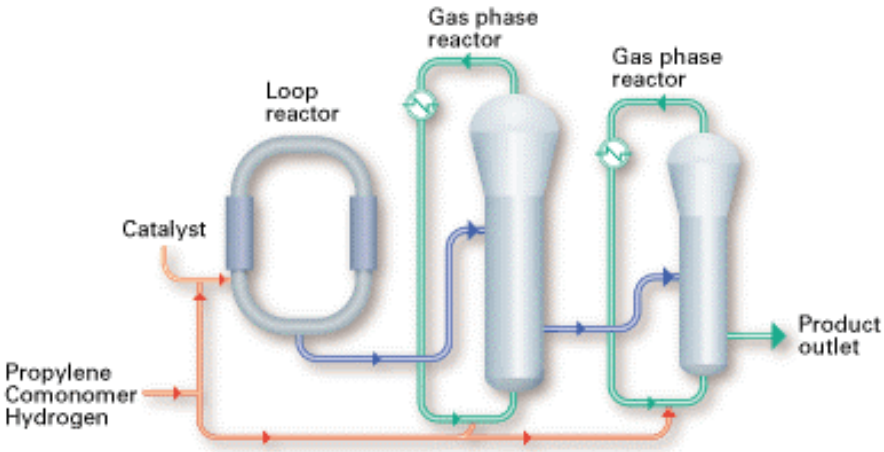
Borstar 聚丙烯工艺采用 Borealis 的 BC1 系列催化剂，能够适应较高的聚合温度，既能生产分子量分布很窄的单峰产品，也能生产很宽分布的双峰产品，包括均聚物和共聚物。

传统聚丙烯工艺的液相本体聚合都在丙烯的临界点以下进行，聚合温度控制在 70~80℃。Borstar 工艺的环管反应器则可在高温（85~95℃）或超过丙烯超临

界点的条件下操作，这是唯一的超临界聚丙烯工艺技术。

Borstar 聚丙烯工艺具有以下的特点[20]：

- 采用超高活性、耐高温的 $MgCl_2$ 负载催化剂（BC1），80℃、90℃下的活性分别达到 60kgPP/gCat 和 70kgPP/gCat，因此产品中的催化剂残余非常低。
- 类似于 Spheripol 工艺的环管与流化床的流程组合，高效灵活。环管浆液出料直接进入气相反应器，液态丙烯蒸发带出气相聚合热，减少蒸汽耗量。反应单体的单程转化率达 80%以上，单体的循环量很少。
- 类似于 Hypol 工艺，气相流化床反应器上部有扩大段、底部带搅拌机构。
- 环管反应器在超临界条件下操作，可加入氢气的浓度几乎没有限制。因此，可以在反应器中生产很高熔体流动速率和高共聚单体含量的产品。能够生产分子量分布很窄的单峰产品，也能生产的双峰分布的聚合物。
- 反应温度在超临界以上，减少了无规共聚物的溶解，粘釜减轻，无规共聚物中乙烯含量最高可达 10wt.%。
- 能够生产更高橡胶相含量的抗冲共聚物，单台共聚合反应器的橡胶含量 25%，两台串联共聚合反应器的橡胶含量可达 50%（乙烯含量 30wt.%），产品的抗冲和刚性的综合性能更好。



(From http://www.borealisgroup.com/)
图2.3 Borealis 的 Borstar 工艺流程
Fig. 2.3 Borstar PP technology

2.2.4 气相 Novolen 工艺

BASF 公司最早开展气相法聚丙烯工艺技术的开发，1962 年形成了 Novolen 工艺，1969 年建立了第一套 25kt/a 工业化装置。1990 年开始使用 Himont－MPC 的 HY-HS 高效催化剂，后来使用了 BASF 自己开发的氧化硅载体高活性催化剂 PTK-4。

表2.3 PTK 催化剂和 $MgCl_2$ 载体催化剂比较

Table 2.3 Comparison between PTK catalyst and catalyst carried by $MgCl_2$

Item	PTK catalyst	Catalyst supported by $MgCl_2$
Controllability of polymer morphology	Control by carrier	Control by prepolymerization
Content of Cl	30~35%	70%
Activity	Low	High
Price	Low	High

PTK-4 催化剂的主要特点是：同一种催化剂包括相同的助催化剂和立体规整剂可以生产高强度。高韧性的聚合物；不需要预聚合，可以直接加入到气相反应器，催化剂形态可以很好地复制；分子量和等规指数容易控制。

Novolen 工艺的丙烯气相聚合装置采用一个或两个带底伸式螺带立式搅拌的反应器，如图 2.4。可以注意到在螺带式叶轮的顶端有一根刮壁杆，用来清除反应器上部槽壁上的粘釜物。采用底伸式宽螺带、无中心轴的搅拌器，不仅解决了搅拌轴的稳定性问题，更重要的是可使床内的聚合物颗粒大流量循环，达到良好的催化剂混合目的。为使反应器床不致发生流化，反应器尺寸、加料方式、粉末松散度都是仔细选择的。

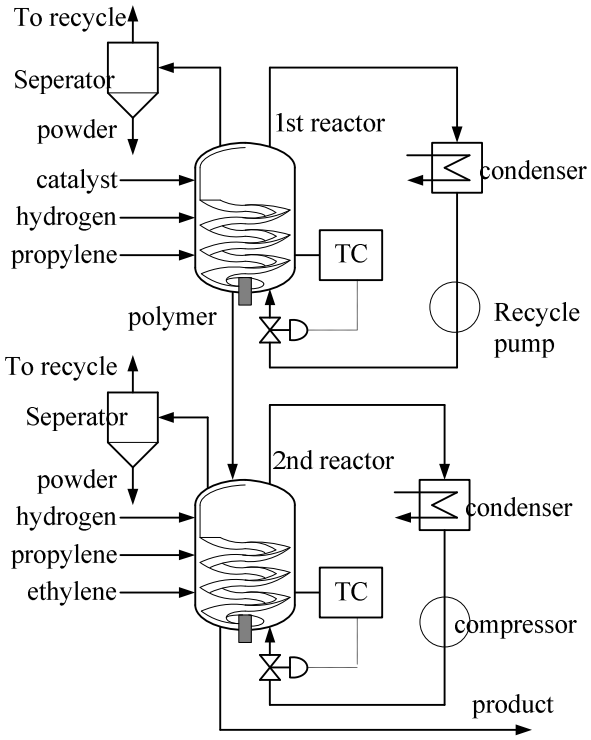


图2.4 BASF 的 Novolen 工艺流程

Fig. 2.4 Novolen PP technology (BASF)

在生产均聚物时使用一台，当生产丙烯为主单体的嵌段共聚物时，则要两台反应器串联。两台反应器也能切换为并联操作。高效催化剂的使用缩短了停留时间，PTK-4 催化剂和一台 75m^3 的反应器，年生产能力可达 180kt/a。均聚物的

MFR 范围 0.2~100g/10min，无规共聚物乙烯含量 6wt.%，抗冲共聚物橡胶含量可达 50wt.%。均聚反应温度 60~90℃、压力 2.5~3.0MPa，共聚反应温度 50~70℃、压力 1.0~2.5MPa。第一反应器的反应温度依靠冷凝单体的蒸发、冷却来控制，冷凝液从底部通入，液相单体的蒸发不仅可带走反应热，还可使反应床内粉末充气松散。第二反应器中需要加入乙烯和氢气，采用循环气冷却控制温度，循环气量约 5.5kg/1kgPP。

2.2.5 气相 Unipol 工艺

Union Carbide(UCC)的气相乙烯技术具全球领先地位[21]。借鉴流化床聚乙烯的工程放大经验和流化床反应器的生产经验，采用和 Shell 合作开发的 SHAC 系列催化剂，形成了先进的 Unipol 聚丙烯工艺[22]，1985 建立了工业装置。能够生产全范围的商业聚丙烯产品（http://www.dow.com/licensing/what/unipol_pf.htm），包括均聚物（MFR0.5~45g/10min）、无规共聚物（乙烯含量 0.5~5.5%wt）、抗冲共聚物（橡胶含量 35wt.%）。

UCC 公司认为 Unipol 工艺生产高 MFR 产品比液相反应器更容易，只是因为气相反应器可以更快地增加到需要的氢气平衡浓度。Unipol 工艺流程简单、操作灵活、经济，压力低、无液体废料运行安全。2000 年 Dow 收购了 Unipol 工艺技术。

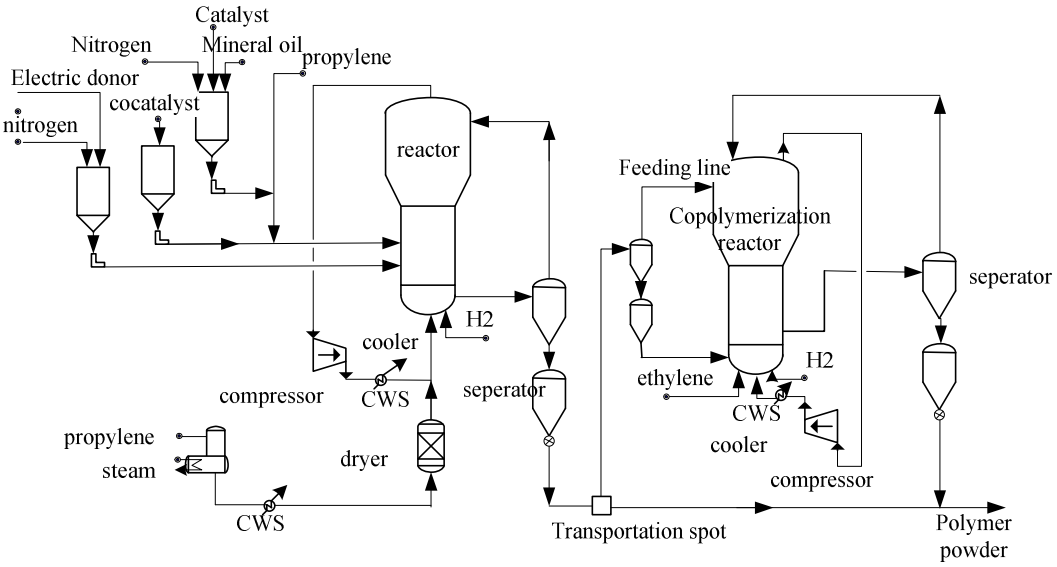


图2.5 UCC 的 Unipol 工艺流程
Fig. 2.5 Unipol PP technology (UCC)

2.2.6 气相 Innovene 工艺

Innovene 聚丙烯工艺就是 1999 年前的 Amoco 气相法工艺，其显著特点是采用了高效的 CD 催化剂和独特的接近平推流的卧式搅拌床反应器，工艺流程短、能耗低、过渡产品少、抗冲共聚物的综合性能好[23，24]。

CD 催化剂是专为气相法工艺开发的高效负载化催化剂。不需要预聚合可直接进入反应器，三种催化剂组分的装卸与进料控制都非常简单，使工艺和操作简化；有很好的颗粒形态控制能力，产品粒度分布窄，粉料流动性好；超高活性（25~55kgPP/gCat）和高选择性，产品有很高的等规指数(99%)；均聚物产品 MFR 为 0.5~100g/10min，无规共聚物乙烯含量 7~8wt.%，抗冲共聚物的乙烯含量 5~17wt.%。

Innovene 工艺采用 2 台卧式搅拌床反应器串联的工艺流程，如图 2.6所示[25]。气相聚合反应器为卧式圆柱形压力容器，反应器在轴向设有桨式搅拌器[26]，搅拌转速 10~20rpm，聚合物粒子被连续搅拌以避免形成热点。反应器下部用堰分成四部分，堰板略高出搅拌轴，聚合物粒子可充满整个反应釜一半以上，当每一聚合区的粒子高出堰板后，将落入下一聚合区[27]，最后以粉料排出。

循环单体、分子量调节剂氢气由反应器底部分别通入各聚合区，这有利于向反应器的吹气和对物料的松动，气相空间被分成两个以上的区域，每个区域内可以通入不同的气体组分。聚合热靠喷淋液态丙烯或其他惰性物质（如丙烷）蒸发撤除，喷淋液和催化剂由喷嘴从顶部喷入各聚合区，未反应的单体、氢气、喷淋液蒸发气从反应器顶部移走，用水冷凝后循环回反应器，循环气与原料之比约 6:1，并排放部分循环气以控制丙烷的积累。

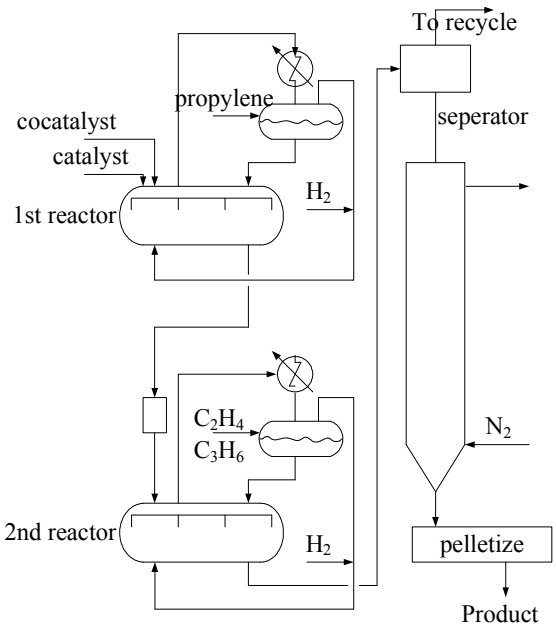


图2.6 Innovene 气相聚合工艺流程

Fig. 2.6 Innovene PP technology

该反应器另一特点是整个反应器象几个串联操作的全混釜，停留时间分布类似于平推流反应器，物料停留时间均匀，产品质量好。单台反应器的停留时间分布相当于 3～5 个全混釜[25]，两个串联的反应器间设有气锁[28]以控制各反应器内不同的气体组成，这种特性对于制备聚合物合金非常有利，生产出的抗冲共聚物，

在较宽的温度范围内显示出了极好的硬度和抗冲性能的平衡。

CD 催化剂活性衰减慢，这样就不必再给第二个反应器加入额外的催化剂。通过停止催化剂注入即可快速平稳停聚合，并可在几小时内重新开车而不影响反应器内聚合物质量。平推流停留时间分布使该产品牌号切换快速、简便，过渡产品很少。该工艺可提供 APC 控制和实现熔体流出速率的在线控制及添加反应速率控制剂，开、停车和牌号切换方便。

该反应器的时空产率很高，200kt/a 生产能力装置，反应器容积为 79.4m^3。反应温度 65~85℃，反应压力 2.0~2.3MPa，停留时间小于 1hr。

2.2.7 气相 Spherizone 新工艺

当前在高性能低成本高分子材料领域的一个重要发展趋势是，在最新的材料结构设计理论指导下，用新的制备方法使低成本聚烯烃材料的性能大幅度优化，以部分或完全替代传统的高成本工程塑料。实现这一目标的关键是同时提高聚烯烃材料的刚性和韧性，并解决聚烯烃材料的尺寸稳定性、耐热性不足等问题。用反应器内合金化方法制备高抗冲 PP/EPR 合金的技术有了新的重要发展，采用了循环流化床反应器等新技术，使 PP/EPR 合金的刚性-抗冲性平衡得到进一步改善，更接近工程塑料的水平。

基于颗粒反应器技术（RGT）的聚烯烃反应器内合金化技术使制备聚丙烯的高抗冲牌号(PP/EPR 合金)成为可能。目前抗冲共聚物的生产都采用多级生产工艺流程，如前述的 Spheripol 工艺，Unipol 工艺，Novolen 工艺，Innovene 工艺等。以两段聚合工艺为例，生成的聚合物为双层非均相结构，如图 2.7所示。

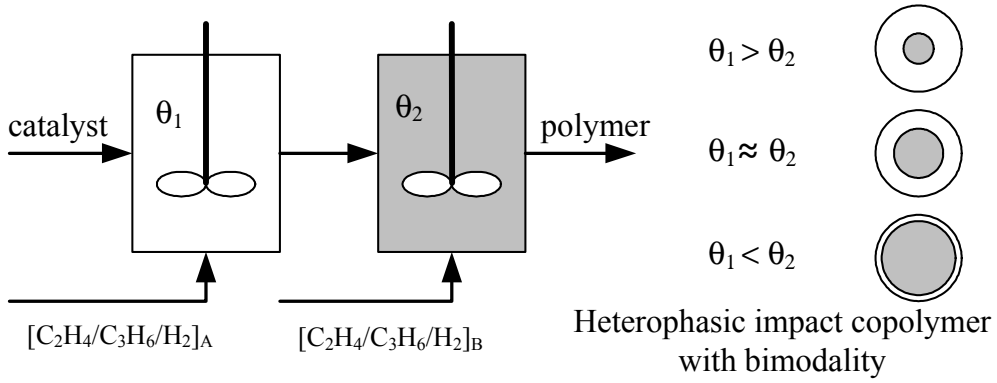


图2.7 两段聚合工艺生成聚合物的双层非均相结构

Fig. 2.7 Heterophasic impact copolymer with bimodality produced by a two-stage polymerization technology

反应器内合金化的特点是,在球形多孔聚丙烯粒子内部进行乙丙共聚时，无定形乙丙共聚物被包埋在 i-PP 粒子硬壳内部，有效地避免了粒子间粘结。采用 Catalloy 工艺可引入高含量的乙丙共聚物而不出现粘釜现象，所谓的 Catalloy 工艺就是多相、多单体的聚合工艺[29]。研究已经发现：利用颗粒反应器技术，在预

聚合的丙烯均聚阶段制备外壳为高等规度的聚丙烯（i-PP）、内部均匀分布着大量空隙且具有类似海绵状结构的粒子，然后引入第二、三单体后填满这些空隙，最终得到宏观互穿网络结构的聚合物合金，是产物性能非常优越的原因之一[30]。另一方面,不同聚合阶段间切换时也生成了部分嵌段共聚物(如:PP-b-EPR),其在PP 与 EPR 两相间起相容剂作用，使力学性能进一步提高[31]。为得到这种多组分聚烯烃材料，必须使初始聚合物颗粒在“不同的单体气氛”中聚合增长。为此，Basell 的 Catalloy 技术采用了 3 个气相流化床反应器串联的工艺流程[32]。

多反应器串联的反应器内合金化工艺流程必将导致生产装置的复杂化。同时，由于不同阶段间切换次数有限（三个反应器组合相当于切换两次），产物中嵌段共聚物含量不高，使性能提高幅度有限。采用特殊的循环流化床反应器（MZCR）可使聚合物性能和生产装置的复杂性得到很好的平衡[33, 34]。

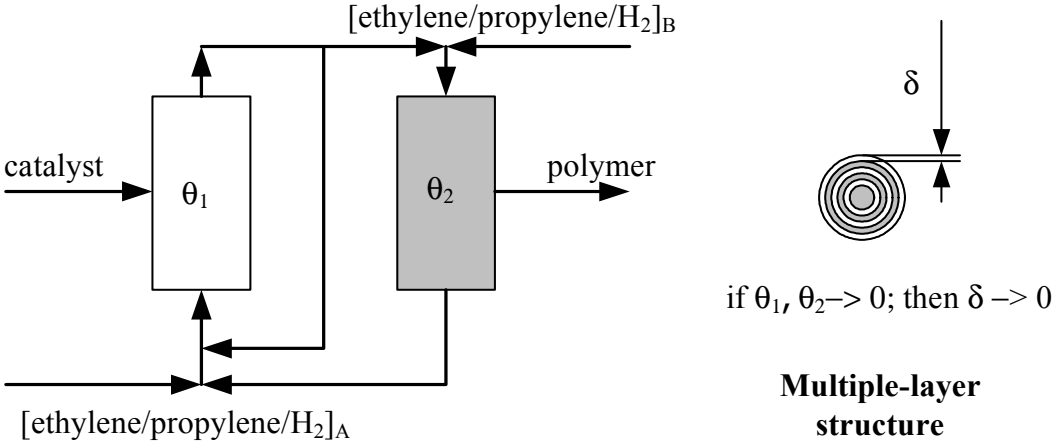


图2.8 MZCR 工艺生成聚合物的多层次非均相结构

Fig. 2.8 PP particles with multiple-layer structures produced by MZCR technology

如图 2.8所示，左边为快速流化床聚合反应器，反应的聚合物颗粒被不断提升经过气固分离送入右边的移动床反应器上部，在移动床反应器内聚合物颗粒慢慢下降最后送到快速流化床聚合反应器的底部，形成循环。由于两个反应器内的“气氛”不同，颗粒内形成的聚合物分子量、共聚物组成、结晶性都不相同。如果颗粒的循环速率很大，在两个反应器内的停留时间远小于总反应时间，最终的聚合物颗粒将呈现多层次“拟均相”的亚观多相多组分结构。

由于在一个反应器中实现丙烯均聚与乙丙共聚间的快速、多次切换，从而在产物中产生大量的嵌段共聚物，使起增韧作用的弹性体相与作为刚性骨架的聚丙烯相间产生很强的结合力，产物的刚性-抗冲性平衡得到最大程度的优化，其机械性能超过常规 Catalloy 技术制备的聚烯烃材料。

聚合物颗粒内的多层次“拟均相”结构在提高材料机械性能的同时，由于橡胶相的微区化、微橡胶相与塑料相的“互穿网络”化，也将大大改善材料的透明性和光泽性。由于透明聚丙烯树脂具有优异的价格性能比，因此市场应用份额保

持良好的增长势态。目前，透明聚丙烯多采用在聚丙烯树脂中添加聚丙烯成核透明剂的生产工艺技术，MZCR 技术可望制备得到高刚性/高韧性/高透明性三者平衡的低成本高性能聚烯烃材料。

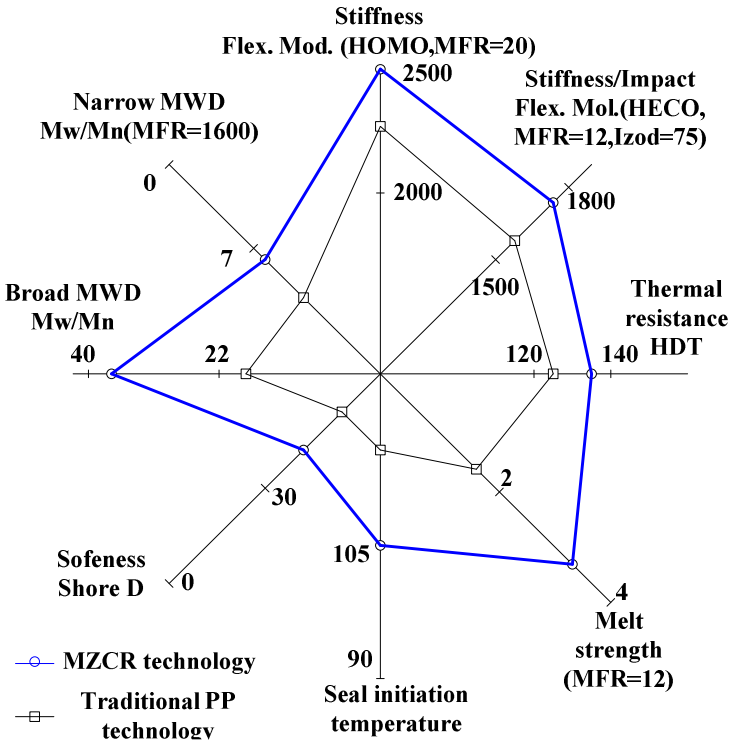


图2.9 MZCR 工艺制备的聚合物的优异性能

Fig. 2.9 High performance PP produced by MZCR technology

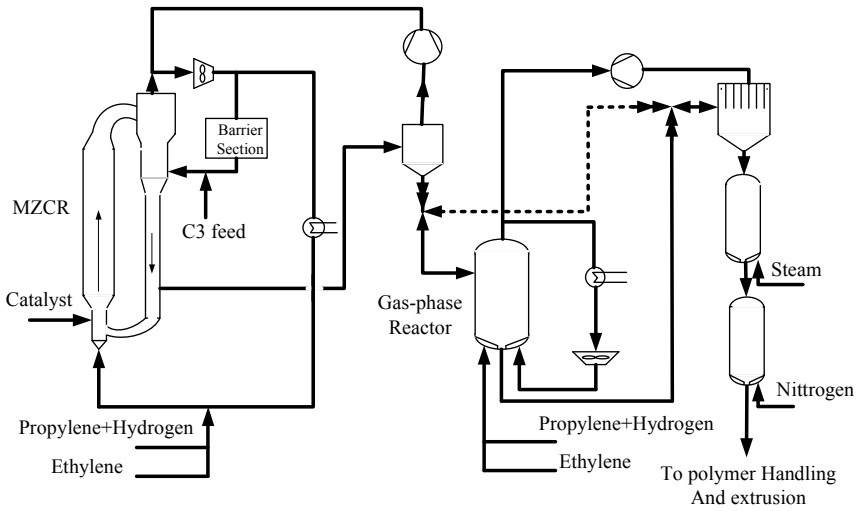


图2.10 Basell 的 Spherizone 工艺流程

Fig. 2.10 Basell Spherizone PP technology

因此，循环流化床反应工艺代表了反应器内合金化技术的主要发展方向。预计新一代的循环流化床反应工艺与现有工艺相比有很大的优势，在投资、生产成本不提高或降低的前提下，产品性能及其调节范围可大幅度提高，有可能成为替

代现有技术的下一代聚丙烯核心技术。基于循环流化床反应器（MZCR）技术，再串联一个气相流化床反应器，Basell 公司形成了 Spherizone 聚丙烯工艺[35]，其流程如图 2.10所示。

2.2.8 工艺比较分析

聚烯烃催化剂和工艺技术一直在不断的发展。目前，具有竞争力的聚丙烯技术主要是液相本体聚合法、气相法以及两者的组合技术。液相本体法主要用于均聚物的生产，颗粒形态的控制采用催化剂预聚合方法；抗冲共聚物的生产丙烯采用气相法，采用催化剂载体控制颗粒形态；液相法和气相法的组合则能互相取长补短，如 Spheripol 工艺的颗粒反应器技术、Borstar 的超临界技术是最具创造性的发挥，参见表 2.4。Basell 新开发的 Spherizone 工艺则是多段气相聚合过程制备聚烯烃合金的创造性实现，被称为革命性的聚烯烃技术，但细节严格保密。

表2.4典型聚丙烯工艺技术特点比较

Table 2.4 Characteristics of various typical PP technologies

Technology	Hypol	Spheripol	Borstar	Unipol	Novolen	Innovene
Catalyst kgPP/gCat	TK-II 50	MC 100	BC 60~70	SHAC	PTK	CD 22~55
Method of morphology control	Prepolymn. 2~3 gPP/gCat	Prepolymn. 50~100 gPP/gCat	Prepolymn.	Carrier	Carrier	carrier
Process combining with	L＋G	L＋G	L＋G	G＋G	G＋G	G＋G
Homo. MFR g/10min	0.3~80	0.1~2000	1000	0.5~45	0.2~100	0.5~100
Atactic polymer, C_2H_4, wt.%		4.5	10	5.5	6	7~8
Impact copolymer, EPR wt.%	40	40	50	35	50	8~28
Characteristic		Without pelletizing ultra-high MFR	Supercritical Bimodal MWD			PFR

1、液相本体反应器比较

对于丙烯液相本体聚合，早期的 Hypol 工艺采用了搅拌釜式反应器，聚合热通过丙烯单体蒸发的方式撤除，反应体系呈气－液－固三相的复杂状态。未冷凝的丙烯气体和分子量调节剂氢气混合，通过压缩机返回反应器的底部，促进氢气及聚合物颗粒的全槽均匀化。为维持单体蒸发过程，反应温度和压力是相关的，不能独立调节。

环管反应器的传热面积大，采用高液相循环流速（达 7m/s）强化了传热系数，同时可提高聚合物的固含量；较高的反应压力促进了氢气的溶解，使氢调范围宽、相应快。Borstar 比 Spheripol 进一步强化了操作，将反应压力提高到丙烯的临界点附近。因此，环管反应器的时空产率、操作适应性、牌号切换明显比搅拌釜反应器优越。

表2.5 液相本体聚合的环管反应器和搅拌釜反应器

Table 2.5 Comparison between loop and agitated tank reactors for slurry propylene polymerization

	Loop reactor	Agitated reactor
Example	Spheripol Borstar	Hypol
Phase	liquid＋solid	gas＋liquid＋solid
Concentration of PP wt.%	>50	30－40
Mode of removing heat	Jacket （1600w/m2.℃）	Propylene vaporization
Pressure, MPa	high Spheripol（4.4） Borstar（5.5）	Low（3.0~4.0）
Temperature, ℃	Borstar（85~95）	65~75
Range of H_2 concentration	Broad	Narrow
Yield of PP in unit vol.	high（400 kgPP/hr.m^3）	low
Energy consumption	Low	High
Grade transition	Quickly	slow

2、气相聚合反应器比较

抗冲共聚采用气相反应器是各工艺的共同选择。这是由于具有抗冲性能的无定形橡胶相（EPR）高度溶解于液相烃类单体，均聚后形成了多孔的聚合物颗粒促使 EPR 的生成集中在颗粒内部，从而可防止聚合物颗粒的粘结。并且，乙烯的聚合反应速率比较快，低压力下的气相聚合所需的停留时间也可以比较短。

依据 Unipol 乙烯聚合技术，UCC/Dow 的 Unipol 聚丙烯仍采用了类似的流化床反应器，丙烯单体同时作为流化气，气速较高；聚合热通过循环气冷却撤除，流化气速和循环气撤热量的匹配制约了单程转化率。

Hypol 工艺和 Borstar 工艺在流化床中增加了底伸式搅拌器，向反应器内喷淋液态丙烯时也能稳定流化，因而可以将聚合物淤浆直接加入流化床，液态丙烯蒸发的同时带走了聚合热，即所谓的“冷凝态操作”，省能高效。丙烯聚合热（2510kJ/kg）与丙烯蒸发热（418kJ/kg）的比值大约为 6，即为了除去 1 kg 的丙烯聚合热，需要喷淋 6 kg 的液态丙烯。如果反应热依靠循环气的显热移出的，为除去 1kg 丙烯的反应热，假定温度降 10℃大约需要循环 100kg 以上的丙烯气体。

表2.6 丙烯气相聚合反应器比较

Table 2.6 Comparison of gas phase polymerization reactors for polypropylene

Item	Fluidized-bed reactor	Agitated fluidized-bed reactor	Stirred-bed reactor
Example	Unipol	Hypol Borstar Spheripol	Novolen Innovene
Fluidizing?	Yes	Yes	No
Flowrate of recycling gas	High	High	Low
Mode of heat removal	Recycle gas cooling	Propylene vaporization ＋recycling gas cooling	Propylene vaporization
Yield of PP in unit vol.	Low	low（Hypol, Borstar） high（Spheripol）	high

由于聚合物颗粒分布比较宽，Unipol、Hypol 和 Borstar 的流化床反应器均有扩大段，减少细颗粒的带出。Spheripol 工艺的聚合物颗粒规整、分布均匀，采用了“密相流化”操作，提高了时空产率，新设计装置干脆去除了搅拌机构。

Novolen 和 Innovene 工艺使用了搅拌床反应器，低气速大大降低了循环压缩机的能量消耗，时空产率高。搅拌器的存在也可以“冷凝态操作”，通过喷淋液态丙烯撤除反应热。Novolen 工艺采用立式搅拌床，而 Innovene 工艺采用了卧式搅拌床，其特点是聚合物接近平推流、气相组成分区控制更适应抗冲聚合物合金的生产。

2.3 丙烯聚合过程模拟与优化

聚合反应过程的模拟、优化和控制一直受到各国学术界和企业界的高度关注。基于反应特性和过程特性的烯烃聚合过程模型化与优化涉及聚合物化学和反应动力学、多尺度聚合反应特性模型化、聚合物材料结构性能和质量表征、大规模模型求解和优化计算、聚合反应过程控制等多方面融合，交叉了高分子化学、聚合反应工程、高分子材料、过程系统工程的多学科；另一方面，由于烯烃聚合机理以及反应器操作的复杂性、耦合性和高度非线性以及优化控制目标所涉及的关键变量无法在线测量（如聚合率、分子量等），聚合过程设计与优化很大程度上依赖于过程数学模型的建立以及计算机模拟的实现[36]。

2.3.1 液相聚合过程

丙烯液相聚合反应器主要有搅拌釜式反应器（如 Hypol 工艺）和环管式反应器（Spheripol 工艺，Borstar 工艺）两类。

陈欠平[37]以 Hypol 工艺为背景，建立了丙烯液相本体聚合连续搅拌釜式反应器的定态和动态数学模型，考察了进料温度、进料流量、夹套冷却水入口温度和流量、丙烯汽冷凝量、催化剂浓度、氢浓度对聚合反应结果的影响，研究了进夹套冷却水流量、丙烯蒸汽冷凝量、催化剂浓度及进料温度 4 个变量在矩形波和阶跃两种干扰方式下反应器的动态行为，认为丙烯蒸汽冷凝量是控制反应器温度的最佳选择[38]，但是模型作了大量的简化，如未考虑汽液平衡、未计算聚合物的质量指标参数等。陈月[39]采用了陈欠平的模型，对国产技术 SPG 聚丙烯装置的液相聚合反应器定态模拟，计算了得到反应器出口浆液浓度、反应物出口浓度等一些重要参数。

熔融指数(Melt Flow Rate，MFR)是聚丙烯产品的主要质量指标之一，聚丙烯生产中产品质量控制的一个主要困难是缺乏熔融指数在线分析数据，迫使研究者采用在线软仪表的估计方法。清华大学徐用懋研究组对于聚丙烯装置 MFR 的在线估计进行了一系列的研究。范顺杰建立了 Hypol 工艺的连续搅拌釜式反应器丙

烯聚合过程的定态[40]和动态[41]的半机理半经验模型，模拟计算反应器的浆液浓度、聚合率、熔融指数等生产指标，并简单考察了牌号过渡特性。韦建利[42,43]将 MFR 模型扩展到适用于多个聚丙烯牌号。蒋京波[44]报道了 MFR 模型的工程应用。怀改平进一步将 MFR 预报模型推广到 Hypol 工艺气相流化床乙烯丙烯共聚合反应器[45]和 Innovene 工艺卧式搅拌床丙烯气相聚合反应器[46]。上述的 MFR 模型都是基于以下的考虑：

(1) 采用 BWR 状态方程结合亨利定律计算氢气、丙烯的汽液平衡。BWR 状态方程的形式为：

$$p = RT\rho + (B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2})\rho^2 + (bRT - \alpha)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c}{T^2}\rho^3(1+\gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)$$

方程中ρ为密度，A_0、B_0、C_0、a、b、c、α、γ 等 8 个常数由纯物质的 p-V-T 数据和蒸气压数据确定。

(2) 假设反应器为理想的全混流（CSTR），并由此建立物料平衡方程。

(3) 聚合反应动力学做了大量的简化，死聚物的形成归结为向氢气链转移和自发链转移，即 $R_{tr} = k_{trH}[H_2]C^* + k_{trS}C^*$。

(4) MFR 和聚丙烯重均分子量 M_w 满足关系式：$MFR = A \times M_w^{-3.36}$。

(5) 根据牌号的不同，确定分子量分布指数 Q＝M_w/M_n 在 4~6 左右。

对于环管式液相本体聚合反应器，Zacca[47]认为在高循环比下环管反应器可以考虑为全混流反应器（CSTR）。蒋京波[48]采用上述类似的方法[40-46]建立了环管本体聚丙烯 MFR 模型。罗正鸿[49]分析了 Spheripol 工艺聚丙烯生产技术及其反应器特点，基于丙烯聚合反应机理选定了合成聚丙烯的动力学方程，并判定了环管反应器内的流体流动模式，在此基础上建立了该反应器在稳态操作条件下的数学模型。采用四阶 Runge-Kutta 算法对该模型方程进行了求解，并给出了模型求解的关键输入参数。模型计算结果与定性分析吻合，对提高进料质量流量以达到提高产量的情况进行分析[50]。金学兰[51]从聚合反应动力学出发，假设 Spheripol 工艺环管式丙烯聚合反应器为全混流（CSTR）[47]，根据反应系统内物料平衡和能量平衡原理建立动态数学模型，模拟计算了丙烯流量、催化剂流量、氢气流量以及传热变化对反应温度、浆液密度和产品 MFR 的影响。其中 MFR 模型是根据 McAuley[52]关于 Unipol 乙烯工艺 MFR 结构改写的。即：

$$\frac{d\ln(MFR)}{dt} = \frac{\ln(MFR_i)}{\tau} - \frac{\ln(MFR)}{\tau}$$

$$\ln(MFR_i) = a_0 + a_1\ln(\frac{[H_2]}{[M]}) + a_2\ln(\frac{[Cat]}{[M]}) - a_3\ln(H_r)$$

其中，τ —丙烯在反应器内的平均停留时间，*Hr*—聚合反应热。

Reginato[53]则认为，由于固体颗粒的高速循环离心作用和沉降作用，环管反

应器并不能简化为理想的 CSTR 反应器，聚合反应器出口的聚合物淤浆浓度 $w_{p,o}$ 高于环管反应器中的淤浆浓度 $w_{p,R}$，所建立的非理想环管反应器模型如图所示。进一步，氢气对聚合反应速率的影响不可忽略，即氢气能使催化剂活化、也可使死活性位再活化。最近的研究[54]表明氢气对聚合速率、催化剂活性有影响。基于上述修正，Reginato 在 Matlab/Simulink 环境中建立了环管反应器中丙烯液相本体聚合过程动态模型，模拟计算了平均聚合度、MFR 等参数。其中，MFR 和重均分子量 Mw 的关联式取自 Bremner[55]，即：$MFR = 3.39\times10^{22} M_w^{-3.92}$。计算结果表明，$w_{p,o}/w_{p,R}$=1.26。

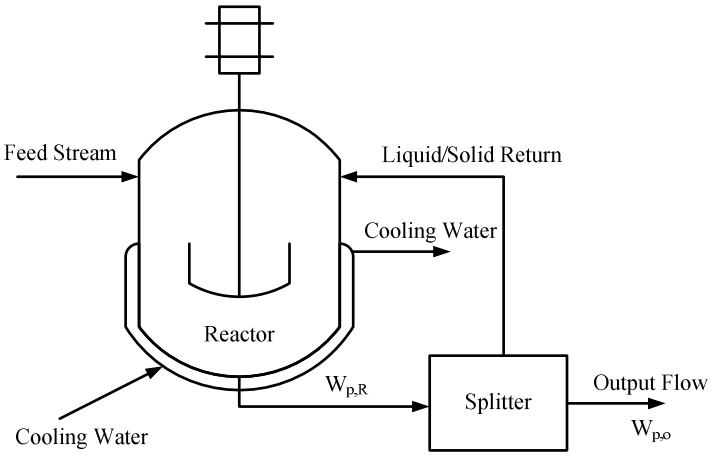


图2.11 非理想混合环管反应器模型
Fig. 2.11 Model of a non-ideal loop reactor

由于聚合反应的复杂性，一些研究者采用神经网络的方法预报丙烯聚合过程中的 MFR。李春富[56]采用聚合反应机理和神经网络 / 部分最小二乘（NNPLS）统计两种建模方法，建立聚丙烯生产过程熔融指数软测量模型，但模型对应于特定的牌号；基于氢气浓度操作域划分的非线性部分最小二乘统计（NLPLS）的聚丙烯熔融指数软测量方法拓宽了模型的适应性[57]。孔薇[58]、施键[59]基于主元分析法、多尺度分析法，采用径向基（Radial Basis Function，RBF）神经网络建立了 MFR 软测量模型。最近，Shi[60]提出了“加权 LS-SVM”（weighted least squares support vector machines）方法预测 MFR，Zhang[61]采用 STBANN（Sequentially Trained Bootstrap Aggregation Neural Networks）神经网络建立 MFR 模型。Hinchliffe[62]提出采用基于生产数据的前馈神经网络辅助反应机理模型可以提高乙烯淤浆聚合过程分子量分布预估的精度。

采用化工过程模拟软件平台可以提高模拟计算的效率。张锦波[63]介绍了用 AspenTech 公司开发的 Polymers Plus 软件建立聚丙烯装置稳态和动态模型的过程、原理，对 Hypol 工艺丙烯聚合过程和主要流程进行了稳态模拟，但没有提及具体的技术细节。高静[64]采用 Polymers Plus 软件对环管法液相本体聚丙烯技术的均聚反应进行稳态模拟。得出催化剂活性与反应温度、催化剂活性与反应时间

及产品 MFR 与氢气浓度之间的关系，但没有提及 MFR 模型细节。沈贻芳[65]利用 Polymers Plus 模拟软件对聚丙烯环管中试装置单环管聚合进行了稳态模拟，建立了丙烯均聚模型，对聚合物的 MFR、等规指数、相对分子质量分布等进行了模拟，计算结果与试验结果的相对误差在±13％以内。还利用模型分析了氢气加料量、环管反应温度对聚合物熔体流动速率及活性的影响，得出氢气加料量与聚合物的 MFR 在对数坐标中呈线性关系；在 60～80℃内，随反应温度的升高，聚合物的 MFR 增大，聚合活性增大。

从聚合反应工程的角度，上述的这些模拟研究工作存在不少的缺陷，如反应机理过于简化、未考虑催化剂多活性位对分子量分布的影响、仅仅 MFR 作为产品质量指标、MFR 和聚合物分子量的关系过于简单、等等。

Mattos[66]比较全面地考虑了聚合反应机理、物料平衡（图 2.12）、能量平衡，建立了丙烯淤浆聚合和丙烯液相本体聚合过程的通用的稳态数学模型，结合聚合物性质经验模型[67]模拟计算聚合物的分子量分布、等规度、颗粒分布、MFR 等参数。MFR 经验模型考虑了共聚乙烯的影响，由于试验样品的分子量分布基本相同，关联式中没有考虑。

$$\log(MFR) = a_1 \log(M_w) + a_2 E_{T_{PROC}} + a_3$$

其中，$E_{T_{PROC}}$ 是乙烯/丙烯抗冲共聚物中的总乙烯含量，系数 a_1=24.2773, a_2=20.0355, a_3=24.1131，试验范围（10^5<Mw<10^6，0<$E_{T_{PROC}}$<30），最高 MFR 值约 36。

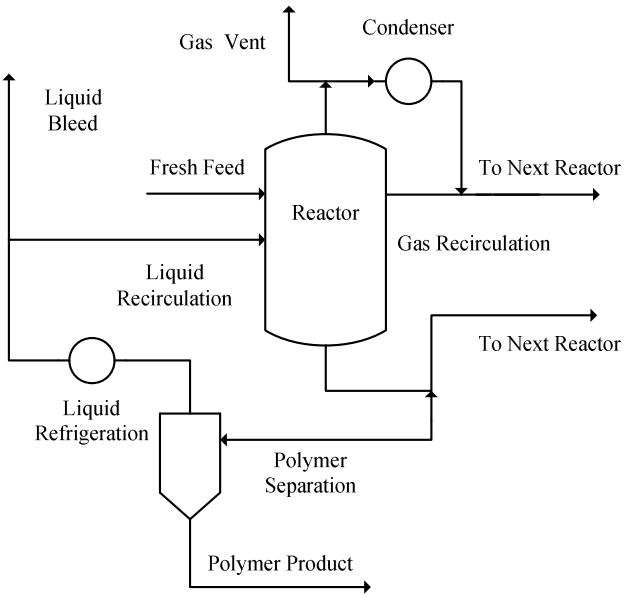


图2.12 丙烯聚合过程物料流示意

Fig. 2.12 Flowsheet of a propylene polymerization process

Mattos 的模型成功应用于两个工业聚合装置：采用第一代 Ziegler-Natta 催化剂的 5 釜串联 CSTR 的经典丙烯淤浆聚合过程（ICI 工艺），采用第四代高活性 Ziegler-Natta 催化剂的单釜 CSTR 的现代丙烯液相本体聚合过程（LIPP-SHAC 工

艺）。在 Mattos 的模型中，汽液平衡采用亨利定律计算，停留时间分布假设为理想的 CSTRs，反应器在稳态条件下操作。

Wolf[68]从过程控制的角度，认为氢气在气液两相之间的传质影响聚合物 MFR 氢调的响应特性。在他的试验范围内 MFR 与液相氢气的浓度近似成线性关系，采用液相氢气浓度调控 MFR 能改善控制特性，但文中没有报道具体的模型和技术细节。

2.3.2 气相聚合过程

关于乙烯气相聚合过程建模的研究比较多[52,69,70,71,72]，但是对于丙烯气相聚合及其乙烯丙烯气相共聚合过程的模拟报道很少。也有很多的文献从过程控制的角度，应用参数估计方法[73]、对烯烃聚合反应过程进行建模。

Khare[74]对 Innovene 工艺气相聚丙烯过程建立了比较全面的稳态和动态模型。聚合动力学包括催化剂活化、氢活化、链引发、链增长、向单体和氢气链转移、催化剂失活等基元反应，也考虑了乙烯、丙烯的共聚合反应；聚合物的分子量分布采用 4 活性位动力学计算；实际的搅拌床聚合反应器（图 2.13）看作是 4 个 CSTR 反应器的串联（图 2.14）；聚合体系的物性采用 PC－SAFT 状态方程计算。

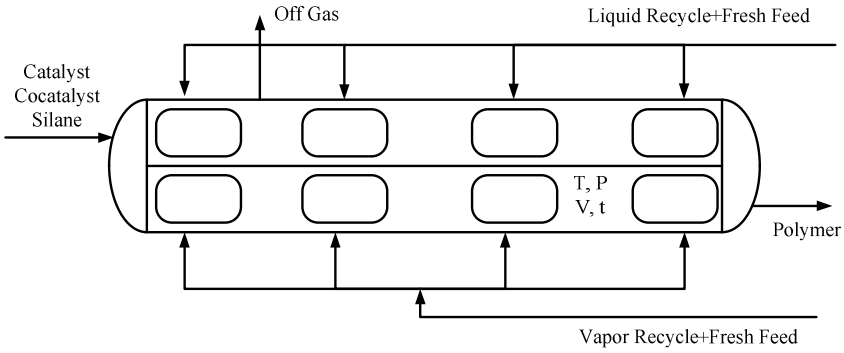


图2.13 Innovene 工艺搅拌床反应器的流程

Fig. 2.13 Flowsheet of stirred-bed reactors in the Innovene PP technology

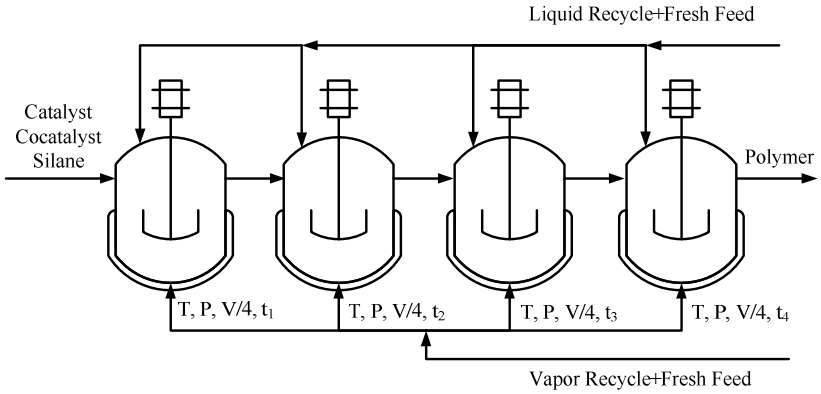


图2.14 Innovene 工艺搅拌床反应器的模型

Fig. 2.14 Model of stirred-bed reactors in the Innovene PP technology

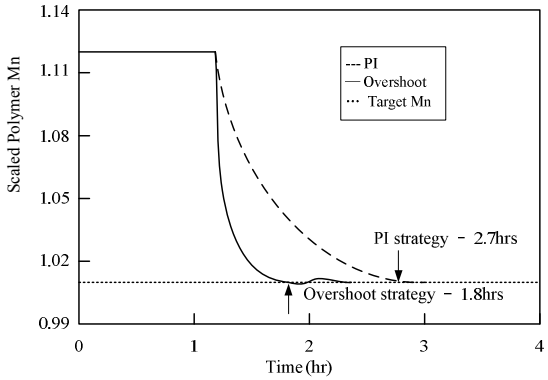


图2.15 氢气过调与 PI 控制策略对 Mn 过渡过程影响的比较

Fig. 2.15 Comparison of Mn between overshoot and PI strategies for grade transition

Khare 采用工业装置的稳态操作数据验证了所建立的模型，如数均分子量、聚合率等。通过模拟计算，比较了 Mn 减小 10%为目标的氢调过程，结果表明采用氢气过调的控制策略比比例积分（PI）控制明显缩短了过渡时间，从 2.7hr 缩短到 1.8hr，如图 2.15所示。

2.3.3 牌号过渡过程与优化策略

随着聚烯烃的专用化程度不断细分、牌号的不断扩展，在烯烃聚合过程中产品质量的在线控制是研究者越来越关注的问题[75]。两个不同牌号之间的切换，预先通过模拟计算比较可以得到最佳牌号切换策略，制定出最佳的生产过渡方案，从而最大限度地降低过渡料的产量，取得显著的经济效益。但是，由于聚合反应过程动态建模的困难，基于聚合反应机理模型的牌号过渡与优化策略的研究结果远非满意。

Debling[76]使用动态模拟软件包 POLYRED 比较了聚丙烯、LLDPE、HDPE、乙丙橡胶（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，如表 2.7所示。

表2.7 烯烃聚合过程的牌号切换策略[76]

Table 2.7 Grade-transition strategies for olefin polymerization processes

	Strategy	Description
A	Base	● Step inputs of hydrogen feed rate and monomer feed compositions to final values.
B	Quick Venting	● Step inputs of hydrogen feed rate and monomer feed composition to final values. ● Open the gas vent valve of the reactor during the first 10 min of the grade change to change the composition of the reactor gas phase as quickly as possible. The flow rate of the venting is proportional to the size inventory in the reactor.
C	Bed De-inventorying	● Step inputs of monomer feed composition to final values. ● During first 10 min discharge approximately 50% of the

		reactor bed. Then, stop product withdrawal to slowly build up the bed volume to its value. When bed level is close to the final value, turn on PI control of the bed level.
D	Quickly Venting + Overshoot	● Vent reactor during first 10 min of grade change as in strategy. ● During the period of reactor venting, adjust the monomer composition and hydrogen feed rates to overshoot final desired values. After the venting ends, adjust these feed rates to the final desired levels in a stepwise fashion. This procedure helps speed the change in gas-phase composition
E	Quickly Venting + Overshoot + Bed De-inventorying	● Vent reactor during first 10 min of grade changes in strategy B. ● Overshoot the monomer and hydrogen feed rates during the first 10 min as in strategy D. ● Deinventory the bed as in strategy C.
F	Overshoot + Bed De-inventorying	● Overshoot the monomer and hydrogen feed rates during the first 10 min as in strategy D. ● Deinventory the bed as in strategy C.
G	Quickly Venting + Overshoot + Nitrogen overshoot	● Vent reactor during first 10 min of grade change as in strategy B. ● Overshoot the monomer and hydrogen feed rates during the first 10 min as in strategy D. ● During approximately one residence time, adjust nitrogen feed rate to overshoot final desired values. This procedure helps speed the change in gas-phase composition. In particular, since monomer feed is used to control reactor pressure, it can initially overshoot desired composition if nitrogen is not increased to compensate.
H	Loop Low Recycle	● Step inputs of monomer and hydrogen feed rates to final values. ● Reduce recycle rate in loop reactor to narrow the residence time distribution
J	Solution Low Recycle	● Reduce recycle rate of the process. ● Overshoot the hydrogen feed rate and reduce the comonomer feed during the first 100 s of the grade transition

影响牌号过渡的重要参数有反应器类型、停留时间及其分布、聚合体系的相态。就丙烯聚合而言，不同的聚合工艺就应该采取不同的切换策略，以达到最优的切换效果。牌号的切换包括了分子量（熔融指数）的变化以及过渡料的产生。对气相聚合反应器，可以考虑策略 A 和策略 B；如果是环管反应器，则策略 A（循环量大）和策略 H（循环量小）都可以考虑。由于存在气体扩散问题，液相聚合反应器就要比气相聚合反应器的切换响应要慢得多；而流化床反应器则是因为巨大的气体总量也存在相应的问题。

聚合过程优化控制和牌号切换优化的实现，聚合物质量的在线估计是关键的一步。McAuley 和 MacGregor[52]建立了 Unipol 工艺流化床反应器生产线性低密

度聚乙烯（LLDPE）的 MFR 在线估计模型。

$$\ln(MFR_i) = 3.5\ln\{k_0 + k_1\frac{[H_2]}{[C_2]} + k_2\frac{[C_3]}{[C_2]} + k_3\frac{[C_4]}{[C_2]} + k_4\frac{[R]}{[C_2]}\} + k_5(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})$$

其中，MFR_i 为反应器内瞬时熔融指数，$[H_2]$、$[C_2]$、$[C_3]$、$[C_4]$、$[R]$分别为氢气、乙烯、丙烯、丁烯、助催化剂的浓度，T 为操作温度，k_1、k_2、k_3、k_4、k_5为常数。

当聚合物 MFR_a 质量分率 W_a 与聚合物 MFR_b 质量分率 W_b 混合，混合物的 MFRc 符合以下经验方程：

$$\ln(MFR_c) = w_a\ln(MFR_a) + w_b\ln(MFR_b)$$

假设聚合反应器内聚合物为全混流，停留时间为 τ，可以推导出反应器出口的累积 MFR 为：

$$\frac{d\ln(MFR^{-0.286})}{dt} = \frac{\ln(MFR_i^{-0.286})}{\tau} - \frac{\ln(MFR^{-0.286})}{\tau}$$

其中，系数-0.286 来自于重均分子量和 MFR 的关联式：$M_W \propto MFR^{-0.286}$。

许多研究者以 McAuley 的 MFR 模型为基础，通过轻微修改模型结构，或者根据试验数据重性回归参数，建立了特定聚合装置的 MFR 模型。在 Ohshima[77] 根据聚烯烃工厂的稳态操作数据，得到以下的回归模型：

$$\ln(MFR) = a_0 + a_1\ln(\frac{[H_2]}{[C_2]}),\quad \ln(MFR) = \beta_0 + \beta_1\ln(\frac{[C_3]}{[C_2]})$$

将上式进一步拓展，得到淤浆乙烯（HDPE）聚合过程的 MFR 估计模型：

$$\ln(MFR_i) = a_0 + a_1\ln(\frac{[H_2]}{[C_2]}) + a_2\ln(\frac{[C_3]}{[C_2]}) + a_3\ln(\frac{[C_4]}{[C_2]}) + a_4\ln[R] + a_5\ln(T)$$

$$\frac{d\ln(MFR)}{dt} = \frac{\ln(MFR_i)}{\tau} - \frac{\ln(MFR)}{\tau}$$

Ohshima 的 MFR 模型与 McAuley 模型比较，最大特点是“线性化”了，计算更方便。

国内，成卫成[78]在范顺杰工作[40,41]的基础上，结合 Hypol 工艺工业聚合装置的实际生产数据，对聚丙烯的牌号切换过程进行了模拟。当 MFR 从低到高切换时，通过控制氢气全量加入的时间可以缩短过渡时间。但是，从聚合反应机理的角度看，该模型过于简单，也没有考虑聚丙烯分子量分布对 MFR 的影响。

工业聚合装置由聚合反应器、分离器、混合器等多个单元设备组成，聚合物产品的质量不仅仅是由聚合反应器决定。Yi[79]从工业装置全流程（Plantwide）的范围内考虑，研究了高密度聚乙烯（HDPE）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 MFR，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。

另一方面，工业界常用的聚合物质量控制参数 MFR 是一个非常宏观的、受多方面因素影响的、半定量的质量指标，测试标准、分子量分布、共聚物组成等明显影响 MFR 值。对于相同的催化体系、特定的聚合装置，分子级表征聚合物产品的质量指标——平均分子量及其分布比 MFR 更客观[77]。进一步，对于越来越受关注的双峰聚合物，仅仅用 MFR 来表征更显不足了。因此，依据聚合反应机理，建立全流程的聚合过程模型，计算平均分子量及其分布，对于过程先进控制（APC，Advanced Process Control）的实现更有意义。

Khare[80]对双釜串联/并联的淤浆聚乙烯（HDPE）装置（图 2.16，图 2.17）进行了系统的流程模型化。为了建立准确的模型，必须确定合适的热力学物性计算方法。Khare 在处理含有聚合物的体系时采用的是 Sanchez-Lacombe 状态方程，并对模型参数进行了修正；对于不含聚合物的场合，则用 Chao-Seader 方法。

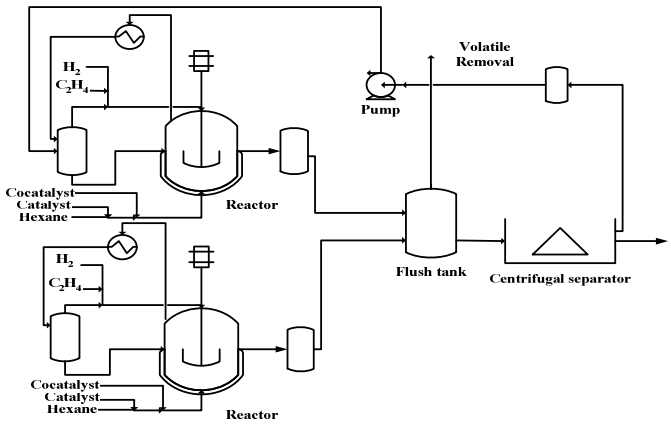


图2.16 乙烯淤浆聚合并联生产流程

Fig. 2.16 Flowsheet of an ethylene polymerization process with reactors in parallel

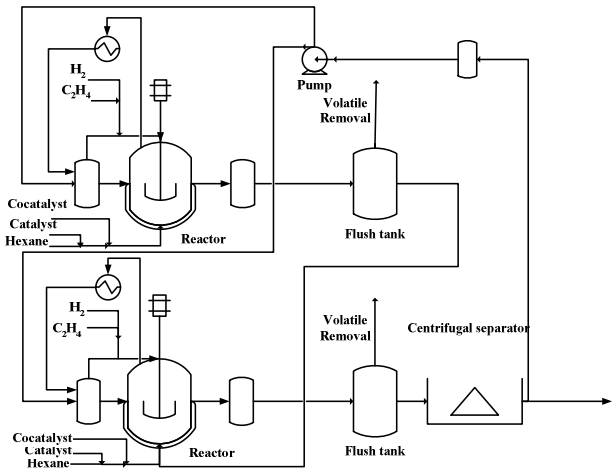


图2.17 乙烯淤浆聚合串联生产流程

Fig. 2.17 Flowsheet of an ethylene polymerization process in series

聚合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、催化剂失活等基元反应，也考虑了乙烯与 α 烯烃的共聚合反应。

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，解析为一系列的 flory 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。

分别对串联过程和并联过程进行了单活性位和多活性位的稳态模拟；进一步将稳态模型扩展到动态模型，考察了牌号切换过程的过渡特性。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 活性位聚合动力学能很好地反应聚合物的分子量分布（图 2.18）。

进一步研究了产量的增加和工业装置负荷相应增加的关系，模拟计算了添加聚合液外部循环冷却增加负荷，指出产量增加的瓶颈就是聚合热的撤除问题。

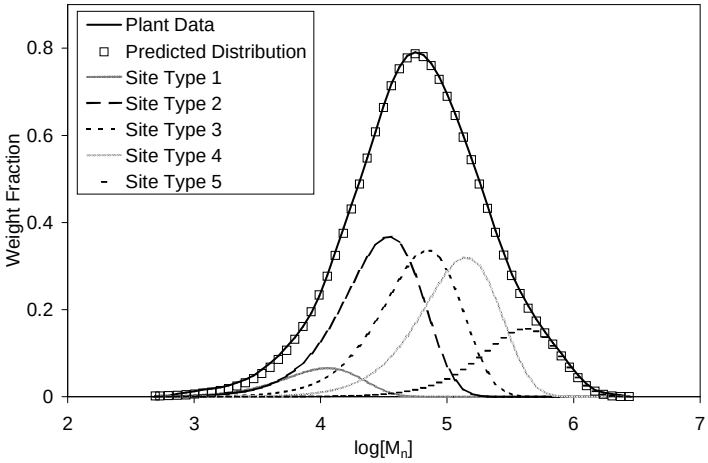


图2.18 HDPE 分子量分布的多活性位拟合

Fig. 2.18 Molecular weight distribution of HDPE simulated with a multiple active sites catalyst scheme

2.4 本章小结

催化剂技术和聚合工艺、聚合工程技术的协调发展促进聚烯烃技术的进步，聚烯烃产品的性能、质量指标不断提高。采用第四代高活性催化剂和颗粒反应器技术，形成了目前各具特色的 Hypol、Spheripol、Borstar、Unipol、Novolen、Innovene、Spherizone 等丙烯聚合工艺技术。丙烯液相本体聚合与乙烯丙烯气相共聚的组合流程，分别取液相聚合时空效率高、颗粒形态好等和气相聚合适宜多相共聚等各自之优点，制备分子量及其分布、共聚物组成、微观非均相结构等可调控的聚烯烃产品是一致的发展趋势。因此，聚合反应器和聚合过程模型化应该综合包括液相聚合过程和气相聚合过程。

目前，丙烯的液相本体聚合反应器的型式搅拌釜反应器和环管反应器，环管

式反应器传热效率高、氢调范围宽、时空效率高。因此，现存的搅拌釜反应器的优化是当前比较迫切的问题。乙烯丙烯抗冲共聚采用气相反应器是各专利工艺共同的选择，气相聚合反应器的型式包括稀相流化床、密相流化床、立式搅拌流化床、卧式搅拌流化床。如何提高聚合物有效装料量、降低循环气量、强化传热、提高时空产率是努力的目标，丙烯“冷凝态操作”是有效的方法。为防止颗粒粘结、辅助流化，带搅拌的流化床是很好的选择，但搅拌流化床反应器的系统研究报道很少。

由于烯烃聚合机理、聚合物体系以及反应器操作的复杂性、耦合性和高度非线性，且聚合过程优化控制目标所涉及的关键变量无法在线测量（如聚合率、分子量等），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。但是，基于反应特性和过程特性的烯烃聚合过程模型化与优化涉及聚合物化学和反应动力学、多尺度聚合反应器模型化、聚合物材料结构性能和质量表征、大规模模型求解和优化计算、聚合反应过程控制等多方面的融合，交叉了高分子化学、聚合反应工程、高分子材料、过程系统工程的多学科，研究工作的结果还远非令人满意。

纵观国内的研究报道，对聚合反应机理、聚合反应器特性的描述作了的大量的简化，如：所考虑的基元反应过于简单、未考虑催化剂多活性位和分子量分布的影响规律、汽液平衡和气液传质的影响未涉及，等等。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。尽管这些研究工作有利于提高现存聚合装置的控制水平，但对聚合过程的本质认识是远远不够的。

实际上，目前工业界常用的聚合物质量控制参数——熔融流动指数 MFR 是一个非常宏观的、受多方面因素影响的、半定量的质量指标，分子量分布、共聚物组成等明显影响 MFR 值。分子级尺度表征聚合物产品的质量指标——平均分子量及其分布比 MFR 更科学、更客观。进一步，对于越来越受关注的双峰烯烃聚合物，仅仅用 MFR 来表征更显不足了。

烯烃聚合反应装置由多个反应器、分离器、混合器等单元设备组成，局部的优化并不等于全流程的优化，相比于只是着眼于某个局部反应器的优化，全流程的优化策略更重要。例如，要实现最终聚合物产品多个质量指标（如 MFR，密度）的牌号切换过程优化，必须综合考虑各单元、各参数的局部切换策略的优化。

为了建立准确的流程模型，必须确定合适的热力学物性计算方法。对于聚合反应体系，热力学物性的计算方法面临很多的困难。

因此，依据反应器原理和聚合反应动力学机理，建立全流程的聚合过程流程模型，模拟计算各单元聚合物的分子尺度质量指标——分子量及其分布，对于过程优化更有意义。本文的出发点也在于此。

第3章 丙烯聚合体系物性计算模型化

CHAPTER 3 MODELING OF THE PROPERTIES OF PROPYLENE POLYMERIZATION SYSTEMS

[Abstract] Calculations of thermodynamic properties are essential to modeling, optimization and control of chemical reaction processes. Methods based on re-parameterization of PC-SAFT state equation are developed to calculate the properties of each of the components of the propylene-hydrogen-polypropylene liquid and gas phase polymerization systems. The three pure-component parameters of PC-SAFT model (segment number m, segment diameter σ, and segment energy parameter ε/k_B) and binary propylene-hydrogen and propylene-polypropylene interaction parameters k_{ij} are obtained using the literature data for propylene-hydrogen-polypropylene and Polymers Plus software. The accuracy of PC-SAFT state equation using the regressed parameters obtained in this work outperforms those of Peng-Robinson equation, S-L equation and PC-SAFT state equation using the literature parameters.

Concluding remarks

The data from the literature on the properties of propylene, hydrogen and polypropylene are collected and analyzed. The three pure-component parameters of PC-SAFT model (segment number m, segment diameter σ, and segment energy parameter ε/k_B) and binary propylene-hydrogen and propylene-polypropylene interaction parameters k_{ij} are obtained using the literature data and ASPEN Properties software. The results are summarized in the following table.

Component	Propylene	Hydrogen	Polypropylene
r (mol/g)	—	—	0.02753
m	1.9926	0.9863	—
σ (A)	3.5162	2.8242	3.9778
ε/k_B (K)	205.26	20.876	261.94

The relationship between the ideal thermal capacity of polypropylene and temperature is given by:

$$Cp^{IG}(T) = -2.565\times10^{5} + 2441\times T - 7.327T^{2} + 8.54\times10^{-3}T^{3}(J/kmol.K)$$

The binary interaction parameter k_{ij} is 0.064 and 0.074 for propylene-hydrogen and propylene-polypropylene, respectively. These values are obtained by regressing their equilibrium data.

The accuracy of PC-SAFT state equation using the regressed parameters obtained in this work outperforms those of Peng-Robinson equation, S-L equation and PC-SAFT state equation using the literature parameters when calculating the thermodynamic properties of propylene, hydrogen and polypropylene.

[摘要] 热力学物性计算是化学反应过程模拟和优化控制策略研究的基础。通过再参数化 PC-SAFT 状态方程，建立了丙烯液相本体聚合和气相聚合反应体系中丙烯－氢气－聚丙烯体系各组分物性的计算方法。以经典文献数据为基准，利用 Polymer Plus 软件平台，分别得到了丙烯、氢气、聚丙烯纯组分的 PC-SAFT 方程的模型参数，包括链段数 m、链段直径σ、能量参数ε /k_B 以及丙烯－氢气、丙烯－聚丙烯相平衡的二元交互参数 k_{ij}。采用本文修正参数的 PC-SAFT 状态方程计算丙烯聚合反应体系中氢气、丙烯、聚丙烯热力学性质的精度优于经典的 P-R 方程和文献参数的 PC-SAFT 状态方程。

丙烯聚合体系中，组分包括聚合物、烃类（丙烯、丙烷等）以及轻组分（氢气、氮气等），反应器的最高操作压力可达 4MPa。在液相本体聚合反应器中，反应过程中聚合热依靠单体丙烯的蒸发撤出，丙烯的汽化潜热对于体系的能量衡算相当重要；分子链调节剂在单体中的溶解度决定了聚合物链长的大小。在气相本体聚合反应器中，聚合在聚合物颗粒中发生，单体在聚合物的溶解度决定了聚合速率。因此，组分间的相互作用使丙烯聚合体系的相平衡计算成为过程模拟的难点问题。

以往的研究者提出了多种物性计算模型，主要分为状态方程模型和活度系数模型。活度系数模型适用于非理想体系，即极性分子和强烈氢键的组分，能很好地计算在低压和远离临界点的极性体系的物性；由于活度系数模型对压力变化的模拟不是很准确，所以只适用于低压系统（<2MPa）。状态方程适用于非极性体系，能很好地计算烃类和轻气体系统的组分物性，同时能够准确计算在低压、高压以及临界点附近操作的体系物性。对于烯烃聚合体系采用状态方程模型比较适合（Bokis 等[81]）。

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 19 世纪七十年代[82, 83]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(1988,1990)[84, 85]提出了基于统计缔合流体理论的 SAFT 状态方程，纯组分体系的分子特性用链段直径及链段之间的相互作用力表征。Huang 等[86]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；并且发现对于链状分子，当摩尔质量增加时链段体积和链能接近常数，基于该结果 Huang 等将 SAFT 状态方程应用于聚合物体系。2001 年 Gross 等[87]对 SAFT 模型作了进一步的改进，提出了基于扰动理论的硬链分子 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。

Gross 等分别于 2001 年和 2002 年[88]给出乙烯、己烷、氮气和聚乙烯体系 PC-SAFT 模型的一元参数，其中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 并没有给出氢气的一元参数。Ghosh[92]

（2003）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。2004 年 Khare 等 [89]对气相丙烯聚合过程进行了流程模拟研究，其模型中采用 PC-SAFT 对全流程各个单元中的组分物性进行计算，但未考虑组分之间的二元交互参数对体系的影响。

3.1 状态方程

3.1.1 Peng-Robinson 方程

Peng-Robinson 方程，简称 P-R 方程，属于立方型状态方程，它在计算饱和蒸气压、饱和液体密度等方面有更好的准确度，也是工程相平衡计算中最常用的方程之一。方程的形式为：

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \tag{3.1}$$

其中，方程中的参数：

$$a(T)=a\cdot\alpha(T)=0.45724R^2T_c^2/p_c\cdot\alpha(T)$$

$$\alpha(T)=\left[1+k(1-T_r^{0.5})\right]^2$$

$$k=0.3746+1.54226\omega-0.26992\omega^2$$

$$b=0.07780RT_c/p_c$$

3.1.2 Benedict-Webb-Rubin 方程

简称 BWR 方程，该方程属于维里型方程，其表达式为：

$$\begin{aligned}p=&RT\rho+(B_0RT-A_0-\frac{C_0}{T^2})\rho^2+(bRT-\alpha)\rho^3+a\alpha\rho^6\\&+\frac{c}{T^2}\rho^3(1+\gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)\end{aligned} \tag{3.2}$$

方程中ρ为密度，A0、B0、C0、a、b、c、α、γ 等 8 个常数由纯物质的 p-V-T 数据和蒸气压数据确定。BWR 方程在计算和关联轻烃及其混合物的液体和气体热力学性质时极有价值，在比临界密度大 1.8～2.0 倍的高压条件下计算的平均误差为 0.3％左右。

3.1.3 Sanchez-Lacombe 状态方程

Sanchez-Lacombe 状态方程可以用来计算小分子及聚合物的相行为及热力学性质，包括摩尔体积、逸度系数、热容、焓以及 Gibbs 自由能等。其表达式如下：

$$\bar{\rho}^2+\bar{P}+\bar{T}\left[ln(1-\bar{\rho})+\left(1-\frac{1}{r}\right)\bar{\rho}\right]=0 \tag{3.3}$$

$$\bar{\rho}=\frac{\rho}{\rho^*},\quad \bar{P}=\frac{P}{P^*},\quad \bar{T}=\frac{T}{T^*} \tag{3.4}$$

其中：ρ^*、P^*、T^*分别为密度、压力、温度的校正因子。这些参数可以通过组分的蒸汽压数据回归得到，聚合物的参数可以通过液相摩尔体积数据得到。

3.1.4 PC-SAFT 状态方程

PC-SAFT 状态方程是 SAFT 的扩展，两个模型都基于流体扰动理论。PC-SAFT 方程基于真实相互作用的链状分子流体行为，考虑聚合物分子之间小分子链段的相互吸引力和排斥力。

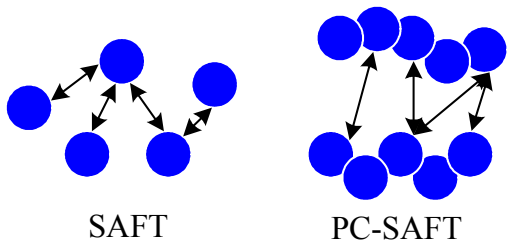


图3.1 SAFT 与 PC-SAFT 方法链段之间作用

Fig. 3.1 Interactions between segments in SAFT and PC-SAFT

根据扰动理论，分子之间的作用力分为斥力和引力两部分，其中引力部分作为扰动项。PC-SAFT 状态方程的完全表达式为：

$$\frac{Pv}{RT}=Z=Z^{id}+Z^{hc}+Z^{disp} \tag{3.5}$$

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：

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

$$\bar{m}=\sum_i x_i m_i \tag{3.7}$$

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：

$$\frac{A^{disp}}{KTN}=\frac{A_1}{KTN}+\frac{A_2}{KTN} \tag{3.8}$$

其中，

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

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

令：

$$I_1=\int_1^{\infty}\tilde{u}(x)g^{hc}(m:x\frac{\sigma}{d})x^2dx \tag{3.11}$$

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

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

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

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

纯组分的一元参数链段数 m、链段直径 σ、能量参数 ε/k_B 可以通过对组分饱和蒸汽压、压力体积温度数据(PVT 数据)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：

$$\frac{A_1}{KTN}=-2\pi\rho I_1(\eta,\overline{m})\sum_i\sum_j X_iX_jm_im_j\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{KT}\right)\sigma_{ij}^{\ 3} \tag{3.15}$$

$$\frac{A_2}{KTN}=-\pi\rho\overline{m}\left(1+Z^{hc}+\rho\frac{\partial Z^{hc}}{\partial\rho}\right)^{-1}I_2(\eta,\overline{m})\times \\ \sum_i\sum_j X_iX_jm_im_j\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{KT}\right)^2\sigma_{ij}^{\ 3} \tag{3.16}$$

其中：

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

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

PC-SAFT 模型中混合物之间的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。

3.2 纯组分物性及参数确定

丙烯聚合体系中含有的组分包括催化剂 $TiCl_4$、助催化剂 $Al(C_2H_5)_3$、外给电子体、链转移剂氢气、单体丙烯、聚丙烯以及少量的惰性气体。由于惰性气体的

含量很低，惰性气体对体系物性的影响可以忽略；催化剂、助催化剂、外给电子基在体系中的浓度低，且为不挥发物，可不考虑其对体系物性的影响；因此，需考虑的组分为单体丙烯、链转移剂氢气和聚合物聚丙烯。

收集了分析文献中的丙烯、氢气和聚丙烯的蒸汽压、液体摩尔体积等相关数据，对 PC-SAFT 状态方程的参数进行重新确定，并与 S-L 方程与 SAFT 方程的模拟计算结果进行比较，以确定适用于丙烯聚合体系的物性计算模型及参数。

3.2.1 丙烯

单体丙烯在聚合过程中同时存在与液相和气相，其沸点为-47.7℃、临界温度为 91.9℃、临界压力为 4.54MPa。

收集丙烯的饱和摩尔体积、饱和蒸汽压以及热容等物性数据。其中，丙烯蒸发焓的数据来源于张旭之等[90]的《丙烯衍生物工学》，其余物性数据经比较后均取自网络数据库 NIST Chemistry WebBook（http://webbook.nist.gov/chemistry/）。利用 Polymers Plus 的物性计算模块，回归得到丙烯的 PC-SAFT 参数，m、σ 和 ε/k_B 分别为 1.9926、3.5162、205.26。表 3.1中汇总了计算丙烯物性用的 Gross 和本文得到的 PC-SAFT 状态方程的模型参数值，以及 Khare 得到的 Sanchez-Lacombe 状态方程的模型参数值。

表3.1 丙烯物性计算用状态方程及参数

Table 3.1 Equations of state and parameters for calculating physical properties of propylene

EOS	PC-SAFT EOS			Sanchez-Lacombe EOS	
Author		Gross (2001)[87]	**This work**	Khare (2002)[91]	
Parameters	***m (mol/g)***	1.9597	**1.9926**	T^* (K)	360.43
	σ（Å）	3.5356	**3.5162**	P^*(Bar)	3100
	$\boldsymbol{\varepsilon/k_B}$（K）	207.19	**205.26**	ρ^*(kg/m^3)	670.83

采用表 3.1中状态方程和模型参数计算丙烯物性的结果见图 3.2～图 3.7。从这些图中可以看出，PC-SAFT 状态方程比 SL 状态方程更适合丙烯的物性计算。采用 PC-SAFT 状态方程、利用本文回归得到的模型参数计算丙烯的饱和蒸汽压、液体密度、蒸发焓以及丙烯液体的比热，与 NIST Webbook 的物性数据能很好地吻合；采用 PC-SAFT 状态方程 Gross（2001）的模型参数计算，丙烯的饱和蒸汽压、液体密度和蒸发焓也能比较好地拟合；而 S-L 状态方程 Khare (2002)的模型参数计算丙烯液体密度、蒸发焓、热容时偏差比较大。

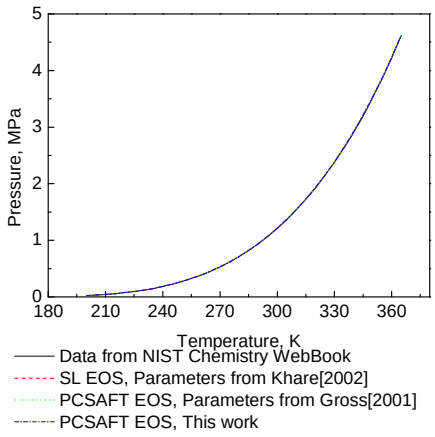


图3.2 丙烯饱和蒸汽压计算值与文献值比较

Fig. 3.2 Comparison of calculated data with the literature for the saturation pressure of propylene

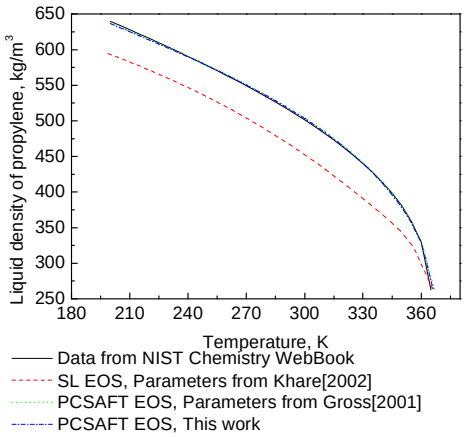


图3.3 液相丙烯密度计算值与文献值的比较

Fig. 3.3 Comparison of calculated data with literature for the density of liquid propylene

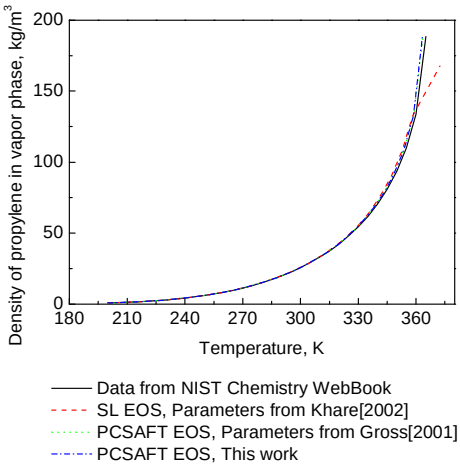


图3.4 气相丙烯密度计算值与文献值的比较

Fig. 3.4 Comparison of calculated data with the literature for the vapor density of propylene

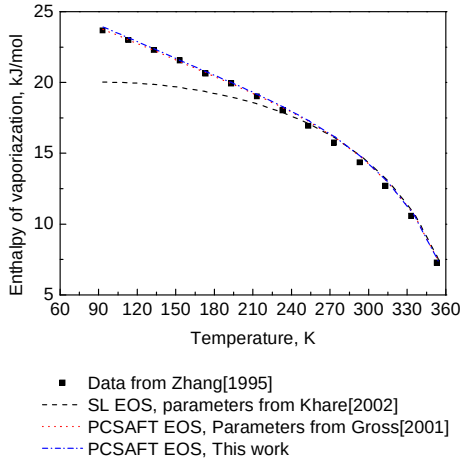


图3.5 丙烯蒸发焓计算值与文献值的比较

Fig. 3.5 Comparison of calculated data with the literature on the vaporization enthalpy of propylene

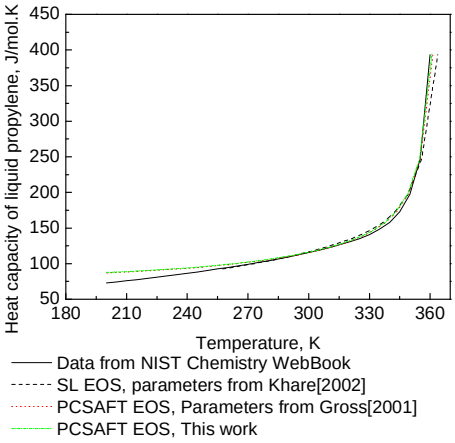


图3.6 液相丙烯热容计算值与文献值的比较

Fig. 3.6 Comparison of calculated data with the literature for the heat capacity of liquid propylene

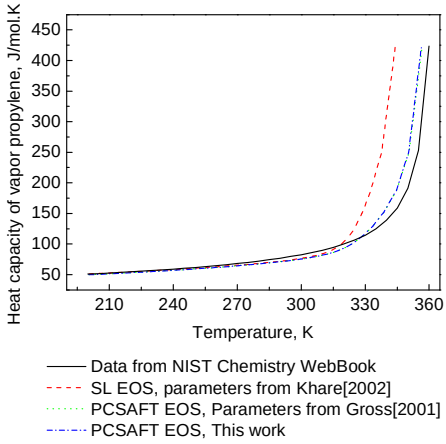


图3.7 气相丙烯热容计算值与文献值的比较

Fig. 3.7 Comparison of calculated data with the literature for the heat capacity of vapor propylene

3.2.2 氢气

氢气在聚合中的作用是链转移剂，其在反应相中的浓度准确性对聚合物分子量的计算影响很大；并且由于氢链转移速率作用，氢气浓度对单体的转化率也存在影响。丙烯聚合的反应温度约为 70℃，压力大于 1MPa，采用 NIST 数据库中氢气的密度数据（http://webbook.nist.gov/chemistry/），其数据的温度范围为 300～390K，压力为 0.5～4MPa（氢气的临界温度 Tc＝33.19K，Pc＝1.315MPa）。拟合计算得到氢气的 PC-SAFT 状态方程三个模型参数：**m、σ 和 ε/k_B 分别为 0.9846、2.8263、20.8932**。

采用不同模型及参数计算氢气密度的误差比较见表 3.2。Peng Robison 方程（P-R 方程）回归得到密度的最大误差为 0.22%，采用 PC-SAFT 状态方程 Khare（2004）[89]数据计算的最大误差为 0.035%。采用本文得到模型参数的 PC-SAFT 方程较 P-R 方程及 Sanchez-Lacombe 状态方程（S-L 方程）更适合用于计算临界点附近及超临界状态下的氢气密度，其密度计算结果与文献完全吻合，拟合的最大误差仅为 0.0026%。

表3.2 不同模型计算氢气密度的误差比较

Table 3.2 Maximum errors of the hydrogen density calculated by different EOS

EOS	P-R EOS	S-L EOS	PC-SAFT EOS		
Author		Khare (2002)[91]	Ghosh (2003)[92]	Khare (2004)[89]	This work
Max. error (gas density)	0.22%	0.23%	0.26%	0.035%	**0.0026%**

3.2.3 聚丙烯

PC-SAFT 状态方程的三个参数中，m 为链段数与分子量有关，σ 为链段直径，ε 为能量参数。对于聚合物，由于 m 是随着数均分子量的变化而变化，而数均分子量与 m 的比值 r 为一常数，不随数均分子量的变化而变化，所以采用 r 来代替 m 来作为聚合物的模型参数：r、σ、ε。由于聚合物不存在气相物性以及饱和蒸汽压等，采用聚合物的熔融密度回归聚丙烯的一元参数。

Zoller（1979）[93]和 Sato（1997[94]，2001[95]）等测定了聚丙烯在不同温度和压力下密度。Zoller (1979) 给出了高等规度聚丙烯在 30～297℃，100 kg/cm^2~2000 kg/cm^2 范围内的 Tait 方程参数，该方程参数只适合熔融状态下的聚丙烯密度计算。

$$v = 1.1606e^{0.00067*T}\left(1 - 0.0894\ln\left(1 + \frac{P}{1520e^{0.004177*T}}\right)\right) \tag{3.19}$$

其中 v 为聚丙烯的摩尔体积(cm^3/kg)，T 为温度(℃)，P 为压力(kg/m^2)。

Sato(1997) 测定了等规度为 97%、结晶度为 0.66、重均分子量为 2.1×10^5 的聚丙烯的 PVT 性质。Sato (2001) 测定了等规度为 56%、结晶度为 0.33、重均分子量为 1×10^6 的聚丙烯 PVT 性质。

图 3.8 为 Zoller（1979）和 Sato（1997，2001）得到的聚丙烯密度数据的比较，不同等规度和结晶度的聚丙烯在固体状态下的密度值差异较大；在熔融状态下，Zoller 和 Sato 得到的结果基本接近。

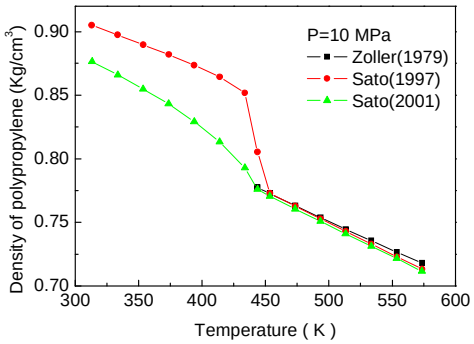


图3.8 聚丙烯密度值的比较

Fig. 3.8 Polypropylene densities calculated by different workers

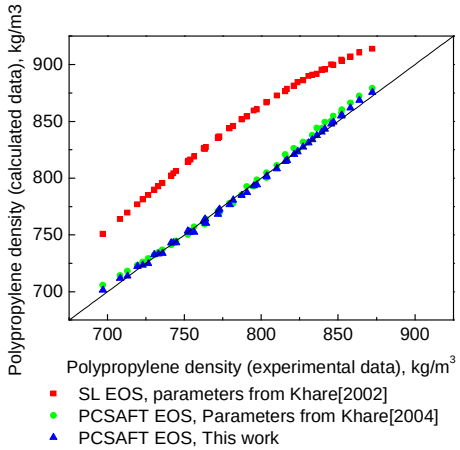


图3.9 不同模型及参数模拟聚丙烯密度比较

Fig. 3.9 Comparison of the polypropylene density calculated by different EOS with different parameters

Sato (1997) 的实验样品的性质与本文研究的样品的性质接近，故采用 Sato (1997) 的数据进行回归计算，取得了 PC-SAFT 方程的参数，r 为 0.0364、σ 为 3.620、ε/k_B 为 262.58。图 3.9 为聚丙烯密度实验值与本文计算值的比较，最大误差为 0.6%。S-L 方程计算的最大误差为 8.3%，Khare 参数 PC-SAFT 计算的最大误差为 1.25%。

在 PC-SAFT 状态方程中，比热是由两部分组成的：理想气体比热部分和状态方程部分。

$$Cp(T,P)=Cp^{IG}(T)+\Delta Cp(T,P) \tag{3.20}$$

Aspen Plus 中理想气体比热是用一个与温度相关的多项式来计算的：

$$Cp^{IG}(T)=C_1+C_2T+C_3T^2+C_4T^3+C_5T^4+C_6T^5(J/kmol.K)$$

$$C_7\le T\le C_8(K) \tag{3.21}$$

其中 C_7 和 C_8 为多项式中温度 T 的范围。当温度大于 C_8 的时候沿着 C_8 边界的斜率比热线性外推。多项式的参数是根据 Aspen 数据库内的物性数据回归得到。对于不同的 PC-SAFT 的参数，多项式的参数也应该随之而改变。

修正相关参数，使得模型能准确模拟聚丙烯的液体比热。聚丙烯的液体比热数据来自 ATHAS 数据库(http://web.utk.edu/~athas/databank/alkene/pp/pp.html)。回归得到聚丙烯理想气体热容的计算公式为：

$$Cp^{IG}(T)=-85570+742.1T-1.137T^2+7.89\times10^{-4}T^3(J/kmol.K) \tag{3.22}$$

聚丙烯热容的计算值与实验值的比较见图 3.10。从图中看出，ASPEN 中内嵌的基团贡献法的计算聚丙烯热容偏差比较大。

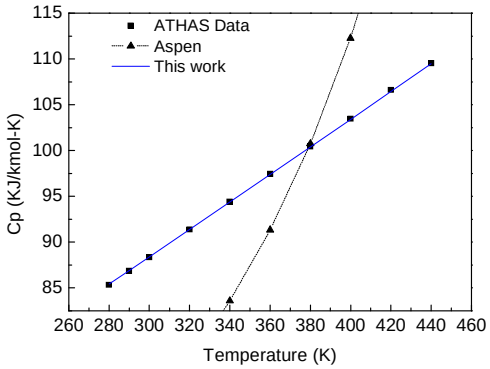


图3.10 聚丙烯热容计算结果比较

Fig. 3.10 Comparison of the polypropylene heat enthalpy calculated by different workers

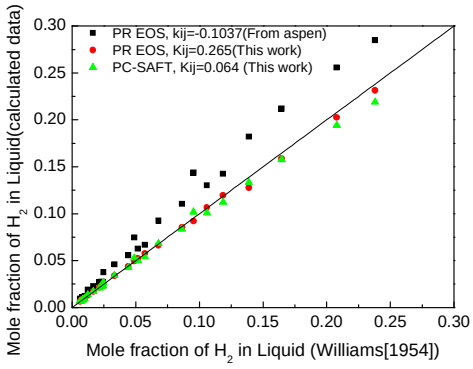


图3.11 丙烯－氢气汽液两相中的摩尔浓度

Fig. 3.11 Hydrogen mole fractions in gas and liquid phases calculated by different EOS with different parameters

3.3二元交互参数确定

在得到一元组分参数的前提下，可根据混合物的汽液平衡数据或液液平衡数据来确定 PC-SAFT 状态方程的二元交互参数。

3.3.1 丙烯~氢气

氢气和丙烯的二元交互系数不但关系着聚合反应器内的汽液平衡，同时也影响到聚合反应过程中聚合物的产率和分子量。文献中关于丙烯和氢气的汽液平衡数据并不多见。氢气和丙烯的汽液平衡数据来自 Williams(1954)[96]，温度为 -73.3~23.9 ℃（-100～75 F)，压力分别为 1.8 MPa (250 psia)和 3.4 MPa (500 psia)。拟合得到丙烯氢气双组分 PC-SAFT 方程的二元交互系数为 **0.064**。同样对本组 Williams 数据的 Peng-Robison 方程(P-R EOS)的二元交互系数进行拟合并进行比较，计算结果见图 3.11。

从图 3.11可以看出，PC-SAFT 方程能很好计算氢气和丙烯的汽液平衡。采用 PR 方程 Aspen 内带参数在非临界状态下的二元交互参数计算得到的液相氢气浓度的误差最大；若利用实验数据进行回归得到的 PR 方程二元交互参数为 0.265，其计算结果与 PC-SAFT 方程相接近。

3.3.2 丙烯~聚丙烯

丙烯～聚丙烯的二元交互参数反映了反应器内参加反应的单体丙烯的浓度，该值的偏差将影响丙烯聚合速率的模拟计算。丙烯～聚丙烯二元体系的平衡数据包括聚丙烯在丙烯中溶解度以及气相丙烯在聚丙烯中的吸附。

文献报道的聚丙烯在丙烯中溶解度数据的测量范围一般在高压下进行。

Oliverira 等[97]在 2000 年研究了温度在 95～115℃、压力在 22～27 MPa、聚丙烯的质量分率在 0.3wt.%～10wt.%之间的液－液体系及液－液－固体系的平衡。工业丙烯液相本体聚合反应器的操作压力小于 4MPa，反应温度在 70℃左右，与 Oliverira 的实验范围相差甚远。因此，丙烯液相聚合反应器内的丙烯～聚丙烯的二元交互参数，在流程模拟计算时只能根据工业实际操作条件和状况进行试差修正。

丙烯气相本体聚合反应器内丙烯～聚丙烯的二元交互参数，可采用丙烯在聚丙烯内的吸附数据回归得到。Sato 等[95]采用脱吸法测定在了丙烯在不同结晶度的聚丙烯粉末中的吸附。本文取 348.2K 下的脱吸法测定的数据进行丙烯－聚丙烯的二元交互参数回归。

为提高模型参数的准确性，采用聚丙烯密度、气相丙烯在聚丙烯中溶解度数据同时拟合聚丙烯的一元参数及二元交互参数，得到聚丙烯的一元参数 r 为 0.02753、σ 为 3.9778、ε/K 为 261.94，二元交互参数为 0.074。

同时拟合得到的一元参数与前文仅采用聚丙烯密度数据拟合得到的一元参数（r＝0.0364、σ＝3.620、ε/K＝262.58）计算结果比较作于图 3.12，由图可见：两种方法得到的参数对聚合物的密度都能很好的拟合。因此，本文采纳第二组同时拟合得到的一元参数及二元交互参数，相对应得到聚丙烯理想气体热容与温度的修正关系为：

$$Cp^{IG}(T) = -2.565\times10^{5} + 2441\times T - 7.327T^{2} + 8.54\times10^{-3}T^{3}(J/kmol.K) \quad (3.23)$$

其热容计算的最大误差为 3%。

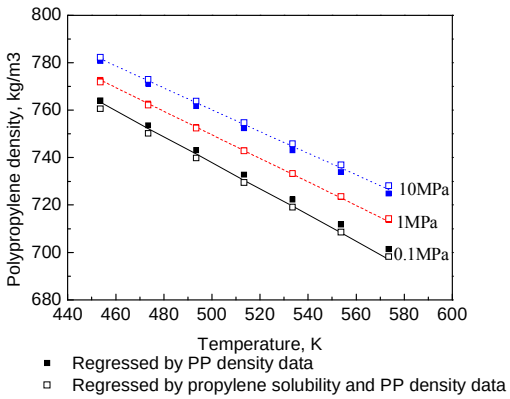
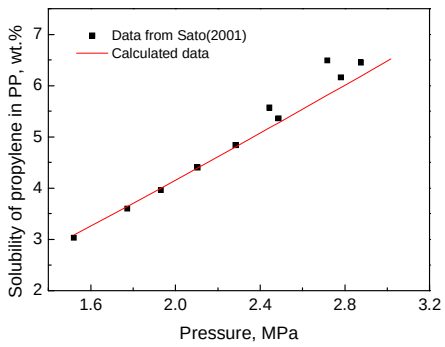


图3.12 聚丙烯两组一元参数计算密度的比较

Fig. 3.12 Comparison of the polypropylene density calculated using different parameters



(T=348.2K)

图3.13 溶解度计算值与文献值的比较

Fig. 3.13 Comparison for the solubility of propylene in PP between calculated data and the literature

丙烯气体在聚丙烯中的溶解度模拟结果见图 3.13，当压力低于 2.4MPa 时，最大误差为 1.7%，该二元参数适用于丙烯气相聚合反应过程体系平衡计算。

3.4 本章小结

对丙烯、氢气、聚丙烯物性的文献数据进行收集与分析，利用 ASPEN Properties 计算平台拟合得到了丙烯、氢气和聚丙烯组分的 PC-SAFT 状态方程模型参数，结果汇总于下表。

Components	Propylene	Hydrogen	Polypropylene
r (mol/g)	—	—	0.02753
m	1.9926	0.9863	—
σ (A)	3.5162	2.8242	3.9778
ε/k_B (K)	205.26	20.876	261.94

聚丙烯理想热容与温度的关系为：

$$Cp^{IG}(T) = -2.565\times10^{5} + 2441\times T - 7.327T^{2} + 8.54\times10^{-3}T^{3}(J/kmol.K)$$

对于二元组分的交互参数，分别收集丙烯～氢气、丙烯～聚丙烯的平衡数据，回归得到丙烯～氢气的二元交互参数为 0.064、丙烯～聚丙烯的二元交互参数为 0.074。

采用本文修正参数的 PC-SAFT 状态方程计算氢气、丙烯、聚丙烯热力学性质的精度优于 P-R 方程、S-L 方程和文献参数的 PC-SAFT 状态方程。

第4章 丙烯聚合动力学及活性位分析

CHAPTER 4 DETERMINATION OF CATALYTIC PROPYLENE POLYMERIZATION KINETICS AND ACTIVE SITES

[**Abstract]** Determination of the polymerization kinetics is the basis of process modeling. In this chapter, the mechanism of Ziegler-Natta catalyzed propylene polymerization is analyzed. Simplified elementary reactions involved in the propylene polymerization that are suitable for subsequent modeling of industrial processes are developed. They include the activation of co-catalyst and monomer, initiation and propagation of chains, transfer of radicals to monomer and hydrogen, and deactivation of catalyst. The reasonable ranges of the kinetic constants of these elementary reactions and their activation energies are also determined. According to the molecular weight and molecular weight distribution of two different polypropylene grades, the number of active sites for the catalyst is found to be six. The sensitivity of the monomer conversion and molecular weight is analyzed, providing guidance for determining appropriate model parameters for process modeling.

Concluding remarks

After a detained analysis of the polymerization mechanism, simplified elementary reactions involved in the propylene polymerization are proposed. They include the activation of co-catalyst and monomer, initiation and propagation of chains, transfer of radicals to monomer and hydrogen, and deactivation of catalyst. The reasonable ranges of the kinetic constants of these elementary reactions and their activation energies are also determined.

According to the molecular weight and molecular weight distribution of two different polypropylene grades, the number of active sites for the catalyst is found to be six.

The effect of kinetic constants on the polymer production and molecular weight is 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. This provides guidance for determining appropriate model parameters for industrial process modeling.

[摘要] 确定合适聚合反应动力学是流程模拟的基础。综合分析 Ziegler-Natta 催化丙烯聚合反应机理，建立了简化的丙烯聚合基元反应，包括助催化剂活化、单体活化、链引发、链增长、向单体链转移、向氢气链转移、催化剂自失活反应，并确定了各基元反应的动力学常数及反应活化能的范围。依据两个不同牌号聚丙烯样品的分子量及分布分析，确认该催化体系的活性位为 6 个。分析了动力学常数对聚合率、分子量的影响规律，为聚合过程模型的建立指明模型参数的修正策略。

4.1 丙烯聚合动力学

4.1.1 聚合反应机理分析

丙烯淤浆聚合、液相本体聚合和气相聚合的最大不同是相态，单体在催化剂活性中心上的反应过程则基本相同，在很多情况下它们的动力学行为被认为是相同的。也有文献报道气相聚合与本体或淤浆聚合相比，具有相同的聚合机理，但动力学行为存在差异。多活性中心聚合机理为大多数研究者接受。

Zacca 等学者针对环管丙烯聚合反应过程，提出了一个为大多数人所接受的聚丙烯聚合机理[98]。根据他们所述，丙烯聚合的主要基元反应如下：

1) 活化

氢气活化：$C_p + H_2 \longrightarrow P_0^k$

助催化剂活化：$C_p + A \longrightarrow P_0^k + B$

给电子基活化：$C_p + E \longrightarrow P_0^k$

单体活化：$C_p + M_i \longrightarrow P_0^k + M_i$

自活化：$C_p \longrightarrow P_0^k$

2) 链的引发和增长：

链引发：$P_0^k + M_i \longrightarrow P_{0i.i}^k$

链增长：$P_{n.i}^k + M_j \longrightarrow P_{n.i+j}^k$

3) 链转移：

氢转移：$P_{n.j}^k + H_2 \longrightarrow P_0^k + D_n^k$

助催化剂转移：$P_{n.i}^k + A \longrightarrow P_0^k + D_n^k$

给电子基转移：$P_{n.i}^k + E \longrightarrow P_0^k + D_n^k$

单体转移：$P_{n.i}^k + M_j \longrightarrow P_0^k + D_n^k$

自转移：$P_{n.i}^k \longrightarrow P_0^k + D_n^k$

4) 活性位转移：

氢转移：$P_{n.i}^k + H_2 \longrightarrow P_0^l + D_n^k$

$P_0^k + H_2 \longrightarrow P_0^l$

助催化剂转移：$P_{n.i}^k + A \longrightarrow P_0^l + D_n^k$

$P_{0.i}^k + A \longrightarrow P_0^l$

给电子基转移：$P_{n.i}^k + E \longrightarrow P_0^l + D_n^k$

$$P_{0.i}^{k}+E\longrightarrow P_{0}^{l}$$

向毒物转移：　$P_{n.i}^{k}+X\longrightarrow P_{0}^{l}+D_{n}^{k}$

$$P_{0.i}^{k}+X\longrightarrow P_{0}^{l}$$

自转移：　$P_{n.i}^{k}\longrightarrow P_{0}^{l}+D_{n}^{k}$

$$P_{0.i}^{k}\longrightarrow P_{0}^{l}$$

5) 失活：

氢失活：　$P_{n.i}^{k}+H_{2}\longrightarrow C_{d}+D_{n}^{k}$

$$P_{0.i}^{k}+H_{2}\longrightarrow C_{d}$$

助催化剂失活：$P_{n.i}^{k}+A\longrightarrow C_{d}+D_{n}^{k}$

$$P_{0.i}^{k}+A\longrightarrow C_{d}$$

给电子基失活：$P_{n.i}^{k}+E\longrightarrow C_{d}+D_{n}^{k}$

$$P_{0.i}^{k}+E\longrightarrow C_{d}$$

中毒：　$P_{n.i}^{k}+X\longrightarrow C_{d}+D_{n}^{k}$

$$P_{0.i}^{k}+X\longrightarrow C_{d}$$

单体失活：$P_{n.i}^{k}+M_{j}\longrightarrow C_{d}+D_{n}^{k}$

$$P_{0.i}^{k}+M_{j}\longrightarrow C_{d}$$

自失活：　$P_{n.i}^{k}\longrightarrow C_{d}+D_{n}^{k}$

$$P_{0.i}^{k}\longrightarrow C_{d}$$

式中 H_2 表示氢气；A 是催化剂；E 为给电子体；X 是毒质；M 为单体；P_n^k 或者 P_0^l 为活性大分子链；C_d 是末端含有不饱和烯基的失活大分子链；D_n^k 为饱和的死大分子链。

在模型的计算中，常常对以上机理进行简化。简化的前提是：催化剂的活化是瞬间完成的；转移反应所产生的活性中心类型 C^* 和最初由催化剂、共催化剂所产生的相同。

4.1.2 丙烯均聚反应动力学模型

根据上述基元反应，假设催化剂活性中心丙烯浓度即本体浓度、活性中心活性不随链增长而变化，且从开始活性中心就被三乙基铝所覆盖，所以丙烯单体的消耗速率可由下式表达（对于双活性中心），

$$R = k_p^1([S_1] + \sum_{n=1}^{\infty}[S_1P_n])[M] + k_p^2([S_2] + \sum_{n=1}^{\infty}[S_2P_n])[M] + (k_{tM}^1 + k_{dM}^1)(\sum_{n=1}^{\infty}[S_1P_n])[M] + (k_{tM}^2 + k_{dM}^2)(\sum_{n=1}^{\infty}[S_2P_n])[M] \tag{4.1}$$

聚合物累积收率可由规定时间内产生的聚合物链段数和平均分子量决定，

$$Y = \overline{M}_N^1 \sum_{n=1}^{\infty}[D_{n,1}] + \overline{M}_N^2 \sum_{n=1}^{\infty}[D_{n,2}] \tag{4.2}$$

其中， $[D_{n,1}] = [S_1P_n] + [P_{n,1}]$

$[D_{n,2}] = [S_2P_n] + [P_{n,2}]$

整体数均和重均分子量及分布为：

$$\overline{M}_n = MW\frac{\sum_{n=1}^{\infty} n([D_{n,1}] + [D_{n,2}])}{\sum_{n=1}^{\infty}([D_{n,1}] + [D_{n,2}])} \tag{4.3}$$

$$\overline{M}_w = MW\frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2([D_{n,1}] + [D_{n,2}])}{\sum_{n=1}^{\infty} n([D_{n,1}] + [D_{n,2}])} \tag{4.4}$$

$$Q = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \tag{4.5}$$

为了简化方程，引入分子量分布矩的形式[99,100]，其中第 i 种活性中心引发的链增长和总分子链矩定义式分别为，

$$Z_j^i = \sum_{n=1}^{\infty} n^j[S_iP_n] \tag{4.6}$$

$$X_j^i = \sum_{n=1}^{\infty} n^j[D_{n,i}] \tag{4.7}$$

将式(4.6)，(4.7)代入(4.1)～(4.4)得，

$$R = (k_p^1(Z_1^0 + [S_1]) + k_p^2(Z_0^2 + [S_2]) + (k_{tM}^1 + k_{dM}^1)Z_0^1 + (k_{tM}^2 + k_{dM}^2)Z_0^2)[M] \tag{4.8}$$

$$Y = \overline{M}_N^1 X_0^1 + \overline{M}_N^2 X_0^2 \tag{4.9}$$

$$\overline{M}_n = MW\frac{X_1^1 + X_1^2}{X_0^1 + X_0^2} \tag{4.10}$$

$$\overline{M}_w = MW\frac{X_2^1 + X_2^2}{X_1^1 + X_1^2} \tag{4.11}$$

由物料衡算可得如下方程，

$$\frac{dX_0^i}{dt} = A_i[S_i] + (B \mp k_{st})Z_0^i - C_i[S_iP_i] \tag{4.12}$$

$$\frac{dX_1^i}{dt} = \frac{dX_0^i}{dt} \pm k_{st}(Z_0^i - Z_1^i) + A_iZ_0^i \tag{4.13}$$

$$\frac{dX_2^i}{dt}=\frac{dX_0^i}{dt}\pm k_{st}(Z_0^i-Z_2^i)+A_i(Z_0^i+2Z_1^i) \tag{4.14}$$

$$\frac{dZ_0^i}{dt}=A_i[S_i]-(D_i\pm k_{st})Z_0^i \tag{4.15}$$

$$\frac{dZ_1^i}{dt}=A_i([S_i]+Z_0^i)-(D_i\pm k_{st})Z_1^i+E_i(Z_0^i-Z_1^i) \tag{4.16}$$

$$\frac{dZ_2^i}{dt}=A_i([S_i]+Z_0^i+2Z_1^i)-(D_i\pm k_{st})Z_2^i+E_i(Z_0^i-Z_2^i) \tag{4.17}$$

$$\frac{d[S_i]}{dt}=-A_i[S_i]+F_iZ_0^i \tag{4.18}$$

$$\frac{d[S_iP_1]}{dt}=A_i[S_i]-(G_i\pm k_{st})[S_iP_i]+E_iZ_0^i \tag{4.19}$$

式中，　$A_i=k_p^i[M]$

$B_i=k_{tM}^i[M]$

$C_i=k_d^i+(k_{dM}^i+k_{tM}^i)[M]+(k_{dH}^i+k_{tH}^i)P_{H_2}^{1,2}+k_{tA}^i+k_{SP}^i$

$D_i=k_d^i+k_{dM}^i[M]+(k_{dH}^i+k_{tH}^i)P_{H_2}^{1,2}+k_{SP}^i$

$E_i=k_{tM}^i[M]+k_{tA}^i$

$F_i=k_{tH}^iP_{H_2}^{1,2}+k_{SP}^i$

$G_i=k_d^i+(k_{dM}^i+k_{tM}^i)[M]+(k_{dH}^i+k_{tH}^i)P_{H_2}^{1,2}+k_{tA}^i+k_{SP}^i+k_P[M]$

方程(4.12)～(4.19)的初始条件为，

$t=0$，　$X_0^i,X_1^i,X_2^i,Z_0^i,Z_1^i,Z_2^i=0$

$[S_iP_i]=0$

$[S_i]=[S_i]_0$

4.1.3 聚合动力学常数分析

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。对于非均相 Ziegler-Natta 催化体系，动力学方程大致相同，动力学常数的确定是聚合反应过程模型化的基础。对于不同的催化体系或聚合过程，动力学常数差别很大；不同研究者的得到的动力学也有很大的差别。综合分析比较众多文献报道的动力学常数，为聚合过程模拟建立基准的反应机理和动力学常数的合理范围。

1、催化剂活化

催化剂的活化过程包括催化剂的自活化、氢活化、单体活化以及助催化剂活化。催化剂自活化的动力学常数在文献中很少提及。关于氢气对催化剂的活化作用，公开发表的文献中提到了氢对催化剂活性的影响[101]，但未提及氢活化的动力学常数。负载型 Z－N 催化剂催化的丙烯聚合反应中，氢气的活化作用机理还存在着几种不同的观点，但从一般意义上讲，聚合速率的增加无外乎是指链增长速率常数的增加或活性位置浓度的增加。

关于助催化剂活化的速率以及活化能，Hutchinson 等（1992）[102]研究了丙烯在庚烷中聚合过程颗粒成长及形态，给出了助催化剂活化的动力学参数及活化能，但缺少速率常数的单位。Zacca 等（1993）[98]提到了助催化剂活化的动力学常数及活化能，见表 4.1。助催化剂活化的活化能在 11～12 kcal/mol 之间，70℃时的助催化剂活化的动力学常数的数量级为 10^{-5} L/mol.s。

Han-Adebekun 等[103]（1997）实验研究了烯烃在 $MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$ 催化剂上气相聚合行为，给出了单体对催化剂的活化动力学常数，也列于表 4.1，其数量级为 0.1 L/mol.s。

表4.1 催化剂活化动力学常数

Table 4.1 Kinetic constants for catalyst activation

Catalyst system	*T* (□)	*K* (L/mol.s)	E (kcal/mol)	Author	Comment
Activation with cocatalyst	55	9430	11.0	Hutchinson (1992)[102]	slurry polymerization in heptane, Without unit for kinetic constant
Activation with cocatalyst	∞	704	12	Zacca (1993)[98]	Slurry polymerization
$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$ Activation with monomer	50	0.0833		Han-Adebekun (1997) [103]	Gas polymerization

2、链引发、链增长动力学常数

一般认为链引发的动力学常数等同于链增长动力学常数。表 4.2中汇集了丙烯液相聚合、气相聚合过程、相同催化体系不同内外给电子基团等体系的链增长速率常数。不同催化剂体系的动力学常数存在差异，其活化能也不尽相同。

从表中可以看出，当反应温度在 30~70□之间，丙烯液相聚合的链增长动力学常数在 10^{-1}～10^{3} L/mol.s 之间，液相聚合动力学常数的活化能约 12 kcal/mol；丙烯气相聚合的链增长动力学常数在 10～10^{3} L/mol.s 之间，其活化能在 5.3～12 kcal/mol 之间。

根据活化能及动力学常数换算得到 70□基准条件下的动力学常数，并进行比较。结果表明 70□聚合温度下丙烯聚合的链增长动力学常数的范围在 10^2～10^3 L/mol.s 之间。

表4.2 丙烯链增长速率常数比较

Table 4.2 Kinetic constants for chain propagation

Catalyst system	T ℃	k_p L/mol.s	E_p kcal/mol	Author	Note
$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	70	1096 109.6		Rincon-Rubio (1990)[104]	In heptane 2 active sites
	∞	4.97E+7	12	Zacca (1993)[98]	Loop reactor, without solvent
$MgCl_2/TiCl_4$	50	150 0.136		Shaffer (1997)[105]	In pentane 2 active sites
$TiCl_4/EB/MgCl_2/AlEt_3$	50	393		Chu (1998)[106]	in hexane
$TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$	30	2000~4000		Liu (2002)[107]	In heptane
$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	41	320～360	5.3	Doi (1982)[108]	Gas phase polymn.
	55	143	12	Debling (1995)[109]	Gas phase polymn.
$TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$	50	63.3		Han-Adebekun (1997)[103]	Gas phase polymn.
$MgCl_2/TiCl_4$	70	34.28 342.8	10	Zacca (1997)[110]	Fluidized bed reactor, 2 active sites
$MgCl_2/TiCl_4$	70	155 103 289	9.9	Debling (2001)[111]	Gas phase polymn., 3 active sites
$TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$	20	3000		Soga (1989)[112]	
$TiCl_4$/diisobutyl phthalate/$MgCl_2/AlEt_3$ /$PhSi(OEt)_3$	70	2.5×10^3		Bukatov (1995)[113]	
$MgCl_2/TiCl_4$	60	220.477 22.047	10	Debling (1997)[115]	2 active sites

3、链转移动力学常数

丙烯聚合过程中，链转移包括向单体、链转移剂氢气、助催化剂等转移。由于反应过程中，高活性催化剂的浓度很低，可以忽略催化剂的自转移。向单体和氢气的链转移动力学常数见表 4.3。

分析比较不同研究者[98, 99, 112, 113]报道的向氢链转移常数，从表中可看出，在 70℃时，向氢气的链转移常数的数量级在 0.1～10 之间，其活化能在 12~14 kcal/mol 之间。向单体的链转移常数的数量级在 10^{-4}~10^{-2} 之间，其活化能在 12～14 kcal/mol 之间。

表4.3 链转移常数及活化能分析比较

Table 4.3 Kinetic constants for chain transfer

Author	Type of catalyst system	Chain transfer	T □	Unit	k_{tr}	E kcal/mol	Note
Zacca (1993)[98]	ZN	To hydrogen	∞	$(L/mol)^{0.5}/s$	4.4×10^{6}	12	Loop reactor
Shaffer (1997)[105]	$TiCl_4/MgCl_2$	To hydrogen	50	$(L/mol)^{0.5}/s$	3~8		Pentane
Debling (1995) [109]		To hydrogen	55	$(L/mol)^{0.5}/s$	0.74	14	Gas
Rincon-Rubio (1990)[104]	$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	To hydrogen	70	$Torr^{-0.5}/min$	1.1 0.9		Heptane
Rincon-Rubio (1990)[104]	$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	To monomer	70	L/mol/s	0.0639 0.0511		Heptane
Zacca (1993)[98]	ZN	To monomer	∞	L/mol/s	6.16×10^{3}	12	Loop reactor
Zacca (1993)[98]	ZN	Spontaneous	∞	L/mol/s	385	12	Loop reactor
Rincon-Rubio (1990)[104]	$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	Spontaneous	70	1/s	0.041 0.033		Heptane

4、催化剂失活速率

表 4.4 收集了不同催化体系、不同聚合方式下的催化剂失活速率常数及活化能。从表中可见，70℃时的催化剂失活速率在 10^{-4}～10^{-5} 之间，活化能在 1～18.47 kcal/mol 之间，大部分文献认为催化剂自失活的活化能为 1 kcal/mol。

表4.4 催化剂失活速率常数及活化能

Table 4.4 Kinetic constants for chain deactivation

Catalyst system	T (□)	k_d (1/s)	E_d kcal/mol	author	k_d (1/s) at 70□	Note
$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	70	1.83×10^{-5} 4.5×10^{-5}		Rincon-Rubio (1990)[104]	1.83×10^{-5} 4.5×10^{-5}	2 active sites, heptane
	∞	7920	12	Zacca (1993)[98]	1.83×10^{-5}	Without solvent
$MgCl_2/TiCl_4$	50	5×10^{-6} 5×10^{-8}		Shaffer (1997)[105]		2 active sites, heptane
$MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$	70	5.4×10^{-5}~ 3.7×10^{-4}		Shimizu (2002)[114]	5.4×10^{-5} ~3.7×10^{-04}	Slurry reactor 2 active sites
	55	8.6×10^{-5}	1	Debling (1995)[109]	9.2×10^{-5}	Gas polymn.
$TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$	50	3.33×10^{-4}		Han-Adebekun (1997)[103]		
$MgCl_2/TiCl_4$	70	7.95×10^{-5}	1	Zacca (1997)[110]	7.95×10^{-5}	
$MgCl_2/TiCl_4$	60	7.608×10^{-5}	1	Debling (1997)[115]	7.95×10^{-5}	
$MgCl_2/TiCl_4$	70	0.0008 3.5×10^{-5} 3×10^{-4}	18.47	Debling (2001)[111]	0.0008 3.5×10^{-5} 3×10^{-4}	Gas polymn. 3 active sites

4.1.4 基准丙烯聚合机理及动力学参数

综合上述的丙烯聚合反应机理及动力学常数分析，对于工业级丙烯聚合反应

过程模拟，可以确定以下的简化反应机理及动力学常数。其基元反应为：

(1)催化剂活化：

助催化剂活化：$C_p + A \longrightarrow P_0 + B$　　$k_{act,A}[Cp][A]$

单体活化：$C_p + M \longrightarrow P_0 + M$　　$k_{act,M}[Cp][M]$

(2)链的引发和增长：

链引发：$P_0 + M \longrightarrow P_1$　　$k_i[P_0][M]$

链增长：$P_n + M \longrightarrow P_{n+1}$　　kp[P][M]

(3)链转移：

向氢转移：$P_n + H_2 \longrightarrow P_0 + D_n$　　$k_{tr,H}[P][H_2]^{0.5}$

向单体转移：$P_n + M \longrightarrow P_0 + D_n$　　$k_{tr,M}[P][M]$

(4)催化剂失活：

自失活：　$P_n \longrightarrow C_d + D_n$　　$k_d[P]$

$P_0 \longrightarrow C_d$

以 70℃为参考温度，各基元反应的动力学常数及活化能的范围见表 4.5。

表4.5 基元反应动力学常数

Table 4.5 Kinetic constants for propylene polymerization

	K_0	E kcal/mol	T_{ref} ℃
$k_{act,A}$	10^{-5}	11~12	70
$k_{act,M}$	0.1		70
k_i	10^2~10^3	5.3~12	70
k_p	10^2~10^3	5.3~12	70
$k_{tr,M}$	10^{-4}~10^{-2}	12~14	70
$k_{tr,H}$	0.1~10	12~14	70
k_d	10^{-4}～10^{-5}	1~18.47	70

4.2 催化剂活性位分析

4.2.1 聚丙烯分子量及分布

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，其分布指数从 4～20 不等。

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布指数的增大；二是认为存在着传质阻力影响着单体扩散到活性中心，因此造成了分布指数的增大。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，需要确定该体系的催化剂活性位的数目。

要确定活性位的数目，需确定两个参数，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。

表征分子量分布的函数包括 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，上述分布函数基本满足要求。

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：

$$\begin{aligned} F_n(j) &= p^{j-1}(1-p) \\ F_w(j) &= jp^{j-1}(1-p)^2 \end{aligned} \tag{4.20}$$

式中，p 为该分布的参数。其数均、重均聚合度分别为：

$$\overline{DP_n} = 1/(1-p) \tag{4.21}$$

$$\overline{DP_w} = (1+p)/(1-p) \tag{4.22}$$

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

$$\begin{aligned} F_w(j) \bullet \overline{DP_n} &\approx p^{-1}(j/\overline{DP_n})\exp(-j/\overline{DP_n}) \\ &\approx (j/\overline{DP_n})\exp(-j/\overline{DP_n}) \end{aligned} \tag{4.23}$$

$$dW_t = F_w(M_w) \approx (M_w/\overline{DP_n}^2)\exp(-M_w/\overline{DP_n}) \tag{4.24}$$

采用凝胶色谱（GPC）的分析结果，将坐标作变换，根据以下公式，可以回归得到活性位的个数及每个活性位生成聚合物所占的比例。

$$x = \log M_w - \log M \tag{4.25}$$

$$y = \frac{dW_t}{d\log M_w} = \sum_{i=1}^{n} a_i \frac{\ln 10}{\overline{DP}_{ni}^{\,2}} \exp(4.6x - \frac{1}{\overline{DP}_{ni}}\exp(2.3x)) \tag{4.26}$$

4.2.2 活性位确定

聚丙烯样品取自工业装置第一液相反应器出口。采用高温 GPC 测量其分子量及其分布，测试条件为 150℃，溶剂为三氯苯（TCB）。在 Mark-Houwink 关系式中的 K 和 α 值分别为 1.56×10^{-3} 和 0.76。

两个牌号的样品的分子量及分布曲线见图 4.1，牌号 F 的分子量及分布均大于牌号 S。

表4.6 不同样品的分子量及分布的测量值

Table 4.6 Molecular weights and molecular weight distributions for Grades S and F

Sample	Mn	Mw	PDI
Grade S	30 400	177 300	5.8
Grade F	52 400	370 700	7.1

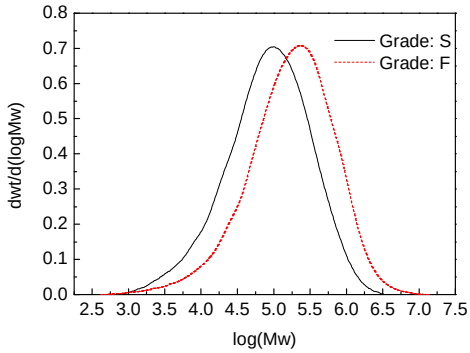


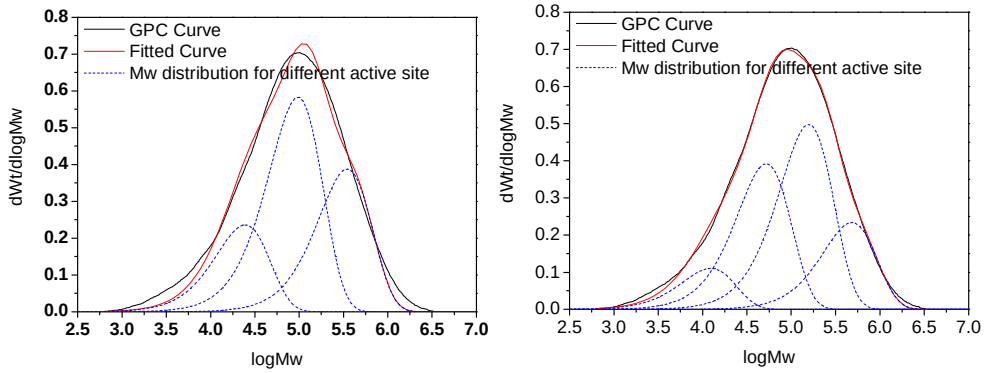
图4.1 牌号 S 和 F 的分子量分布曲线

Fig. 4.1 Molecular weight distributions for polypropylene grades S and F

1、牌号 S

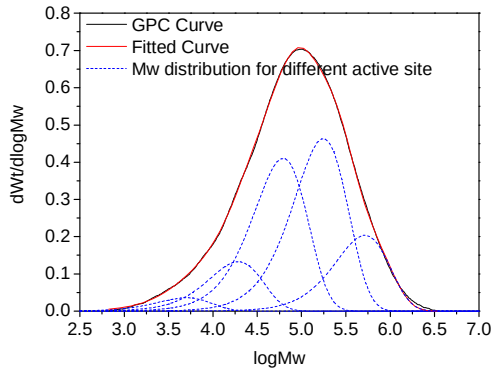
分别采用不同活性位个数（2，3，4，5，6，7）对牌号 S 进行拟合，拟合曲线见图 4.2。不同活性位个数计算值与实验值的残差曲线见图 4.3。

从图 4.2和图 4.3可以看出，当采用 6 个和 7 个活性拟合 GPC 数据时，计算值与实验值吻合良好，计算残差值相对与 3～5 个活性位的残差值小；采用 6 个和 7 个活性位拟合时，计算值与实验值的吻合情况基本相同，其相关系数见表 7.8。由表 4.7可见，6 个活性位拟合的相关系数最接近于 1，故催化剂的活性位为 6 个。根据 6 活性位计算，各活性位生成的聚合物质量分率见表 4.8。

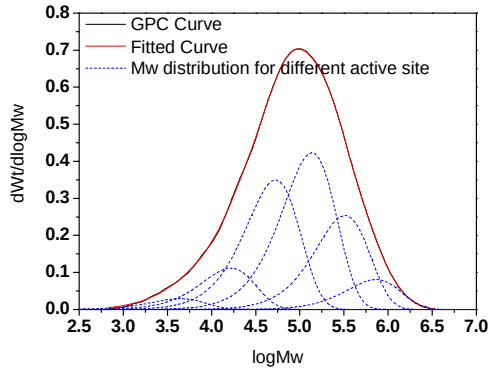


a. 3 active sites for catalyst

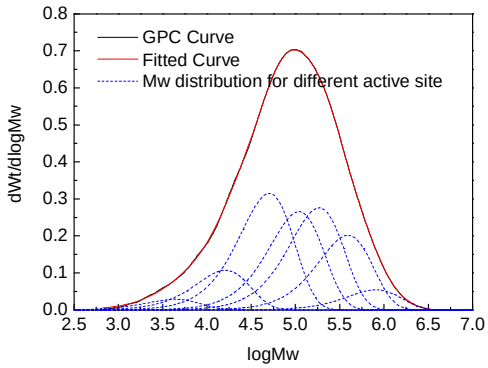
b. 4 active sites for catalyst



c. 5 active sites for catalyst



d. 6 active sites for catalyst



e. 7 active sites for catalyst

图4.2 不同催化剂活性位拟合结果的比较

Fig. 4.2 Comparison of fitted data with plant data for molecular weight distribution

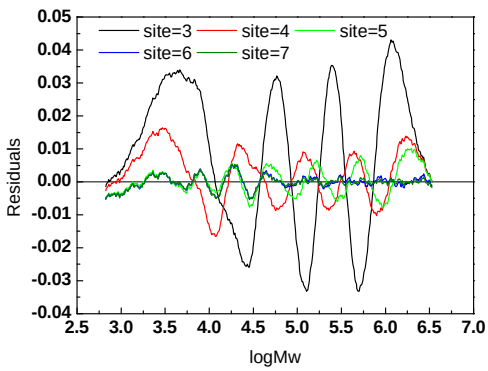


图4.3 不同活性位计算值与实验值的残差比较

Fig. 4.3 Fitted residuals of the molecular weight by different numbers of active sites

表4.7 不同活性位个数拟合的相关系数

Table 4.7 Relative regression coefficients using different numbers of active site

The number of active site	3	4	5	6	7
Relative coefficient	0.99285	0.99879	0.99959	0.99996	0.99993

表4.8 六活性位生成的聚合物质量分率

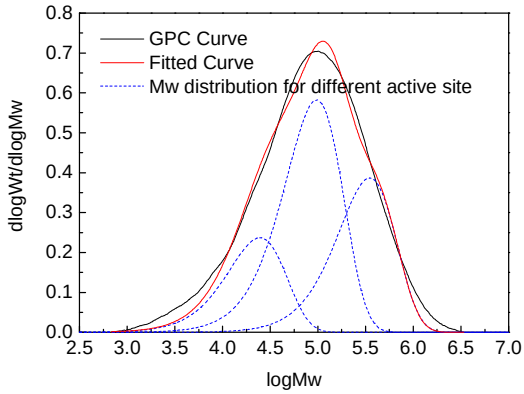
Table 4.8 Weight fraction of PP in each active site (number of active site: 6)

Active site	1	2	3	4	5	6
Weight fraction of PP (wt.%)	2.33	8.94	28.11	33.97	20.37	6.49

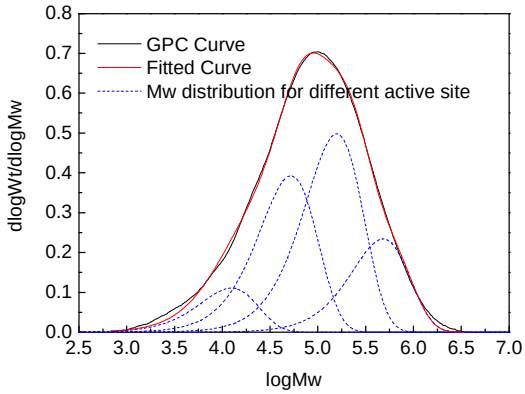
2、牌号 F

牌号 F 的熔融指数小于牌号 S，其分子量高于牌号 S。采用与高熔融指数牌号 S 相同的处理方法，分别拟合不同活性位个数下的曲线，并与 GPC 数据进行比较，比较结果见图 4.4；不同活性位个数下计算值与实验值的残差曲线见图 4.5。

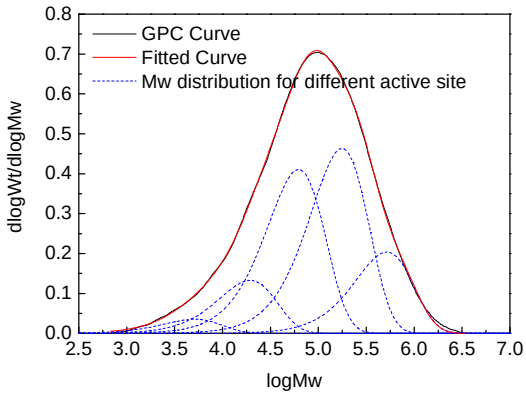
从图 4.4和图 4.5可以看出，样品 F 与样品 S 类似，当采用 6 个和 7 个活性拟合 GPC 数据时，计算值与实验值吻合良好，计算残差值相对与 3～5 个活性位的残差值小。表 4.9为不同活性位个数拟合的相关系数，可见，6 个活性位拟合的相关系数最接近于 1，故催化剂的活性位为 6 个。



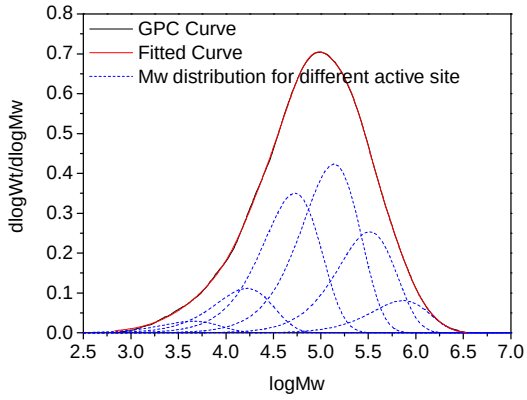
a. 3 active sites for catalyst



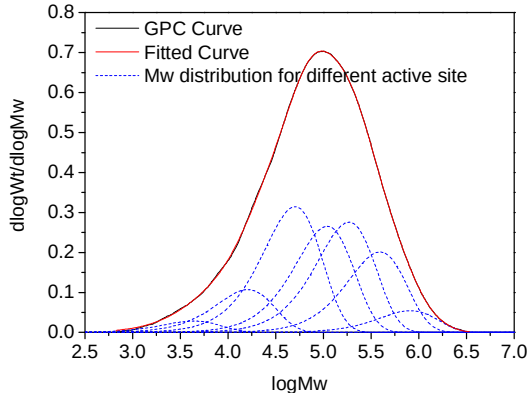
b. 4 active sites for catalyst



c. 5 active sites for catalyst



d. 6 active sites for catalyst



e. 7 active sites for catalyst

图4.4 不同催化剂活性位拟合结果的比较

Fig. 4.4 Comparison of molecular weight distribution between simulated and plant data

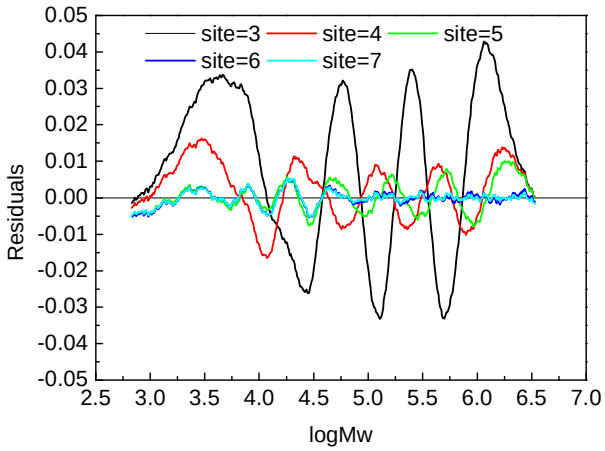


图4.5 不同活性位计算值与实验值的残差比较

Fig. 4.5 Simulated residuals of molecular weight using different numbers of active sites

表4.9 不同活性位个数的计算方差

Table 4.9 Relative regression coefficients using different numbers of active site

Number of active sites	3	4	5	6	7
Relative coefficient	0.99456	0.99782	0.99904	0.99994	0.99951

综合两个样品的催化剂活性位个数分析结果，在该工业聚合过程中所使用的催化剂，其活性中心个数为 6。

4.3 动力学常数变化的影响

由于丙烯聚合机理和反应动力学的研究还未完全彻透，各研究者报道的动力学数据相差较大。且工业聚合装置用催化剂与研究者实验用催化剂的有效催化剂浓度、催化剂活性存在差异，因此对于本研究的动力学常数需要重新修正。在修正聚合反应动力学常数前，对于关键的动力学常数对聚合转化率及聚合物分子量的影响规律进行分析，以确定动力学常数的修正策略。

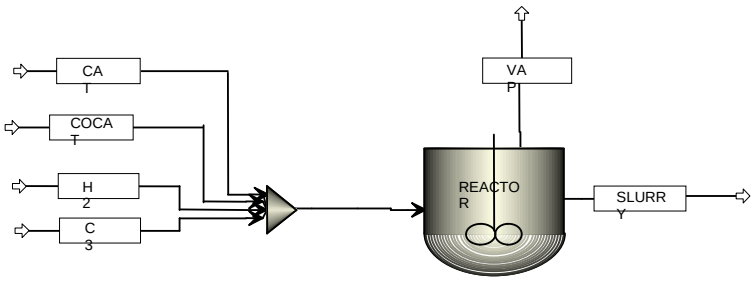


图4.6 动力学常数影响规律分析模型
Fig. 4.6 A model for the kinetic constants effect on the polymer production and molecular weight

根据前述的对文献丙烯聚合机理及动力学分析后确定的基准反应机理，在 ASPEN Plus 和 Polymers Plus 的平台上建立虚拟的丙烯聚合过程，以单活性位和单釜液相本体聚合反应单元为基准对动力学常数影响规律进行分析。工业聚合过程中液相聚合釜包括塔顶冷凝系统，在实际的反应过程中体系的压力为一应变量，随反应温度、进料组成、液位等操作参数的变化而变化，故在分析中不考虑塔顶循环气。

聚合动力学常数对聚合量和分子量影响规律分析的 ASPEN 模型见图 4.6。液相聚合釜的进料包括新鲜丙烯、循环丙烯、氢气、催化剂 $TiCl_4$、助催化剂 $AlEt_3$ 以及外给电子体。聚合反应机理采用前述的简化丙烯聚合反应基元反应，包括助催化剂活化、单体活化、链引发、链增长、向单体链转移、向氢气链转移、以及催化剂自失活等基元反应。物料及反应器的操作条件均采用高熔融指数产品（牌号 S）的操作条件，聚合温度 69.3□，所用的基准动力学常数列于表 4.10。

表4.10 基元反应动力学常数
Table 4.10 Polymerization scheme and kinetic constants

Item	K_0	Active energy, kcal/mol	T_{ref}, ℃
$k_{act,A}$	10^{-5}	12	69.3
$k_{act,M}$	0.1	12	69.3
k_i	201	12	69.3
k_p	201	12	69.3
$k_{tr,M}$	0.295	10	69.3
$k_{tr,H}$	3.2	10	69.3
k_d	5×10^{-5}	1	69.3

4.3.1动力学常数变化对聚合物生成量的影响

各基元反应动力学对反应器出口聚合物流率变化的影响见图 4.7。从图中可见，反应器出口聚合物的生成量随催化剂自失活(Deact-Spon)速率常数的增加而降低；随链增长(Propagation)速率常数的增加而增加；催化剂活化速率常数、向单体链转移以及向氢气链转移速率常数对聚合物生成量几乎没有影响。

在工业聚合装置动力学常数修正过程中，需要考察模拟计算的聚合物生成量

与工业过程中反应器出口的聚合物量的匹配程度。当两者不能相对应时，需要对动力学常数进行微调，以使生成的聚合物量模拟值接近于实际值。链增长常数以及催化剂自失活动力学常数的微小变化将对聚合物量模拟值产生较大的影响，模拟过程中可对链增长常数以及催化剂自失活动力学常数进行微调。

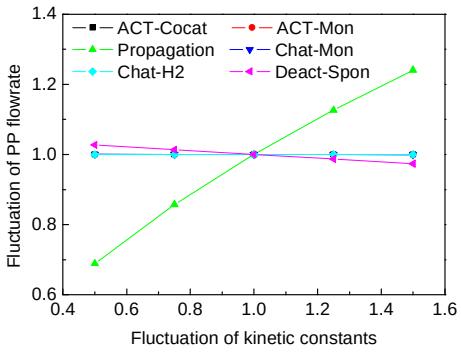


图4.7 动力学常数变化对转化率的影响
Fig. 4.7 The effect of kinetic constants on the polymer yield

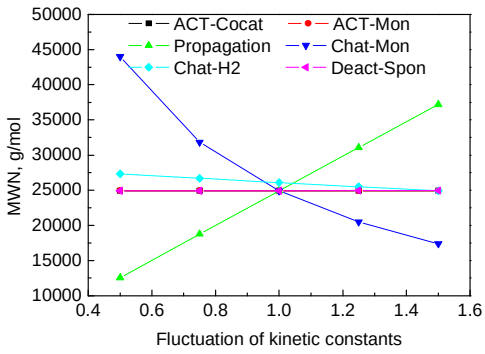


图4.8 动力学常数变化对分子量的影响
Fig. 4.8 The effect of kinetic constants on the molecular weight

4.3.2动力学常数变化对分子量的影响

各反应动力学常数对分子量的影响见图 4.8。从图中可以看出，向单体链转移(Chat-Mon)速率常数、向氢气链转移(Chat-H_2)速率常数以及链增长速率常数对分子量的影响较大。随着向单体链转移以及向氢链转移常数的增加，分子量急剧下降；而随链增长速率常数的增加，聚合物的分子量模拟值也增加。催化剂活化速率常数以及催化剂的失活速率常数对分子量大小几乎没有影响。

当流程模拟过程中聚合物分子量与实际值存在差别时，可以微调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，以使分子量的模拟值符合工业实际值。

4.4 本章小结

通过对丙烯聚合反应机理的分析，建立了简化的丙烯聚合反应过程基元反应，包括助催化剂活化、单体活化、链引发、链增长、向单体链转移、向氢气链转移、以及催化剂自失活等基元反应，并且确定了不同基元反应的动力学常数及反应活化能的范围。

基于高、低熔融指数两个牌号聚合物分子量及分布的解析，确认该 Z—N 催化丙烯聚合过程中使用的催化剂为 6 活性位。

考察了动力学常数变化对聚合物生成量和分子量的影响规律，认为聚合物生成量随链增长速率常数的增加而增加、随链失活速率常数的增加而降低；聚合物分子量随链转移常数的增加而降低、随链增长速率的增加而增加。为工业聚合装置聚合动力学参数的修正提出调整策略。

第5章 丙烯液相聚合搅拌反应器工程研究

CHAPTER 5 REACTORS FOR SLURRY CATALYTIC PROPYLENE POLYMERIZATION

[Abstract] The power consumption, gas holdup and heat transfer of an agitated propylene slurry polymerization reactor are studied experimentally. Correlations are obtained. They can be used for the design and optimization of this type of agitated reactor. Combination of impellers of different structures and finger-like gas distributors allows keeping particles suspended, enhancing uniform gas distribution and intensifying heat transfer.

Concluding remarks

Mixing and dispersion in agitated propylene slurry tank polymerization reactors are analyzed. The parameters of their structures and operating characteristics are studied. This type of agitated reactor is good at keeping polypropylene particles suspended, promoting the dispersion and mass transfer of hydrogen and re-circulating propylene in the reactor and intensifying the heat transfer by liquid propylene vaporization and in the jacket.

The reactor of the Hypol propylene slurry polymerization process has impellers at four different levels. Those at the top three levels are six pitched blade disc turbine, while the lowest one is a three-blade sweepback impeller. The impellers located at the top three levels promote uniform dispersion of the gas phase in the entire reactor. At the same time, the pitched blades can promote axial circulation, intensify the re-circulation of bubbles and increase the residence time of bubbles in the liquid phase. The impeller at the lowest level serves to prevent polypropylene particles from precipitation at the bottom of the tank and help re-circulate liquids there.

Gas is introduced to the reactor by a finger-like sparger and the direction of gas flow is the same as the rotation direction of the impellers. This type of gas inlet has several advantages. First, it restrains air pocket from forming and reduces the effect of the gas flow rate on the power consumption. Second, it promotes uniform dispersion of gas in the entire vessel, especially, at its bottom. Finally, it improves the power consumption efficiency of gas dispersion.

Experimental studies on the characteristics of the gas-liquid agitation lead to a series of correlations, which are useful for the design and optimization of this type of agitated reactor.

Gas holdup: $\varepsilon_g = 0.0393[(P_G + P_A)/V]^{0.53} V_s^{0.254}$

Power consumption under gassing condition: $N_{PG} = 7.0 N_Q^{-0.0574} Fr^{-0.233}$

Heat transfer under gassing condition: $Nu = 0.675 Hz^{0.236} \Pr^{0.33} Vis^{0.14}$

$$Hz = \mathrm{Re}^{2.73} + 6.22 \times 10^{9} (N_Q - 0.70 Fr^{1.85}) \mathrm{Re}_G$$

CHAPTER 5 REACTORS FOR SLURRY CATALYTIC PROPYLENE POLYMERIZATION

[摘要] 以搅拌釜式丙烯液相本体聚合反应器为对象，实验研究了气液搅拌体系的搅拌功率特性、气含率规律、和搅拌传热特性，获得了一系列新型的实验关联式，可用于该类搅拌反应器的设计和优化。不同结构多层搅拌桨和指型气体分布器的组合，可以起到维持颗粒悬浮、促进气体均匀分散、强化传热的综合效果。

5.1 丙烯液相聚合反应器工程与放大分析

5.1.1 反应器工程分析

Hypol 工艺丙烯液相本体聚合釜内是典型的气—液—固三相共存体系，气体由三部分组成，丙烯蒸汽、共聚用乙烯、调节分子量用的氢气，三种气体的混合物通过循环鼓风机和指形挡板吹入反应器的底部，进气量很大，达 180m^3/hr，并且在该反应器中通过丙烯大量蒸发撤除聚合热，故反应器中的气相含量大于循环鼓风机中吹入的气体量。

聚合生成的聚丙烯以固体颗粒状存在，在第二液相反应器出口，固相含量达 300 ~ 350 克/升液体。为使反应器中有足够的蒸发空间，浆液溢出口位置在釜的中部，即反应器为半釜操作。反应釜中的搅拌是由二种不同类型的叶轮组合而成的四层搅拌器，并与二支指形挡板配合，以获得好的气—液分散、固—液悬浮、和温度均一化的效果。指形挡板还兼作进气管，这与通常的气—液搅拌槽中的进气方式大为不同，一般的气—液搅拌槽都从放置在盘式涡轮桨下的气体分布环中进气。反应釜的夹套使用了常用的带螺旋折流板的夹套。

从流体混合的角度看，搅拌釜内进行的是一个气液固三相搅拌混合过程，其中底层桨的作用最大，颗粒悬浮的任务主要由该桨来保证，此外该桨还承担了从釜外经釜底引回的丙烯的部分分散任务，因此该层桨的选择是至关重要的。气体分散需要的是强剪切流，颗粒悬浮主要依靠循环流，就是说，需要由底层桨完成的这两个任务对桨型的要求是不同的。

颗粒在釜内分散的前提是颗粒不沉降在釜底或已从釜底悬起，由此看来，上层桨再合适、甚至能将移动到其作用范围内的颗粒均匀分散，而若底层桨不合适、不能将颗粒悬起或保持悬浮，那么颗粒在全釜内的分散是不可能的；另一方面，由于上面 3 层桨均有很强的剪切分散能力，即使底层桨对气体的分散不完全、也可继续由上面几层桨来完成，因此底层桨的颗粒悬起任务是第一位的。工艺过程中底层桨选用的三叶后掠桨，它具有较强的剪切流和循环流，其剪切流强于轴流

桨、循环流大于盘式透平。

值得注意的是，“三叶后掠桨必须配与指型的指型挡板才能取得良好的效果”[116]，该挡板具有如下特点：1）底部是圆滑的弧型、不插到釜底，这种形状正好与工业上通常的碟底或锥底釜的釜底相似，2）挡板在侧向搅拌轴的一边带有许多上翘的短管。具体安装时，挡板需要顺着搅拌桨的旋转方向倾斜一定的角度，这使从指型单孔挡板底部喷出的气流能对颗粒和液流产生一定的剪切夹带作用，借以卷吸起颗粒和分散气体，以补偿底层桨的循环悬起能力的不足，这就是三叶后掠桨必须配与指型的指型挡板的原因。之所以在挡板的侧向加上许多上翘短管，是因为挡板太宽不利于颗粒的上浮和均匀分散，太窄又易于形成打旋。

综上所述，Hypol 丙烯液相本体聚合反应器有如下几个特点：

(1)聚合反应器中的物系是气—液—固三相体系；

(2)搅拌器采用了多层桨，且由二种桨型组合而成；

(3)采用指形挡板，而不是一般通气搅拌槽中所用的平挡板；

(4)气体由指形挡板中通入釜底，进气位置靠近槽壁。而一般在气—液两相搅拌槽或气—液—固三相搅拌槽中，大多采用安置在槽底部的气体分布环，分布环的直径一般只有桨径的 0.67 ~ 0.8。

有关通气搅拌槽的基础研究论文很多，但气—液—固三相体系、用多层桨和组合桨的通气搅拌槽、使用大直径的气体分布环等问题，都是到 90 年代才有人着手进行研究，且所发表的论文数量少。至于将这些特点集中在一起进行研究的公开报导至今未见过。国际上对气—液—固三相体系的基础研究还很少，对其认识还远不够完整和成熟，且对气—液—固三相体系还缺乏有效的测量手段。因此，要对这样复杂的搅拌体系进行工程剖析难度是比较大的。

5.1.2 气液分散和固相悬浮放大

在搅拌釜容积放大后，传热面积、排出流量、转速等都下降了，而叶端速度增加，就产生了如下问题：

（1）　传热面不够，应增添附加传热面。

（2）　排出流量下降，使大釜中循环次数减少，搅拌效果变弱，混合恶化。所以釜放大后应考虑增加排出流量，可采取增加桨叶直径及搅拌桨层数来提高排出流量。

（3）　叶端速度增加，转速降低，造成桨叶端部的最大剪切速率增加，而整个釜内的平均剪切速率下降，在非均相聚合过程中，这一结果就会造成产品粒径分布的改变。

放大不能单纯强调形式上的相似，应按照一定的过程对搅拌的特殊要求，如混合时间、颗粒悬浮程度、流体的流动状态等来确定关键的混合参数作为放大依

据，针对不同搅拌体系采用不同的放大方法。

对于聚丙烯液相本体聚合过程，是一个复杂的气液固三相体系，其中涉及到均匀混合、气液分散和固液悬浮等三方面的目的。聚丙烯的密度接近 1.0，而液态丙烯在 50℃ ~ 70℃范围内，密度约为 400 ~ 450 kg/m^3，其固液两相密度差与液相密度之比接近 1.0，从搅拌槽中固液悬浮的理论看，聚丙烯要在液态丙烯中悬浮是比较容易的。

5.1.3 传热分析与放大

反应速率的大小与温度有密切的关系，所以反应过程的热变化对化学反应有决定性的影响，反应器的设计必须考虑温度的控制，否则会使所设计的反应器不能正常操作，导致温度失控，造成冲料、爆炸等事故，特别对于那些放热量大、初始反应物浓度高、反应速度快的聚合反应过程，更应充分注意传热问题。

对于搅拌聚合釜的传热放大，若采用几何相似放大规则，单位反应器体积所具有的传热面积与尺寸成反比，因此搅拌釜大型化后，必须增添附加传热面。如果在添加传热面措施仍不能解决传热问题时，可以考虑缩小放大后反应釜的长径比，或采用气相釜外循环热交换装置。即传热放大的核心是，针对不同尺度的反应器，可以采用不同的传热手段，最终目的是能够将反应器内的热量撤出，能够严格控制反应温度。

5.1.4 放大分析归纳

采用“非几何相似放大”的思想，从传热、均匀混合、固液悬浮和气液分散不同角度，对液相本体聚丙烯反应器进行放大研究。放大的基本原则是“聚丙烯颗粒大小与形态，聚丙烯的分子量及其分布”的相同，具体体现在以下几个方面：

- 传热良好。传热放大的核心是针对不同尺度的反应器，可以采用不同的传热手段，最终目的是能够将反应器内的热量撤出，能够严格控制反应温度。对于中试装置，夹套撤热能力是足够的；而对于工业装置，夹套传热是远远不够的，因此采用单体釜外冷凝技术。根据不同牌号的工艺条件（转化率，停留时间等），可以确定丙烯的蒸发量。
- 物料混合均匀，温度分布均匀。采用单位体积功耗 Pv，来表征反应器内部物料的均匀混合能力，可以用 N^3D^2 来代表 Pv。
- 气体分散均一。对于工业装置是关键操作，采用了多层圆盘涡轮（DT），进行气体分散操作，计算临界气泛转速 N_F 约 38 rpm。
- 固液悬浮均匀使聚丙烯颗粒均匀；用固体催化剂进行气-液-固三相反应时，使反应物料与催化剂之间接触和传质。
- 气体的存在对固体的悬浮有不同的影响。对于此固体密度和液相密度相差不多的体系，颗粒的悬浮比气体分散容易，临界悬浮转速 $N_{JSG}<N_F$。

在气速较大时，甚至不用搅拌就能使颗粒悬浮起来。

在液相本体聚丙烯反应器中，与气体分散相比，固液悬浮对传递和反应的影响较小。因此放大过程中，在利用不同传热手段满足传热放大要求后，要再根据物料均匀混合和气液分散的要求，得到放大后的转速等关键操作参数。

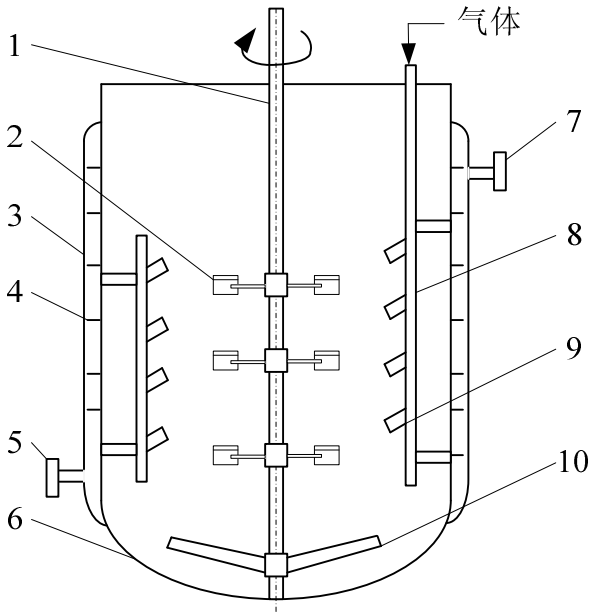
对于丙烯液相釜，可以在满足传热要求基础上，总体采用单位体积功作为放大准则，对于第一液相反应器，单位体积功应保持在 2.45 KW/m^3 左右；对于第二液相反应器；由于聚丙烯粒子的增长，单位体积功应保持在 3.05 KW/m^3 左右。

5.2 实验装置和方法

5.2.1 气液分散和混合实验装置

设计与 Hypol 丙烯液相本体聚合反应器几何相似的冷模试验槽，采用有机玻璃制作，用于研究气液搅拌分散时的流型、气含率、搅拌功率，结构示意见图 5.1。

模拟液体和气体分别采用水和空气。搅拌功率采用扭矩法进行测量；平均气含率采用液位法；液相排量准数采用示踪粒子法测量。搅拌转速：120rpm～480rpm；通气速率：0～8.0 m^3/hr，表观气速：0～0.021m/s。液位高度 H/D=1.0~1.5。



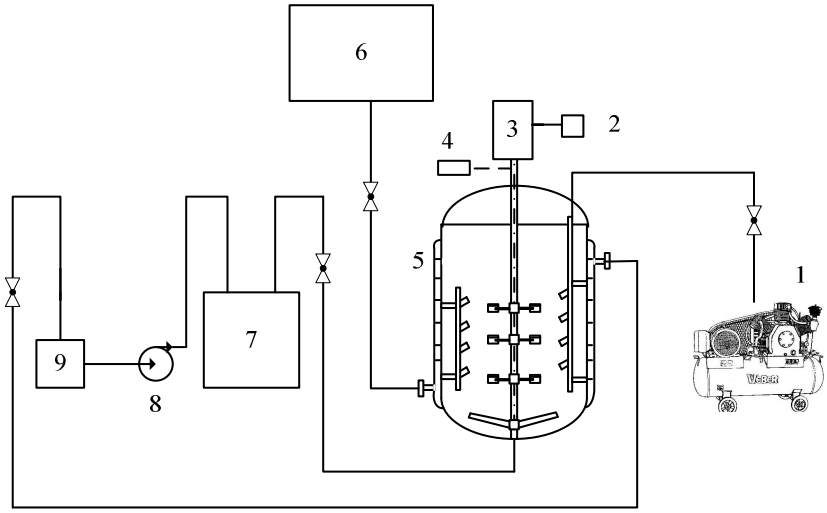
1-shaft, 2-pitched blade disc turbine, 3-jacket，4-baffle in jacket，5-cooling water inlet，6-tank，7-cooling water outlet, 8- baffle, 9- finger-like sparger，10- three-blade sweepback impeller

图5.1 丙烯液相本体搅拌聚合反应器冷模实验装置
Fig. 5.1 Schematic of an agitated tank setup used for mixing and dispersion study

5.2.2 传热实验装置

稳态传热实验在装有 3 层六直叶圆盘涡轮(d/D=0~0.4)和 4 根指形挡板的椭圆

底夹套槽内进行，槽内径 0.3m。气体从其中挡板下部的进气孔沿切线方向通入。实验装置和流程如图 5.2所示。槽内体系温度控制在 50~52 ℃，搅拌转速为 100~500rpm，通气流量 Q_g 小于 8 m^3/h，分别由数字式转速表和转子流量计读出。冷却水流量保持不变，用称重法标定。冷却水进出口温度和槽内体系温度用精密水银温度计（ ±0.05 ℃)测量。热通量由冷却水流量和进出口温度算出，再用冷却水与槽内体系之间的热量衡算得到总传热系数。表观气速为 0～0.03m/s，液位高度 H/D 为 1.0~1.8。



1-air compressor, 2-rotation speed controller, 3-motor, 4- digital tachometer, 5-tank
6-Cooling water tank，7-water heater，8-pump，9-gas-liquid separation tank

图5.2 丙烯液相本体搅拌聚合反应器传热实验装置
Fig. 5.2 Schematic of an agitated tank setup used for heat transfer study

槽壁给热系数 hw 采用稳态热量衡算法，具体计算过程如下：

夹套传热的总热阻可以表示为

$$\frac{1}{K_j} = \frac{1}{h_j} + \frac{1}{h_w} + \sum R_i \tag{5.1}$$

式中，K_j 为夹套总传热系数，h_j 为夹套给热系数，h_w 为槽壁给热系数，$\sum R_i$ 为槽壁和污垢热传导的总热阻。K_j 可以用总传热速率方程式计算：

$$K_j = Q / A\Delta T_m \tag{5.2}$$

式中 A 取有效的槽壁传热面积，T_m 为冷却水侧和槽内物料侧的对数平均温差。热流量 Q 通过测定冷却水的流量和进出口温度计算得到。

用修正的 Wilson 作图法进行迭代计算，确定槽壁给热系数。

5.3 流型和临界分散转速

Hypol 聚丙烯反应器的内部结构比较有特点，尤其是进气方式，没有采用传

统的位于搅拌槽底部的环形分布器，而是在两根指形挡板的下部开有周向进气孔，使气体的喷射方向与搅拌器的旋转方向相同。这种进气方式在文献中尚未见报导。由于进气方式特殊，在聚丙烯反应器内观察到的气—液分散流型与在标准槽内观察到的多级搅拌器的流型相差很大。

搅拌转速很小时，大部分气体形成较大的气泡，在槽壁附近垂直上升到液面，未分散到槽的中央区域。此时，槽内体系处于气泛状态。随转速增大，大气泡破碎为小的气泡，并沿螺旋线回旋上升，叶轮区的气泡逐渐增多。当转速超过某一临界值时，流型会发生显著变化，气泡在非常短的时间内分布到全槽范围内，分散状态明显改善。该临界值即为临界分散转速。继续增大转速，槽内各区域气泡的大小和数量趋于均匀。与气液搅拌实验标准槽（液高 H 等于槽径 D，直径 D/3 的单层六直叶盘式透平搅拌桨，4 枚 0.1D 标准挡板，直径 0.7d 的环型气体分布器）相比，上述流型转变过程有以下特点。

(1)各级叶轮的临界分散转速差别不大，并且随气速变化很小，在实验所用的气速范围内，当转速超过 200rpm 即可彻底消除气泛，大于 250rpm 后可得均匀、良好的分散状态。

(2)临界分散状态向完全分散状态的转变不明显，搅拌转速一旦超过临界分散转速，气泡便可以分散到槽内各区域。尤其是在采用椭圆形槽底的搅拌槽内，槽底的分散状态与其它区域相差无几。而在标准槽内，下层叶轮所在的槽底区域的分散状态往往最差，即使是在完全分散状态下也是如此。除了进气方式不同外，造成这种差别的原因还有聚丙烯反应器在釜底位置采用了一层三叶后掠式叶轮。

(3)在实验的全部操作范围内都观察不到搅拌器叶片背面有气穴生成，气体在叶片端部的剪切作用下，直接破碎为小气泡，并得以分散，这与前节中所述使用大直径气体分布环的情况类似。

(4)气体在离搅拌轴较远的位置周向地喷入釜内，这有利于提高整个体系的湍流强度。

上述特点使聚丙烯反应器获得了比标准气液槽优良的气液分散性能。

5.4 搅拌功率

对于搅拌气液分散，分别定义通气搅拌功率准数 N_{PG} 和通气准数 N_Q 为：

$$N_{PG} = P_G / \rho N^3 d^5 ,\quad N_Q = Q_G / N d^3$$

其中，P_G 通气搅拌功率（w）,Q_G 通气速率（m/s），ρ 密度（kg/m^3），N 搅拌转速（1/s）,d 搅拌桨直径（m）。

聚丙烯反应器的功率准数 N_{PG} 随通气准数 N_Q 的变化情况如图 5.3、图 5.4所示。由于三叶后掠式叶轮的搅拌功率在总搅拌功率中占的比例较小，因此在计算 N_{PG} 时，出于简化考虑，叶轮直径取斜叶圆盘涡轮的直径。从图 5.3可见，在一定

的搅拌转速下，N_{PG} 随通气速率的增大而逐渐减小，并且搅拌转速越大，N_{PG} 减小的幅度也越大。在较低的搅拌转速下，气速增大到一定程度时，功率准数会出现一个幅度不大的跃升（如图 5.3中 N＝200rpm 时的曲线），这是体系发生气泛所造成的。

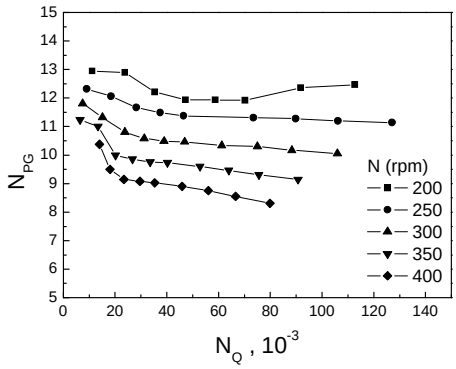


图5.3 不同转速下功率准数随通气准数变化
Fig. 5.3 Effect of N_Q on N_{PG} at different rotation speeds

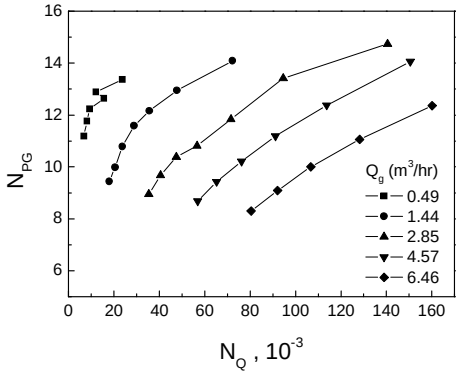


图5.4 不同通气量下功率准数~通气准数
Fig. 5.4 Effect of N_Q on N_{PG} at different gas flowrates

由于在聚丙烯反应器内的气液体系中观察不到气穴现象，因此通气使搅拌功率减小的原因是叶轮区内的气泡使搅拌器受到的阻力减小。转速增大，体系中气泡数量增多，因此搅拌功率的减小幅度也增大。不过与在气液标准搅拌槽内得到的结果相比，N_{PG} 减小的幅度要小得多。在图 5.4中，随气速增大，N_{PG} 最多只减小了 35%，而在使用直叶圆盘涡轮的标准槽内，N_{PG} 减小的幅度可达 70%。由于聚丙烯反应器的内部结构消除了气穴现象，从而有效地抑制了通气后搅拌功率下降的趋势，有助于提高搅拌器的泵送能力。考虑到搅拌功率行为的不同，不宜采用在标准槽中的搅拌功率关联形式来关联聚丙烯反应器的搅拌功率，从图 5.3、图 5.4可看出，可以用通气准数和含有搅拌转速项的弗鲁德准数 Fr（$Fr = dN^2 / g$）直接关联 N_{PG}，对非气泛状态下的实验数据进行回归，得到：

$$N_{PG} = 7.0 N_Q^{-0.0574} Fr^{-0.233} \tag{5.3}$$

该式取得了很好的关联效果，平均偏差仅 2.1%，最大偏差不超过 10%。

5.5 平均气含率和气泡停留时间

图 5.5和图 5.6为平均气含率 ε_g 随搅拌转速和通气速率变化的曲线。在一定的通气速率下，随转速的提高，平均气含率总是在提高的。

在平均气含率—通气速率图上，每一个特定的搅拌转速下，平均气含率的变化都经历了这样一个过程：在较小的通气速率范围内，当气速提高到一定程度时，平均气含率提高的趋势变缓，曲线斜率变小；随着通气速率继续增大，曲线斜率又开始变大，平均气含率提高的趋势又有所回升，每条曲线都出现一个小拐点。

产生这种现象可能与聚丙烯反应器的特殊的进气方式有关，气速较小时，在喷气口喷出的气流不能完全进入叶轮的作用范围内，有一部分气体会短路逸出，因而在某一通气速率范围内，随通气速率的增加，平均气含率增加缓慢，即曲线斜率变小；而当通气速率进一步增大时，喷出的气流全部进入叶轮作用区，平均气含率又能进一步增高，曲线的斜率又增大了。

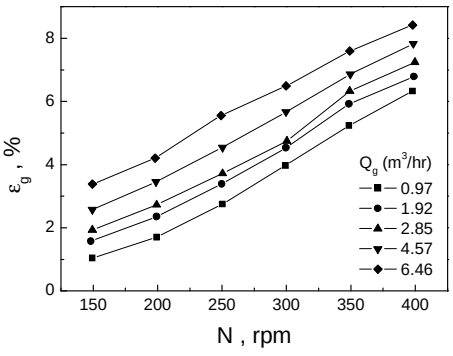


图5.5 平均气含率随搅拌转速的变化
Fig. 5.5 Effect of the rotation speed on the gas holdup

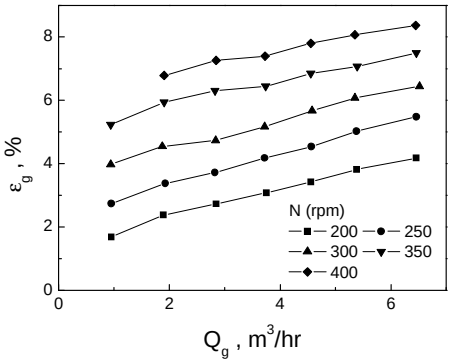


图5.6 平均气含率随通气流量的变化
Fig. 5.6 Effect of the gas flowrate on the gas holdup at rotation speeds

用平均气含率关联式回归聚丙烯反应器的平均气含率 ε_g 和气体平均停留时间 θ_g 的数据（$\varepsilon_g = \theta_g V_s / H_g$），取得较好的效果。所得关联式为：

$$\varepsilon_g = 0.0393[(P_G + P_A)/V]^{0.53} V_s^{\ 0.254} \tag{5.4}$$

$$\theta_g / H_g = 0.0393[(P_G + P_A)/V]^{0.53} V_s^{-0.746} \tag{5.5}$$

其中，P_A 通气时气体的膨胀功（$P_A = \rho g(H_g - H_s)Q_G$，单位 w），Hg 通气后液面高度（m），Hs 气体分布器高度（m），V 装料体积（m^3），Vs 表观气速（m/s）。上二式的平均偏差仅为 4.1%。

结果表明，聚丙烯反应器的内部结构设计有效地抑制了气穴的形成和搅拌功率的下降，使分散状态得到显著改善，搅拌器的泵送能力提高，体系中平均气含率和功耗效率增大，从而获得了优良的分散、混合。

5.6 传热研究

5.6.1 传热实验

在设计和放大搅拌槽式反应器时，传热问题往往占有重要地位，气—液搅拌反应器也不例外。到目前为止，仅有少数文献涉及了搅拌槽内气—液系的传热研究，且关于通气后传热膜系数是增大还是减小这一基本问题尚存在较大的分歧。

为此本研究对气—液搅拌槽中槽壁的传热膜系数随操作条件的变化进行了细致地考察，在实验所采用的搅拌转速（N=100~500rpm）和表观气速下

（Vs=0~0.03 m/s），提出了一个能综合反映操作条件影响的半经验传热模型。考虑到工业应用背景，传热实验在与 Hypol 丙烯液相本体聚合反应器几何相似的聚丙烯反应器内进行。除了使用与丙烯液相本体聚合反应器中几何相似的搅拌器（简称 A—PP 搅拌器）外，还采用了六种多层和组合式搅拌器。实验装置如图 5.2，叶轮直径 d/D 均采用 0.4。

由图 5.7可见，通气速率和搅拌转速对槽壁的传热膜系数 h_w 的影响很复杂。当转速很低时，气速增大使传热膜系数显著提高。但这种影响随着转速增大而减弱。当转速达到一临界值时，通气后的传热膜系数开始降低（此时槽内分散状态良好，槽壁附近有较多气泡，这些气泡运动缓慢，形成气泡滞留层），但是随气速继续增大，传热膜系数又开始回升。在高转速下，传热膜系数降低现象更为显著，尽管在气速很大时有所提高，但仍小于未通气时的值。另外，从总体上看，随气速增大，曲线有靠拢的趋势，说明转速的影响在减小

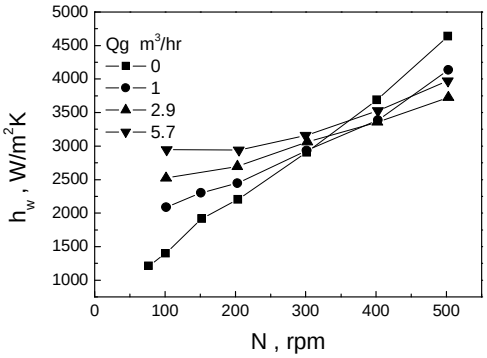


图5.7 槽壁传热膜系数随操作条件的变化
Fig. 5.7 Effect of the rotation speed and gas flowrate on the heat transfer coefficient

因此，可以认为操作条件从下面三种途径影响槽壁的传热膜系数：

(1) 搅拌引起的湍流运动（使传热膜系数增大）；

(2) 通气引起的二次循环流对体系湍流的加强作用（使传热膜系数增大）：

(3) 部分气泡在槽壁附近的滞留行为（增大热阻，使传热膜系数减小）。

在不同操作条件下这三因素对传热膜系数的影响程度不同，从而使传热膜系数产生如图 5.7所示的复杂变化。

在低转速下，搅拌引起的湍流强度较小，通气对体系中湍动的加强作用比较明显，使传热膜系数显著增大。随着搅拌转速的提高，搅拌引起的湍动逐渐强烈，通气对整个体系湍流强度的贡献开始减小，于是传热膜系数随气速增大而提高的趋势也减小。当转速增大到气泛消除，槽内体系处于良好的分散状态时，一部分气泡在槽壁上发生停滞现象，使传热膜系数减小。

实验发现传热膜系数开始减小的临界转速比临界分散转速略大。当转速大于该临界转速时，更多的气泡在槽壁附近停滞，使传热膜系数显著降低。由于此时

通气引起的湍动比搅拌要小得多，此时继续增大气速，虽能使传热膜系数有所回升，但难以超过未通气时的值。

5.6.2 传热模型的建立

在上述分析的基础上，本研究提出了一个有特色的传热模型，即引入无量纲数 Hz 来描述操作条件对传热膜系数的影响：

$$Hz = \mathrm{Re}^{a} + A(N_Q - B \cdot Fr^{b})\mathrm{Re}_G \tag{5.6}$$

上式中，用搅拌雷诺数 Re 反映搅拌引起的湍流使传热膜系数增大的效应，用通气雷诺 Re_G 反映通气引起的二次循环流使传热膜系数增大的效应。考虑到使传热膜系数减小的临界转速与临界分散转速关系密切，式(5.6)采用了关联临界分散转速的 N_Q 和 Fr 的适当组合来反映传热膜系数开始减小的临界条件，并与 Re_G 一起描述通气对传热膜系数的两种影响：$N_Q<B\times Fr^b$ 时，气速增大，使传热膜系数减小；当气速增大到使 $N_Q>B\times Fr_b$ 时，传热膜系数将随气速增大而增大。式(5.6)中系数 A、B 和指数 a、b 与搅拌器的类型和搅拌体系有关。

对聚丙烯反应器搅拌器的实验数据进行关联，得：

$$Hz = \mathrm{Re}^{2.73} + 6.22\times10^{9}(N_Q - 0.70Fr^{1.85})\mathrm{Re}_G \tag{5.7}$$

传热模型为：

$$Nu = 0.675Hz^{0.236}\,\mathrm{Pr}^{0.33}\,Vis^{0.14} \tag{5.8}$$

式中，Nu 为 Nusselt 准数（$Nu = h_w D/k$），Pr 为 Prandtl 准数（$\mathrm{Pr} = C_p\mu/k$），Vis 无因次粘度比（μ/μ_w），k 导热系数（w/m·K）,C_p 液体比热（J/kg·K），μ 粘度（kg/m·s）。用式(5.7)和式(5.8)关联效果很好，平均偏差仅 5.2%，最大偏差小于 20%。

值得注意的是当气速为零时，

$$Hz = \mathrm{Re}^{2.73} \tag{5.9}$$

代入式(5.8)得：

$$Nu = 0.675Hz^{0.644}\,\mathrm{Pr}^{0.33}\,Vis^{0.14} \tag{5.10}$$

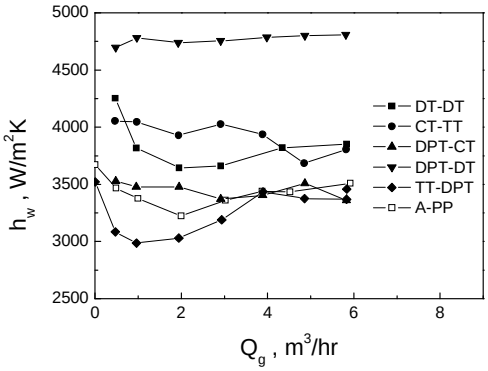
该式与经典的牛顿流体的槽壁侧传热膜系数关联式，即式(5.11)非常接近。

$$Nu = 0.74\,\mathrm{Re}^{0.644}\,\mathrm{Pr}^{0.33}\,Vis^{0.14} \tag{5.11}$$

上述结果说明，传热模型式(5.8)合理地反映了搅拌和通气对传热膜系数的综合作用，适用范围宽，预测偏差小，满足气速为零时的边界条件，是一个比较可靠、实用的传热模型。

5.6.3 不同型式搅拌组合的传热

实验还研究了六种组合式搅拌器的传热膜系数。在一定的操作条件下不同类型的搅拌器其传热膜系数是不同的，但其显示的传热膜系数的变化规律与聚丙烯反应器搅拌器基本一致。对所有六种组合式搅拌器，都可采用式(5.3～5.8)的形式关联得到不同的系数，计算值与实测值的平均偏差均小于 10%。



DT: disc turbine, CT: concave-blade turbine, DPT: pitched-blade disc turbine with 45°, TT: taper disc turbine, A-PP: impeller for propylene polymerization, d/D ＝ 0.4，N = 400rpm

图5.8 不同搅拌器组合的传热模系数比较

Fig. 5.8 Effect of the type of impeller on the heat transfer coefficient

由于通过这些系数和指数一时难以判别各种搅拌器传热能力的高低，故将其在同样 400rpm 转速下的槽壁传热膜系数进行比较，结果如图 5.8。结果发现 DPT+DT 组合式搅拌器的传热膜系数最高，且对气速的变化不敏感。

5.7 本章小结

从流体混合和分散的角度，对搅拌釜式丙烯液相本体聚合反应器进行了工程剖析，对反应器的结构参数和操作特性进行了研究。该搅拌反应器的作用是维持聚丙烯颗粒的悬浮、促进分子量调节剂氢气在聚合物系中的分散和传质、强化液态丙烯蒸发撤热和丙烯循环气在反应器内的分散、以及夹套的传热等多种操作的复合。

Hypol 工艺聚丙烯的液相聚合反应器采用四层组合式搅拌器，上部三层是叶片有 15° 倾斜的六叶圆盘涡轮式叶轮，最下层是三叶后掠式叶轮。下层三叶后掠式叶轮的主要作用是防止聚丙烯颗粒在槽底沉积，并有加强槽底流体再循环的作用。上三层斜叶圆盘涡轮一方面使气相在全槽均匀分散，同时其倾斜叶片能有力地促使流体上、下循环和强化气泡的再循环作用，增加了气泡在液相内的停留时间。

采用从靠近槽壁的指形挡板底部通入气体的办法，且通过弯曲形的“指”，使喷出的气流方向与叶轮转动方向一致。采用这种特殊进气方式的优点为：有效地抑制了气穴的形成，使通气速率的变化对搅拌功率的影响小，便于系统稳定操

作；同时它与多层组合式叶轮配合，使气体在全槽得以均匀分布，特别在槽的底部气体也能获得良好的分散；气液分散的功耗效率高。

通过对气液搅拌特性的实验研究，获得了一系列关联式，可用于该类反应器的设计和优化。

通气状态搅拌功率特性：$N_{PG} = 7.0 N_Q^{-0.0574} Fr^{-0.233}$

平均气含率：$\varepsilon_g = 0.0393[(P_G + P_A)/V]^{0.53} V_s^{0.254}$

通气状态搅拌传热特性：$Nu = 0.675 Hz^{0.236} \mathrm{Pr}^{0.33} Vis^{0.14}$

$$Hz = \mathrm{Re}^{2.73} + 6.22 \times 10^9 (N_Q - 0.70 Fr^{1.85}) \mathrm{Re}_G$$

第6章 丙烯气相聚合搅拌流化床反应器工程研究

CHAPTER 6 AGITATED FLUIDIZED GAS PHASE POLYMERIZATION REACTORS

[Abstract] The power consumption, fluidization characteristics and pressure fluctuation in an agitated fluidized bed with a frame impeller or a dual anchor impeller are investigated. The effects of the impeller, gas distributor, powder diameter and superficial gas velocity on the fluidization process are studied and correlations between the critical fluidization velocity and pressure drop of the bed are obtained. Mechanical agitation allows preventing particles from agglomeration, eliminating channel flow in the bed, restraining slugging, retaining fluidization and improving the fluidization quality. The suitability of agitated fluidization bed reactors for polypropylenes of different particle sizes is identified. Intensification strategies for obtaining uniform particles, increasing desired bed height and gas velocity are proposed.

Concluding remarks

1. Effect of agitation on fluidization

Agitation promotes fluidization because it greatly decreases internal frictions among particles in the fluidized bed. For sticky or easy-to-agglomerate particles, suitable agitators may warranty their quality by preventing them from agglomeration or being adhered to the reactor walls.

Agitation may enhance gas-solid contact and improve the operation stability of the bed by eliminating channel flow, reducing gas short-circuit，and restraining and breaking down gas bubbles.

Agitation also helps restrain the bed from slugging. The higher the rotation speed, the weaker the slugging flow. On the other hand, agitation does not have any effect on the average bed height.

2. Critical fluidization gas velocity of an agitated fluidized bed, U_{mf}

There are few differences in the critical fluidization velocities, U_{mf}, at different low rotation speeds of the impeller, i.e., N < 30 rpm. As the rotation speed of the impeller increases, the transition point of the pressure drop vs. superficial gas velocity curve becomes smoother, and the corresponding U_{mf} increases. Therefore, the influence of agitation on U_{mf} can be ignored at low rotation speed of the impeller and it is possible to estimate the minimum operation gas velocity of an agitated fluidized bed from a classical fluidized bed at N = 0 rpm.

The relationship between U_{mf} and particle diameter, d_p, is linear for the dual anchor impeller, the frame impeller, the half-cone-shaped cap gas distributor and the orifice gas distributor at low rotation speed.

$$U_{mf} = 0.083 \times \frac{(\rho_p - \rho_g)^{0.69}}{\mu_g^{0.38} \rho_g^{0.29}} \times d_p^{1.07}$$

The above equitation can be used to estimate the critical fluidization velocity of polypropylene particles with different diameters. In addition, it is shown that the operation gas velocity for producing spherical polypropylene is higher than that for producing powdery polypropylene.

The critical fluidization velocity is independent of the initial bed height. Therefore, increasing the initial bed height does not have any impact on the fluidization state as long as the operation gas velocity remains the same.

3. Power consumption of an agitated fluidized bed

The characteristics of the power consumption can be divided into four regimes with respect to the superficial gas velocity, U_g. When $U_g < 0.2\ U_{mf}$, the effect of gas on solid particles is small. When $0.2U_{mf} < U_g < 0.8U_{mf}$, the power consumption is almost linear to the rotation speed. When $U_g \geqslant 1.5U_{mf}$, one is in the fully fluidized regime and the relationship between power consumption and rotation speed is $P \propto N^{1.7}$. Moreover, there is no obvious relationship between power consumption and powder diameter, bed height and gas distributor. When $0.8U_{mf} < U_g < 1.5U_{mf}$, one is a transition regime.

4. Bed pressure drop in an agitated fluidized bed

Mechanical agitation may allow eliminating channel flow in the bed. As a result, the transition point of the pressure drop vs. superficial gas velocity curve becomes smoother. The pressure drop of the bed in the fluidized regime is independent of the type and the rotation speed of the impeller, the type of the gas distributor. The pressure drop of the bed is corrected to its initial height.

The relationship between the bed pressure drop, its initial height and the properties of particles is given below:

$$\Delta P = 1.03 \times (L_0)^{1.19} \times (1-\varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)$$

5. Operation stability of an agitated fluidized bed

The bed expansion of big particles is much more important than that of small particles when increasing the fluidization number, U_g/U_{mf}. However, slugging occurs more frequently in the bed with big particles. Therefore, the gas velocity for big polypropylene particle should be only slightly higher than U_{mf}. Under this condition, the bed is dense enough. Mechanical agitation helps restrain the bed from slugging.

Polypropylene particles used belong to Geldart B or D group, whose critical bubbling velocity is close to the critical fluidization velocity. It is shown from the experimental results of the pressure fluctuation that rotation speed does not have much impact on the fluidization performance when N > 5 rpm. Increasing the initial bed height does not have much effect on the fluidization performance either when the blades of the impeller are higher than the bed height. The fluidization quality of the dual anchor impeller excels that of the frame impeller, and that of the half-cone-shaped cap gas distributor is better than that of the orifice gas distributor.

6. Structure optimization of an agitated fluidized bed

In order to prevent particles from agglomeration, eliminate channel flow in the bed, restrain the bed from slugging, retain fluidization and improve the fluidization quality, optimized impeller blades should possess the following features:

(1) The impeller should have several vertical blades in order to better scrape the bed walls. And the vertical blade should be disconnected so as to prevent bubbles from rising and growing up against the vertical blades.

(2) The impeller should also have several horizontal blades to restrain and break up bubbles, eliminate channel flow and improve the operation stability of the bed.

(3) The cross section of the vertical and horizontal blades should have a right-angled triangle. The sharp angle of the latter should be the rotating direction of the impeller. This structure is efficient at preventing particles from adherence to the bed wall.

The half-cone-shaped cap gas distributor is better than the orifice gas distributor from point of view of the uniform gas distribution and from reducing gas dead angle in the gas distributor.

7. Optimization of operating conditions of the Hypol agitated fluidized bed

It is shown that for the Hypol process the gas velocities of the first and second gas phase fluidized beds should not be below 0.2 and 0.4 m/s, respectively. Producing larger polypropylene particles requires a higher gas velocity because the U_{mf} increases with increasing particle diameter.

Increasing particle diameter and decreasing particle diameter distribution decrease the amount of fine powder in the re-circulating gas. Therefore, the bed height can be increased, so as for the space-time yield.

The critical fluidization velocity is linearly proportional to the particle diameter and is independent of the initial bed height. The bed pressure drop increases with decreasing particle diameter and increasing initial bed height.

Slugging occurs more frequently in the bed with bigger particles. Therefore, gas velocity for bigger polypropylene particles should be only slightly above U_{mf}. Under this condition, the bed is dense enough. Moreover, U_{mf} is high enough not to have much effect on the heat transfer and mass transfer.

Therefore, it is possible to produce polypropylene with large diameters and narrow diameter distributions by increasing the initial bed height and gas fluidization velocity.

[摘要] 以搅拌流化床丙烯气相聚合反应器为对象，对框式搅拌桨和双层锚式搅拌桨作用下的搅拌功率、流化特性、压力脉动进行研究，考察搅拌桨、气体分布板、粉粒直径等对流态化的影响规律，建立了临界流化速度、床层压降的关联式。搅拌的作用在于防止颗粒的粘结、消除床层中的沟流、抑止床层中的节涌、稳定流态化、提高流化质量。明确了搅拌流化床反应器对不同粒径聚丙烯的适用性，提出颗粒均匀化、增加床层高度、适当提高气速的负荷强化策略。

随着聚烯烃工业的发展，不同形式的搅拌式气固相聚合反应器越来越广泛用于球型聚丙烯、嵌段聚丙烯的生产。由于搅拌桨形状及搅拌介质性质的差异，对流化效果影响和搅拌功率往往不同。搅拌功率的变化规律也因物料性质的差异表现出不同的特征。气相聚合反应器中聚合物大多为粉料或粒料，目前国内外对带搅拌的气相聚合反应器基础研究报导很少，缺乏基本的放大设计数据。

在气固流化床中，当气速超过临界流化速度，床层将出现不稳定现象，如发生鼓泡、沟流或节涌等。然而作为反应器，要求流化床内流化均匀、稳定，力求避免沟流和节涌等不均匀流化现象发生，以使过程有良好的气固接触，强化热质传递过程，提高反应效果。也有一些过程气量小，达不到完全流化，这时气固接触问题就显得更为突出。

搅拌流化床是在普通流化床中加入一搅拌桨，以改善流化状况，由于搅拌桨的存在，使粒子不断强行进入气泡内部，气泡不断破碎，使大气泡、沟流和节涌（也可理解为大气泡）消失，保持床层良好的流化状态。粉粒体搅拌近年来得到越来越广泛的应用，然而在设计过程中，诸如搅拌功率、混合、离析以及传热等方面的研究一直没有较一致的结果。这主要是由于搅拌流化床中初始流化条件、床层压降、床层膨胀以及空隙率分布等与普通流化床都有很大不同，而对此迄今还缺乏深入系统的研究。

本章力图通过采用合适的搅拌结构和搅拌转速，消除在普通流化床中难以解决的沟流、节涌等问题，并对较大粒子流态化、低气速下搅拌流态化进行探讨。考察搅拌流化床中搅拌桨型式、分布板型式、平均粒径、装料高度、气速和搅拌转速等因素对搅拌流化的影响规律，分析聚丙烯流化床反应器对不同粒径聚丙烯的适用性和强化负荷的策略。

6.1 实验装置与方法

6.1.1 实验装置

实验装置主要由流化床床体、气体分布器、搅拌器、空气压缩机、流量计、电机、扭矩传感器、扭矩应变仪、扭矩记录仪及数据采集系统组成。其中数据采集系统由压力传感器、孔板节流机构、ADAM 数据采集/传送模块及计算机组成。

压缩空气经过除油后，由缓冲罐进入实验流化床的底部。气体流量由孔板节流装置、压力传感器、研华 ADAM 数据采集模块再通过计算机测量与校正。流化床底部配置了预分布板和气体分布器，气体通过后均匀进入气—固流化区。搅拌器由无级调速电机驱动，搅拌功率通过扭矩传感器、电阻应变仪和记录仪测量。流化床内径ϕ288mm、直筒高 1200mm，床体材料为有机玻璃，可清楚观察流化的状态。床体侧面安装了多个高精度微压差传感器，由研华 ADAM 数据采集模

块和计算机处理压力及其脉动信号。

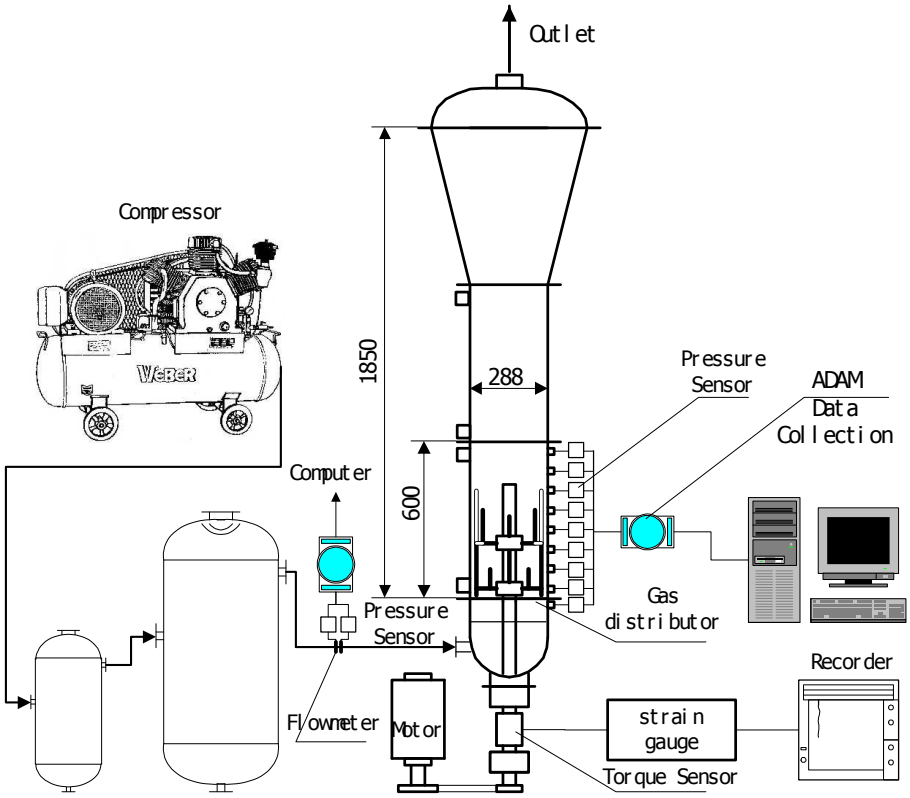


图6.1 搅拌流化床实验装置
Fig. 6.1 Schematic of a fluidized bed setup used for experimental study

实验考察了两种气体分布板：多孔板和半圆锥形风帽罩分布板。分布板上开有 8mm 的小孔 24 个，分别均匀分布在直径 90mm、170mm、245mm 的三个同心圆上，开孔率为 1.7%。半圆锥形风帽罩的结构如图 6.2所示。

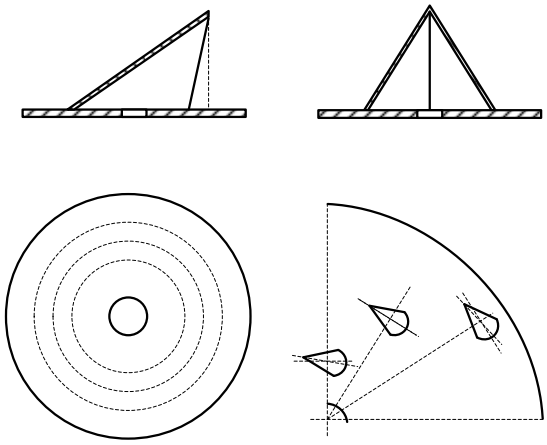
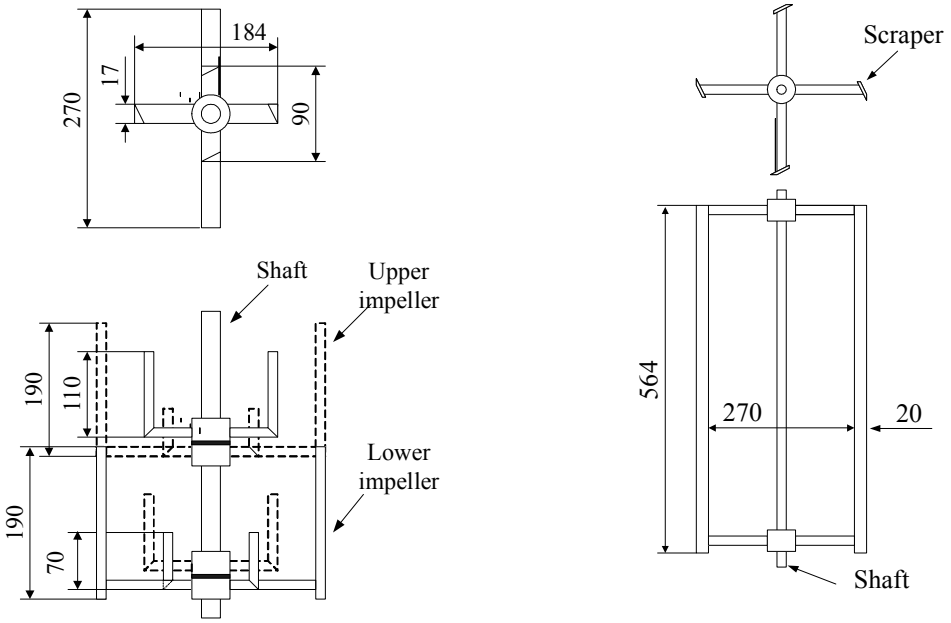


图6.2 半圆锥形风帽罩分布板的结构
Fig. 6.2 Configuration of a half-cone-shaped cap gas distributor

6.1.2 搅拌机构

机械搅拌机构由电机、减速机、传动装置、调速电机控制器、搅拌桨组成。主要研究两种搅拌桨：双层直锚搅拌桨和框式搅拌桨，结构如图 6.3所示。搅拌扭矩测量系统由扭矩传感器、动态电阻应变仪、台式自动平衡记录仪组成。



（a）Dual anchor impeller　　（b）Frame impeller

图6.3 搅拌流化床搅拌桨结构
Fig. 6.3 Configuration of the impeller in the fluidized bed

6.1.3 压力及其脉动测量

压力测量系统主要由压力传感器、A/D 转换卡及计算机组成。当流化床内加入物料进行实验时，安装在流化床筒体侧壁上的压力传感器输出压力信号，经 A/D 变换后输入计算机完成数据的采集及处理。其中压力传感器、A/D 转换卡的规格及性能参数如表 6.1。

表6.1 压力测量系统构成
Table 6.1 Pressure measurement system

	Specification	Manufacturer
Pressure sensor	KYBD14 pressure sensor Full range: 20-400mmH_2O Output: 4-20mA	Kangyu Control Systems Engineering Inc.
A/D module	ADAM-4017 ADAM-4520	Taiwan Advantech Co., Ltd. Taiwan Advantech Co., Ltd.

压力信号实时测量软件自行开发，该程序能监测实验过程，完成压力数据的采集、初步处理及根据要求进行存盘。实时监测画面可以显示各路信号的趋势变化，数字显示各路压力信号的数值。

实验采样频率为 5Hz，每次采样时间为 20s。当流化床处于某一稳定的流化状态时，开始采样。设采样压力为 P_1，P_2，P_3，…，P_i，则这一流化状态时该取样点的压力为：

$$\overline{P} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{100} P_i \tag{6.1}$$

压力脉动的标准偏差:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{1}^{n}(\overline{p} - p_i)^2} \tag{6.2}$$

压力脉动的相对标准偏差:

$$C.V. = \sigma_p / \overline{p} \tag{6.3}$$

式中：p_i、$\overline{p}$ 分别为压力的瞬时值和平均值。

6.1.4 实验物料与粉粒体基本物性

工业上以丙烯为主单体的嵌段共聚物生产装置均为带搅拌的流化床反应器，在该反应器中物料为气固两相体系或气液固三相体系，作为固相的聚合物粉末或粒子在无液体或有少量液体存在状态下的流动特性和流化行为对于气相聚合反应器的设计和放大非常重要。

习惯上把粉粒体中单个粒子的平均特性称为一次物性，如平均粒度、粒度分布、颗粒形状、比表面积等。在实际的应用过程中粉粒体则是以群体的性质体现，如流动性、喷流性、附着性等，即所谓的三次物性。三次物性是由许多基本物性组合而成，与单一粒子的物性有很大的差别，且难于表征。因此又引进了二次物性的概念，如休止角（安息角）、内摩擦角、外摩擦角等。采用日本 Hosokawa Iron Works Ltd.公司生产的粉体物性测试仪（图 6.4）进行粉粒体基本物性的测定。

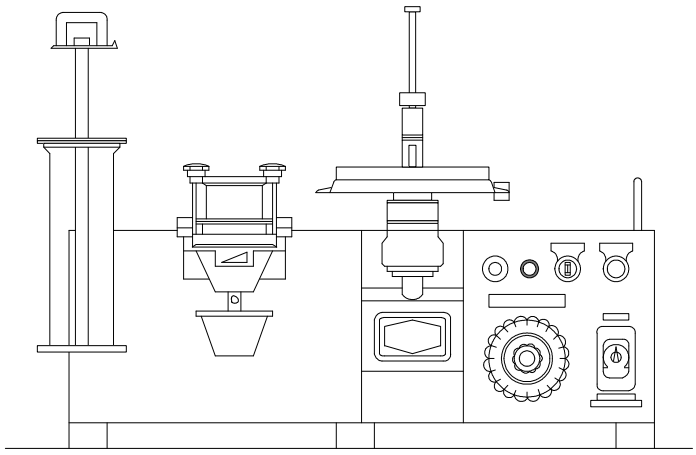


图6.4 日本细川粉粒体物性测试仪
Fig. 6.4 A tester for powder characteristics, Hosokawa Iron Works Ltd.

实验物料为经过筛分后的窄分布聚丙烯粉粒，筛分范围 0.25~0.9mm、0.9~1.43mm、1.43~2.0mm、2.0~2.5mm，平均粒径分别为 0.68mm、1.12mm、1.69mm、2.24mm。测量的二次物性列于表 6.2。

表6.2 不同聚丙烯物料的二次物性
Table 6.2 Powder characteristics of polypropylene particles

PP Type	d_p (mm)	Caesural Angle (^{o})	Descendent Angle (^{o})	Spatular Angle (^{o})	Gassy cumulate density (kg/m3)	Compressed cumulate density (kg/m3)	Compressed ratio (%)
PP0.68	0.68	44	21	44	460	520	13
PP1.13	1.13	40	16	41	412	446.5	8.4
PP1.69	1.69	41	21	42	416	445.5	7.1
PP2.24	2.24	39	21	42	396	445	12.4

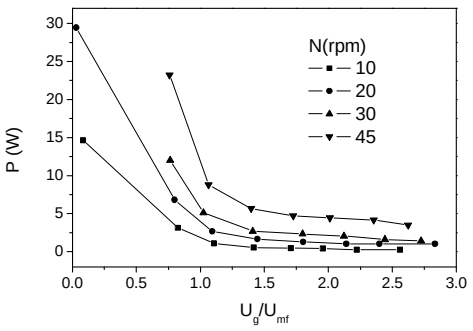
6.2 搅拌流化床功率特性

对于搅拌流化床，搅拌功率是搅拌桨与床内乳化相和气泡相之间相互作用的结果，这种相互作用十分复杂并且对它的研究还很不充分。另一方面，与液体体系相比，到目前为止还不能找出合适的参数来很好地描述气固体系（包括粉粒体体系）的流动行为。同时对于气固体系来说，搅拌功率的影响因素很多，包括固体物料的物性、气体物性以及搅拌桨形式、转速等。

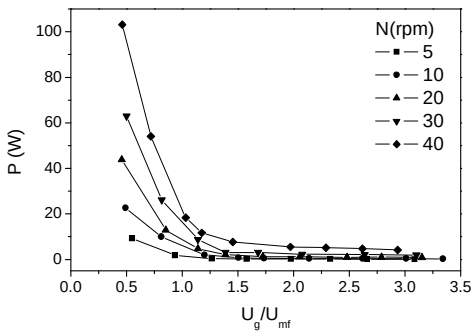
6.2.1 搅拌功率的影响规律

1、表观气速

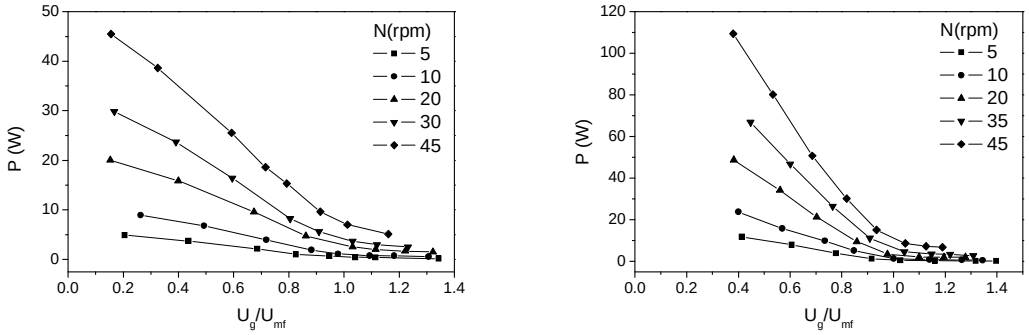
双层锚式搅拌桨、半圆锥帽式分布板，在不同颗粒粒径、装料高度和搅拌转速条件下搅拌功率随表观气速变化规律如图 6.5所示。综合分析搅拌功率变化曲线可知，功率曲线可分为四个区域，其分段点与流化特性曲线分段点的关系如图 6.6所示。



(a) d_p = 0.68 mm, L_0 = 0.3 m



(b) d_p = 0.68 mm, L_0 = 0.495 m



(c) d_p= 1.69 mm, L_0 = 0.26 m　　(d) d_p = 1.69 mm, L_0 = 0.495 m

图6.5 搅拌功率随表观气速变化规律

Fig. 6.5 Effect of the superficial gas velocity on the power consumption (Dual anchor impeller with the half-cone-shaped gas distributor)

从图 6.6中可看出，搅拌功率随气速变化的四个区域分别是：

区域Ⅰ：　当表观气速很小时，即 $U_g \leqslant 0.2U_{mf}$ ，功率随气速的变化存在一拐点。在这一阶段，床层无明显变化呈静止状态，气体主要从粒子间空隙内通过，粒子既没有流化、也没有由于气流的存在而发生运动。搅拌转动时，床内颗粒随搅拌桨叶片几乎以一样的速度同向运动，搅拌桨相当于在普通搅拌床中运动，气速对搅拌功率影响较小，此时摩擦力最大，搅拌功率也较大。

区域Ⅱ：　从 $0.2U_{mf}$到大约 $0.8U_{mf}$ 。在这个阶段，床层虽然还没有流化，但床层已开始膨胀，床内颗粒仍然随搅拌桨叶片同向运动，但运动速度随表观流速的增大而降低，此时粒子间摩擦力急剧下降，搅拌桨叶片与物料之间的相互作用迅速减弱。对于小粒径体系，搅拌功率随表观气速的增大而急剧下降；对于大粒径体系，搅拌功率随表观气速的增大而下降，二者几乎成线性关系。

区域Ⅲ：　在 $0.8\ U_{mf}$~$1.5\ U_{mf}$之间，功率随表观气速变化存在过渡区域。

区域Ⅳ：　当表观气速大于 1.5 U_{mf}时，床层已流化，粒子间摩擦力已减小到最小，搅拌桨叶片与物料之间的作用力很弱，搅拌桨所受阻力相当于相同体积的物体在流体中运动所受曳力，随气速的增大，功率基本不变，且趋于最小值。

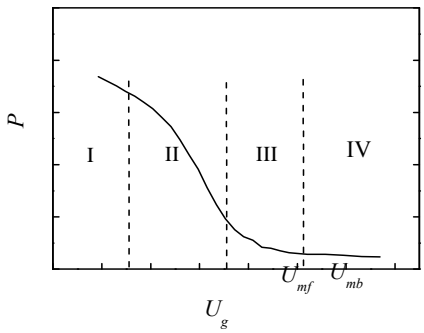


图6.6 搅拌功率与流态化关系分析

Fig. 6.6 Relationship between the power consumption and the fluidization state

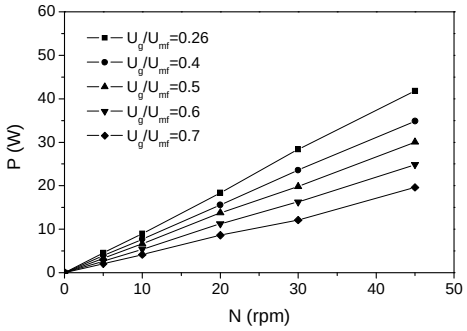
因此，对于搅拌流化床，当 U_g 很小时搅拌功率与固定搅拌床相似；当 U_g 较大时搅拌功率与搅拌转速 N 近似成线性关系，此时摩擦力和形体阻力同时起作用；当气速进一步增大（$U_g>U_{mf}$），则主要是形体阻力在起作用。推断通气主要影响摩擦力项，对形体阻力的影响不显著。

2、搅拌转速

图 6.7和图 6.8分别为锚式搅拌桨和框式搅拌桨在不同表观气速下搅拌功率随搅拌转速的变化。由图可以看出，对于低气速下，即表观气速 $U_g<0.8U_{mf}$ ，搅拌功率与搅拌转速 N 近似成线性关系，且通过原点，这种关系与普通搅拌床中的变化规律相似。

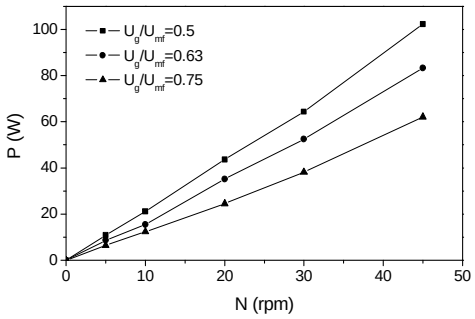
据此，定义低表观气速条件（$U<0.8U_{mf}$ ）下搅拌流化床中的无因次功率准数表达式：

$$N_P = \frac{P}{\rho_s N d^4 g} \tag{6.4}$$



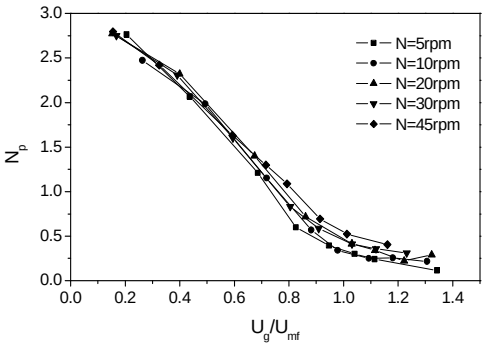
(d_p = 1.69 mm, L_0 = 0.26 m,
half-cone-shaped cap gas distributor)

图6.7 锚半锥帽功率与转速关系
Fig. 6.7 Effect of the impeller rotation speed on power consumption (Anchor impeller)



(d_p = 0.68 mm, L_0 = 0.61 m,
half-cone-shaped cap gas distributor)

图6.8 框半锥帽功率与转速关系
Fig. 6.8 Rotation speed of impeller variation effect on P (Frame impeller)



(Dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor, d_p = 1.69 mm, L_0 = 0.26 m)

图6.9 不同搅拌转速下 Np 与气速关系
Fig. 6.9 Effect of the superficial gas velocity on N_p of the impeller

根据公式（6.4）定义的无因次功率准数，将图 6.5c 的数据进行变换，作图功率准数 Np 与表观气速关系，见图 6.9，可见不同搅拌转速下的 $N_p \sim U_g/U_{mf}$ 曲线相重合。

当 $U_g \geqslant 1.5U_{mf}$ 时，即完全流态化状态时，床内气固体系可看作流体，则类比流体混合中的搅拌功率准数 N_p，定义如下：

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5} \tag{6.5}$$

同样，完全流化状态下低搅拌雷诺数时，床内气固流体处于搅拌层流流动状态，类比流体混合可得如下关系：

$$N_p \cdot R_e = \frac{P}{N^2 d^3 \eta} = K_p = \text{常数} \tag{6.6}$$

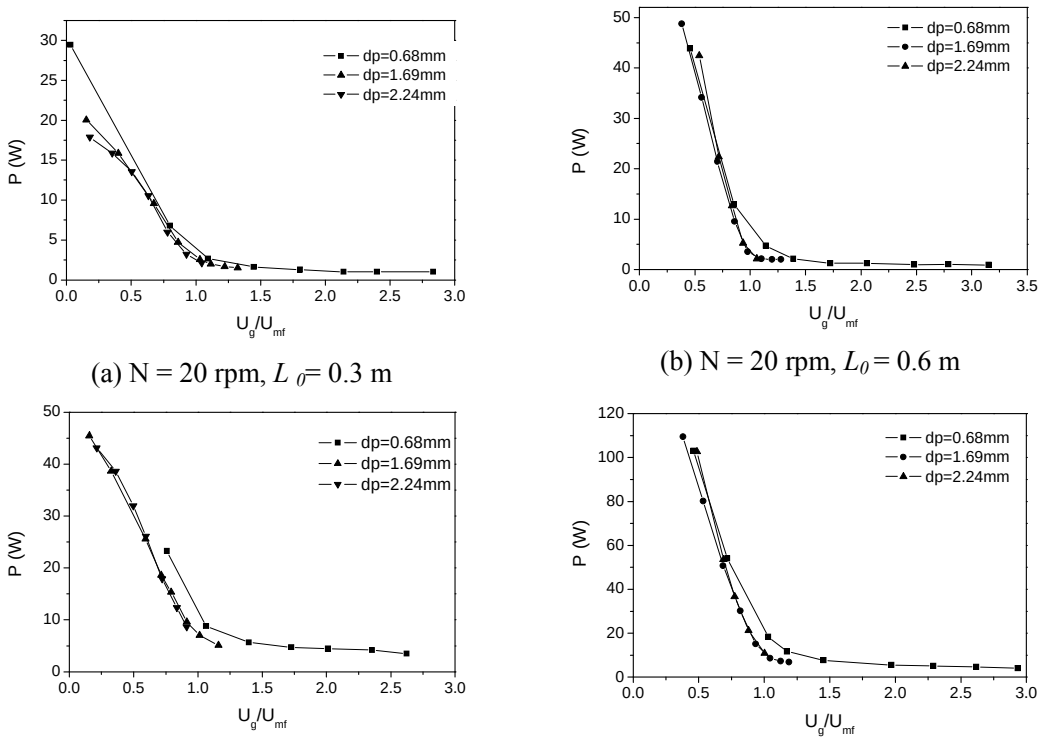
上式对所有形式的搅拌桨均适用，其中 K_p 称为功率常数。这样，搅拌功率与搅拌桨的转速平方成正比。本文的实验数据表明 $P \propto N^n$，其中 $n \approx 1.7$，这与流体层流区相似，说明床层已具有流体层流域的性质。

据此可以确认：当气速较小，摩擦力和形体阻力同时起作用；当气速较大，主要是形体阻力在起作用，即通气主要影响摩擦力项。尽管随搅拌转速的增加流化状态得以改善，但转速过高会导致颗粒破碎影响粒度，因此也必须控制搅拌转速，从而保证产品的物性，同时这样也可减少搅拌功率的消耗。

3、颗粒粒径

粒径对搅拌功率的影响见图 6.10。从图中可见，当比表观气速 U_g/U_{mf} 小于 1.5 时，表现出粒径越小所需功率越大；当比表观气速大于 1.5 时，即完全流化后搅拌功率与粒径无关。

粒径越大搅拌功率越小，这主要是由于物料的堆积不同引起的。床体不通气时，床体为固定床，床层高度几乎没有变化，因此物料堆积密度越大则摩擦力越大，其搅拌功率也越大。另外，这种差别与搅拌转速有关，转速越大这种差别越大。当床体通气时，由于床体的逐渐膨胀，物料堆积密度的影响逐渐减小，当比表观气速大于 1.5 时，这种影响几乎可以忽略。同时，这也解释了粒径 1.13mm 与 1.69mm 的物料功率差别不大主要是因为二者的堆积密度相差不大造成的。



(a) N = 20 rpm, L_0= 0.3 m

(b) N = 20 rpm, L_0 = 0.6 m

(c) N = 45 rpm, L_0 = 0.3 m

(d) N = 45 rpm, L_0 = 0.5 m

(Dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor)

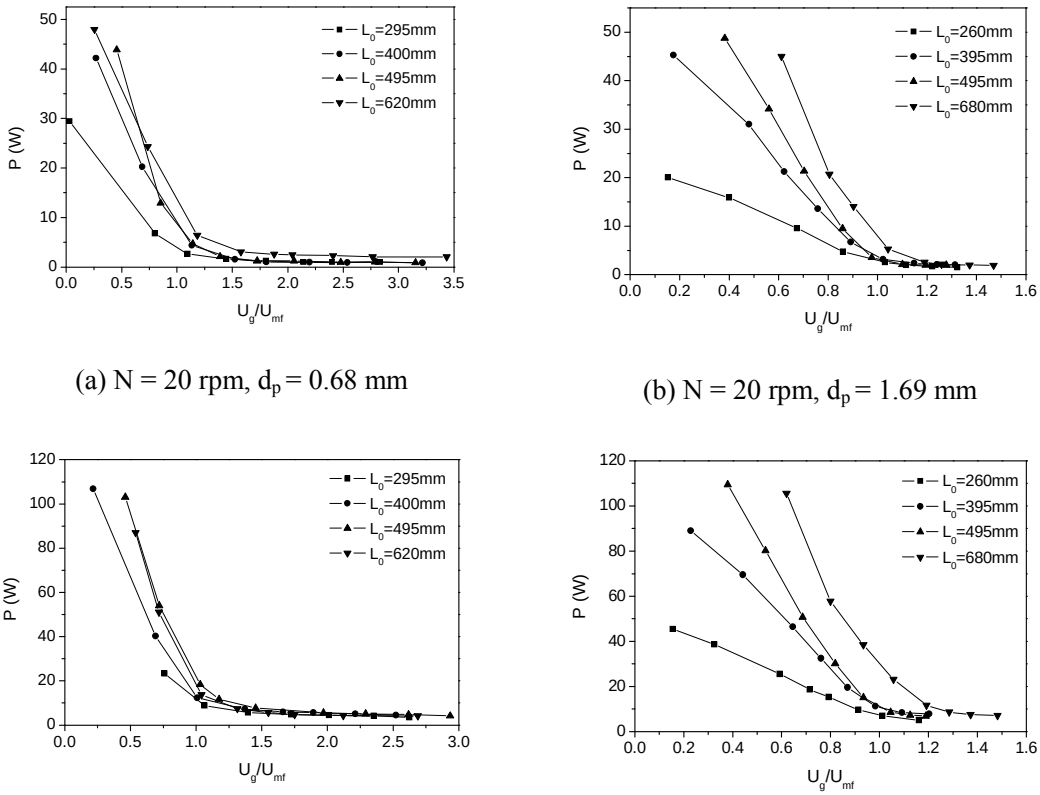
图6.10 粉粒体大小对搅拌功率的影响

Fig. 6.10 Effect of the powder diameter on the power consumption of the impeller

4、装料高度

装料高度对搅拌功率的影响见图 6.11。对于锚式桨(H = 0.39 m)，当装料高度为 L_0/D_t = 1.0 (L_0 = 0.288 m)时，床层高度小于叶片高度；当装料高度 L_0/D_t=1.5 (L_0 = 0.432 m)时，床层高度略大于叶片高度；当装料高度 L_0/D_t = 2.0(L_0 = 0.576 m)时，床层高度明显大于叶片高度。对于框式桨(H = 0.564 m)，当装料高度为 L_0/D_t = 1.0 (L_0 = 0.288 m)时，床层高度小于叶片高度；当装料高度 L_0/D_t = 1.5 (L_0 = 0.432 m)时，床层高度大于叶片高度；当装料高度 L_0/D_t = 2.0 (L_0 = 0.576 m)时，床层高度明显大于叶片高度。

由图中可见，当 $U_g < U_{mf}$时，即流化前装料高度越大，所需的搅拌功率越大。无论锚或框式桨，小粒径条件下，当装料高度大于桨高度，搅拌功耗变化不大，说明粉体内摩擦力起主导作用。当气速大于临界流态化速度时，搅拌功率趋于相同。即流化以后，搅拌功率与装料高度基本无关。这表明功率与装料高度的关系与床体所处的状态有关，当表观气速小于临界流态化速度时，装料高度对功率影响随气速的增大而减小；当表观气速大于临界流态化速度时，装料高度对功率的影响很小，可以忽略。



(a) N = 20 rpm, d_p = 0.68 mm

(b) N = 20 rpm, d_p = 1.69 mm

(c) N = 45 rpm, d_p = 0.68 mm

(d) N = 45 rpm, d_p = 1.69 mm

(Dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor)

图6.11 装料高度对搅拌功率的影响

Fig. 6.11 Effect of the bed height variation on N_p of the impeller

5、搅拌桨与分布板结构

搅拌桨与分布板结构对搅拌功率的影响见图 6.12。由图中可以看出，加料高度较低时，在相同的搅拌桨型式、搅拌转速和气速条件下，多孔板的搅拌功率要明显大于采用半锥帽分布板时的功率。这从另一角度说明，相同气速时半锥帽的流化性能比多孔板好，因为其能使固体物料较均匀地流化，从而使搅拌功率相对较低。在加料高度较大时，同一搅拌桨型式不同分布板条件下的功耗非常接近，表示分布板对搅拌功耗的影响不大。

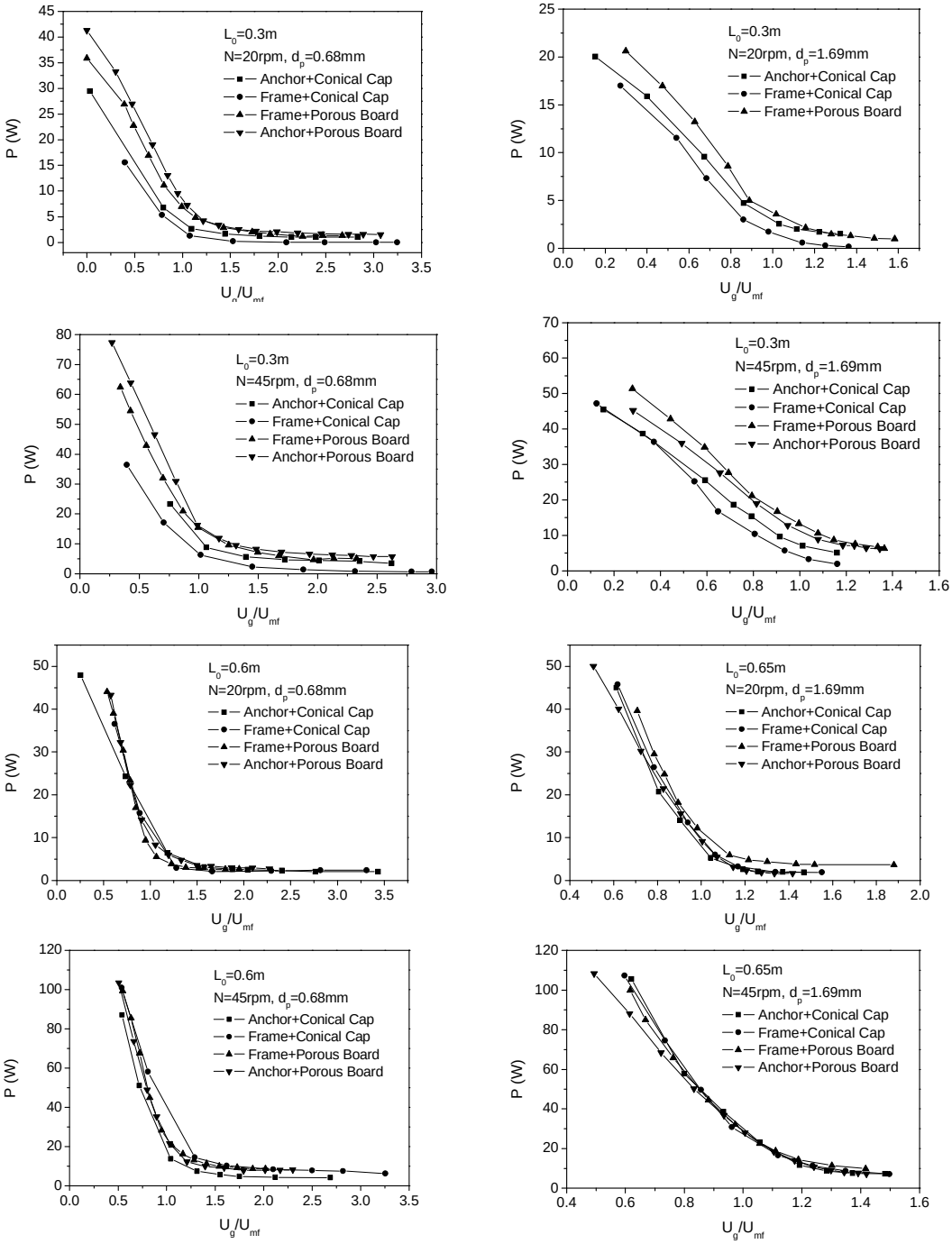


图6.12 搅拌桨与分布板型式对搅拌功率的影响

Fig. 6.12 Effects of the type of impeller and gas distributor on power consumption

6.2.2小结

随表观气速的增加，搅拌功率可以分为四个阶段。对于低气速下，表观气速 $U_g<0.8U_{mf}$，搅拌功率 P 与搅拌转速 N 近似成正比；当 $U_g\geqslant1.5U_{mf}$ 时，即完全流态化状态时，本文实验数据表明 $P\propto N^{1.7}$。

当比表观气速小于 1.5 时，表现出粒径越小所需功率越大；当比表观气速大于 1.5 时，即完全流化后，搅拌功率与粒径无关。

流化前装料高度越大，所需的搅拌功率越大。但当比表观气速大于 1.5 时，搅拌功率与装料高度无关。加料高度较低时，在相同的搅拌桨型式、搅拌转速和气速条件下，分布板为多孔板时的搅拌功率要明显大于采用半锥帽分布板时的功率。在加料高度较大时，同一搅拌桨型式不同分布板条件下的功耗非常接近，表示分布板对搅拌功耗的影响不大。

6.3 搅拌流化床流化特性

通过对流化床的一些基本参数的考察，重点研究搅拌流化床中搅拌器的作用；聚丙烯物料粒径及床层装料高度对流化特征的影响；优化搅拌流化床的结构，如对搅拌器形式和气体分布板的结构择优；对聚丙烯用搅拌流化床的工艺参数进行优化，如对不同粒径的 PP 应如何确定最佳的气体流速、搅拌转速和高度等。通过这些研究建立丙烯气相聚合用搅拌流化床的化工设计方法。

6.3.1 床层压降与气体流速

流体通过均匀颗粒固定床时因阻力而引起的压降 ΔP 用 Ergun（1952）方程[117]表示：

$$\frac{\Delta P}{L}=150\times\frac{(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0^3}\times\frac{\mu_g U_g}{(\phi_s d_P)^2}+1.75\times\frac{(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0}\times\frac{\rho_g U_g^2}{\phi_s d_P} \tag{6.7}$$

式中：U_g：表观气速，m/s，μ_g：气体粘度，kg/m.s，ϕ_s：颗粒的球形度。

对于流化状态下的压降计算式可通过初始流化状态下的颗粒受力平衡求取：

重力（向下）$= L_{mf}A(1-\varepsilon_{mf})\rho_p g$

浮力（向上）$= L_{mf}A(1-\varepsilon_{mf})\rho_g g$

阻力（向上）$= A\Delta P$

当向上和向下的力平衡时，即开始流化，即

$$\Delta P = L_{mf}A(1-\varepsilon_{mf})\rho_p g = L_{mf}A(1-\varepsilon_{mf})\rho_g g + A\Delta P$$

整理后得：

$$\Delta P = L_{mf}(1-\varepsilon_{mf})(\rho_p-\rho_g)g \tag{6.8}$$

其中 A 为床层截面积；L_{mf} 和 ε_{mf} 分别为起始流化状态下的床高和床层空隙率；

如果在临界点以后气速继续增大，床层空隙率 ε 也增大，使床层高度 L 增加，但是 $L(1-\varepsilon)$ 等于定值。因此，在此阶段 ΔP 保持不变，如同气体通过高度一定的液层一样，因此，用下式估算床层压降。

$$\Delta P = L_{mf}(1-\varepsilon_{mf})(\rho_p-\rho_g)g = L(1-\varepsilon)(\rho_p-\rho_g)g \tag{6.9}$$

由于研究中所采用的物料为 B 或 D 类粒子，其起始流化速度即起始鼓泡速

度，而床层膨胀是由于气泡所产生，因此，可认为在起始流化速度之前床层不发生膨胀，从而可将床层装料高度 L_0 视作起始流化状态下的床层高度 L_{mf} ，即：

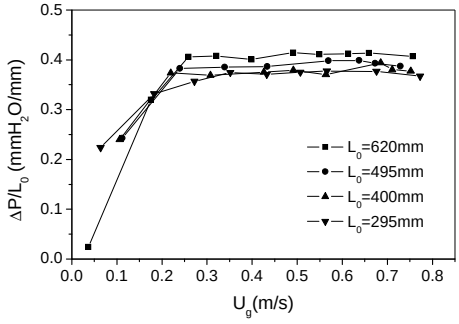
$$L_{mf} = L_0 \tag{6.10}$$

$$\varepsilon_{mf} = \varepsilon_0 \tag{6.11}$$

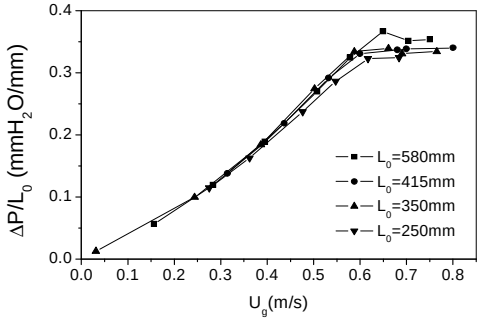
1、装料高度的影响

装料高度实际上体现了反应器装料体积的大小。随着装料体积的增加，床层压降相应增加。为了保证有足够压力的流化气体，必须考虑到床层压降的变化，对鼓风机的泵送能力作适当调整。因此，研究装料高度对压降的影响与流化床工艺设计有密切的关系。

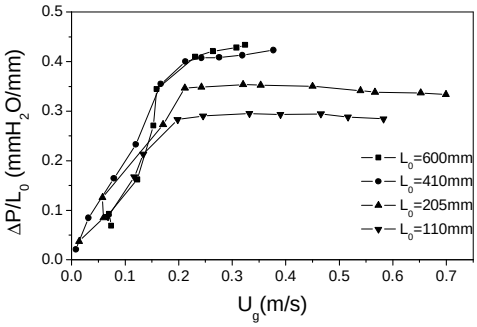
图 6.13 表示在不同装料高度下单位装料高度压降$\Delta P/L_0$ 与表观气速 U_g 的关系图。由图可知，在固定床阶段，$\Delta P/L_0$ 随气速的增加而增加，而与装料高度无明显关系。这与式（6.7）一致；在流化床阶段，随表观气速的增加，床层压降$\Delta P/L_0$ 基本维持一定值，该定值随装料高度 L_0 的增高而增加，但增加的幅度随 L_0 的不同而有所差异。



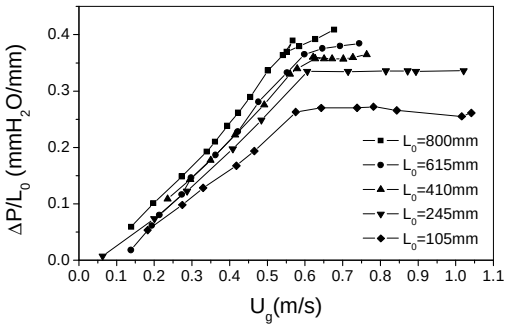
(a) Dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor, d_p=0.68mm



(b) Dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor , d_p = 2.24 mm



(c) Without impeller, d_p = 0.68 mm



(d) Without impeller, d_p = 2.24 mm

图6.13 装料高度对压降的影响
Fig. 6.13 Effect of the bed height on the pressure drop of the bed

由式（6.9）可知，$\Delta P/L_0$ 与颗粒起始堆积空隙率有关，理想填充情况下，床层轴向的ε_0 上下一致，而且对同一种颗粒而言为定值。因此，$\Delta P/L_0$ 应与床层起

始高度 L_0 无关。实验表明$\Delta P/L_0$与床层高度 L_0 的关系并非如此简单，床层中产生的沟流会使$\Delta P/L_0$产生变化。图 6.13a 和 b 中使用上、下双锚搅拌器，而图 6.13c 和 d 中未使用搅拌器，可见无论使用或不使用搅拌器，$\Delta P/L_0$ 的数值均在 0.3～0.4 范围内，但与不使用搅拌器相比，使用了搅拌器以后$\Delta P/L_0$值的变化要小得多。所用搅拌器高度为 400mm，从图 6.13a 和 b 可见，当 L_0 低于 400mm,$\Delta P/L_0$ 几乎不随 L_0 而变。相反，在不使用搅拌器的情况，特别当床层高度浅时，$\Delta P/L_0$ 大幅降低，如当 L_0 为 105~110mm 时，$\Delta P/L_0$ 降至 0.25 左右。这是由于沟流的存在使单位高度床层中固体粒子减少的缘故。由此也可明确，搅拌器对抑制床层内的沟流有显著的效果。

另一方面，对比图 6.13a 和 b 可知，与大颗粒相比，小颗粒的$\Delta P/L_0$值随 L_0 的变化比较大，这与小颗粒更易形成颗粒桥、产生沟流有关。还有床层越高，越难形成完全的沟流，故床层高时，$\Delta P/L_0$ 随高度的变化也小。

2、搅拌的影响

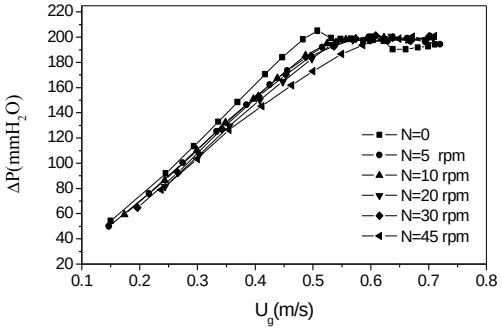
(1) 搅拌转速

在固定床阶段，由于搅拌叶片形式上的特点，当搅拌桨顺时针方向旋转时，径向流叶片倾向于使颗粒向床层中心部位运动，造成床层中心部位料位高于平均值，边缘区域料位低于平均值，流道长度缩短。而轴向流叶片倾向于将颗粒整体向上提升，从而降低了有效床层密度。此时，无论是径向流叶片或是轴向流叶片它们的作用都将降低床层压降值。另一方面，由于搅拌叶片的作用，颗粒间的架桥现象减少，从而使得床层颗粒的堆积更为紧密，进而提高床层密度。随搅拌转速的不同，搅拌叶片对床层压降影响的程度是不同的。一般而言，在转速较高时，使颗粒提升的影响更大，此时搅拌将使床层压降降低，转速越高，压降下降幅度越大，这与 Leva（1960）[118]的结论是一致的；而在低转速时，除非叶片数目较多，否则很难体现出对颗粒的提升作用，此时只能是搅拌使床层密实的作用占优。因此，搅拌也可能对床层压降影响不大，甚至使床层压降提高。

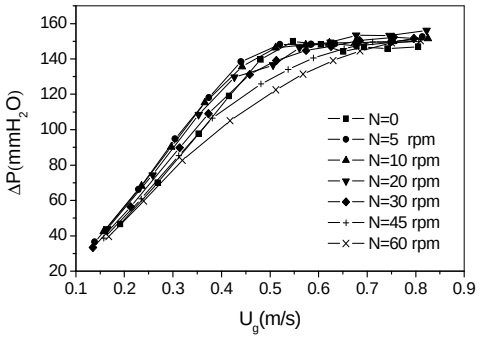
气速继续增加至超过临界流化气速，即床层处于流态化时，无论有无搅拌，床层压降均达到恒定值。搅拌速度为零的恒定压降值一般比搅拌速度不为零的相应值略低，这可能是由于床层中沟流和气泡流造成的短路而引起的。搅拌速度的大小对压降恒定值的影响不大，搅拌转速仅仅影响达到定值所需的临界气速的大小。由于在流态化状态时，气流使颗粒完全悬浮，床层压降只与颗粒重量有关，桨叶对颗粒的作用已不明显，此时压降不受搅拌速度的影响。

图 6.14描述了搅拌转速对床层压降的影响，图中曲线表示不同转速下的ΔP ~U_g 关系。在低气速时曲线比较接近，转速对压降的影响并不明显；随气速的增加，由于叶片对颗粒的提升作用，转速对压降的影响逐渐凸现。转速越高，压降下降幅度越大；一旦气速超过临界流化气速，不同转速下的压降趋于同一定值。另外，从图 6.14中还可以发现，流化状态时的稳定压降值也与分布板形式无关。

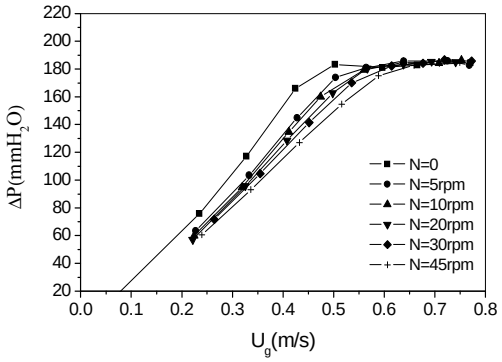
如果比较两种不同桨叶在固定床阶段的 $\Delta P \sim U_g$ 关系可以发现，上下双锚桨的作用总是使床层压降降低；而框式桨在转速较低时，反而使床层压降有所提高。由于上下双锚桨的叶片数目较多，其对颗粒的提升作用占优，因而降低了床层压降；框式桨叶片数目很少，其作用主要是消除颗粒架桥，提升作用不明显，从而提高了床层密度，除非转速足够大，否则搅拌将提高床层压降。



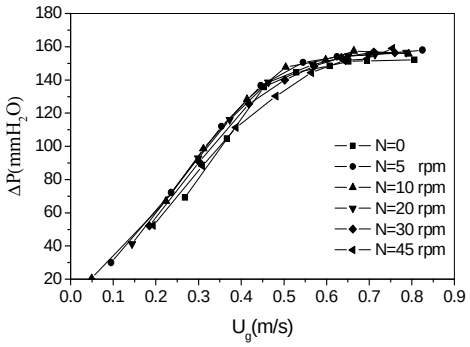
(a) dp=1.69mm L0=560mm, dual anchor impeller with an orifice gas distributor



(b) dp=1.69mm L0=435mm, frame impeller with an orifice gas distributor



(c) dp=1.69mm L0=495mm, dual anchor with a half-cone-shaped cap gas distributor



(d) dp=1.69mm L0=430m, frame impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor

图6.14 转速对压降的影响

Fig. 6.14 Effect of the rotation speed of the impeller on the pressure drop of bed

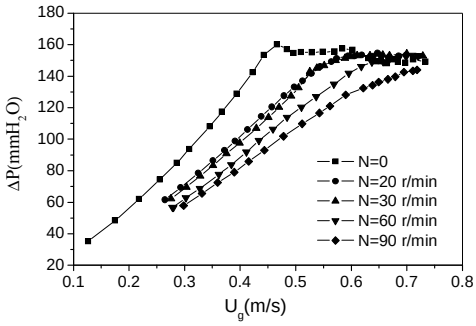
(2) 叶片形式

为了比较不同叶片形式对床层压降的影响，将其它因素基本相同，仅叶片形式不同的压降-表观气速关系图绘于图 6.15中。从图中可见，在固定床阶段，相同表观气速 U_g 所对应的ΔP_N（转速非零）一般低于转速为零时的ΔP_0 ，即搅拌作用使床层压降降低，随着搅拌转速的提高，这种趋势更为明显。ΔP_N 与 ΔP_0 之间的差值与桨叶叶片形式有关。由于上下双锚桨的轴向叶片数目多于框式桨，因此对颗粒的作用程度要大于框式桨，从而使得ΔP_N 与 ΔP_0 之间的差值更大。另一方面，随转速的增加，$\Delta P \sim U_g$ 曲线斜率逐渐降低。

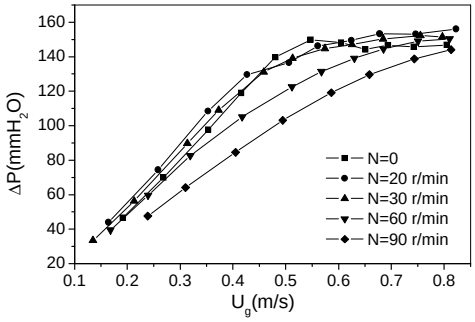
在流态化阶段，结合图 6.14与图 6.15可以发现，在装料高度相同的情况下，不仅对同种形式的叶片而言，稳定床层压降基本相同，与搅拌转速无关，而且，对于不同形式的叶片而言，流态化阶段的稳定压降完全相同，稳定压降值的大小

只与颗粒特性及装料高度有关。

由于框式桨边框相当于垂直的内构件，实验中观察到无论气速或转速的大小，总有气泡稳定地包围在框式桨的垂直边框上，沿着边框上升、长大，不易聚并或破碎，直至床层表面破裂。对于上下双锚式桨，虽然其边缘垂直桨叶亦被气泡包裹，但由于桨叶是上下互为 90 度安装，下层桨叶上形成的气泡在叶片顶端离开桨叶后，被上层桨叶破碎成小气泡。因此，与框式桨相比上下双锚桨更有利于增强气固接触，提高床层的操作稳定性。由此可见，如果不考虑垂直边框的刮壁作用，仅从提高床层稳定性的角度来看，设置多层水平桨叶更有利于抑制气泡的聚并与长大。如果必须考虑边框的刮壁作用，则因尽量避免采用从床层底部至床层顶部单一的垂直边框，而应采用分段边框，每段边框垂直交叉安装，以避免气泡一直沿着桨叶边框上升到床层顶部。



(a) d_p=1.69mm L_0=437mm, dual anchor impeller with an orifice gas distributor



(b) d_p=1.69mm L_0=435mm, frame impeller with an orifice gas distributor

图6.15 叶片形式对床层压降的影响

Fig. 6.15 Effect of the type of impeller on the pressure drop of the bed

3、颗粒性能对床层压降的影响

图 6.16反映了颗粒粒径大小对床层压降的影响。可见随粒径的增加，床层压降明显下降。事实上颗粒大小并不直接影响到压降，而是由于大颗粒所对应的堆积空隙率大的缘故。

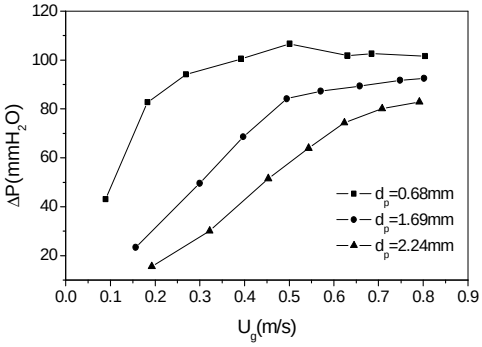


图6.16 粒径对压降的影响

Fig. 6.16 Effect of the power diameter on the pressure drop of the bed

4、床层压降关联式

前面已对影响床层压降的各种因素进行了讨论，本节将这些影响因素以一个综合的关联式予以表达，尤其要考虑装料高度的影响。

由（6.10）和（6.11）可将（6.9）变换为：

$$\Delta P = L_0(1-\varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)g \tag{6.12}$$

P/L_0 随 L_0 的提高而有所增加，因此：

$$\Delta P \propto L_0^{\ B}，\text{B>1.0} \tag{6.13}$$

此外，由于搅拌桨形式、搅拌转速、分布板形式对床层压降均没有明显的影响，因而只需考虑装料高度与颗粒性质对压降的影响，为此，结合式（6.12）与（6.13）并作适当变换得下式：

$$\frac{\Delta P}{(1-\varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)} = A(L_0)^B，\text{A、B 为待定常数} \tag{6.14}$$

对式（6.14）式两边取对数，得：

$$\log\left(\frac{\Delta P}{(1-\varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)}\right) = \log(A) + B\log(L_0) \tag{6.15}$$

将直径不同的大、小两个实验装置（床径 D 分别为 188mm 和 288mm）的实验数据一起回归，得到：

$$\log\left(\frac{\Delta P}{(1-\varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)}\right) = \log(1.03) + 1.19\log(L_0)$$

由此得到压降实验关联式：

$$\Delta P = 1.03\times(L_0)^{1.19}\times(1-\varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g) \tag{6.16}$$

式中，ΔP 单位为 mmH_2O 柱，L_0 单位为 m 。关联最大误差 9.33%，平均误差 3.76%。实验点与关联结果的吻合程度见图 6.17。显然，由关联结果可知，床层压降仅与装料高度有关，与装置大小没有关系。

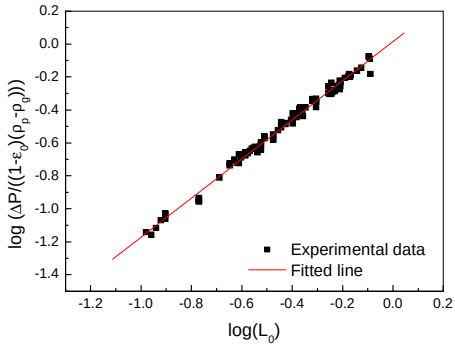


图6.17 床层压降关联结果示意

Fig. 6.17 Comparison of the bed pressure drop between the fitting and the experiment.

以下利用关联式（6.16）计算在床层压降相同情况下，分别处理不同粒径的聚丙烯颗粒时装料高度的变化。如果球型聚丙烯粒径 d_p=2.24mm，粉状聚丙烯粒径 d_p=0.68mm，可计算出：

d_p=2.24mm 时，$(1-\varepsilon_0)(\rho_p-\rho_g)\approx 394$，$\Delta P=1.03\times(L_0)^{1.19}\times 394$

d_p=0.68mm 时，$(1-\varepsilon_0)(\rho_p-\rho_g)\approx 468$，$\Delta P=1.03\times(L_0)^{1.19}\times 468$

令大小粒径时压降相等，可得：

$$\frac{L_0(d_p=2.24mm)}{L_0(d_p=0.68mm)}=(\frac{468}{394})^{\frac{1}{1.19}}\approx 1.16$$

由此可知，在保持床层压降不变的情况下，球型聚丙烯的装料高度与粉状聚丙烯相比可提高 16%。

6.3.2 临界流化速度

当流体通过床层的阻力等于床层中单位截面上颗粒重量时的流体流速称为临界流化速度 U_{mf}，也称为起始流化速度或最小流化速度。它是颗粒床层由固定床转变为流化床的分界速度，流化床的操作气速必须大于临界流化速度，这是流化床反应器与搅拌床反应器的最根本的区别。临界流化速度对流化床的研究、设计与操作都是一个重要的参数。

1、搅拌对 U_{mf} 的影响

(1) 搅拌转速的影响

图 6.18描述了搅拌转速对同种粒径的颗粒的ΔP~U_g 关系的影响情况。表 6.3 则列出了相应的 U_{mf} 值。随着搅拌转速的提高，床层压降呈现出下降的趋势，在搅拌速度较高（大于 45rpm）时，这种趋势比较明显，低转速时，则压降下降不多。U_{mf} 随转速的提高而上升，其上升的趋势与压降的下降趋势一致。根据定义，临界流化气速指的是：当流体通过床层的阻力等于床层中单位截面上颗粒重量时的流体流速，换句话说，表观气速达到临界流化气速时，床层压降等于床层中颗粒重量。考虑到实验装置及工业上实际使用的搅拌桨叶片数目不多，转速较低，对床层中颗粒的影响有限，因而在搅拌流化床的研究中仍沿用普通流化床的理论来定义搅拌流化床的临界流化速度。

一般而言，床层中颗粒重量是一定的，因此，流化床床层压降并不会因为搅拌而产生任何变化，只是由于某些现象（如沟流、气泡等）而导致搅拌和无搅拌之间产生差异。但对于固定床而言，由于气速不大，不存在气泡，沟流也不严重，一般情况下，由于轴向流对颗粒的提升作用，搅拌使固定床床层压降明显下降，从而必需有更高的气速才能产生足够的压降来达到床层中颗粒重量进而使床层

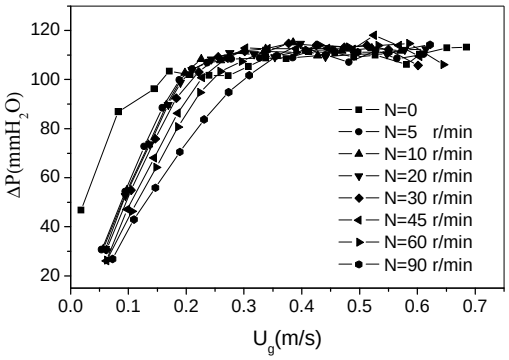
流化，即搅拌提高了临界流化气速 U_{mf} 。一旦气速超过了 U_{mf} ，床层中有气泡存在，沟流现象逐步严重，此时，搅拌桨显示出其抑制沟流、破碎气泡的作用，使床层压降有所增加，这同样也会增大 U_{mf} 。因此，搅拌一般会提高 U_{mf} 。

低转速下，无论在固定床阶段或流态化阶段，搅拌对压降的影响均不显著，因此，正如从表 6.3中所见，有搅拌 U_{mf} 值与转速为零时 U_{mf} 值相差不大。由此可见，对于低转速（小于 30rpm）下的操作过程，可以采用转速为零时的数据来预测搅拌流化床的临界流化速度。因此本文中以下对 U_{mf} 的讨论一般指的是转速为零时的值（除非特指）。

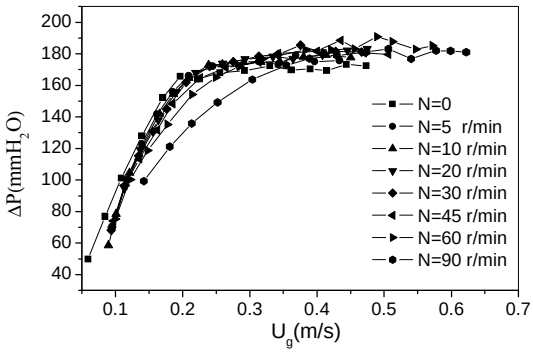
表6.3 不同搅拌转速下的临界流化气速

Table 6.3 Critical fluidization velocities at different rotation speeds of the impeller

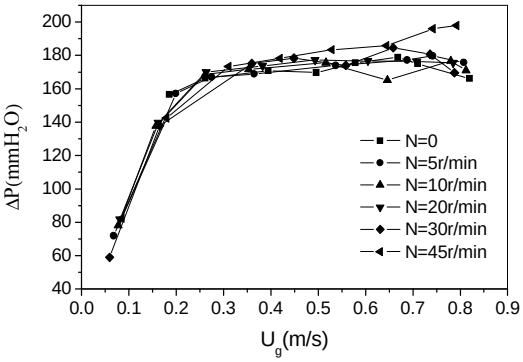
N (rpm)	0	5	10	20	30	45	60	90
Fig. 6.18a	0.19	0.2	0.21	0.21	0.21	0.24	0.26	0.29
Fig. 6.18b	0.19	0.19	0.2	0.22	0.22	0.23	0.25	0.3
Fig. 6.18c	0.21	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21		
Fig. 6.18d	0.21	0.22	0.22	0.22	0.25	0.28		



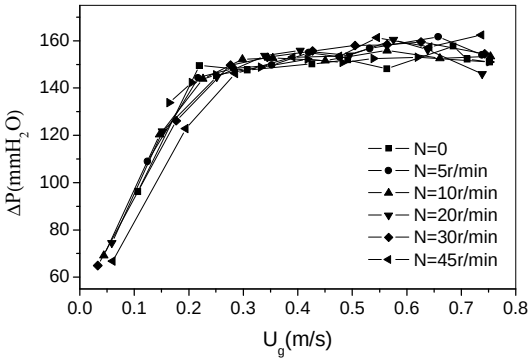
(a) d_p=0.68mm, dual anchor impeller with an orifice gas distributor



(b) d_p=0.68mm frame impeller with an orifice gas distributor



(c) d_p=0.68mm, frame impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor



(d) d_p=0.68mm dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor

图6.18 搅拌转速对临界流化气速的影响

Fig. 6.18 Effect of the rotation speed of the impeller on the critical fluidization velocity

从图 6.18c 和 d 可以发现，在转速较低（N＜30rpm)时，搅拌的作用反而提高了床层压降。一般而言，搅拌有两个作用：消除颗粒间的架桥和提升颗粒。随转速的大小不同，这两种作用的程度是不同的。对框式桨而言，在转速较低时，由于叶片数目少，搅拌桨的主要作用是消除颗粒间的架桥，而对颗粒的提升作用不明显，从而提高了床层密度，使床层压降升高。

(2) 桨叶形式的影响

由图 6.20可见，粒径较小时，桨叶形式对临界流化气速几乎没有影响；而对于粒径为 2.24 毫米的大颗粒来说，桨叶形式对 U_{mf} 的影响很大。框式桨的 U_{mf} 大于相应的上下双锚桨。由于仅考虑转速为零时的情况，因此，搅拌桨只能算作内构件。由于框式桨和上下双锚桨结构上差异较大，上下双锚桨结构较框式桨复杂得多，因而两者对床层的作用有一定差异。

2、实测 U_{mf} 与关联式计算值比较

根据临界流化速度的定义，可对 U_{mf} 进行如下的理论推导：

从式（6.7）和式（6.8）可以得到下式，并记此时的 U_g 为 U_{mf}：

$$\frac{1.75}{\phi_p \varepsilon_{mf}^{\ 3}}\mathrm{Re}_{mf}^{\ 2}+\frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\phi_p^{\ 2}\varepsilon_{mf}}\mathrm{Re}_{mf}=Ar \tag{6.17}$$

式中 $\mathrm{Re}_{mf}=\dfrac{d_p U_{mf}\rho_g}{\mu_g}$ 称为临界颗粒雷诺数

$Ar=\dfrac{d_p^{\ 3}\rho_g(\rho_p-\rho_g)g}{\mu_g^{\ 2}}$ 称为阿基米德数

Wen 和 Yu（1966）[119]多种颗粒在很广的范围内的实验数据发现：

$$\frac{1}{\phi_p \varepsilon_{mf}^{\ 3}}\cong 14$$

$$\frac{1-\varepsilon_{mf}}{\phi_p^{\ 2}\varepsilon_{mf}^{\ 3}}\cong 11$$

将上式代入式（6.17）整理得

$$\mathrm{Re}_{mf}=(33.7^2+0.0408A_r)^{0.5}-33.7 \tag{6.18}$$

对于小颗粒（A_r 很小）时，式（6.18）可简化为：

$$U_{mf}=\frac{d_p^{\ 2}(\rho_p-\rho_g)g}{1650\mu_g} \qquad (A_r<1.9\times10^4) \tag{6.19}$$

对于大颗粒（A_r 很大）时，式（6.18）可简化为：

$$U_{mf} = \left[\frac{d_p(\rho_p - \rho_g)g}{24.5\rho_g}\right]^{0.5} \qquad (A_r > 2.45\times10^7) \tag{6.20}$$

由（6.19）及（6.20）两式，可知

$$U_{mf} \propto d_p^{\ 0.5\sim2.0} \tag{6.21}$$

文献中推荐的有关 U_{mf}关联式很多，但一般认为式（6.18）较好，使用较为普遍。将实验中转速为零时实测的 U_{mf}值作为横坐标，而将由式（6.18）计算得到的 U_{mf}' 作为纵坐标作图得图 6.19。由图可见，计算值普遍低于实测值。最小相对误差 7%，最大相对误差 50%，平均相对误差 27%。对于不同粒径的颗粒而言，U_{mf}' 与 U_{mf}的绝对差值相差不大，而大颗粒的 U_{mf}远大于小颗粒，这表明用式（6.18）来计算本实验条件下的 U_{mf} 时，粒径越大，误差越小。误差是由于所用试验装置的差异、颗粒实际形状系数ϕp 及空隙率ε_{mf}与计算所用的相应值有差别，特别是搅拌桨叶作为内构件的影响所造成的。另外，计算用关联式的适用条件也可能与本实验的实际情况有所不同。

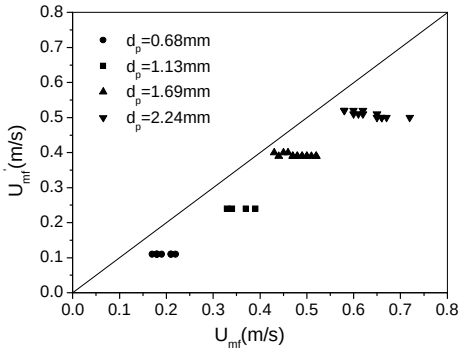


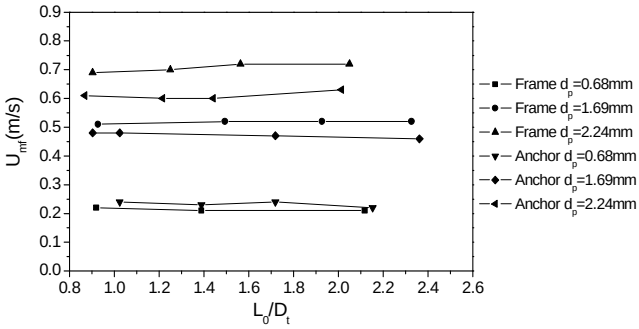
图6.19 U_{mf}实测值与计算值比较

Fig. 6.19 Comparison of U_{mf} between calculated and experimental data

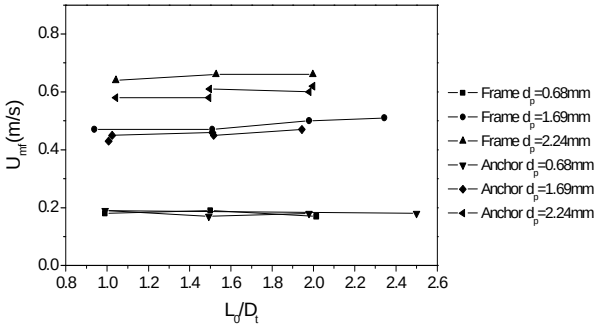
3、装料高度对 U_{mf} 的影响

装料高度的变化虽然使单位床高压降$\Delta P/L_0$ 发生变化，但这并不影响到临界流化速度，因为 U_{mf} 只与单位截面积的空隙率有关，只要床层轴向空隙率保持一致，U_{mf} 就与床层高度无关，这一点与文献中“临界流态化速度与压力无关”的结论是一致的。

图 6.20为在不同颗粒直径条件下，装料高度对临界流化气速的影响。由图可见，不同条件下 U_{mf} 与装料高度的关系几乎可视为平行于横坐标的直线。这表明临界流化气速并不随装料高度的变化而变化，即如果其它条件相同，装料多少对临界流化气速没有任何影响。这一结论对那些气速稍许超过临界流化气速而不致使床层产生明显膨胀的流态化操作过程（大颗粒）而言有着十分重要的意义，因为这样可以大幅度提高装料高度，降低余幅高度，从而提高反应器的空时效率。



(a) Half-cone-shaped cap gas distributor



(b) Orifice gas distributor

图6.20 装料高度对临界流化气速的影响
Fig. 6.20 Effect of the bed height on the critical fluidization velocity

4、粒径对 U_{mf} 的影响

在所有影响临界流化气速的因素中粒径对 U_{mf} 影响最显著。分布板为半锥体风帽罩，粒径增大，单个颗粒流化所需气流曳力也将增大，整个床层的 U_{mf} 必将相应增加，但与装料高度无明显关系。在粒径较小时，桨叶形式对 U_{mf} 无明显影响；而对大粒子，框式桨的 U_{mf} 明显大于上下双锚桨。图 6.20也证实上述结果。

将实验中所用四种粒径物料的 U_{mf}~d_p 关系绘于图 6.21。由图可见，无论对何种分布板与搅拌桨的组合，其临界流化速度与颗粒直径均近似呈线性关系。即

$$U_{mf} \propto d_p^{1.0} \tag{6.22}$$

为验证式（6.17）的合理性，对图中所有点的 Ar 数进行计算，得到如下结果：

$$Ar = 9\times10^3 \sim 4\times10^5 \tag{6.23}$$

该数据处于式（6.19）与式（6.20）的 Ar 数的中间，表明式（6.22）是合理的。

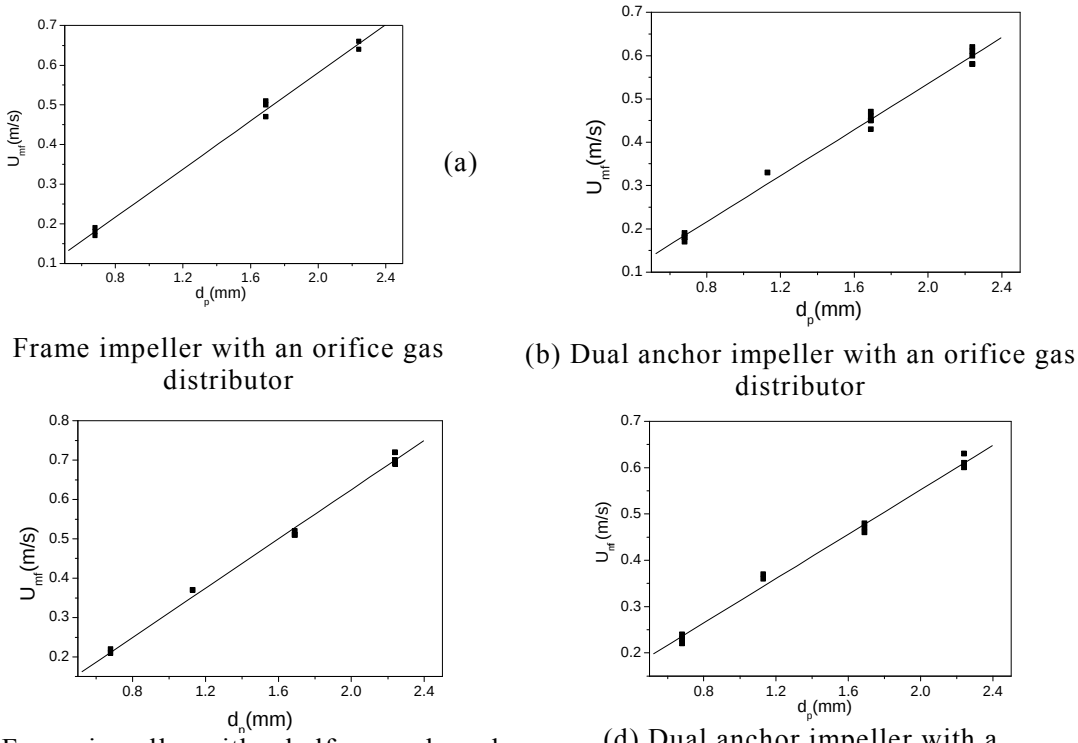
根据以上分析，考虑到颗粒粒径、颗粒密度、气体物性参数等对 U_{mf} 的影响，用含有 U_{mf} 的 Re_{mf} 以及 Ar 这两个无因次数综合考虑如上影响因素，回归得到计算临界流化速度的关联式：

$$Ar = a\times \mathrm{Re}_{mf}^{\ b} \tag{6.24}$$

对四种组合用统一的式子进行回归得到：

$$Ar = 363\times \mathrm{Re}_{mf}^{\ 1.45} \tag{6.25}$$

式中： $\mathrm{Re}_{mf} = 7.8 \sim 140, Ar = 9\times10^{3} \sim 4\times10^{5}$。关联结果见图 6.22。



Frame impeller with an orifice gas distributor

(b) Dual anchor impeller with an orifice gas distributor

(c) Frame impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor

(d) Dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor

图6.21 临界流化气速与颗粒直径的关系

Fig. 6.21 Effect of the powder diameter on the critical fluidization velocity

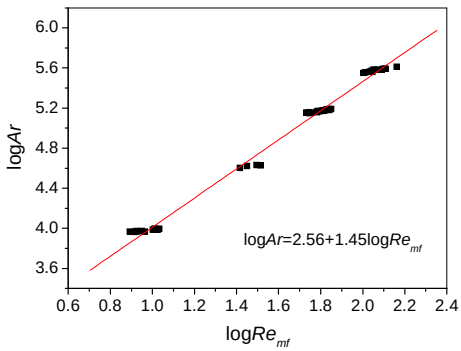


图6.22 实验数据回归结果

Fig. 6.22 Relationship between logAr and $\log\mathrm{Re}_{mf}$

如对式（6.24）稍作变换，可得如下有因次关联式：

$$U_{mf} = 0.083\times\frac{(\rho_p-\rho_g)^{0.69}}{\mu_g^{0.38}\rho_g^{0.29}}\times d_p^{1.07} \tag{6.26}$$

由式（6.25）可知，U_{mf} 近似正比于 $d_p^{1.0}$。利用该式可在处理不同粒径的聚丙烯时，估算临界流化气速，从而初步确定操作气速范围。进行比较发现，（6.25）式所有变量的因次均处于文献关联式（6.19）和（6.20）两式的中间，而关联用

实验数据所涵盖的 Ar =9×10^3~4×10^5，该数值正好位于（6.19）和（6.20）两式所适用的 Ar 的中间，由此可见，关联式（6.25）与文献关联式是吻合的。

6.3.3 装料高度与床层膨胀

在临界点以后，床层中出现气泡。随着气速的增加，气泡大小与数量增加，床层中固体颗粒间的空隙率增大，床层发生膨胀。气泡在分布板上方生成，沿着床层上升，上升过程中发生聚并、长大，最后至床层表面破裂，导致床层高度发生脉动。如果定义固定床的高度即装料高度 L_0，床层空隙率 ε_0，在临界流化速度 U_{mf} 时，床高为 L_{mf}，床层空隙率为 ε_{mf} 。由于实验所用的聚丙烯物料无一例外地均属于粗颗粒，床层在流化之前，几乎没有膨胀，因而，$L_0 \cong L_{mf}$ ，$\varepsilon_0 \cong \varepsilon_{mf}$ 。当气速进一步增大超过 U_{mf} 而为正常的操作气速时，床高和空隙率又分别增大到 L（平均床高）及ε。

床层高度的研究一般采用膨胀比

$$R = \frac{L}{L_{mf}} \tag{6.27}$$

或用空隙率

$$\varepsilon = f\left(U_g\right) \tag{6.28}$$

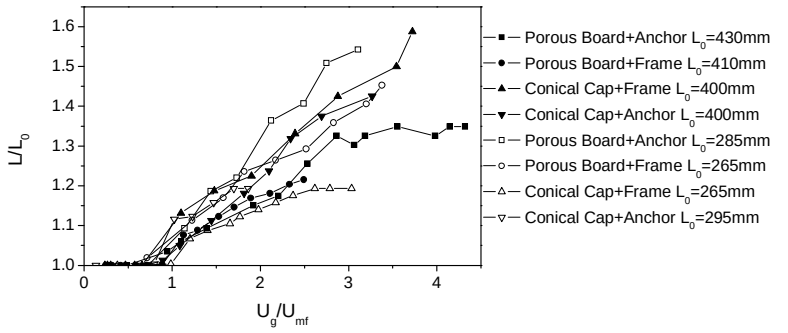
R 与 ε 的关系为

$$R = \frac{L}{L_0} = \frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon} \tag{6.29}$$

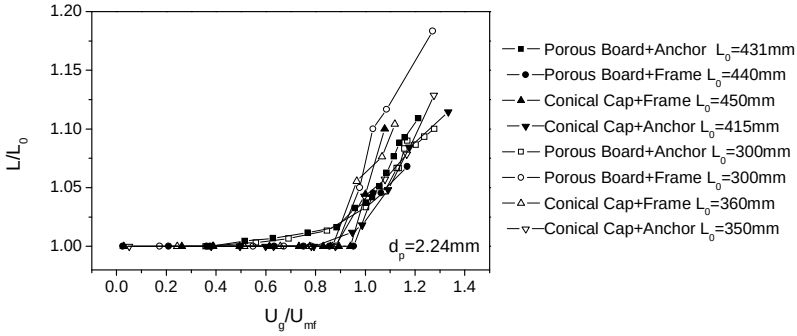
膨胀比和空隙率是流化床设计和计算的重要参数。其数值大小与流化床中气速、颗粒大小等参数有关。

1、气体流速的影响

在松散填充的情况下，床层中产生气泡之前一般难以检测到床层膨胀，而一旦出现气泡床层就会产生明显的膨胀，这是 B、D 类大颗粒的显著特征，也与实验观察一致。而对于小颗粒床层（如 A 类颗粒），直到床层膨胀达 40%，仍可保持分散状态而没有气泡产生。大颗粒较难膨胀的这种特性可能是由于大的球型粒子在正常排列情况下，粒子之间的任何微小的分离都可能导致流体对粒子曳力的大幅度下降，这一点 Rowe（1961）[120]作过详细的描述。松散填充的床层中气体可以很容易地从大球之间的间隙通过，临界流化气速与起始鼓泡气速之间的可能引起床层膨胀的气速差很小，以致于难以检测到。



a) d_p=0.68mm



b) d_p＝2.24mm

图6.23 气体流速对膨胀比的影响
Fig. 6.23 Effect of the gas velocity on L/L_0

图 6.23为大小粒径的床层膨胀比较图。由图可见，当流化数 U_g/U_{mf} 小于 1.0 时，两种粒子几乎无膨胀现象；而当流化数接近或大于 1.0 时，床层产生明显的膨胀，这是由于床层中有气泡产生的缘故。随流化数的增加，颗粒大的粒子的床层膨胀速度大于小粒子，这与 D 类颗粒特性是一致的。

2、粒径与床层膨胀

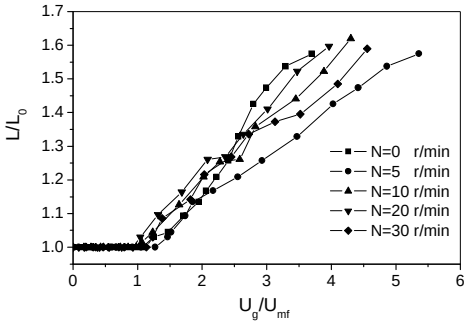
由图 6.23可以发现，对大、小两种粒子，在流化数小于 1.0 时床层膨胀比很小；而当流化数超过 1.0 以后，床层急剧膨胀，床层膨胀的速度又以 d_p=2.24mm 的大颗粒为甚。床层膨胀得太快说明床层中产生了过多的大气泡，甚至产生节涌，易于进入不稳定流化区。

实验过程中发现，对 d_p=0.68mm 的小颗粒，在装料高度与床径比 L_0/D<3.0 的情况下，即使对普通流化床而言，一般也不会产生明显的节涌现象；而在普通流化床中处理 d_p=2.24mm 的大颗粒时，除非 L_0/D 非常小（如 L_0/D<1.0），否则一般当流化数 U_g/U_{mf}>1.1~1.2 时即有明显的节涌产生。搅拌流化床中处理大颗粒情况则有明显不同。只有当 L_0/D >2.0 而且 U_g/U_{mf}>1.2 时，床层中才会产生明显的节涌，而且随着搅拌转速的提高，节涌现象逐渐减弱。由此可见，在抑制节涌现象方面，搅拌流化床明显优于普通流化床。而就大小颗粒而言，大颗粒更容易产生节涌。因此，对大颗粒流化床，为了避免节涌等导致床层操作不稳定因素，操

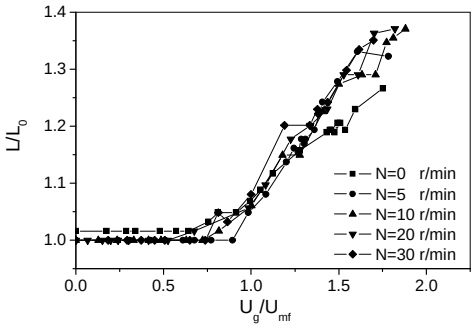
作气速应控制在临界流化气速附近，流化数不宜过大。而且只要是在临界流化气速附近操作，床层的膨胀几乎可以忽略。这从床层稳定性的角度说明了球型聚丙烯更适合于采用“密相流化床”的道理。

3、搅拌的影响

图 6.24表示较低转速范围内流化数(U_g/U_{mf})与床层膨胀比(L/L_0)的关系。对于大颗粒而言，临界流化速度即是气泡起始速度，而床层膨胀主要是由于床层中气泡所引起，因此，在 U_g/U_{mf} <1 时，床层几乎没有膨胀。从图中可见搅拌转速对膨胀比没有明显的影响。这说明叶片可以破碎大气泡，阻碍气泡聚并，但气泡总体积保持不变，即床层中持气量不因搅拌而改变。这样有助于增加气固接触和热质传递，同时可提高床层的操作稳定性。



(a)D=188mm d_p=0.68mm, frame impeller with an orifice gas distributor



(b)D=188mm d_p=2.24mm, frame impeller with an orifice gas distributor

图6.24 搅拌对床层膨胀的影响

Fig. 6.24 Effect of the rotation speed of the impeller on L/L_0

4、空隙率

空隙率ε 的变化规律实际上也就是床层膨胀的变化规律。为了得到空隙率与操作参数及物性参数之间的关系，对实验数据进行回归。由于床层表面脉动很大，特别是伴随有节涌产生时，床高的测定有较大的误差，从而使得试验数据分散性较大。

用阿基米德数 Ar 来反映物性参数的影响，用颗粒雷诺数 Re_p 表示操作参数的影响，将ε 表示为如下形式：

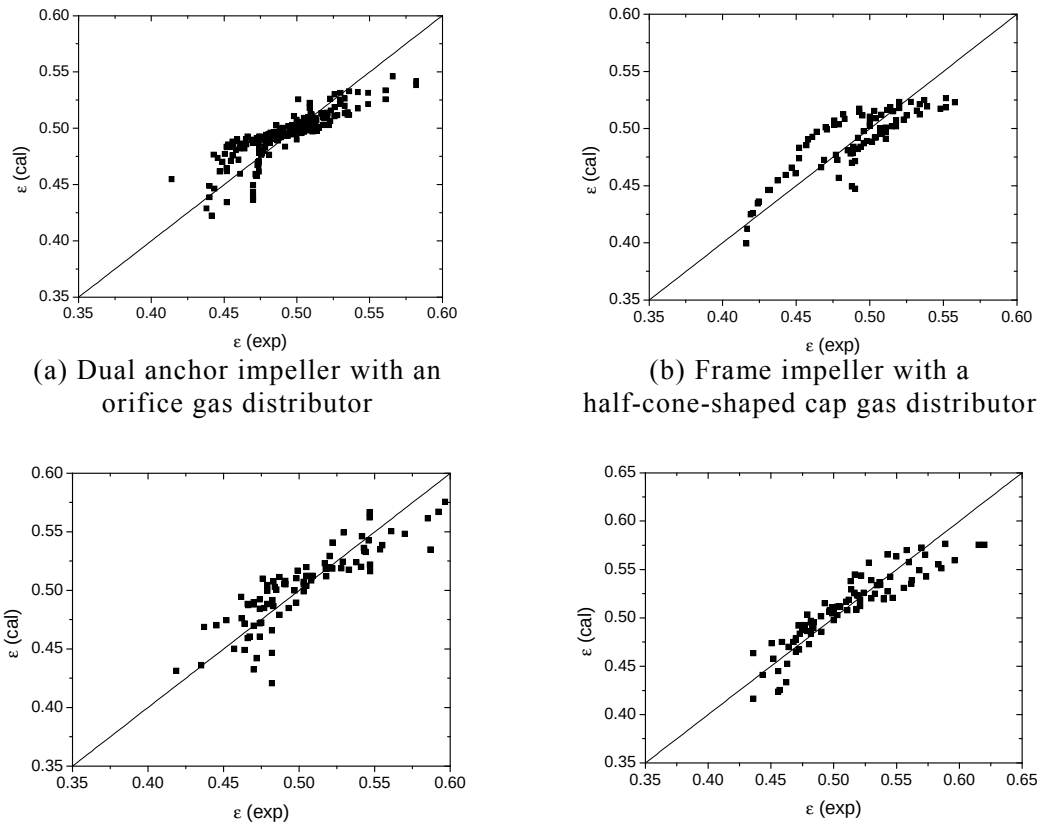
$$\varepsilon = a_1 \mathrm{Re}_p^{\,a_2}\, Ar^{a_3}$$

上下双锚，多孔板：$\varepsilon = 0.645 \cdot \mathrm{Re}_p^{\,0.1}\, Ar^{-0.0576}$

框，多孔板：$\varepsilon = 0.518 \cdot \mathrm{Re}_p^{\,0.091}\, Ar^{-0.0347}$

框，半锥帽：$\varepsilon = 0.71 \cdot \mathrm{Re}_p^{\,0.149}\, Ar^{-0.0823}$

上下双锚，半锥帽：$\varepsilon = 0.68 \cdot \mathrm{Re}_p^{\,0.174}\, Ar^{-0.0886}$



(a) Dual anchor impeller with an orifice gas distributor

(b) Frame impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor

(c) Frame impeller with an orifice gas distributor

(d) Dual anchor impeller with a half-coned-shaped cap gas distributor

图6.25 空隙率计算值与实验值对比

Fig. 6.25 Comparison of voidage between calculated and experimental data

5、床高径比与颗粒性能的关系

装料高度的提高要受到床层直径的影响。一般来说流化床都要避免节涌的出现。静止床高 L_0 与反应器直径 D_t 之比 L_0/D_t 之值越大，气泡直径越大，气固接触效率越低；当 L_0/D_t 大到某一值时，气泡直径就会大到与反应器直径一样，此时就会产生节涌。

许多研究者提到可用 L_0/D_t 这个因子来判断是否会产生节涌。在所有影响产生节涌时 L_0/D_t 值的因素中，粒子直径 d_p 是最主要的，其次是颗粒密度ρ_p 和气体粘度μ_g 。因此，当颗粒直径增加时欲提高装料高度必须要考虑到节涌问题。

王尊孝等（1987）[121]提出连续节涌不能操作的关联式为：

$$L_m / D_t \geq 1.2 d_p^{-0.365}$$

利用上式对 0.68mm 和 2.24mm 这两种 PP 颗粒进行计算如下（床径按 3.15m）：

d_p =0.68mm $L_m/D \geq 1.2 d_p^{-0.365} = 17.2$， $L_m \geq 54.2$m 时产生连续节涌；

d_p =2.24mm $L_m/D \geq 1.2 d_p^{-0.365} = 11.1$， $L_m \geq 35.0$m 时产生连续节涌。

目前，最高操作高度仅为 5.7m，其装料高度则更低，远未达到节涌条件。

如果用该釜生产大颗粒的球型 PP，根据以上计算结果，即使提高到满釜操作(<16m)也不可能产生节涌。因此在生产大颗粒 PP 时，若使用增加床层高度来提高产量不必担心产生连续节涌的问题。

6.3.4 小结

1. 床层压降

由于沟流程度的不同，理论推导的床层压降与装料高度呈线性关系（即单位装料高度的床层压降与装料高度无关）不成立。装料高度越高，单位装料高度的床层压降越大。因此，对于 B、D 两类颗粒，不能采用理论床层压降的关系式 $\Delta P = L_0(1-\varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)g$ 来估算不同装料高度流化阶段的床层压降。

颗粒粒径越大，相应的颗粒堆积密度变小，床层空隙率增大，由此而导致床层压降减小。因此，在反应器中，即使粒径较大的球型聚丙烯的装料高度比粒径较小的粉状聚丙烯大 16%，床层压降仍可保持不变。

流态化阶段，床层压降趋于同一稳定值，与反应装置的大小、搅拌桨叶形式及搅拌转速以及分布板的形式均无关。在物料性能一定时，床层压降仅为装料高度的单值函数，即床层压降直接反映了装料高度的大小，因此，可由床层压降来控制装料高度或装料体积。

搅拌桨能显著地抑制床层中的沟流，从而增强气固接触。上下双锚桨与框式桨相比，它更有利于提高床层的操作稳定性，也更有利于气固接触。

床层压降与装料高度及颗粒性能的关系可用如下关联式表示：

$$\Delta P = 1.03 \times (L_0)^{1.19} \times (1-\varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)$$

利用上述关联式，可以估算床层压降随装料高度的变化，或根据床层压降来估算床层内装料体积的大小。

2. 临界流化速度

临界流化气速 U_{mf} 与床层装料高度无关。这表明，在一定范围内使床层产生流化的操作气速不受反应器内装料量的限制。因此，保持操作气速不变的情况下，适当提高装料高度不会对床层流化状况产生影响。

搅拌转速 N < 30 rpm 时，不同搅拌转速对应的 U_{mf} 无明显差异；$N > 45$rpm 时，随 N 的上升，各转速所对应的 U_{mf} 相应增大。因此，在低转速条件下，可采用转速为零时的 U_{mf} 数据来表示有转速时的 U_{mf} 。

U_{mf} 与颗粒直径 d_p 呈线形关系，通过低转速下的实验数据回归得到关联式：

$$U_{mf} = 0.083 \times \frac{(\rho_p - \rho_g)^{0.69}}{\mu_g^{0.38} \rho_g^{0.29}} \times d_p^{1.07}$$

该式可用来估算不同粒径的聚丙烯颗粒的临界流化气速，确定操作气速范

围。同时，该式还表明处理球型聚丙烯和粉状聚丙烯时，若要达到相同的流化状态，则处理球型聚丙烯时的操作气速要高于处理粉状聚丙烯时的操作气速，气速提高的比例近似等于粒径增加的比例。

3. 装料高度与床层膨胀

随操作流化数的增加，粒径较大颗粒的床层膨胀明显高于粒径较小颗粒，大颗粒床层中更容易产生节涌现象。因此，当流化床中物料为大颗粒时，为了保证床层操作稳定性，操作气速应控制在稍高于临界流化气速的范围以内进行“密相操作”。

搅拌有助于抑制床层中节涌的产生，转速越高节涌现象越弱。

6.4 搅拌流化床压力脉动分析

压力脉动现象是气固流化床中床层不均一的表征，不同流化状态下的床层压力脉动特性也不同。因此，可以采用床层压力脉动特性作为气固流化床中流化质量的判据。

流态化质量是以床层压降的脉动，床层局部径向、轴向密度的变化，床层料面起伏比等参数来评价。床内颗粒物料的分级、温度分布、传热和传质，以及流化床本身的振动等都在不同情况下也可用作判断流化状态的手段。影响流化质量的主要因素有以下几个方面：颗粒性质；流体的性质与速度；床高与床高/床径比；内构件，对于带搅拌的流化床包括搅拌桨形状、搅拌转速、分布器形状等。

6.4.1 压力脉动统计分析方法

统计理论指出，当随机变量的可能值密集在数学期望附近时，方差较小；在相反情况下，方差较大，所以由方差和标准偏差的大小可以推断随机变量分布的分散程度。对于均值为零的随机变量，方差和标准偏差分别与均方值和均方根相等。

将床层中瞬态压降□P 分解为平均值 $\Delta\overline{P}$ 与脉动值 $\Delta P'$ 之和，即

$$\Delta P = \Delta\overline{P} + \Delta P'$$

则在一定操作条件下，$\Delta\overline{P}$ 为定值，$\Delta P'$ 为随机变量，此时 $\Delta P'$ 的均值为零，故而 $\Delta P'$ 的标准偏差与均方根值相等，即有

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\Delta P_i - \Delta\overline{P})^2}$$

当数据采样值大于一定数量时，样本的标准偏差可作为该点的总体偏差。

6.4.2 幅值与标准偏差

在鼓泡流态化阶段，上升的气泡之间会发生相互作用，导致气泡的聚并或破

碎，而压力脉动的幅值和标准偏差能直接反应气泡的大小。

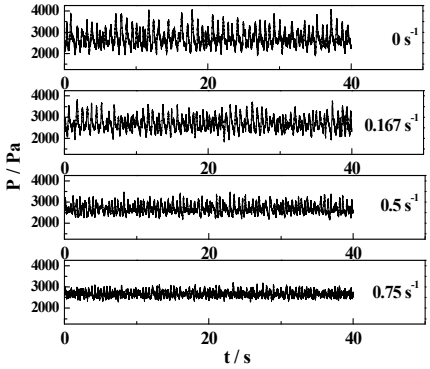


图6.26 压力脉动信号 U_g=0.66m·s^{-1} (PP1.13)
Fig. 6.26 Original signal of pressure fluctuation at different rotation speeds of the impeller (PP1.13)

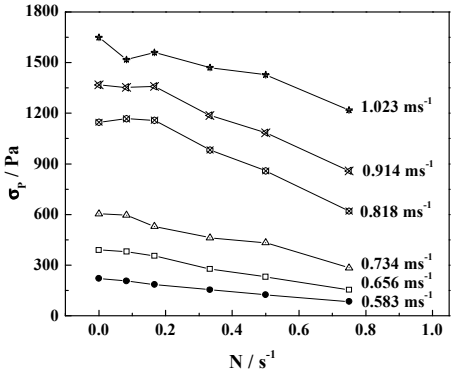
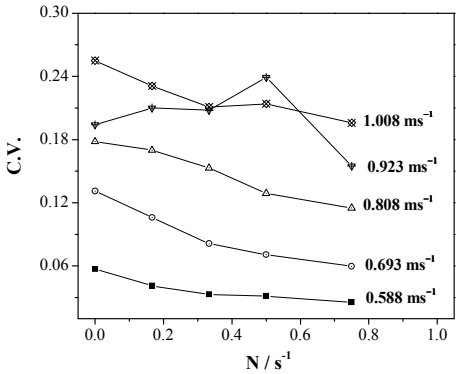


图6.27 压力脉动标准方差 (PP1.13)
Fig. 6.27 Standard deviations of pressure fluctuation at different gas velocities (PP1.13)

图 6.26为不同转速下的压力脉动对比，在相同气速下，当搅拌桨转速为 0 s^{-1}时，压力脉动曲线脉动最剧烈；随着转速的增加，压力脉动幅值减小。图 6.27为不同搅拌桨转速下气泡的压力脉动的标准偏差，随着搅拌桨转速的增大，压力脉动的标准偏差逐渐减小。由于搅拌桨的存在，粒子不断强行进入气泡内部，气泡不断破碎，大气泡、沟流和节涌(也可理解为大气泡)消失，床层保持良好的流化状态。同时，搅拌桨的转动还有阻挠气泡聚并、加剧气泡破碎以及维持气泡小且均匀状态的作用，并且搅拌桨转速越大，作用越明显，从而使小气泡所占的比例变大，并进而使搅拌流化床的压力脉动标准偏差随搅拌桨转速的增大而减小。

6.4.3 相对标准偏差



PP1.13, H_{tap}=0.035m, Hs=0.535m

图6.28 相对标准偏差 C.V 与转速关系
Fig. 6.28 Effect of the rotation speed of the impeller on the critical velocity (CV) for different gas velocities

相对标准偏差 C.V.值主要表明压力脉动相对于平均压力的大小。C.V.值越大，表明压力脉动越剧烈。图 6.28为 C.V.值与搅拌桨转速和气速的关系。从图

中可以看出，C.V.随搅拌桨转速的增加而逐渐减小，由于搅拌桨的转动使压力脉动的标准偏差减小，幅值减小，进而使 C.V.减小，提高了流化床运行的稳定性。在流化状态下，随气速的增加，气室的压力增加，而脉动值增加更多，导致 C.V.随 U_g 的增加而增加,并且几乎线性增加。

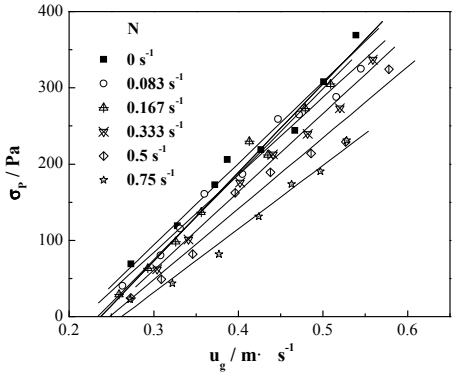
流态化系统按流化类型可分为三类：散式流态化、聚式流态化和三相流态化。有液固、气固流态化和气液固三相流态化。对于气固流化床，床层结构存在显著的不均匀和不稳定性，在低气速条件下，气体凝聚为气泡，成为不均匀性的主要特征，而在高气速条件下，颗粒聚集为不断形成而又不断崩溃的团聚体，且在流场中不均匀分布，称为聚式流态化。流态化类型的差别主要由流体属性（密度、粘度等）和颗粒特性（粒径、密度、颗粒形态等）所决定，同时操作条件（流体速度、固体通量、温度、压力等）有关。

关于普通的气固流化床中流化类型的判定已有不少的研究，目前流化类型的判定主要有两种方法：一是基于颗粒在流体中分散的均匀与否，从实验角度回归判别；二是基于床层稳定性，在一定假设基础上从理论建立相应的识别式。前者如 Wilhelm 和 Kwauk（1948）[122]在实验基础上提出了 Fr_{mf} 的判别式；Harrison（1961）[123]指出以气泡与颗粒直径比 De/d_p 作为判据；Broadhurst 和 Bechker（1975）[124]及 Liu D（1996）[125]等分别测量床层膨胀高度和空隙率提出了相应的判别准数。后者如 Remero 和 Johson（1962）[126]基于流化床稳定性理论提出了 Fr、Re_p 等四个无因次群识别式；Verloop 和 Heertjes（1970）[127]假定在流化床中空隙率的传播速度大于压缩流体中弹性波的传播速度时才能产生气泡，由此为基础提出了聚式流化的条件；Foscolo 和 Gibilaro（1984）[128]根据流体和颗粒间相互作用提出了散式流化与聚式流化的动力学判别式。

目前对流化类型的判别很不一致，基于床层稳定性理论推导出的判别式对于气-固流化系统误差较大，而且一般以测量空隙率为基础，测量方法复杂，难以直观的确定流化系统的流化类型。

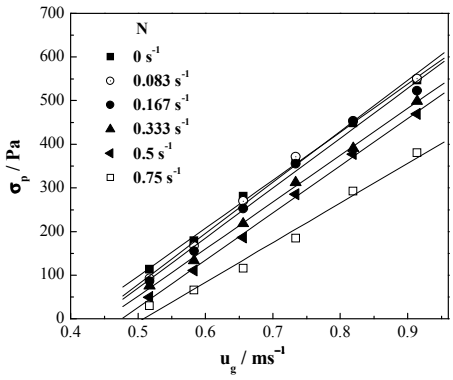
周章玉等（1999）[129]认为对玻璃珠、天然刚玉等属于 Geldart A 类等的物料，对于较细颗粒，当操作气速 U_g 接近临界流化速度 U_{mf} 时，床层压力脉动快速增大，但达到临界流化速度后，压力脉动不随气速 U_g 的增大而增大，基本保持不变，压力脉动的标准偏差随流速的变化关系曲线上出现水平段，床层流化平稳，无明显气泡产生，床面无明显扰动，颗粒在流体中分布均匀，流化类型为散式流化，此时压力脉动的标准偏差主要来自于外界因素的影响和颗粒在平衡位置附近的微小振动等引起的床层压力偏差。随着操作气速的进一步增大，标准偏差曲线在经历较长的一段水平直线后又开始出现上升，床层逐渐有气泡产生，床面扰动增大，床层进入鼓泡流化阶段。此时床层中的压力脉动由两部分组成，其一为床层压力的基本脉动，包括外界因素的影响及颗粒的振动；其二为气泡的生成、长大、上升运动、聚并及其在床面的破裂等使压力脉动增大，并逐渐占据主导地位。

不同搅拌桨转速下的 B 类颗粒 PP0.68 及 D 类颗粒 PP1.13 的压力脉动标准偏差与气速的关系分别见图 6.29和图 6.30。当搅拌桨转速为 0 s^{-1} 时，最小鼓泡速度 U_{mb} 等于最小流化速度 U_{mf}，而搅拌桨转速大于 0 s^{-1} 时，最小鼓泡速度大于最小流化速度，流化床出现了通常 A 类颗粒所特有的散式流态化现象。



PP0.68

图6.29 不同转速时压力脉动的标准偏差
Fig. 6.29 Rotation speed variation effect on standard deviation of pressure



PP1.13

图6.30 不同转速时压力脉动的标准偏差
Fig. 6.30 Effect of the rotation speed on the standard deviation of pressure

一般来说，对于 Geldart A 类颗粒的床层，由于颗粒较小，在气速超过最小流化速度的一段操作范围内，多余的气体可进入颗粒群中，从而形成散式流态化[130]。而 B 类和 D 类颗粒则很难形成散式流态化。但对于搅拌流化床来说，由于搅拌的作用增强了物料的流动性，使气体容易进入颗粒群，因而使 B 类和 D 类聚丙烯颗粒产生了散式流态化特性。

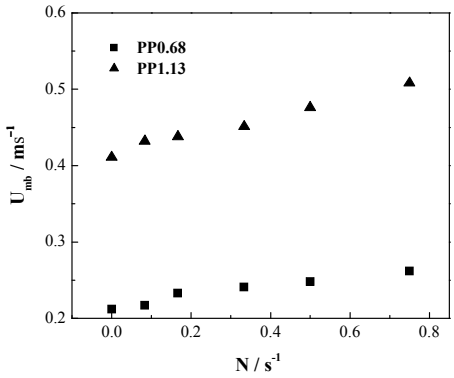


图6.31 不同搅拌桨转速下的 U_{mb}
Fig. 6.31 Effect of the rotation speed of the impeller on U_{mb}

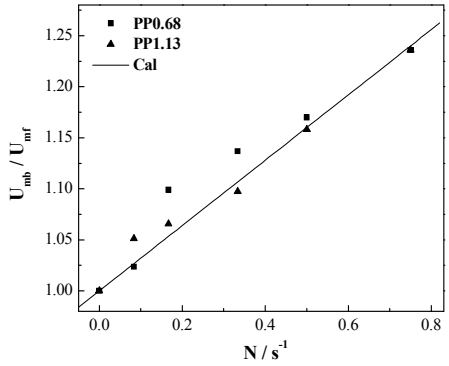


图6.32 U_{mb}/U_{mf} 与搅拌转速的关系
Fig. 6.32 Relationship between U_{mb}/U_{mf} and rotation speed N

最小鼓泡速度随搅拌桨转速的变化规律如图 6.31所示。从图中可知，最小鼓泡速度大于最小流化速度，且随搅拌桨转速的增加而线性增加。

将图 6.31中实验得到的最小鼓泡速度 U_{mb} 及最小流化速度 U_{mf} 与搅拌桨转速 N 的关系拟合得到以下关联式：

$$U_{mb}/U_{mf} = 0.32N+1 \tag{6.30}$$

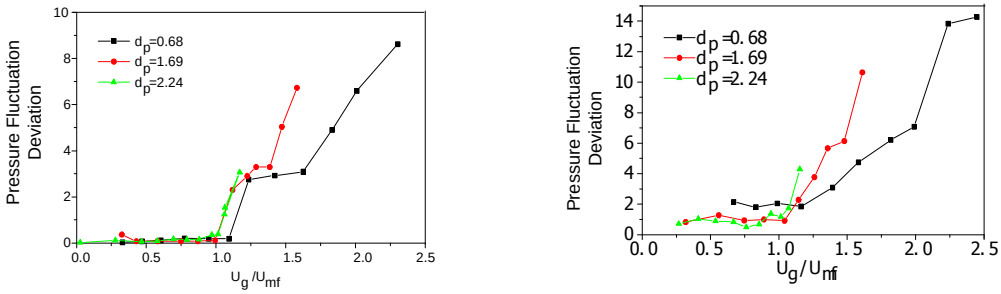
式中转速的适用范围为 0～0.75 s^{-1}。图 6.32为拟合直线与实验数据的比较，可见线性符合较好，且两种颗粒的数据基本重合。这说明 U_{mb}/U_{mf} 和搅拌桨转速呈线性关系，而和颗粒的粒径等物性基本无关。最小鼓泡速度和颗粒物性的关系主要体现在 U_{mf} 中。

6.4.4流化质量的压力脉动分析

1、粒径

影响流化质量的颗粒性质包括颗粒粒径及其分布，颗粒的密度、形状、流动性以及其在反应过程中是否聚集长大或缩小等。对 Geldart A 型颗粒，其平均粒径为 60-80μm，具有良好的流动性、小的气泡和好的传热特性。在固体颗粒中，含有 20-35%的细粉对于改善流化质量有明显效果，粒径分布均一的粗颗粒更难流化。

从图 6.33可以看出，在相同的操作条件下，在临界流化气速前，压力脉动的偏差不大；当操作气速超过临界流化气速后，粒径大的物料脉动幅度大于粒径小的物料，即大粒径的物料在流化时更易出现气泡的生成、聚并，影响流化质量。



(a) Frame impeller with an orifice gas distributor, L_0/Dt = 1.4, N = 0 rpm

(b) Frame impeller with an orifice gas distributor, L_0/Dt = 1.4, N = 10 rpm

图6.33 不同转速时粒径对流化质量的影响

Fig. 6.33 Effect of the powder diameter on the pressure fluctuation deviation

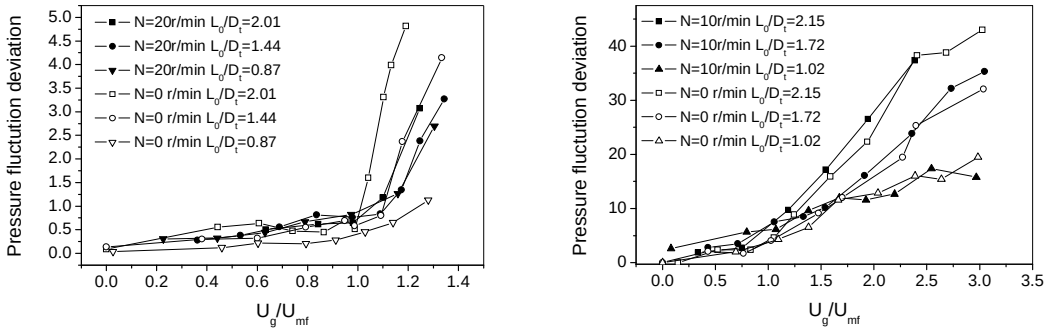
2、装料高度

对粗颗粒（粒径为 2.24 毫米的聚丙烯）物料，当搅拌转速为零时，在临界流化气速前，装料高度对压力脉动的影响不大；在临界流化气速后，随装料高度的增加，压力脉动增大，去除压力的基本脉动，气泡的生成、长大、聚并及其在床面的破裂加剧，流化质量随装料高度的增加而变坏。

对细颗粒（粒径为 0.68 毫米），在临界流化气速前，装料高度对流化质量无影响；当气速大于临界气速后时，随装料高度的增加，流化质量下降。

因为在流化床中加入了搅拌桨，搅拌桨的存在对流化质量有一定的改善，对锚式桨，其最高点的位置 H 为 1.4 倍床径的位置，从图 6. 34a 可看出，在装料高

度小于 1.5 倍床径时，装料高度的影响相对较小；当装料高度大于 1.5 倍床径时，装料高度对流化质量的影响明显，压力脉动剧增，流化质量变差。



(a) d_p=2.24mm, dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor

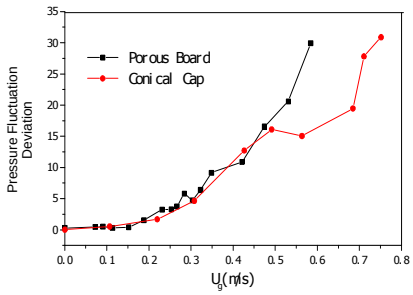
(b) d_p=0.68mm, dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor

图6.34 粒径为 0.68mm 时装料高度对流化质量的影响

Fig. 6.34 Effect of the bed height on the pressure fluctuation deviation

3、分布器

流化床气体分布器是流态化必不可少的重要构件，分布器最主要的作用是布气要均匀，避免流化过程产生沟流、节涌等不正常流化。图 6.35为多孔板分布器与半锥帽分布器的比较，可以看出，当小气速时，多孔板和半锥帽对流化质量的影响基本相同，但在大气速的情况下，采用半锥帽作分布器的床层脉动性远小于多孔板作分布器的床层，总的来说，半锥帽分布器的布气及稳定床层作用优于多孔板。



(Dual anchor impeller，PP0.68, L_0/Dt = 1.4, N = 0 rpm)

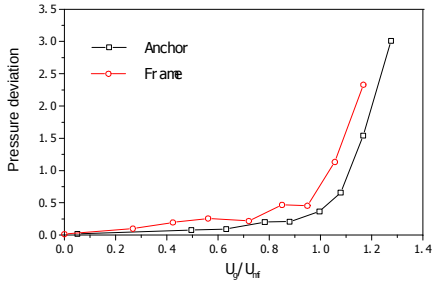
图6.35 分布器对流化质量的影响

Fig. 6.35 Effect of the type of gas distributor on the pressure fluctuation deviation

4、内构件

气固流化床中气泡生成、长大最后在床层表面破裂而离去，气泡的存在给气固流态化造成流化不均一，气固接触不良，进而影响到反应效率。有气泡在流化床中迅速上升，加速了颗粒和乳化相气体的返混，造成原料和产物在床内的停留时间增长，给二次反应增加了时间，影响了反应的选择性，且随着床层直径的放大，这些缺点将更为突出。为了消除气泡造成的不良影响，在床内设置某种结构形式的内构件是行之有效的办法。

常见内构件可分为两类，一类为水平构件，如多孔板、挡网、百叶窗挡板等；另一类为垂直构件。垂直管束是流化床内垂直构件的主要结构形式。Volk（1962）[131]指出垂直管束具有延缓气泡在床内上升速度、增进气固之间接触、减少细粒带出与减少放大效应的优点。在流化床中加入垂直管束，不仅在高气速而且在低气速时也能改善流化状态，克服床层底部的局部不稳定死区，减少床内气固的返混，利于反应转化率的提高。



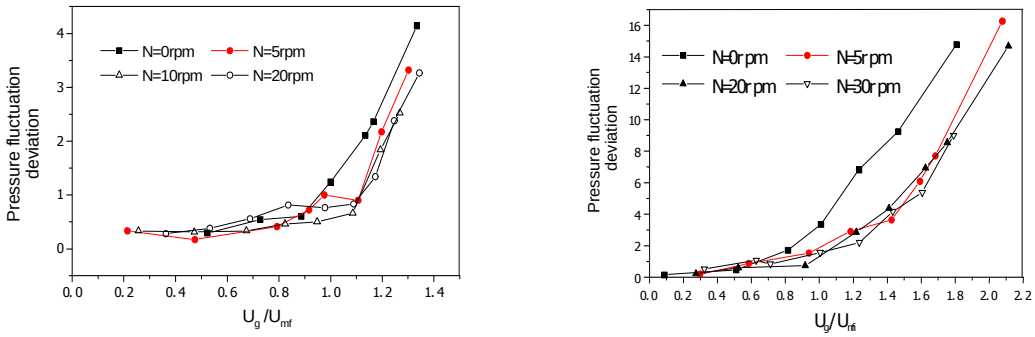
(without agitation, half-cone-shaped cap gas distributor, PP2.24, L_0/Dt = 1.22)

图6.36 搅拌桨型对流化质量的影响

Fig. 6.36 Effect of the type of impeller on the pressure fluctuation deviation

在流化床中，加入搅拌装置，搅拌时，颗粒之间的摩擦大为减少，使流化过程在聚丙烯流化床反应器中，搅拌桨形式为锚式及框式两种。在实验条件下，当搅拌转速为零时，搅拌桨可以看作是床层内构件，与垂直管束的作用相当。图6.36为两种桨型对床层流化质量的比较，锚式桨的减缓气泡的生成、长大、聚并作用优于框式桨。当流化床中加入搅拌桨时，气泡包住搅拌桨，沿搅拌桨往上升，气泡稳定，不易聚并。而锚式桨中相当于管束作用的比例高于框式桨。

得到强化，对具有强粘附性的湿粉体及易产生凝聚物的过程，搅拌流化床有很好的适用性。另外两种桨型都具有刮壁功能，这对聚合反应中防止聚合物粘壁具有一定的功能。从图 6.37可以看出，在实验范围内，搅拌转速对流化质量的影响较小，压力脉动幅度无明显区别，但比无搅拌时的流化质量有一定的改善。



(a) PP2.24，L_0/Dt=1.44　　(b) PP1.13，半锥帽+锚 L_0/Dt=1.3

Dual anchor impeller with a half-cone-shaped cap gas distributor

图6.37 搅拌转速对流化质量的影响

Fig. 6.37 Effect of the rotation speed of the impeller on pressure fluctuation deviation

6.4.5 小结

聚丙烯颗粒属于难流化的 B 或 D 类颗粒，该颗粒的最小鼓泡速度接近临界流化速度，不存在散式流化阶段；

桨叶高于料面时，装料高度的增加对流化质量影响较小；

半锥帽分布器的流化状态优于多孔板分布器；

上下双锚式搅拌桨的流化质量优于框式搅拌桨；

在本实验范围内，当转速大于 5rpm 时，搅拌转速对流化质量无明显影响，但都优于搅拌转速为零时的流化质量。

6.5 本章小结

1、搅拌流化床中搅拌器对流化的影响

由于搅拌力的影响，床层中颗粒之间的内摩擦力大大减少，流态化过程得到强化。特别是对具有强粘附性的固体颗粒或易产生凝聚物的过程，合适的搅拌装置可有效地防止颗粒之间的粘附、结块，以及颗粒在床层壁面的附着，保证产品质量。

搅拌可有效地消除床层颗粒中的沟流现象，减少气体短路，抑制和破碎气泡，从而增强气固接触，提高床层操作稳定性。

搅拌有助于抑制床层中节涌现象，搅拌转速越高，节涌越弱。搅拌对床层平均膨胀高度没有影响。

2、搅拌流化床的临界流化速度 U_{mf}

在低搅拌转速（N< 30rpm）下，不同搅拌转速对应的 U_{mf} 无明显差异；搅拌转速提高时，床层压降ΔP 与表观气速 U_g 的特性曲线变平缓，所对应的 U_{mf} 相应增大。因此，在低转速条件下，可忽略搅拌对 U_{mf} 的影响，直接采用搅拌速度为零时的数据来预测搅拌流化床的最低操作气速。

U_{mf} 与颗粒直径 d_p 呈线性关系，通过低转速下的多孔分布板、半锥帽分布板、框式桨、双锚桨实验数据的回归，得到关联式：

$$U_{mf} = 0.083 \times \frac{(\rho_p - \rho_g)^{0.69}}{\mu_g^{0.38} \rho_g^{0.29}} \times d_p^{1.07}$$

该式可用来估算不同粒径的聚丙烯颗粒的临界流化气速，确定操作气速范围。同时，该式还表明处理球型聚丙烯和粉状聚丙烯时，若要达到相同的流化状态，则处理球型聚丙烯时的操作气速要高于处理粉状聚丙烯时的操作气速，气速提高的比例近似等于粒径增加的比例。

临界流化气速 U_{mf} 与床层装料高度无关。这表明在一定范围内使床层产生流化的操作气速不受反应器内装料量的限制。因此，保持操作气速不变的情况下，

适当提高装料高度不会对床层流化状况产生影响。

3、搅拌流化床的搅拌功率特性

随表观气速的增加，搅拌功率特性可以分为四个阶段。表观气速 $U_g<0.2U_{mf}$ 的低气速下，气体和固体颗粒没有作用；$0.2U_{mf}<U_g<0.8U_{mf}$ 气速范围，颗粒层膨胀，搅拌功率 P 与搅拌转速 N 近似成正比；当 $U_g\geqslant1.5U_{mf}$ 时，即完全流态化状态时，搅拌功率和颗粒直径、床层高度、分布板结构等基本无关，本文的实验数据表明 $P\propto N^{1.7}$；表观气速在临界流化气速附近，$0.8U_{mf}<U_g<1.5U_{mf}$，搅拌功率表现出过渡特性。

4、搅拌流化床的床层压降

搅拌作用能显著地抑制床层中的沟流，表现在床层压降ΔP 与表观气速 U_g 的特性曲线变平缓。流态化阶段，床层压降趋于同一稳定值，与反应装置的大小、搅拌桨叶形式、搅拌转速以及分布板的形式均无关。在物料性能一定时，床层压降仅为装料高度的单值函数，即床层压降直接反映了装料高度的大小。

对经典的关联式进行修正，得到床层压降与装料高度及颗粒性能的关系：

$$\Delta P=1.03\times(L_0)^{1.19}\times(1-\varepsilon_0)(\rho_p-\rho_g)$$

颗粒粒径越大，相应的颗粒堆积密度变小，床层空隙率增大，由此而导致床层压降减小。

5、搅拌流化床的稳定性

随操作流化数 U_g/U_{mf} 的增加，粒径较大颗粒的床层膨胀明显高于粒径较小颗粒，大颗粒床层中更容易产生节涌现象。因此，当流化床中物料为大颗粒时，为了保证床层操作稳定性，操作气速应控制在稍高于临界流化气速的范围以内进行“密相操作”。搅拌有助于抑制床层中节涌的产生，转速越高节涌现象越弱。

聚丙烯颗粒属于难流化的 B 或 D 类颗粒，其最小鼓泡速度接近临界流化速度，不存在散式流化阶段。压力脉动实验结果表明：当转速大于 5rpm 时，搅拌转速对流化质量无明显影响，但都优于搅拌转速为零时的流化质量；桨叶高于料面时，装料高度的增加对流化质量影响较小；半锥帽分布器的流化状态优于多孔板分布器；上下双锚式搅拌桨的流化质量优于框式搅拌桨。

6、搅拌流化床结构优化策略

为了保证能有效地防止颗粒之间粘附结块，特别是颗粒在床层壁面的附着，提高床层操作稳定性，优化的搅拌桨叶应具有以下特征：

有一定数目的垂直叶片，其目的就是提供刮壁作用，防止粘壁，故亦可称作刮壁器。垂直叶片应避免一直从床层底部延伸到床层顶部，中间无任何间断，因为这样容易使气泡顺着叶片上升、长大至料面破裂，从而不能充分发挥桨叶破碎气泡的作用。

有适当数目的水平叶片，抑制和破碎气泡，消除沟流，防止气体短路，提高床层操作稳定性。水平叶片可同时作为垂直叶片的支撑。

无论垂直或水平叶片，其叶片的断面形状应为一直角三角形，其小锐角尖端方向为搅拌桨的运动方向。这样使得垂直叶片在运动时，叶片后面形成一个尾涡，器壁附近的颗粒卷入其中而产生运动，防止粘壁。水平叶片则可提升颗粒，特别是分布器附近的粒子。

从布气均匀性及减少分布器上气体死角的角度来看，半锥体风帽罩分布板优于多孔板分布板。

7、Hypol 搅拌流化床操作条件优化策略

实验数据表明临界流化气速随颗粒粒径的增大而增加，生产粉状聚丙烯的 Hypol 工艺聚合装置转换为大粒径聚丙烯生产时气速应适当提高。

颗粒直径增加、颗粒分布改善，可以减轻流化床循环气中细粉的夹带，因而可以提高流化床的床层高度，以达到增加时空产率的目的。

临界流化速度与粒径的一次方成正比，与装料高度无关；床层压降随粒径的增加而减小，随床层装料高度的提高而增大。

由于装料高度不影响临界流化速度，即使装料高度提高，操作气速仍仅由粒径所决定。大粒径颗粒更易产生节涌现象，操作气速宜选择在稍高于临界流化速度附近，此时床层很少膨胀，即大颗粒宜选择较低的流化数。另外，由于大颗粒的 U_{mf} 本身较高，即使操作气速仅稍高于 U_{mf}，其绝对数值仍保持在较高的水平上，不会影响热质传递。

因此，生产颗粒规整性好、颗粒直径大的聚丙烯时，通过提高流化床的床层高度，只需适当提高流化速度就能满足，完全可以不降低、甚至可以增加操作负荷，当然要注意到床层压降也提高了。

第7章 丙烯聚合过程模型化与优化

CHAPTER 7 MODELING AND OPTIMIZATION OF THE PROPYLENE POLYMERZATION PROCESS

[Abstract] Hypol propylene polymerization process is analyzed. Steady and dynamic models are developed and industrial process data necessary for the models collected. The effects of reaction temperature, slurry level in the reactor, hydrogen concentration in the gas phase and flow rate of the inlet streams on the polymerization process are investigated. The responses of the polymerization process to pulse disturbance and step action are also studied. The effects of the measurement noises of temperature, level and hydrogen concentration sensor on the processes are simulated. The dynamic model is validated by industrial grade transition processes. Based on the models, new polymerization processes are proposed. They are "a slurry reactor and a fluidized bed reactor in series" and "a slurry reactor and two fluidized bed reactors in series". Operating conditions that allow these two new processes to produce the original grades are identified. Simulated results show that the "a slurry reactor & a fluidized bed reactor in series" process is most suitable for producing polypropylene with broad molecular weight distributions.

Concluding remarks

1. Modeling of the propylene polymerization process

Based on an analysis of Hypol propylene polymerization process and plant data of the industrial process, steady state and dynamic state multiple active site models for the propylene polymerization process are developed. They are validated using plant data for two polypropylene grades. Simulated polypropylene yield and molecular weight distribution in each of the reactors are in good agreement with the plant data.

2. Effects of the operating conditions of the process

The effects of the operating conditions of the slurry reactor on the polymerization process and product quality are studied using the steady and dynamic models. As the reaction temperature or slurry level increases, the polymer yield increases and its molecular weight remains almost unchanged. Polymer molecular weight decreases and the pressure in the reactor increases with increasing hydrogen molar fraction in the gas phase. The polymer yield increases with increasing the flow rate of the inlet streams.

Thereafter, the effects of the operating conditions of the fluidized-bed reactor on the polymer yield and molecular weight are investigated. The output of polypropylene increases with increasing reaction temperature or pressure in the reactor. The grade of the polymer is controlled to a large extent by the molar fraction of hydrogen in gas phase.

3. Dynamic characteristics of the reactor

Industrial processes are subjected to known and unknown disturbances. The dynamic models are used as a basis to investigate the dynamic characteristics of the

propylene polymerization process under pulse disturbance, measurement noise and process step action. Under a pulse disturbance if state variables such as the yield of propylene, molecular weight of the polymer are changed at the beginning and then return to the steady state values, the process is stable.

The white noise of temperature and hydrogen concentration measurements affects mostly the flow rate of the hydrogen inlet stream. That of the slurry level measurement has a great impact on the flow rate of the outlet streams.

When the flow rate of the catalyst is subjected to a step change, the output of the polymer reaches a new steady state in 2.5 hours. Meanwhile, the molecular weight changes only slightly and is thus negligible. When the flow rate of propylene is subjected to a step change, that of polypropylene reaches a new equilibrium in 2 hours and its molecular weight in about 4 hours. As for the slurry level, when it is subjected to a given step change, the molecular weight reaches a steady state value in about 2.7 hours. It is concluded that when the polymerization process is subjected to a step change, the response of the polymer molecular weight is the slowest. Thus it is important to shorten the response time of the polymer molecular weight to reach a prescribed value for the polymer molecular weight.

4. Simulation of the grade transition

The effect of the mass transfer of hydrogen on the dynamic characteristics of the propylene polymerization process is simulated. It is found that for industrial grade transition processes, when the mass transfer coefficient of hydrogen is unity, simulated changes in polymer molecular weight are in good agreement with the plant data. Simulations show that the dynamic model possesses good adaptability to the grade transition process.

5. Process optimization

New propylene polymerization processes are proposed based on the steady and dynamic models for the Hypol polymerization process composed of four-reactors in series.

One of the new processes uses only two of the fours reactors of the Hypol process, i.e., a slurry reactor and a gas phase reactor. In other words, the Hypol process can be re-arranged to two independent new processes. Each is able to produce polypropylene with the same molecular weight as that of the Hypol process. The only change in the operating conditions with respect to the Hypol process is to adjust the molar fraction of hydrogen in the gas phase of the fluidized bed reactor to 1.02%. To produce grade F, the only change is to adjust the molar fraction of hydrogen to 0.18%.

The total production capacity of the two independent processes can be 40% higher than the Hypol process. When the polymer concentration in the slurry reactor of the new process is equal to that in the second reactor of the Hypol process, the total production capability of the two new processes can be more than 50% higher

than the Hypol process.

The process of “a slurry reactor & two fluidized bed reactor in series” would be recommended for copolymerization. For grade S, the molar fractions of hydrogen in the first and second gas reactors should be adjusted to 0.78 and 1.18 %, respectively.

Simulated results show that the “a slurry reactor & a fluidized bed reactor in series” process is most suitable for producing polypropylene with broad molecular weight distributions.

[摘要] 分析丙烯聚合流程，采集工业装置操作数据，以各反应器聚合量和分子量及分布为目标，建立了催化剂多活性位体系的全流程稳态和动态模型。计算了温度、液位、气相氢气浓度、进料流量对反应器状态量的影响规律，考察了聚合过程对进料脉冲扰动、过程阶跃变化、测量噪声、氢气气液传质的响应特性。采用牌号过渡过程对动态模型进行了验证，模拟结果能很好的跟踪过程的变化。对丙烯聚合流程组合的优化进行了模拟研究，提出了“液相反应器＋气相反应器”串联和“液相反应器＋两个气相反应器”串联的优化流程，确定了相应的操作条件。可以大幅度提高聚合反应装置的时空产率。同时对现有装置生产宽分子量分布聚丙烯的可能性进行了分析，表明液气两釜串联流程生产的聚合物分子量分布最宽。

7.1 工业丙烯聚合过程全流程建模

7.1.1 丙烯聚合流程

Hypol 工艺的聚丙烯生产工艺包括丙烯精制、催化剂配制、聚合过程、产品干燥、造粒、包装、辅助工程以及公用工程。聚合工段包括催化剂配制、预聚、丙烯液相聚合、丙烯气相聚合过程。该工艺的主催化剂为 $TiCl_4$、助催化剂为 $Al(C_2H_5)_3$ 以及外给电子体。聚合过程共有四台聚合反应器串联，第一、二两个聚合反应器为釜式液相本体搅拌反应器，在其中进行丙烯液相本体聚合；后二个反应器为立式带搅拌的气相聚合反应器。其流程示意参见图 7.1。

该工艺中丙烯聚合过程分为两段。在第一阶段进行淤浆本体聚合，液相本体聚合过程单体浓度高，可以获得较高的反应速度；生成的浆液送入第二阶段的气相反应器。在气相反应进行的同时，液态丙烯蒸发带走聚合热，由于气相的单体浓度相对于液相低，为提高聚合转化率，气相反应器的温度和停留时间均高于液相反应器。典型的反应器操作条件见表 7.1。

表7.1 Hypol 聚丙烯工艺各反应器典型操作条件
Table 7.1 Typical operating conditions of the Hypol propylene polymerization process

	1st reactor	2nd reactor	3rd reactor	4th reactor
Phase	Slurry phase	Slurry phase	Gas-solid phase	Gas-solid phase
Pressure, MPa	3~4	2.7~3.5	1.7~1.9	1.2~1.5
Temperature, ℃	70	65~67	80	70
Residence time, hr	～0.6	～0.6	1.1~1.2	1.0~1.1

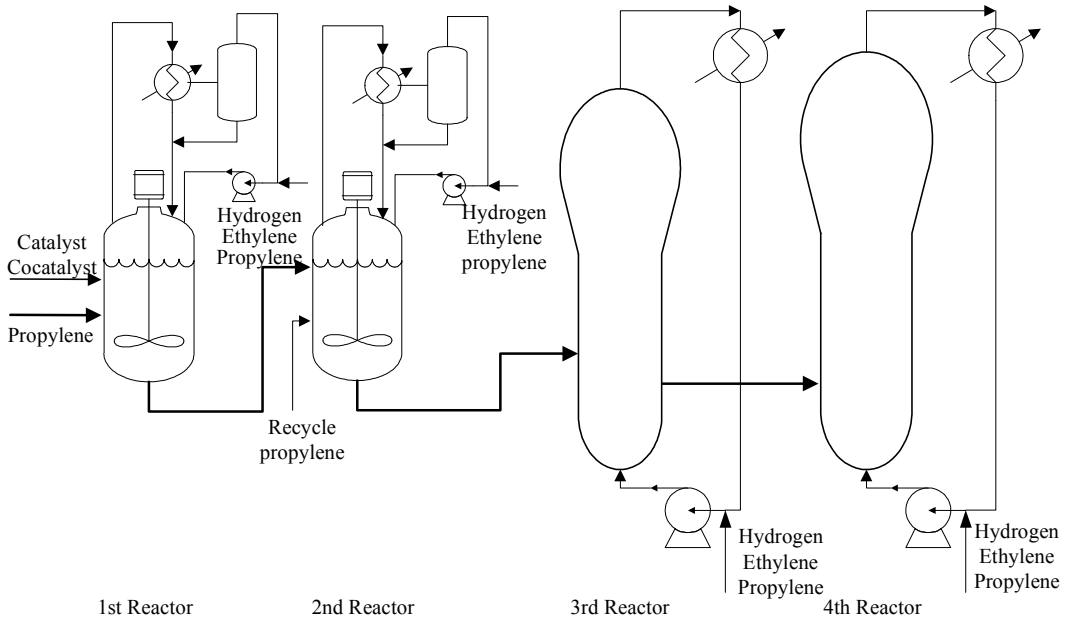


图7.1 Hypol 工艺丙烯聚合过程流程示意
Fig. 7.1 Flowsheet of Hypol propylene polymerization process

7.1.2 数据采集及预处理

稳态建模的数据包括牌号 S、牌号 F 的稳态过程操作数据，动态模型的数据包括牌号 S 向牌号 F 切换、牌号 F 向牌号 S 切换动态过程操作数据。S 为高熔融指数的聚丙烯树脂，F 为低熔融指数的聚丙烯树脂。生产过程中通过控制氢气进料调节各聚合釜气相氢浓度以得到一定质量的聚合物。

1、数据采集点

聚合工段包括催化剂加料单元、第一反应器、第二反应器、第三反应器、第四反应器、丙烯循环单元以及该工段涉及到的公用工程（冷却水温度等）。

催化剂加料单元需要采集的数据包括催化剂配制釜中溶液的温度、催化剂的流量、催化剂的浓度。催化剂的浓度需要检测分析后才能确定，催化剂浓度以设定值计算。

第一反应器单元包括催化剂进料、丙烯（包括原料丙烯、循环丙烯等）进料、链转移剂氢气的流量、温度、压力，聚合釜的反应温度、压力、液位，以及气体循环和冷却系统等。已采集的数据包括反应器压力、温度、液位、丙烯进料流量、氢气进料流量；循环冷却系统中换热器冷却水流量、冷却水进出口温度、循环气流量、上升蒸汽氢气浓度。未能采集的数据包括上升蒸汽流量、上升蒸汽组成、停留时间、出口淤浆组成等。采集第一反应器的聚合物，并对产品的分子量及分布、熔融指数进行分析。

第二反应器单元无催化剂进料。已采集的数据包括聚合釜的反应温度、压力、

液位、循环丙烯进料流量、新鲜丙烯进料流量；循环冷却系统中换热器冷却水流量、冷却水进出口温度、循环气流量、上升蒸汽氢气组成。未能采集的数据包括上升蒸汽流量、上升蒸汽组成、停留时间、出口淤浆组成等。采集反应器的聚合物，并对产品的分子量、熔融指数进行分析。

第三反应器为气相聚合釜。已采集的数据包括聚合物温度、压力、料位、新鲜丙烯进料、循环丙烯进料、氢气进料、气相出口氢气浓度、循环气流量。未能采集的数据包括换热器冷却介质的流量及进出口温度、出口聚合物。

第四反应器与第三反应器类似，为气相聚合釜。已采集的数据包括聚合物压力、温度、料位、丙烯进料、氢气进料、循环气流量、气相氢气浓度。未能采集的数据包括换热器冷却介质的流量及进出口温度。采集反应器出口的聚合物，并对产品的分子量及分布、熔融指数进行分析。

单体循环单元的丙烯来源于第三反应器大量蒸发的丙烯冷却后的液体丙烯。需采集的数据包括循环丙烯罐的温度和压力、原料丙烯罐的温度和压力。

2、聚合物分子量表征

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（PDI）来表征。

采用英国 Polymer Laboratories Lid 公司的 PL-GPC220 凝胶渗透色谱进行测定，标样为聚苯乙烯($k=12.1\times10^{-4}$，$\alpha=0.707$)，其标准曲线为：

$\log M=13-0.3992X$；M 为分子量、X 为时间

样品聚丙烯的参数为：$k=15.6\times10^{-4}$，$\alpha=0.76$，测试温度 150 ℃，溶剂为三氯苯（TCB），聚丙烯的校正曲线为：

$$\log\left([\eta]MW\right)=19.39-0.6876Rt$$

3、熔融指数与分子量及分布的关系

在聚丙烯装置的工业控制中，熔融指数是作为检测的指标；但是在一般的聚合模型中，是用分子量及其分布来作为模型的检验指标。所以，研究两者之间的关系式，对工业聚合模型的应用有进一步的扩展作用。

对聚合物来说，零剪切速率的粘度与重均分子量存在一个类似 Mark-Houwink 的方程：

$$\eta_0=K\bar{M}_w^{\alpha} \tag{7.1}$$

熔融指数是指一定条件下通过某个孔径的聚合物质量流率，即：

$$MI=k\sigma Q \tag{7.2}$$

利用 Pouiselle 方程：

$$\eta=\frac{\pi PR^4}{8QL} \tag{7.3}$$

则：

$$MI = \frac{k\sigma\pi PR^4}{8\eta L} = \frac{K}{\eta} \tag{7.4}$$

而在一定的剪切率下，零剪切粘度和粘度的关系为：

$$\frac{\eta_0}{\eta} = f(\tau) \tag{7.5}$$

在测定熔融指数的时候，$f(\tau) = K'$ 为常数，则：

$$MI = \frac{KK'}{\eta_0} \tag{7.6}$$

Rudin. A 等由此推导出熔融指数和重均分子量的关系式：

$$MI^{-1} = G\bar{M}_w^x \tag{7.7}$$

但是上式没有考虑 PDI 对 MI 的影响，只适用于 PDI 相近的同种聚合物。

Rudin. A 的关系式与 Sinclair（1983）提出的关系式类似：

$$MI = \left(\frac{a}{M_w}\right)^{\frac{1}{b}} \tag{7.8}$$

上两式都认为 MI 的数值仅仅是由重均分子量所影响的，而且两者的关系是类似于 Mark-Houwink 方程，呈指数关系。

在过去研究熔融指数的影响因素时，大多采用了类似上两式的关系式，但与此同时，研究者也指出，这些关系式忽略了 PDI 对粘度的影响，因此仅仅适用于 PDI 接近的样品。但是，采用 Ziegler-Natta 催化体系的聚合物具有较宽的 PDI 分布(3～9)，在这个范围内需要考虑 PDI 对粘度的影响。

周淑梅等[132]对分子量及分布与熔融指数的关系作了不同的研究，利用不同的方法得到不同的熔融指数与分子量及分布的关系，令

$$\frac{M_w}{M_n} = \xi \tag{7.9}$$

假设粘度和分子量分布变化相似，即

$$\left(\frac{d\eta}{\eta}\right)_\gamma \propto \frac{d\xi}{\xi} \tag{7.10}$$

考虑不同剪切率下，则有：

$$\left(\frac{d\eta}{\eta}\right)_\gamma \propto \left(\frac{\gamma_c - \gamma}{\gamma_c}\right)\frac{d\xi}{\xi} \tag{7.11}$$

积分得：

$$\eta(\gamma) = K_1\xi^{(1-\gamma/\gamma_c)} \tag{7.12}$$

根据 Mark-Houwink 关系式，则熔融指数与分子量及其分布的关系式为

$$\eta = AM_w^B\left(\frac{M_w}{M_n}\right)^C \tag{7.13}$$

即：

$$\lg MI = A - B\lg\bar{M}_w + C\lg PDI \tag{7.14}$$

收集工业装置上生产的不同牌号的聚丙烯样品，分析分子量及分布，测量样品的熔融指数，回归得到该方程的参数为：A＝18.768，B＝3.435，C＝0.537。拟合结果见图 7.2。

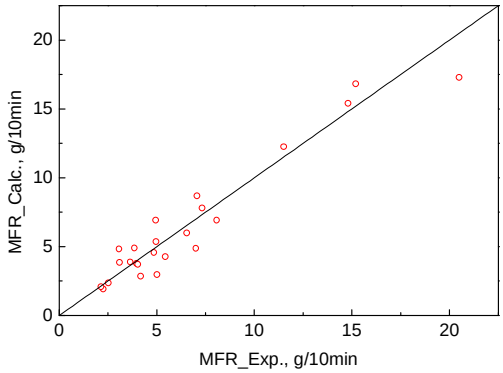


图7.2 宽分布样品熔融指数计算值与实验值的比较

Fig. 7.2 Comparison of the polypropylene melt flow index between model predictions and plant data

4、稳态操作数据

根据数据采集的要求，在工业装置的指定位置采取 2 个牌号的稳态数据，两个牌号的稳态操作数据中缺乏全面的物料平衡数据，如第一液相釜、第二液相釜釜顶蒸汽冷凝系统的物料平衡数据；缺乏关键的过程中控指标，如各釜的转化率、固含量等；气相反应器缺乏相应的能量平衡数据，给模拟带来很大困难。

5、液相反应器上升蒸汽量

对于聚丙烯工业生产装置，液相搅拌反应器采用理想全混反应器模拟，反应器内为汽液两相，即假设聚合物溶于液相丙烯中。反应器的各股输入物流及其反应器操作条件采用采集的稳态操作数据输入。

工业聚合装置中循环气冷凝回流是一个闭合体系，在模拟计算过程中，意味着巨大的计算量，并且需要给予模型足够准确的初值，否则模型计算不容易收敛。因此，在模拟过程中切断回流，估算液相聚合釜的上升蒸汽量，当切断流的前后的计算值接近时，使上升蒸汽流股闭合。

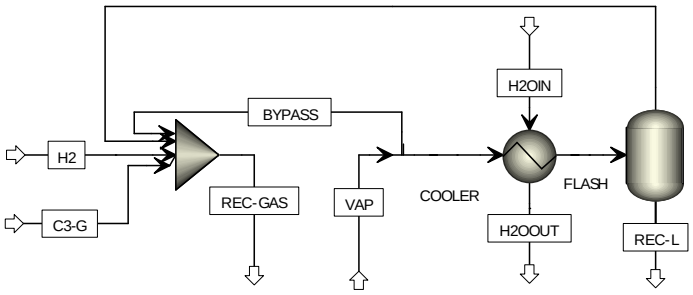


图7.3 液相釜顶冷凝回流流程

Fig. 7.3 Flowsheet of the condensed cooling system on the top of the slurry reactor

上升蒸汽流股的初值设定根据工业操作数据计算得到。以第一液相釜顶端的换热器为例，模拟流程如图 7.3所示。已有的工业数据包括换热器出口物料温度以及换热器冷却水的进出口温度和流量、REC-GAS 流股的体积流量、H2 流股的流量、C3-G 流股的流量以及 VAP 流股的组成，其主要参数见表 7.2。

表7.2 丙烯液相聚合单元釜顶冷凝器操作数据
Table 7.2 Operating conditions of the recycle system on the top of the slurry reactor

Item	Unit	Grade S	Grade F
Flowrate of recycle gas in 1st reactor	Nm^3/hr	6279.6	5264.6
Hot stream outlet Temp. in cooler of 1st reactor	℃	32.35	67.0
Flowrate of cooling water to cooler of 1st reactor	T/hr	301.6	175.1
Cold stream outlet temp. in cooler of 1st reactor	℃	29.2	32.1
Cold stream inlet temp. in cooler of 1st reactor	℃	21.9	22.5
Flowrate of recycle gas in 2nd reactor	Nm^3/hr	2318.1	1686.2
Hot stream outlet Temp. in cooler of 2nd reactor	℃	31.9	61.9
Flowrate of cooling water to cooler of 2nd reactor	T/hr	88.06	68.09
Cold stream outlet temp. in cooler of 2nd reactor	℃	33.0	36.1
Cold stream inlet temp. in cooler of 2nd reactor	℃	21.9	22.5

在液相釜冷凝模型中，根据换热器物料出口温度调节进入换热器的蒸汽流量，使出口物料温度与工业操作吻合，进而调节未经冷凝器的循环气量，使 REC-GAS 流股流量与符合，得到液相釜的上升蒸汽量，见表 7.3，以估算值作为模型的初始值。

表7.3 丙烯液相聚合单元釜顶冷凝器模拟结果
Table 7.3 Simulation results of the condensed cooling unit in the top of slurry reactor

Item	Unit	Grade S	Grade F
Flowrate of vapor in 1st reactor	kmol/hr	**969**	**959.2**
Mass fraction of vapor to cooler in 1st reactor unit		0.707	1
Flowrate of recycle gas in 1st reactor unit	Nm^3/hr	6282	5264
Flowrate of vapor in 2nd reactor	kmol/hr	**411.4**	**430.7**
Mass fraction of vapor to cooler in 2nd reactor unit		0.7576	1
Flowrate of recycle gas in 2nd reactor unit	Nm^3/hr	2317	1686

6、各反应器聚丙烯生成量

各反应器聚丙烯生成量是过程模拟准确与否的一个考核指标。对于串联反应过程的模拟，需要确定每个反应器的产量和每个反应器产生的聚合产物的重均分子量以及分子量分布。聚合物的分子量以及分子量分布可以通过采样分析得到；而反应器的聚合物产量的检测存在一定的困难，尤其液相反应器。液相反应器中为汽液固三相共存体系，取出的样品中固体聚合物的浓度很难保证均一，并且丙烯容易挥发。

对于液相反应器，可采用釜顶冷凝器的换热量估算聚合产量：

$$p > \frac{1}{a}\frac{Q_{ex}}{H_f} \tag{7.15}$$

其中 p 为聚合产量；Q_{ex} 为换热器换热量；$H_f = 20263 kcal/kmol$ 为聚合物生成热；a 为经验系数，一般在 0.7 左右[133]，随着进料状态的不同而改变。

根据工业操作过程中换热器冷却水流量及进出口温度，估算得到液相反应器的聚合量见表 7.4，第二液相反应器的聚合物生成量相近，而第一液相釜的聚合物相差较大。可能的原因在于反应器夹套撤热系统数据的缺乏，不同牌号生产时的夹套撤热不同。

表7.4 换热器热衡算法聚合物生成量

Table 7.4 Polypropylene yields calculated using energy balance

Reactor	Item	Grade S	Grade F	Unit
1st reactor	Heat remove by cooling water	2382	1817	Mcal/hr
	Yield (Min.)	4937	3766	kg/hr
	Yield (estimated)	**7053（on the high side）**	5380	kg/hr
2nd reactor	Heat remove by cooling water	1061	1004	Mcal/hr
	Yield (Min.)	2199	2081	kg/hr
	Yield (estimated)	3141	2973	kg/hr

丁健(1998)[134]报导了三个反应器（2 个液相反应器＋1 个气相反应器）串联用于生产聚丙烯的各反应器的生产负荷及转化率，其生产量为 10.2 T/hr，其结果见表 7.5。从表中可见，由于反应温度及停留时间的不同引起丙烯在两个反应器中的转化率不同。

表7.5 文献报道的液相反应器聚合产量

Table 7.5 Polypropylene yields in the slurry reactor by DING Jian[134]

	Unit	1st reactor	2nd reactor	3rd reactor
Yield	T/hr	5.4	3.1	1.7
Temperature	℃	70	63	16.7
Flowrate of propylene	T/hr	16.1	18.9	
Conversion of propylene	%	33.5	16.4	

表7.6 反应器聚合量估算

Table 7.6 Estimated polypropylene yields in the slurry reactor

	Unit	Grade S		Grade F	
		1st reactor	2nd reactor	1st reactor	2nd reactor
Temp.	℃	69.3	64.6	69.3	64.6
Flowrate of propylene	Kg /hr	17206	21832	17220	21888
Conversion of propylene	%	33.5	16.4	33.5	16.4
Yield	kg/hr	5764	2635	5769	2643

根据此转化率的数据，估算得到液相釜生成的聚合物量见表 7.6。

表 7.4中，两种牌号的第二反应器的聚合物生成量接近，第一反应器的聚合物生成量相差较大。在表 7.6中，采用转化率估算的第一、二反应器的聚合物生成量基本相同。以第二反应器的聚合物生成量的平均值为基准，得到第二反应器中换热器的撤热能力的比例为：

(2199+2081)/(2635+2643) = 81.1%

根据上述换热器的撤热能力，以牌号 S 为基准，得到第一釜的聚合量约为：

4937/81.1% = 6087 kg/hr

第二气相反应器的丙烯进料量约为 1000 kg/hr，可认为进入反应器的丙烯气完全反应，聚合物的生成量取两种牌号进料量的平均值：1008 kg/hr。装置的生产能力为 12000 kg/hr，则第一气相反应器的聚合量为：

12000－2639－6087－1008 ＝ 2266 kg/hr

各反应器内生成的聚丙烯估算量见表 7.7。

表7.7 丙烯聚合反应器内的聚合物生成量估算结果
Table 7.7 Estimated polypropylene yield in each of the reactors

	Unit	1st reactor	2nd reactor	3rd reactor	4th reactor	output
Yield	kg/hr	6087	2639	2266	1008	12000
Ratio	%	50.7	22.0	18.9	8.4	100%

7.1.3 基于单活性位反应动力学的稳态流程建模

反应动力学常数确定是聚合过程模型化的基础，由于聚合反应动力学是由一组基元反应组成，基元反应动力学常数确定包括指前因子和活化能。反应动力学中各参数对过程的影响互相耦合，且催化剂的反应活性及活性位浓度不甚了解。

为拟合反应动力学常数，首先将每个反应器（操作条件不同）都单独设定一套活化能为零的聚合反应动力学常数，调节链引发、增长及失活动力学常数来拟合得到反应器出口的聚合物量，进而根据不同温度下的动力学常数，拟合得到引发、增长基元反应的活化能数据；其次以反应器出口聚合物的重均或数均分子量为目标函数，假设催化剂中只有一个活性位，可调的变量包括向单体、向氢气的链转移常数，使得聚合物的数均或重均分子量符合工业分析数据；最后引入多活性位反应，确定各个活性位的动力学常数，使聚合物的分子量及分布符合分析数据。因此，模型的目标函数包括聚合物产量和分子量及其分布。

Hypol 丙烯聚合流程中包括两个液相聚合釜、两个气相聚合釜串联反应，各釜的操作温度和压力各不相同，考核动力学常数准确与否的指标为各反应器出口的聚合物量及其分子量分布。在动力学常数对聚合量及其分子量分布的影响程度的研究中发现，链增长速率常数及链终止速率常数对聚合量影响较大，链转移常数对分子量及分布的影响较大。链增长速率常数及链终止速率常数的确定以各釜的聚合物量为考核基准，链转移常数的确定以各釜出口聚合物分子量模拟值准确

与否为考核指标。

在动力学常数及其反应活化能的文献范围内，给定不同反应器的动力学常数。根据各反应器出口的聚合物量调节链活化、链引发、链增长、链失活等基元反应的动力学常数。确定单活性位动力学常数的步骤如下：

1) 调节催化剂活性位浓度使得聚合物产量产率符合工业数据；
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基本符合工业数据；

根据工业操作条件及分析数据，得到了各基元反应的动力学常数及活化能见表 7.8 。

表7.8 单活性体系的反应常数（参考温度 69.3 ℃）

Table 7.8 Kinetic parameters for the single active site catalytic scheme (T_{ref}: 69.3℃)

Reaction	*Reactant 1*	*Reactant2*	*Ko*	*E, Kcal/mol*	*Order*
Act-Cocat	Cat	Cocat	1e-5	12	1
Act-Mon	Cat	Propylene	0.1	12	1
Chain-ini	Propylene		201	12	1
Propagation	Segment	Propylene	201	12	1
Chat-mon	Segment	Propylene	0.1	12	1
Chat-H_2	Segment	H2	10	12	0.5
Deact-spon			4.5e-5	1	1

表7.9 单活性位模拟结果－各反应器负荷

Table 7.9 Simulated polymer yield in each of the reactors using the single active site catalytic scheme

	1st reactor	2nd reactor	3rd reactor	4th reactor	Output kg/hr
Polymn. Yield by estimation	50.7%	22.0%	18.9%	8.4%	12000
Grade S	52.2%	21.9%	17.1%	8.9%	11899
Grade F	52.2%	22.2%	16.6%	9.0%	12312

模拟得到的两个牌号的各反应器聚合负荷和总聚合量见表 7.9。从表中可见，总聚合量的误差在±3%以内，各釜的负荷基本符合估计值。该组单活性位动力学常数适用于四釜串联的工艺。其模型见图 7.4。

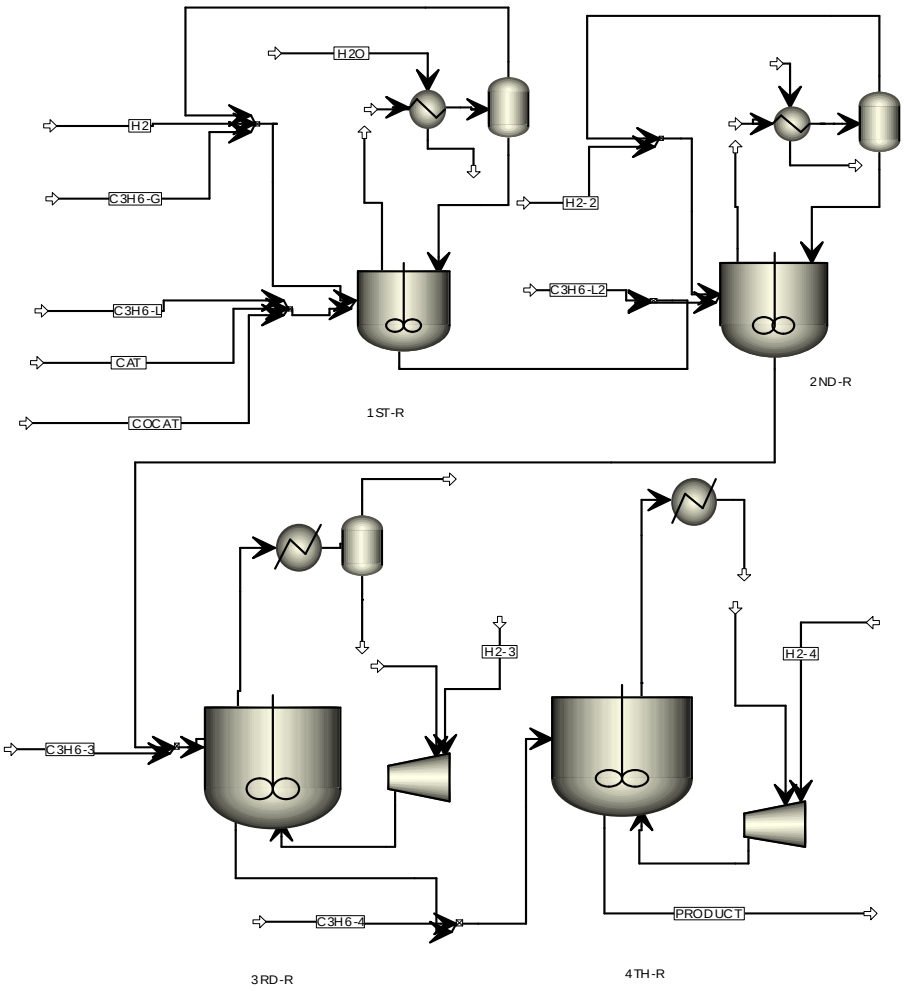


图7.4 四釜串联流程 Polymers Plus 稳态建模
Fig. 7.4 Flowsheet of the Hypol process in Polymers Plus

7.1.4 基于多活性位反应动力学的稳态流程建模

根据对催化体系的活性位分析可知，该聚合体系的催化剂为 6 个活性位，对于牌号 S，各个活性位生成聚合物的分率及各活性位生成的数均分子量均已知。

对催化剂引发反应，各活性位的引发反应动力学常数为：

$$k_{a,i} = \frac{k_a}{n_s} \tag{7.16}$$

其中 n_s 为活性位数目。

对链增长反应，各活性位的链增长速率常数为：

$$k_{p,i} = n_s k_p m_i \tag{7.17}$$

其中 n_s 为活性位数目，m_i 为每个活性位产生的聚合物的重量分率。确定多活性位动力学常数的步骤为：

1) 调节各活性位的链增长反应常数使各活性位得到的聚合物重量分率符合；
2) 调节各活性位的链转移常数使各活性位得到的聚合物的数均分子量相符；

3) 转到不同的牌号；若不符合要求则转 1)；直到所有的牌号都符合工业数据。

根据多活性位模型及动力学常数对牌号 S 和 F 进行模拟计算，分别得到各反应釜的聚合釜生成量、分子量及气相氢气的浓度，模拟结果及测量结果进行比较。

1、聚合量

模拟得到的牌号 S 和牌号 F 在不同反应器内生成的聚合物量的比较见表 7.10，多活性位模型计算得到的总聚合量与单活性位模型计算结果相当，各釜的生产负荷分配略有变化，结果相近。

表7.10 各反应器负荷估计及模拟计算值
Table 7.10 Polymerization yield ratio by estimation and simulation

	Polymerization yield ratio（Table 7.7）	Grade S 1 active site	Grade S 6 active sites	Grade F 1 active site	Grade F 6 active sites
1st slurry reactor	50.7%	52.1%	51.8%	52.2%	52.0%
2nd slurry reactor	22.0%	21.9%	22.2%	22.2%	22.2%
1st gas phase reactor	18.9%	17.1%	17.1%	16.6%	16.7%
2nd gas phase reactor	8.4%	8.9%	8.9%	9.0%	9.1%
Output，kg/hr	12000	11899	11892	12312	12262

2、分子量

根据多活性位的动力学常数模拟得到牌号S和牌号F在不同反应器出口的分子量及分布模拟值与测量值的比较见表 7.11。牌号 S 的分子量模拟值与测量值较接近；牌号 F 的第一、二反应器聚合物的分子量比较接近，第四反应器内聚合物模拟得到的分子量小于测量值，估计是由于测量误差导致。

表7.11 聚丙烯样品的分子量测量值及模拟值比较
Table 7.11 Comparison of the PP the weight-average molecular weight between model predictions and plant data

	Grade S Exp. data	Grade S Simulated	Grade F Exp. data	Grade F Simulated
1st slurry reactor, g/mol	177179	178264	248892	249796
2nd slurry reactor, g/mol	171925	168198	211390	230638
1st gas reactor, g/mol	—	177589	—	246448
2nd gas reactor, g/mol	168195	173231	**292899**	254017

3、气相氢浓度

根据多活性位动力学机理及常数，模拟得到聚合物分子量的同时，得到了各聚合釜的气相氢浓度，模拟的结果列于表 7.12。从表中可见，各反应器的气相氢气浓度与工业数据吻合。

表7.12 聚合釜气相中氢气浓度（mol.%）与模拟计算比较
Table 7.12 Comparison of the hydrogen mole fraction in the gas phase between model predictions and plant data

位号	Grade S Measured	Grade S Simulated	Grade F Measured	Grade F simulated
1st slurry reactor	1.70	1.70	0.53	0.523
2nd slurry reactor	3.90	3.90	1.90	1.882
1st gas reactor	0.38	0.376	0.07	0.070
2nd gas reactor	1.54	1.542	0.045	0.045

分析分子量及氢气浓度的比较结果，各釜氢浓度模拟值与工业数据吻合较好，而部分分子量位号分子量出现异常。多活性位机理及动力学常数能较好的反映丙烯四釜串联聚合过程。

7.1.5 基于多活性位反应动力学的动态流程建模

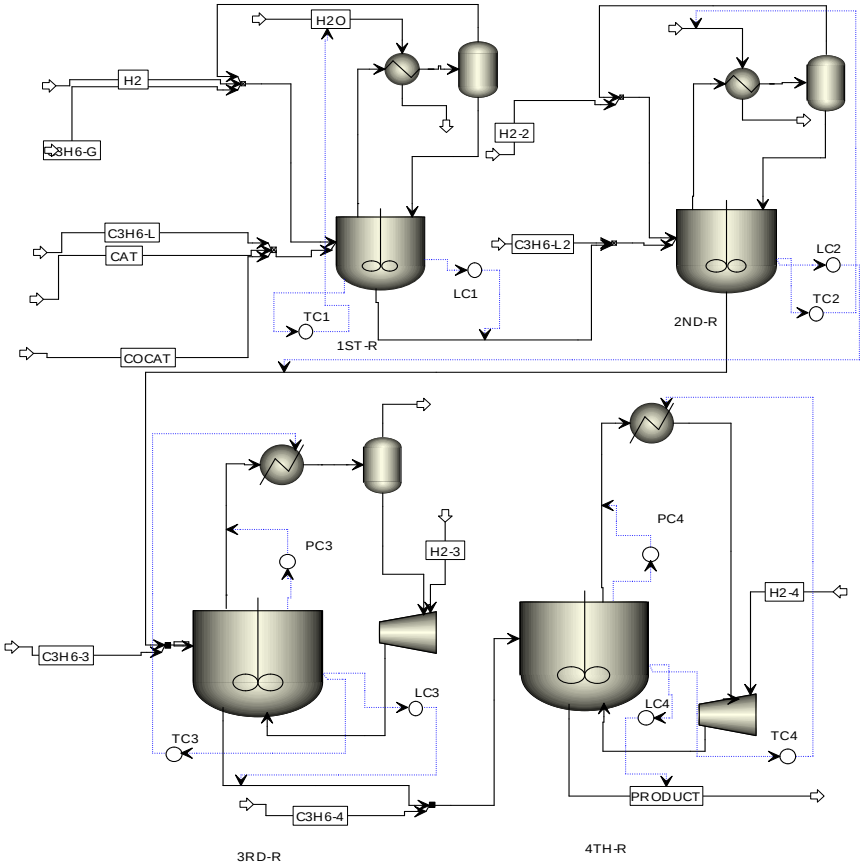


图7.5 四釜串联流程动态模拟图
Fig. 7.5 Flowsheet of the Hypol propylene polymerization process in Aspen Dynamics

在得到全流程稳态模型后，可将稳态模型转化为动态模型。采用 Aspen Plus 的功能，将稳态导入至 Aspen Dynamics 软件中。

由于工业操作过程中液相反应器的压力随着温度和液位的变化而变化，故液

相反应器的控制参量为反应器温度和液位；气相反应器的压力为独立变量，故气相反应器的控制参量为反应器压力、温度和装料高度。其模拟流程图见图 7.5。

7.2 反应器操作条件模拟分析

7.2.1 液相反应器

液相聚合反应器中，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。反应温度决定了反应器内聚合物的生成速率；反应器液位的高低决定了反应在反应器内的停留时间，同时由于液相反应器依靠丙烯的蒸发而撤除反应热，反应器内需要保留一定的气相 x 空间用于丙烯的蒸发；气相氢气浓度是一个检测量，反应釜内氢气的浓度决定了聚合物分子量的大小，氢气浓度是该流程中一个重要的控制参数。反应压力为随动量，随反应温度、液位、氢气/丙烯进料比的变化而变化，它取决于体系的相平衡。

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。

1、温度对反应器状态量的影响

考察液相反应器温度在操作温度 70℃左右变化，聚合物生成量（反应器出口固含量）、反应釜上升的蒸汽量、换热器的热负荷随温度的变化规律，同时也考察了聚合釜汽液相氢气浓度、聚合物分子量以及反应器压力随温度的变化规律。

(1) 聚合物生成量及负荷随温度的变化

影响聚合物生成的主要因素为催化剂进料速率、停留时间、反应温度。反应温度增加时，反应器出口的聚合物固含量及釜顶冷凝器的负荷上升(见图 7.6)。

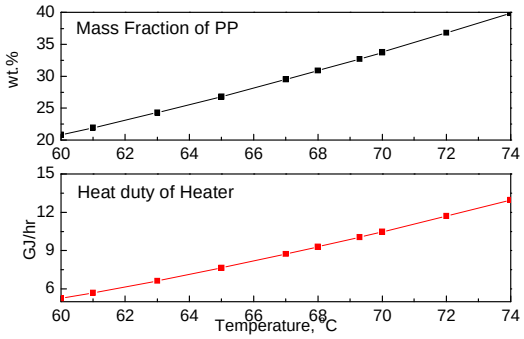


图7.6 反应温度对聚合物量及换热器热负荷的影响

Fig. 7.6 Effect of the reactor temperature on the mass fractions of PP at the outlet and heat duty of the heater

当反应温度升高时，各基元反应的速率常数均增大，由于催化剂失活反应的活化能小于链增长反应的活化能，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。液相反应器中聚合热的撤除由釜顶冷凝器冷却丙烯蒸汽带走热量，当聚合物量增加时，釜顶的冷凝器负荷随之增加。

(2) 液相反应釜压力变化

工业操作过程中液相反应釜的压力随反应器液位（上升蒸汽量）、反应温度、以及氢气进料比例的变化而变化，其变化趋势间见图 7.7，反应器的压力随反应温度的升高而升高。由于反应温度升高，丙烯液体易蒸发，使压力随温度的升高而升高；同时由于温度的升高，反应器内生成的聚合物量增加，丙烯单体在液相中的浓度逐渐降低，体系的压力随之下降。反应压力的变化趋势是温度和聚合物浓度同时作用的结果。

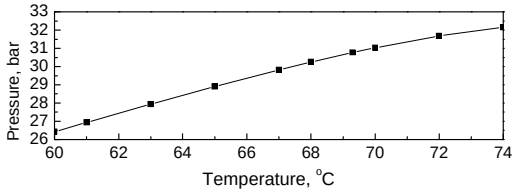


图7.7 液相反应釜压力随温度的变化

Fig. 7.7 Effect of the reactor temperature on the reactor pressure

(3) 汽液相中氢气组成变化

在保持进料条件、反应器液位不变的条件下，当反应釜温度发生变化时，氢气在各相的浓度的变化趋势见图 7.8。从图中可见，各相中氢气浓度均随温度的升高而降低。

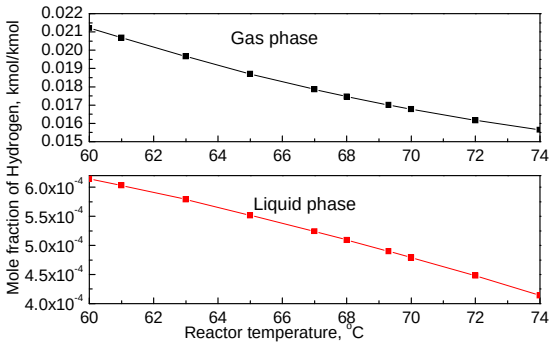


图7.8 两相氢气浓度随温度的变化

Fig. 7.8 Effect of the reactor temperature on the hydrogen mole fractions in two phases

由于温度升高时，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。根据物料平衡原理，进出口物料的保持平衡，当进口反应器进口物料保持恒定时，出口物料的流量也应保持不变；由于反应过程中氢气消耗量的增加而使反应器液相出口中氢流量减少，即液相氢浓度随反应温度的升高而降低。

相对于液相氢气浓度，当压力保持恒定而温度升高时，氢气在体系中的相对

挥发度增加，则气相氢气浓度应该升高，但氢气在液相中的浓度降低。相对挥发度与液相氢气浓度对气相氢浓度的作用不同，其结果是气相氢气浓度随温度的升高而降低，但其下降速率低于液相氢气浓度下降速率。

(4)分子量变化

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 7.9，分子量随温度的变化略有下降，其变化范围小于 2%。

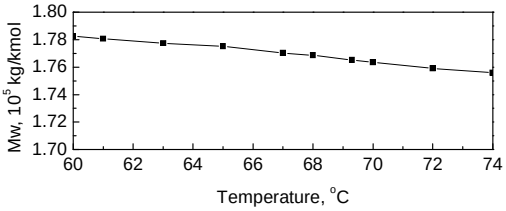


图7.9 液相反应器温度对聚合物分子量的影响

Fig. 7.9 Effect of the reactor temperature on the weight-average molecular weight

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；由于其活化能常数相同，即当温度改变时，链转移常数及链增长速率常数增大的倍数相等，即由于温度变化引起的动力学常数的变化对分子量的影响可以忽略。

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、丙烯浓度共同作用的结果。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 7.10可见，氢气与单体的浓度比随温度的升高略呈增大趋势，这与聚合物分子量随温度的升高而减少的规律相符合。

综上，当反应器液位、进料流量不变时，反应温度的增加，聚合物生成量增加且其产品品质保持量基本不变。为提高反应器内聚合物的生成量，需要考虑反应器顶部的换热器撤热能力以及反应器的承压能力。

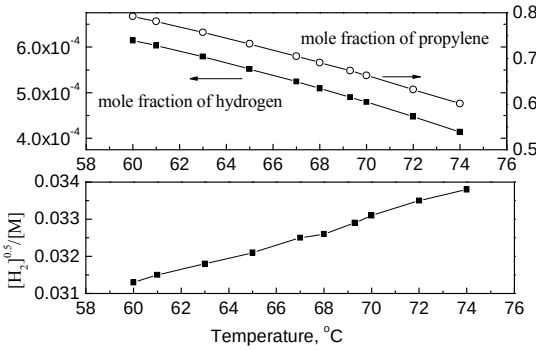


图7.10 氢气、单体浓度随温度的变化

Fig. 7.10 Effect of the reactor temperature on the molar fractions of hydrogen and monomer

2、液位对反应状态的影响

在进料流量、组成以及反应温度不变的情况下，考察液位变化对反应压力、聚合物生成量以及聚合物分子量的影响规律。

(1) 聚合物生成量及热负荷

由图 7.11可见，随液位的升高，聚合物生成量及反应器的热负荷随之增加。单体的消耗量近似等于聚合物的增长消耗的单体量，即单体的消耗速率可以近似认为是一级反应。则聚合物的生成量（单体的转化率）和停留时间的关系符合：

$$\frac{1}{x}=\frac{1}{k_p[C^*]\tau}+1 \tag{7.18}$$

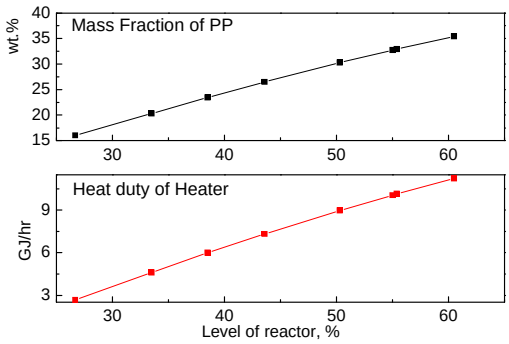


图7.11 液位对聚合物量及换热器热负荷的影响

Fig. 7.11 Effect of the reactor level on the mass fraction of PP at the outlet and heat duty of the heater

(2) 反应压力

图 7.12为反应器压力随反应器液位的变化趋势，反应器压力随液位的增加而降低。当聚合物量增加时，液相中丙烯的浓度降低，当反应温度不变时，反应器内的压力随丙烯浓度降低而降低。

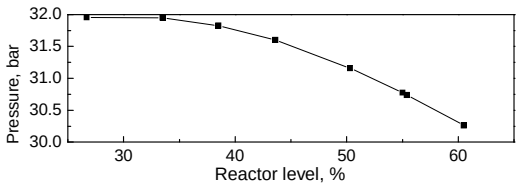


图7.12 液相反应釜压力随液位的变化

Fig. 7.12 Effect of the reactor level on the reactor pressure

(3) 汽液相氢气摩尔分率

由于反应过程中以气相氢浓度的值作为控制产品质量一个指标，所以汽液相中氢气浓度随液位的变化趋势尤为重要。

从图 7.13可见，液位增加、氢气进料量不变时，汽液相中氢气的摩尔分率变化趋势完全相反。当液位升高时，生成的聚合物量增加，所需的氢气消耗也随之

增加，体系中总氢气量随之降低，及液相氢气摩尔分率随液位的升高而降低。由于压力的降低，氢易挥发，即氢气的相对挥发度增加。当液相氢气浓度不变时，气相氢气浓度随压力的降低而升高。在该变化过程中，气相氢的摩尔分率由相对挥发度和氢气进料量及氢气消耗量共同决定。在该条件下，气相氢气摩尔分率随液位的升高而增大。

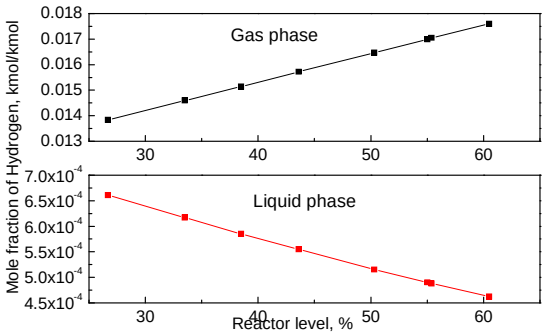


图7.13 两相氢气浓度随液位的变化

Fig. 7.13 Effect of the reactor level on the hydrogen molar fraction in two phases

(4) 分子量

当反应温度不变时，聚合物的分子量由液相氢浓度及丙烯浓度共同决定。液相氢气浓度随液位的增加而降低，同时液相中丙烯单体的浓度也降低，两者对分子量的协同作用见图 7.14，聚合物分子量随液位略降低。

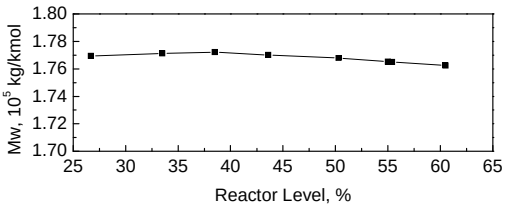


图7.14 液位对聚合物分子量的影响

Fig. 7.14 Effect of the reactor level on the weight-average molecular weight of PP

综上，当其它操作条件不变、液位升高时，聚合物的生成量增加，分子量几乎不变。为提高反应器的生产能力，可以升高反应器的液位，但其产量受到反应器撤热能力以及液相中固含量的限制。

3、气相氢浓度对反应状态的影响

在 Hypol 工艺中，产品的熔融指数是通过调节反应器中气相的氢气与丙烯的摩尔比进行控制。在其它条件不变时，熔融指数值随着氢气与丙烯的摩尔比的增大而增加，调节各反应器的氢浓度，以达到产品所要求的熔融指数值。考察不同的气相氢气浓度设定值时反应状态的变化。

当气相氢浓度设定值增加时，体系中氢量增加，需提高氢进料流率以达到设定值。当氢气进料流量增加时，反应体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 7.15。在体积一定的体系中，当轻组分的总含量增加时，其在汽液两相中的摩尔分率均增加。同时反应器压力随之增加。其变化曲线见图 7.16。

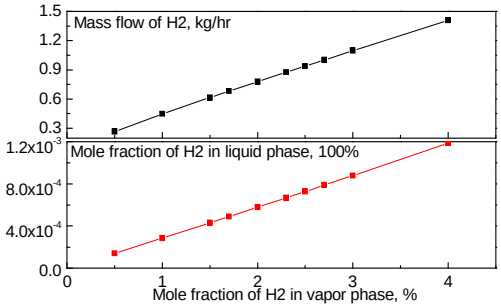


图7.15 两相氢气浓度随气相氢摩尔分率的变化
Fig. 7.15 Effect of the setpoint of y_{H2} on the hydrogen flowrate and x_{H2}

聚合物分子量随气相氢气浓度的变化见图 7.17。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。

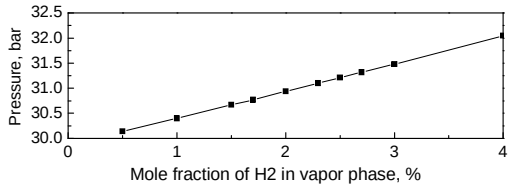


图7.16 液相反应器压力随气相氢浓度变化
Fig. 7.16 Effect of the setpoint of the y_{H2} on the reactor pressure

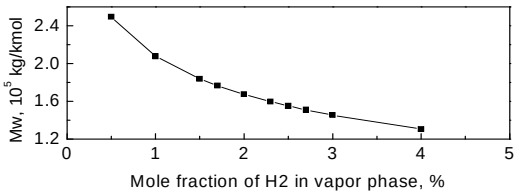


图7.17 氢气浓度对聚合物分子量的影响
Fig. 7.17 Effect of the setpoint of the y_{H2} on the weight-average molecular weight of PP

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 7.18。

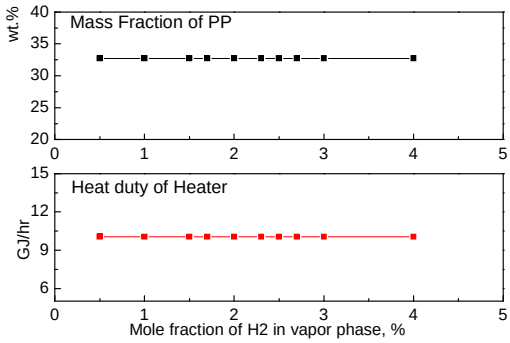


图7.18 气相氢气浓度对聚合量及换热器热负荷的影响
Fig. 7.18 Effect of the setpoint of y_{H2} on the mass fraction of PP in the outlet and heat duty of the heater

综上，当气相氢气的设定值增加时，增加氢气的流量可以使气相氢气的浓度达到设定值，反应器压力升高、聚合物分子量降低。

4、进料流量

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，所有的进料流量均按比例变化。

(1) 聚合物生成量

从图 7.19可见，反应器出口聚合物浓度随进料流量的增加而降低，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。

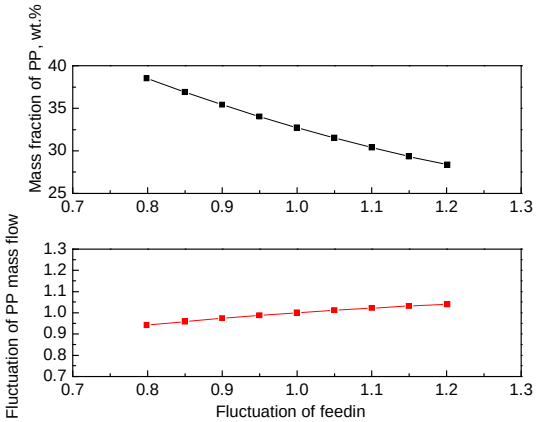


图7.19 进料流量对聚合物量的影响

Fig. 7.19 Effect of the flowrate of propylene on the mass fraction and flow rate of PP at the outlet

聚合物浓度的降低，意味着需要回收的单体量增加。若考虑四釜串联聚合过程，如果液相反应釜出口的固含量过低，气相反应器中汽化的丙烯量增加，当丙烯汽化的需要的能量大于反应放热时，需要向系统输入能量；同时，为回收汽化的丙烯，需要撤除能量，造成整个系统的能量浪费。

(2) 分子量

聚合物分子量随进料流量的增加基本保持不变（图 7.20）。氢气在汽液相中浓度分布随进料流量的变化见图 7.22，液相氢气的摩尔浓度随进料流量的增加而增加，但由于体系中单体的浓度降低，从而使聚合物分子量基本保持不变；气相氢气摩尔浓度随进料流量的增加而降低，这是由于生成聚合物的速率低于进料流量的增长速率，所需消耗的氢气流量并未按比例增加，使从反应器液相出口氢气量增加。同时由于压力的增加，使氢气在气相的浓度降低。

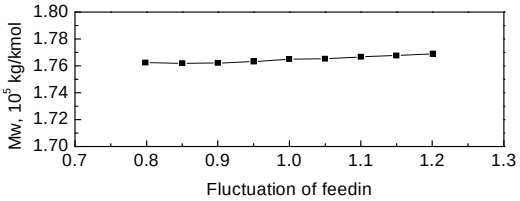


图7.20 进料流量对分子量的影响

Fig. 7.20 Flowrate of propylene variation effect on the weight-average molecular weight of PP

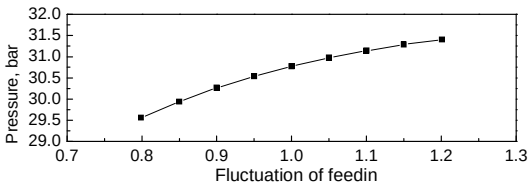


图7.21 进料流量对压力的影响

Fig. 7.21 Effect of the flowrate of propylene on the reactor pressure

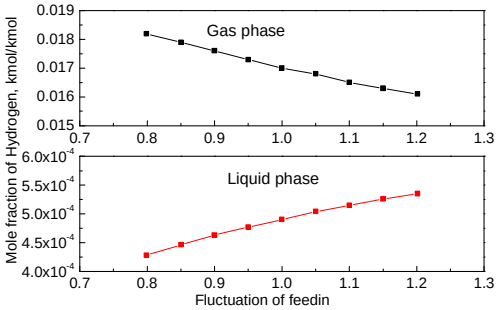


图7.22 进料流量对两相氢气浓度影响
Fig. 7.22 Effect of the flowrate of propylene on the hydrogen molar fraction

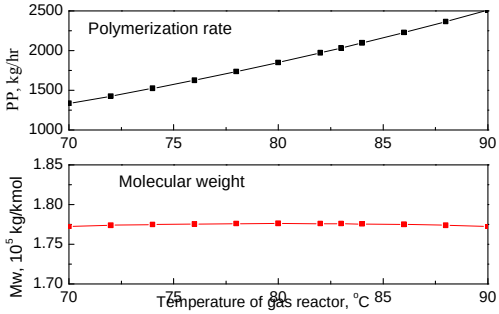


图7.23 聚合物量及其分子量随温度的变化
Fig. 7.23 Effect of the gas reactor temperature on the polymerization rate and weight-average molecular weight of PP

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，但其气相氢气的控制值降低，以使聚合物的分子量保持不变。

7.2.2 气相反应器操作条件分析

以第二液相反应器的出口物料作为气相反应器的进料，分析气相反应器操作条件对聚合物产量及分子量的影响。

1、反应温度

在气相反应釜中，压力为控制参数，通过控制气相流量控制压力，不随温度的变化而变化。受温度影响的参数包括动力学参数、以及氢气、丙烯在聚丙烯颗粒中的吸附。

当第一、第二反应器操作条件不变，气相釜温度变化对气相釜出口聚合物量及其分子量的变化曲线见图 7.23，聚合物的生成量随温度的升高而增加，而聚合物分子量基本不变。

2、反应压力

气相聚合釜压力变化对负荷及产品质量的影响见图 7.24，聚合物产量随压力的升高而增加，其主要原因在于压力增大时，气相中丙烯气体的密度增加，丙烯在聚丙烯中的吸附量增加，提高了聚合物颗粒中丙烯的浓度，从而使聚合物产量增加。聚合物分子量随压力的增加略有增加。

3、氢气浓度

氢气浓度对气相反应器的影响见图 7.25。氢气浓度的提高对聚合物的影响可以忽略，而氢气浓度对聚合物的分子量影响较大，随气相氢气浓度的提高，聚合物分子量下降，从而改变聚合物的品质。

综上，气相反应器中，为提高反应器的生产能力，可以提高反应器的温度和压力，但需要考虑上游反应器的压力以及反应器的撤热能力；改变气相氢气的浓

度可以很明显的改变聚合物的分子量，达到改变产品牌号的目的。

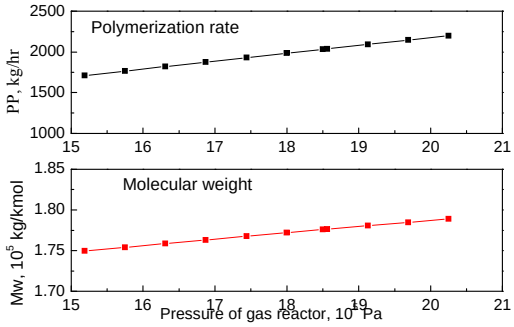


图7.24 聚合物量及其分子量随压力的变化
Fig. 7.24 Effect of the gas reactor pressure on the polymerization rate and weight-average molecular weight of PP

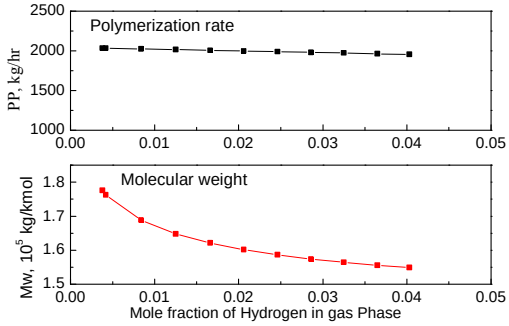


图7.25 聚合物量及其分子量氢气浓度的变化
Fig. 7.25 Effect of the y_{H2} on the polymerization rate and weight-average molecular weight of PP

7.3反应器的动态特性模拟分析

在生产过程中，虽然对反应釜的进料流量、进料配比都可以使用仪器进行控制，但无法描述的随机扰动会使生产状态出现波动。如果反应系统在扰动的作用下，无法经过小幅振荡后回复到稳态，系统就会表现出各种非稳定性。分别考察输入量波动的系统扰动特性、控制信号的噪声干扰以及牌号切换过程中的动态特性。

7.3.1 脉冲扰动特性

为了模拟不同扰动对反应系统的作用，当体系进入稳态时，分别给氢气进料、催化剂进料、丙烯进料叠加幅值为 30%的脉冲，脉冲宽度为 5 秒。以研究分析扰动出现时反应过程的动态行为。

图 7.26、图 7.27、图 7.28分别为氢气流量脉冲干扰、催化剂流量以及丙烯进料流量的脉冲干扰曲线。反应系统的操作条件在脉冲信号的干扰下出现小幅波动后又回到初始的稳定状态。

在受到氢气流量的脉冲干扰时，聚合物分子量及气相氢气浓度受到小幅干扰，回到稳定值，但与初始值存在偏差。气相氢气浓度对聚合物量、反应器压力以及液相氢气浓度没有干扰。

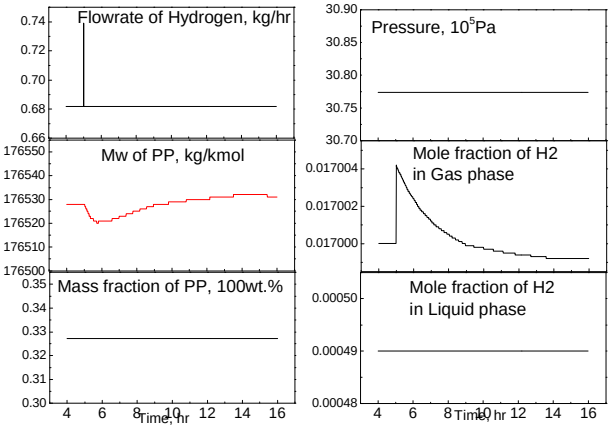


图7.26 氢气流量脉冲扰动对反应器状态的影响

Fig. 7.26 Responses of the state variables of the process to a pulse disturbance of the hydrogen flowrate

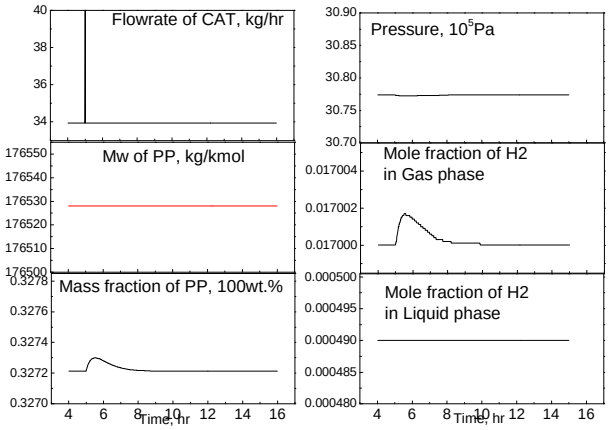


图7.27 催化剂进料脉冲扰动对反应器状态的影响

Fig. 7.27 Responses of the state variables of the process to a pulse disturbance of the catalyst flowrate

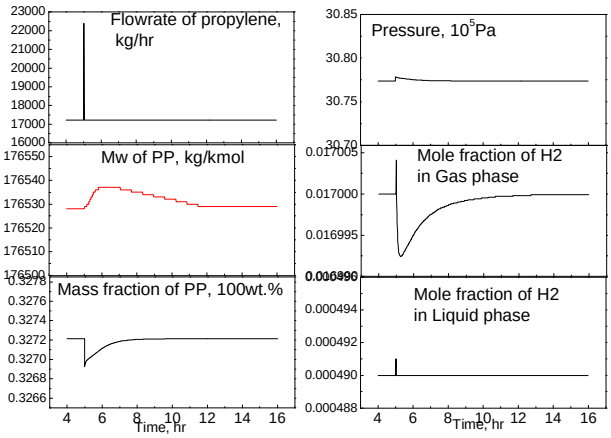


图7.28 丙烯进料脉冲扰动对反应器状态的影响

Fig. 7.28 Responses of the state variables of the process to a pulse disturbance of the propylene flowrate

当受到催化剂流量的脉冲干扰时，聚合物的分子量及氢气在液相中的摩尔分

率没有改变，压力存在微小的变化；聚合物的生成量及气相氢气浓度在上升后缓慢回落至初始值。

受丙烯进料脉冲干扰的影响，聚合物的分子量增加后逐渐降至初始值，出口聚合物浓度、气相氢气浓度均下降后上升至初始值，氢气在液相中的摩尔分率几乎没有变化，压力的变化也很小。其中聚合物分子量、聚合物出口浓度影响时间较长。

综上，流量的脉冲干扰对体系的影响较小，反应系统稳定性较好。

7.3.2测量噪声影响

丙烯液相聚合反应体系中的控制量包括反应温度、反应器液位、气相氢气浓度，对反应温度、液位及气相氢气浓度的测量误差进行分析，以确定为达到一定的聚合物生成量及品质的所需的测量仪表的精度要求。

以动态模型为基础，在 PID 控制器前、测量值后加入一个白噪声系列的测量噪声，分别考察温度、液位、氢浓度测量噪声对过程状态量的影响，其模拟流程见图 7.29。

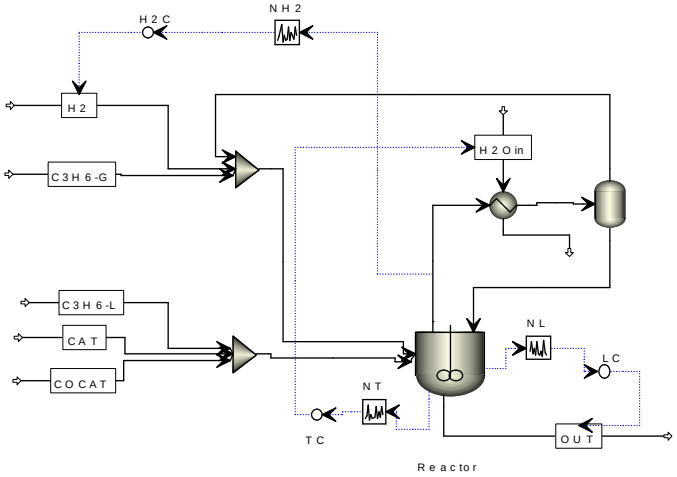


图7.29 加入测量噪声后的动态流程

Fig. 7.29 A conceptual scheme used to simulate a process with white noise of sensor

1、温度测量噪声

假设温度的测量噪声为白噪声系列，当液位的测量误差为±0.5℃，反应器实际测量温度、压力、聚合物分子量、氢气进料流量、反应器气相氢气摩尔浓度以及反应器的热负荷见图 7.30，各状态量的均显示波动状态，其波动幅度各不相同。聚合物分子量的振荡频率较其它状态量低。

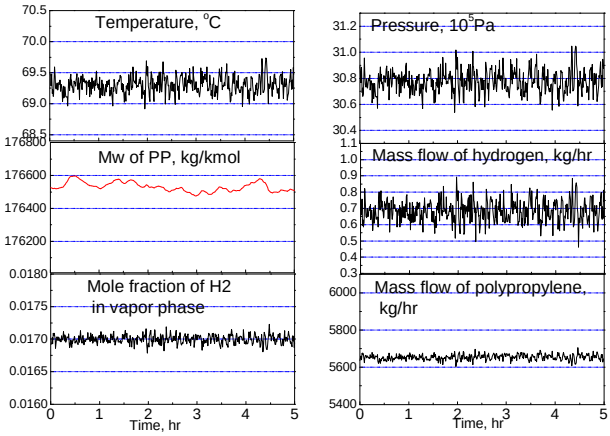


图7.30 温度测量噪声状态量的影响（±0.5℃）

Fig. 7.30 Effect of a white noise of the temperature measurement on the state variables of the process (±0.5℃)

表7.13 温度测量噪声对状态量的影响

Table 7.13 Ranges of the state variables with a temperature measurement noise

White noise ℃		Temp. ℃	Pressure 10^5Pa	Mw kg/kmol	H_2 flowrate kg/hr	PP kg/hr	y_{H2} kmol/kmol
±0.01	Max	69.32	30.79	176535	0.690	5657	0.0170
	Min	69.28	30.76	176522	0.672	5652	0.0170
	Max. error%	0.03	0.05	0.00	1.43	0.05	0.05
±0.05	Max	69.39	30.83	176545	0.714	5665	0.0170
	Min	69.22	30.72	176514	0.641	5647	0.0170
	Max. error%	0.13	0.18	0.01	5.97	0.14	0.19
±0.1	Max	69.44	30.86	176539	0.751	5670	0.0171
	Min	69.16	30.68	176507	0.614	5640	0.0169
	Max. error%	0.21	0.30	0.01	9.82	0.27	0.40
±0.5	Max	69.74	31.05	176595	0.892	5706	0.0172
	Min	68.92	30.54	176476	0.462	5605	0.0168
	Max. error%	0.63	0.88	0.04	32.35	0.92	1.37
±1	Max	70.14	31.30	176653	1.069	5749	0.0174
	Min	68.38	30.21	176427	0.265	5567	0.0166
	Max. error%	1.32	1.83	0.07	60.98	1.65	2.44

不同测量噪声对各状态量的比较见表 7.13，温度测量噪声对反应器氢气进料的影响最大，分子量、聚合物量等影响较小。温度的波动大于温度测量的噪声，气相氢气摩尔分率随温度的波动而变化，为控制气相氢气摩尔分率，需要调节氢气的进料流量，从而造成氢气进料流量的变化。

2、液位测量噪声

假设液位的测量噪声为白噪声系列，当液位的测量误差为±0.01 米，反应器实际液位、压力、聚合物分子量、氢气进料流量、反应器出口流量以及反应器的

热负荷见图 7.31，各状态量的均显示波动状态，其波动幅度各不相同。聚合物分子量的振荡频率较其它状态量低。

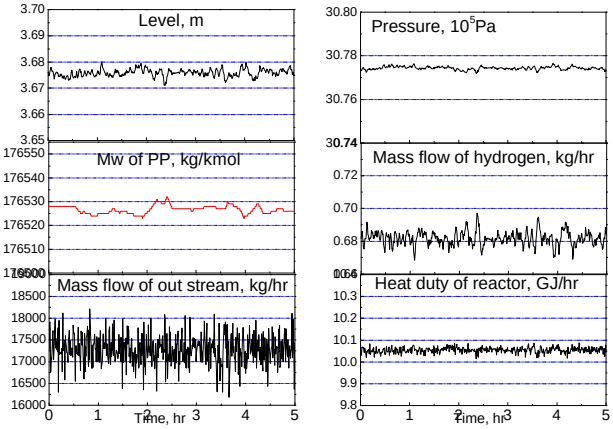


图7.31 液位测量噪声状态量的影响（±0.01m）

Fig. 7.31 Effect of a white noise of the slurry level measurement on the state variables of the process (±0.01m)

表7.14 液位测量噪声对状态量的影响

Table 7.14 Ranges of the state variables with a slurry level measurement noise

State variable	±0.01m			±0.02m		
	Max.	Min.	Max. error (%)	Max	Min	Max. error (%)
Level, m	3.68	3.67	-0.13	3.682	3.670	0.17
Pressure, 10^5Pa	30.776	30.771	-0.01	30.777	30.770	0.01
MWW, kg/kmol	176532	176523	0.00	176535	176522	0.00
H_2 flowrate, kg/hr	0.697	0.668	2.24	0.700	0.664	2.78
Outstream flowrate, kg/hr	18211	16185	-6.33	19286	15365	11.97
Heat duty, GJ/hr	10.09	10.01	-0.40	10.13	9.98	-0.74

不同测量噪声对各状态量的比较见表 7.14，液位测量噪声对出口物料流量的影响最大，其次为氢气进料流量，对分子量和反应器压力几乎没有影响。当液位的测量噪声较大时，物料出口的流量不稳定，振幅大。

3、氢浓度测量噪声

氢气作为分子量调节剂，在体系中为微量组分，其进料质量流量仅为丙烯的万分之一，其流量的控制尤为重要。氢浓度测量噪声对状态量的影响见图 7.32。氢气浓度测量噪声对反应器的热负荷没有影响，浓度测量值、分子量、压力、液相氢气浓度的振荡频率相近，而氢气进料流量的波动频率和幅度最大，即氢浓度的测量噪声对氢气流量的影响最大。

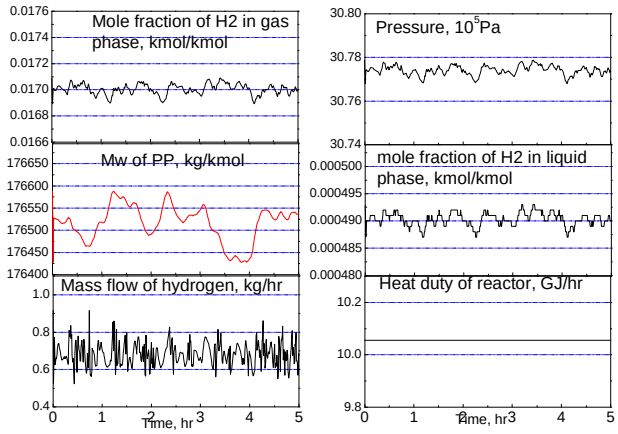


图7.32 氢气浓度测量误差对状态量的影响（±1e-4）

Fig. 7.32 Effect of a white noise on H_2 molar fraction in the gas phase measurement (±1e-4) on the state variables of the process

表7.15 氢气浓度测量噪声对状态量的影响

Table 7.15 Ranges of the state variables with a measurement noise on y_{H2}

State variable		y_{H2} kmol/kmol	x_{H2} kmol/kmol	MWW kg/kmol	H_2 kg/hr	P 10^5Pa	Heat duty GJ/hr
±1e-3	Max	0.0173	4.99e-4	176776	2.41	30.79	10.055
	Min	0.0167	4.79e-4	176264	0	30.75	10.055
	Max. error%	-2.18	-2.22	-0.15	***265***	-0.07	0.00
±1e-4	Max	0.0171	4.93e-4	176588	0.917	30.78	10.055
	Min	0.0169	4.87e-4	176428	0.523	30.77	10.055
	Max. error%	-0.65	-0.66	-0.05	34.6	-0.02	0.00
±2e-5	Max	0.0170	4.91e-4	176547	0.718	30.77	10.055
	Min	0.0170	4.89e-4	176503	0.649	30.77	10.055
	Max. error%	-0.17	-0.18	-0.01	5.27	-0.01	0.00

比较不同氢气测量误差下状态量，当浓度的测量精度为±1e-3 时，氢流量的波动值达到平均值的 2.65 倍。

7.3.3 过程阶跃

在烯烃聚合过程中，由于产品市场及生产计划的变化，不同牌号的产品需要在不同负荷的操作条件下操作，考察产量及产品质量（分子量）随各种控制变量阶跃变化的响应。

1、催化剂流量阶跃变化

催化剂流量的变化主要影响聚合物的生产量，以聚合物流量的±100kg/hr 作为达到另一稳态的判据。在第 5 小时催化剂的流量变为原流量 0.7 倍，氢气浓度不予控制，以保持氢气进料流量的稳定。

聚合物生产量及分子量的响应曲线见图 7.33，第二稳态的聚合物流量为

3962kg/hr，催化剂流量阶跃变化后，聚合物流量在 7.52 小时后进入第二稳态，及从阶跃开始到进入第二稳态的时间为 2.52 小时。分子量随催化剂阶跃变化的响应时间明显滞后于聚合物流量的变化，由于分子量的变化幅度很小，可以忽略分子量变化的滞后。

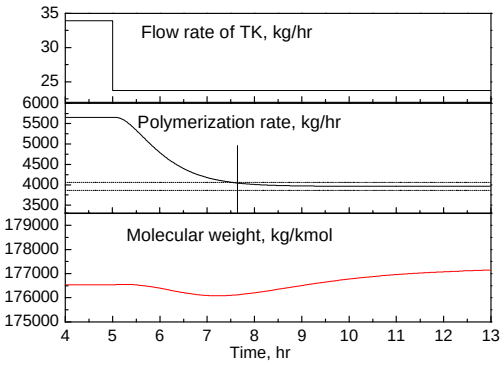


图7.33 聚合物量及分布随催化剂变化的响应

Fig. 7.33 Responses of polymerization rate and molecular weight to a step input of the catalyst flowrate

2、丙烯流量阶跃变化

单体进料流量的变化是负荷切换的一种方式。考察丙烯单体流量的阶跃变化对聚合速率及分子量的影响。在第 5 小时处丙烯的进料流量变为原进料的 1.3 倍，气相氢气的浓度不加控制，反应器温度和液位均处于被控状态。进入另一稳态聚合量的判据为±100kg/hr，分子量判据为±2500kg/kmol。

从图 7.34可见，当丙烯的进料阶跃变化时，聚合量先增加后下降直至稳态，其最大值为第一稳态的 1.23 倍，其到达稳态所需的时间为 2 小时。其主要原因在于丙烯流量增加时反应器液位控制器同时作用，使出口的物流量增加，从而使出口的聚合物量增加；随着时间的推移，物料在反应器内的停留时间缩短，反应器内聚合物的固含量降低，出口的聚合物量随之降低。

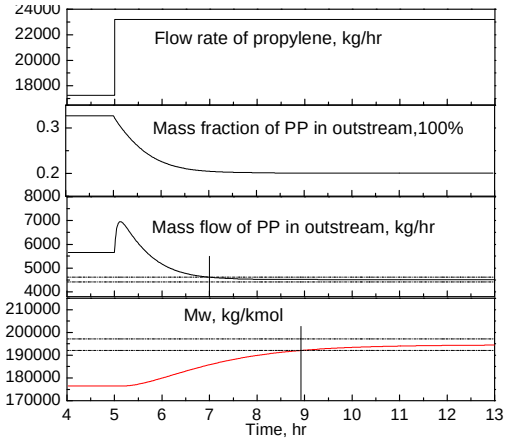


图7.34 聚合物量及分布随丙烯流量变化的响应

Fig. 7.34 Responses of the flow rate in the outstream and molecular weight of PP to a step input of propylene flowrate

同时从分子量的变化曲线可见，当丙烯进料阶跃变化时，聚合物的分子量同时改变，其变化速率小于聚合量的变化，且其变化过程平稳，达到稳态所需的时间为 3.93 小时。

当采用改变单体进料进行负荷变化时，为达到原聚合物的分子量，需要同时增加氢气的进料流量。

3、温度设定点阶跃变化

为生产不同牌号的产品除了调节进料流量外，反应温度的升高或降低也对聚合物产量存在影响。维持进料流量及液位不变，在第 5 小时将温度的设定点从 69.3 ℃变化为 68 ℃。进入另一稳态聚合量的判据为±100kg/hr，分子量判据为±2500kg/kmol。

从图 7.35可见，当温度设定点降低时，反应器温度快速下降至最低点后缓慢回升至第二设定点。在此温度变化范围内，聚合物的分子量基本不变，聚合物流量略有下降。

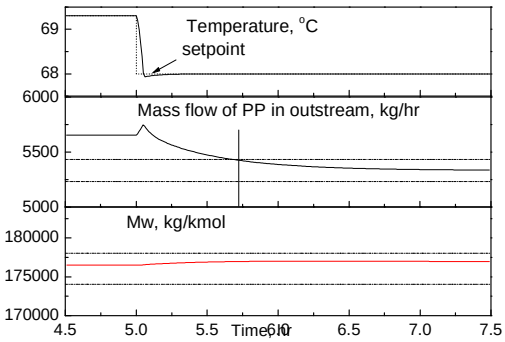


图7.35 聚合物量及分布随温度设定点改变的响应曲线

Fig. 7.35 Responses of the flowrate in the outstream and molecular weight of PP to a step input of the setpoint of temperature

4、液位设定点阶跃变化

保持进料流量及反应温度恒定，在第 5 小时将液位的设定值从 3.7m 改变至 3m，反应器液位、聚合物流量及分子量随温度的响应曲线见图 7.36。

当液位设定值改变时，反应器出口流量急剧增加，使出口的聚合物量增加；而当反应器的液位达到设定值后，物料在反应器内停留时间缩短，生成的聚合物减少，直至达到负荷的稳定。聚合物分子量先上升后下降，达到稳定，在不同液位时聚合物的分子量基本不变，分子量达到稳定所需要的时间为 2.65 小时。

综上，催化剂、丙烯进料流量、温度及液位均能改变出料流股中的聚合物流量；丙烯流量以及聚合物的液位对分子量存在一定影响。切换过程中，分子量的响应最慢，为使产品快速达到要求的分子量，需要提高聚合物分子量的响应。

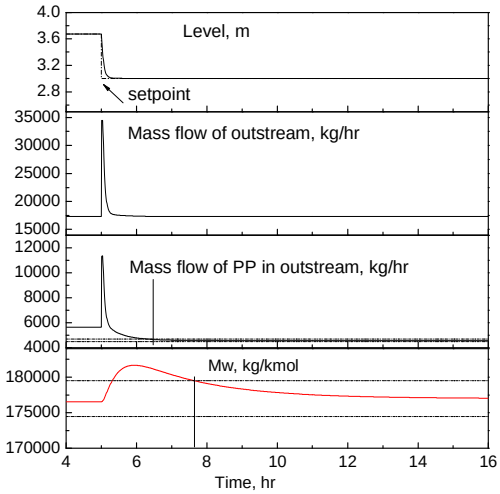


图7.36 聚合物量及分布随液位设定值改变的响应曲线

Fig. 7.36 Responses of the flowrate in the outstream and molecular weight of PP to a step input of the setpoint of the slurry level

7.3.4氢气传质

1、氢传质速率估算

液相氢气浓度决定了聚丙烯的分子量，在实际工业过程中通过可直接测量的气相氢浓度的控制来得到合适熔融指数的产品。两相中氢气浓度的分配由体系的汽液平衡决定。当气相的氢气浓度给定时，其他过程参数同时影响了氢气在液相的浓度。当反应器的温度和压力不变时，气相氢浓度可以反映氢气在液相中的浓度，此时以气相氢浓度为控制参量能很好的控制产品的质量。虽然液相氢气浓度直接决定了产品的质量，但由于液相氢气浓度不可直接测量，使液相氢气浓度作为控制指标相当困难。在牌号切换过程中，当氢气进料发生变化时，液相氢气浓度的变化存在一定的滞后，引起这一滞后的主要原因在于气相氢气向液相传递的传质阻力的存在。液相氢气浓度随时间的变化可表示为：

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_L a([H_2]^* - [H_2]) \tag{7.19}$$

其中$[H_2]^*$为该操作状态下液相氢气的平衡浓度，$k_L a$ 为容积传质系数。

当传质过程为控制步骤时，传质速率对反应的影响不容忽视。作为气液化学反应器的搅拌釜，其最重要的特征之一是两相间的传质速度，表征传质速度的参数是比表面积 a 和传质系数。在一般操作条件下多为液膜传质所控制，故液膜传质系数 k_L 尤为重要。液相容积传质系数 $k_L a$ 相对化学反应速率有直接的影响。

由于搅拌槽内流场及气液两相流动的复杂性，使得槽内传质过程也变得复杂，至今还不能完全从理论分析来预测容积传质系数，因此容积传质系数一般通过实验测定。

在搅拌转速一定的情况下，传质系数随通气量的增大而增大，在控制通气量一定的情况下，传质系数随搅拌功率的增大而增大，这是因为气液搅拌体系随其

的增大，系统由通气控制转变为搅拌控制，延长了气相的停留时间，增加了气液的接触面积，强化了传质。

容积传质系数 k_La 是表征气液反应器中搅拌对气液分散及相际传质效果影响的重要参数。影响 k_La 的因素众多，包括操作特性（通气速率、搅拌强度、持液量）及结构特性（桨型、通气管型、通气管位置）等。一般情况下，可以把气含率变化与 k_La 的影响相对应，也即在一定范围内气含率和传质系数有相同的规律。

k_La 值依赖于反应器的几何结构、物料性质以及过程的操作状态。Kawase 等[135].基于 Higbie 渗透理论和 Kolmogorov 各向同性湍动理论对直径为 0.2m 的汽液固三相搅拌釜式反应器的传质进行了研究，提出了容积传质系数的关系式：

$$k_La = E\sqrt{D}\frac{\rho^{3/5}\varepsilon^{(9+4n)/10(1+n)}}{(\overline{K}/\rho)^{1/2(1+n)}\sigma^{3/5}}\left(\frac{U_g}{U_t}\right)^{1/2}\left(\frac{\overline{\mu}_a}{\overline{\mu}_w}\right)^{-1/4} \tag{7.20}$$

其中 n 为粘流指数，当流体为牛顿流体时，n 为 1，K 则方程可简化为：

$$k_La = E\sqrt{D}\frac{\rho^{3/5}\varepsilon^{13/20}}{(\overline{\mu}_a/\rho)^{1/4}\sigma^{3/5}}\left(\frac{U_g}{U_t}\right)^{1/2}\left(\frac{\overline{\mu}_a}{\overline{\mu}_w}\right)^{-1/4} \tag{7.21}$$

式中 E 为校正系数，E＝0.675；D 为气体在液体中的扩散系数，D＝0.486cm^2/s；ρ为体系密度，ε为单位质量功率，σ为溶剂的表面张力。

典型的聚丙烯工艺液相反应釜操作条件见表 7.16。根据表中的操作条件，取反应温度为 70℃、压力为 3Mpa，循环气体流量为 180m^3/hr 估算液相反应釜的氢传质速率。

表7.16 聚丙烯工艺液相反应釜典型操作条件

Table 7.16 Typical operating conditions of the slurry reactors of the Hypol process

	1st reactor	2nd reactor
Reactor volume, m^3	32	32
Phase volume, m^3	～16	～16
Reactor diameter, m	2.5	2.5
Pressure, MPa	3~4	2.7~3.5
Temperature, ℃	70	65~67
Agitator diameter, m	1	1
Agitating speed, rpm	131	131
Recycling gas flowrate, m^3/hr	~180	~90
PP concentration, gPP/L liquid	165	350

反应釜内单位体积功耗的计算采用在含气状态下的功率准数与搅拌桨直径及转速的关系：

$$\varepsilon = N_{PG}N^3d^5/V \tag{7.22}$$

通气状态下，通过实验研究得到功率准数的关联式为：

$$N_{PG} = 7.0N_A^{-0.0574}Fr^{-0.233} = 7.0\left(\frac{Q_G}{Nd^3}\right)^{-0.0574}\left(\frac{dN^2}{g}\right)^{-0.233} = 9.11 \tag{7.23}$$

（Q_G 取反应器撤热需要蒸发的丙烯量为 1295m^3/hr 以及循环气体的流量 180 m^3/hr 之和）

则单位体积功耗为：

$$\varepsilon = N_{PG} N^3 d^5 / V = 5.75 \tag{7.24}$$

在 343.15 K 下，液相丙烯的粘度可用下式估算得到：

$$\ln(\eta) = -18.441 + \frac{951.4}{T} + 0.04078T - 7.120\times10^{-5}T^2 \tag{7.25}$$

根据 Wilke-Chang 方程[136]，氢气在丙烯中的扩散系数为：

$$D = 7.4\times10^{-8}\times\frac{(M_B)^{1/2}T}{\eta_B V_A^{\ 0.6}} = 71.08\times10^{-9}\ (\mathrm{m^2/s}) \tag{7.26}$$

而在操作条件下，淤浆粘度与体系固含量的关系为：

$$\overline{K} = K\frac{1+8.203\phi_s^5}{1-2.478\phi_s+18.456\phi_s^5-20.326\phi_s^6} \tag{7.27}$$

当液相釜中淤浆含量为 165 gPP/L 液体时，淤浆粘度为 6.94×10^{-5}。

根据上述得到的参数值，计算得到 k_La 值约为 0.28 1/s。

2、氢气流量阶跃响应过程

以全混反应器模块（RCSTR）为基准，在模块中添加气相氢气传递至液相的传递方程：

$$\frac{dx}{dt} = k\left(x^* - x\right)$$

其中 k 值包含氢气从液相到催化剂表面的扩散过程及从气相到液相的传递过程，两个传递过程具有相同的方程形式，因此 k 值可以认为是两个传递过程的综合。

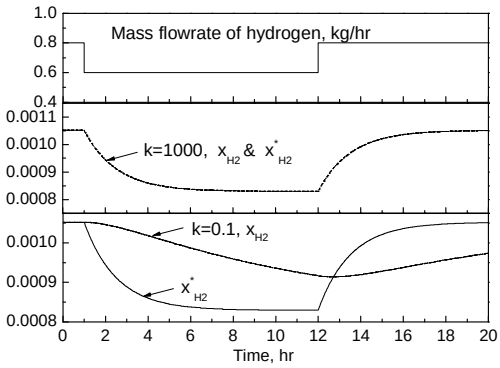


图7.37 传质系数对液相氢气浓度的影响

Fig. 7.37 Effect of the mass transfer coefficient of hydrogen on the x_{H2}

考察了氢气进料突变后，液相氢气浓度随传质系数的响应情况。传质系数对

液相氢气浓度的影响见图 7.37。当传质系数足够大时，液相氢气浓度的变化接近于液相氢气的平衡浓度，此时液相氢气浓度变化的滞后主要由物料在反应器内的停留时间引起。当传质系数的数量级在 0.1 时，液相氢气浓度的变化存在明显的滞后，若要提高出口物料质量对氢气进料的响应，需要增强氢气的传质能力。

3、传质系数确定

以工业上牌号切换过程为基础，考察氢气在液相釜内的传质系数。当牌号从 S 切换至 F 时，在其余操作条件的不变时，氢气进料从约 0.8kg/hr 切换至接近于 0，其氢气进料流量的变化见图 7.38，在实际工业过程中每一分钟记录一次氢气进料流量。

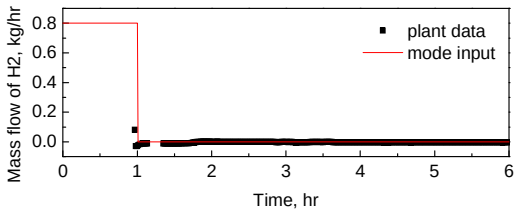


图7.38 氢气进料流量的变化

Fig. 7.38 Comparison of hydrogen flowrate between model input and plant data

图 7.39为聚丙烯分子量在不同传质系数下随氢气进料流量变化的响应，当传质系数为 1 时，反应器出口的聚合物分子量与工业数据相符。该传质系数的值与经验公式的估算值在同一数量级上，故在以后的计算中传质系数的值均采用 1。

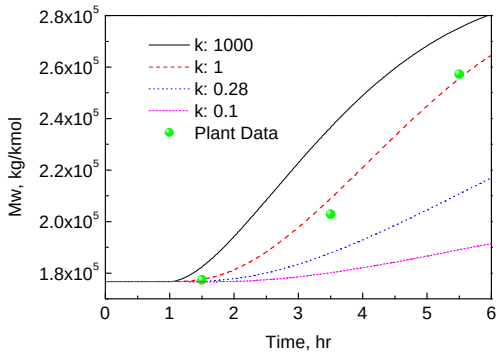


图7.39 聚丙烯分子量对氢气进料流量变化的响应

Fig. 7.39 Weight-average molecular weight of the PP as a function of hydrogen flowrate for different values of the hydrogen mass transfer coefficient

7.4 牌号过渡过程模拟

采集了牌号 F 和 S 之间的相互切换过程的操作数据以及部分样品，同时对样品的熔融指数、分子量及分布进行分析。

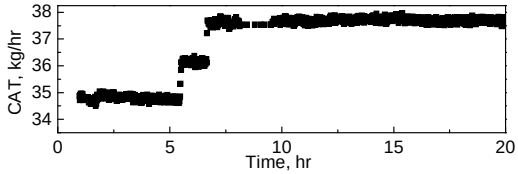


图7.40 催化剂进料流量随时间的变化

Fig. 7.40 Catalyst flowrate as a function of time in the plant

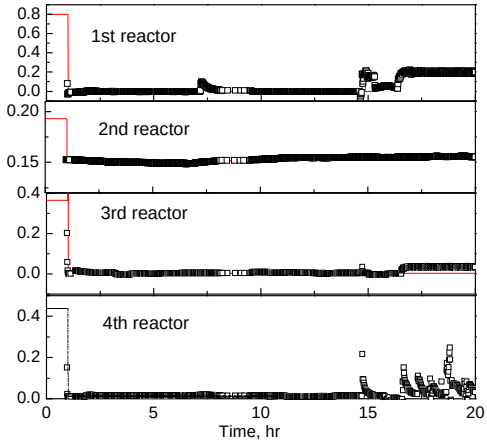


图7.41 氢气进料流量随时间的变化

Fig. 7.41 Comparison of the hydrogen flowrate in each of the reactors between model input and plant data

对采集的动态数据进行分析，在该牌号的切换过程主要操作条件的变化包括催化剂的进料以及各釜氢气进料，其流量的变化见图 7.40、图 7.41。

工业过程可以得到的聚合物分别为液相反应器及第二气相釜的出口，从图7.42中可见分子量的变化趋势与实际过渡过程接近，然而分子量的绝对值存在误差。由于聚合物分子量的测量存在一定的误差，则模拟计算值与实际值的误差难以定量。

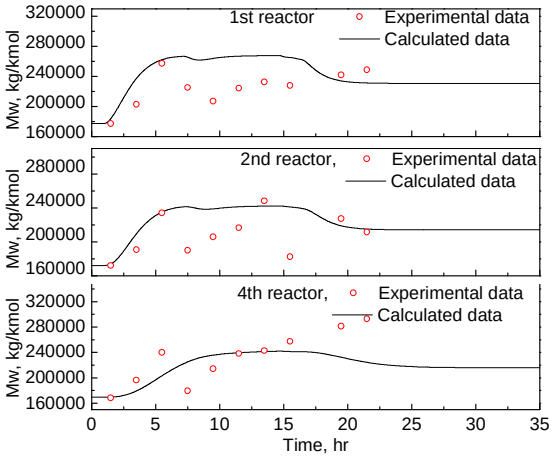


图7.42 反应器出口聚合物分子量随时间的变化

Fig. 7.42 Comparison of the weight-average molecular weight of the polypropylene in each of the reactors between model predictions and plant data

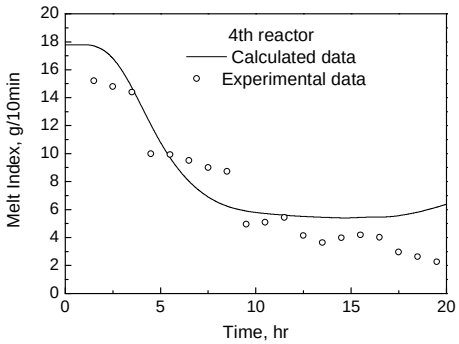


图7.43 最终聚合物熔融指数随时间的变化

Fig. 7.43 Comparison of the melt flow index of polypropylene between model predictions and plant data

在实际操作过程中，由于聚合物分子量检测分析周期较长，工业上往往采用更为简单的检测手段来表示聚合物的产品性能，如熔融指数。过程动态模型中可以得到的聚合物的质量指标包括数均分子量、重均分子量以及分子量分布指数。

计算结果见图 7.43，熔融指数的计算值能较好的模拟跟踪聚合过程产品熔融指数的变化。

7.5 流程优化模拟

在现有四釜串联流程的稳态及动态模型基础上，当催化剂类型不改变时，对现有流程进行分析并进行优化，提出新的丙烯聚合工艺流程。

在牌号 S、F 的生产过程中，各釜生成的聚合物量占总量的比例见表 7.17。对于两个牌号的生产过程，两个气相反应器生成的聚合物量约为总生产量的 30%，70%的聚合物在液相反应器内生成；第一反应器占总聚合负荷的 52％以上，同样大小的第二反应器仅占总聚合负荷的 22％，对均聚反应第四反应器的相对聚合负荷小于 9％。四釜串联的流程中第四反应器主要应用于共聚物的生产。

表7.17 牌号 S、牌号 F 生产过程中反应器负荷

Table 7.17 Production rate for Grade S and F in each of the reactors

	1st reactor	2nd reactor	3rd reactor	4th reactor	Production rate kg/hr
Polymn. Yield by estimation	50.7％	22.0％	18.9％	8.4％	12000
Grade S	52.2％	21.9％	17.1％	8.9％	11899
Grade F	52.2％	22.2％	16.6％	9.0％	12312

第二液相反应器的利用率相对于第一液相反应器较低，第二气相反应器的相对利用率也低于第一气相反应器。

为提高该流程的生产效率，需要提高第二液、第二气相反应器的生产效率，同时对反应器的操作条件进行优化。

如何利用该流程生产性能不同的产品也是流程优化模拟的目标之一。

7.5.1 液相釜优化

为提高整个工艺流程的生产能力，需要考虑单釜的生产能力。液相反应器的聚合热由反应器顶部冷凝器冷凝蒸发丙烯撤热，反应器的生产能力受制于反应器顶部冷凝器的撤热能力；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。

反应器内聚合物的固含量见表 7.18，以第二液相反应器出口流股的固含量作为液相反应器的最大操作固含量对反应器操作进行优化。

表7.18 牌号 S、牌号 F 生产过程中第二反应器内固含量
Table 7.18 Concentration of PP at the 2nd reactor for grades S and F

Grade	Flowrate of propylene, kg/hr	Flowrate of PP, kg/hr	Concentration of PP, wt.100%
S	21832	8817	40.4
F	21888	9160	41.9

从表 7.18可见，第一反应器的固含量可增至 40%，则两个牌号的第一反应器的聚合物量可增至 6900kg/hr，釜顶换热器能力需要同步增加。

由液相反应器的操作条件分析及反应器的动态特性分析可得，提高反应温度、提高反应器液位、增加催化剂对单体丙烯的比例，均可增加聚丙烯的含量。

当反应温度升至 74℃时，聚合物的含量可达到 40%，同时需增加釜顶冷凝器的撤热能力。提高反应器的液位可使聚合物的含量增加，但减少了反应器内的气相空间。由于单位时间的聚合物增加，需要撤除的聚合热上升，上升的丙烯蒸汽量增加，当反应器内的气相空间减少时不利于反应器的操作。

反应器出口聚合物的含量随催化剂流股流量的变化见图 7.44，固含量随催化剂流股流量的增加而增加，当催化剂流量为 43kg/hr 时，聚合物含量可达到 40%。

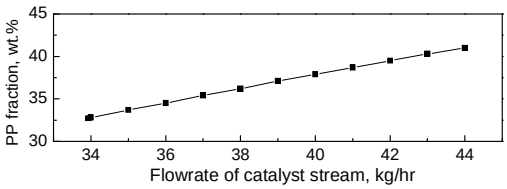


图7.44 液相反应器出口固含量随催化剂流量的变化
Fig. 7.44 Effect of the catalyst flowrate on the mass fraction of PP at the outlet

综上，当反应温度升高至 74℃或催化剂流量增加至 43kg/hr 时，液相反应器出口的固含量达 40%，釜顶冷凝器的撤热能力需要同步增加。

7.5.2 气相釜优化

1、第二气相釜优化

从气相反应器操作条件分析可以得到，气相反应器中，为提高反应器的生产

能力，可以提高反应器的温度和压力，但需要考虑上游反应器的压力以及反应器的撤热能力；改变气相氢气的浓度可以很明显的改变聚合物的分子量，达到改变产品牌号的目的。

在不含液体的流化床反应器中，反应器的撤热能力决定了反应器的生产的能力，而反应器的撤热能力由循环气体量及循环气体的降温程度决定。在操作过程中，为提高反应器的撤热能力，往往采用提高循环气体流量或提高循环气的温差的方法。循环气的温差不能无限制的扩大，受制与冷却水的温度以及换热器的能力。循环气体的量决定于流化床的操作，在操作过程中，根据反应器内颗粒的粒径及分布，反应器的空塔气速需要维持在一定范围内，以保证聚丙烯颗粒的流化。

根据对气相流化床反应器的分析，反应器的操作气速在 0.4 m/s，其空塔气速可增加至 0.5 m/s，反应器直径为 3.15 m；当空塔气速分别为 0.4 m/s、0.5 m/s 时，循环气体的流量分别为 11216 m^3/hr、14020 m^3/hr。

以牌号 S 为例，反应器内的温度为 80 ℃、压力为 1.266 MPa，循环风机出口的温度为 73.2 ℃，认为循环气体中的组分不含氢气，计算得到经循环气体冷却撤除的热量为 682567 kcal/hr，丙烯的聚合热为 20263 kcal/kmol，估算得到第二气相釜的聚合物量约为 1415 kg/hr。

不考虑换热器的撤热能力，提高反应器的空塔气速至 0.5 m/s，保持反应器循环气的温度不变，反应器的生产能力可提高 1.25 倍。

将循环气的温差扩大至 10 ℃，循环气的撤热能力提高了 1.47 倍，即反应器的总生产能力提高了 1.84 倍，第二气相反应器的总聚合量为 2600 kg/hr。如进一步提高反应器的总生产能力，需要继续扩大循环气的温差。

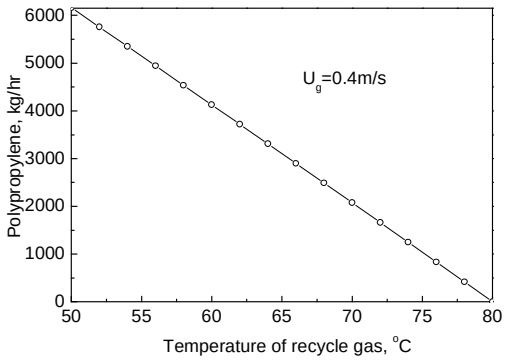


图7.45 反应器生产能力随循环气温度的变化

Fig. 7.45 Effect of the recycle gas temperature on the polypropylene production rate

气相反应器的操作压力小于 2 MPa，丙烯在 2 MPa 下的饱和温度为 49.3 ℃，及换热器出口的循环气温度不应低于 49.3 ℃，取循环气的最低温度为 50 ℃。冷凝器出口循环气温度与反应器的生产能力见图 7.45，反应器的生产能力随循环气的温度增加而降低，反应器的极限生产能力为 6000 kg/hr。

目前现有装置的生产能力远低于极限生产能力，为提高生产能力，可以采用

升高反应器温度或增加反应器的压力实现。为简化操作、防止物料堵塞输送管道，反应器的压力应低于前一反应器的压力 0.2～0.3 MPa，则反应器的最大压力为 1.6 MPa。四釜串联流程中，S 牌号的第四反应器的聚合量为 1055 kg/hr，当聚合压力提高至 1.6 MPa 时，聚合量为 1314 kg/hr，为原有聚合量的 1.24 倍。

不考虑换热器的撤热能力，提高反应器的空塔气速至 0.5 m/s，保持反应器循环气的温度不变，反应器的生产能力可提高 1.25 倍。

2、第一气相釜优化

除大量气体循环外第一气相釜与第二气相釜的不同之处在于第一气相反应釜的进料中含有大量的液体丙烯。

在 S 牌号的操作中，第一气相釜的聚合物生成量为 2033 kg/hr，1kmol 液体丙烯从 2.78 MPa、64.6 ℃转变为 1.884 MPa、83 ℃的丙烯气需要吸收的热量为 3130 kcal，可带走 154.5 mol 的丙烯聚合热。进入气相反应器的总量为 22091 kg/hr，设第一气相反应器内生成的聚合物量为 M_{PPG} kg/hr，则需要蒸发的丙烯量为 M_{PPG} / 0.1545 kg/hr；设液相反应器出口的淤浆含量为 x_{PP}，则进入气相反应器的液体丙烯量为 22091(1-x_{PP}) kg/hr。当进入的液体丙烯蒸发的热量与丙烯聚合生成的热量相等时，淤浆浓度与聚合物生成量的关系为：

$$x = 1 - \frac{1 + 1/0.1545}{22091} \times M_{PPG} = 1 - 3.383 \times 10^{-4} M_{PPG}$$

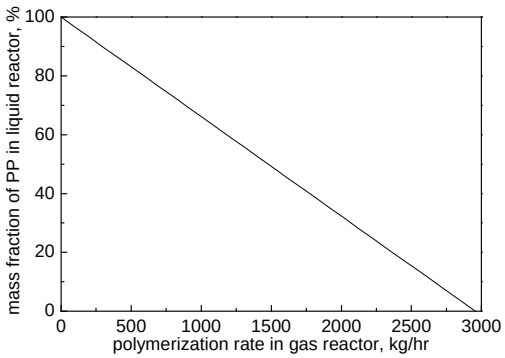


图7.46 淤浆浓度控制值与气相反应器聚合量的关系

Fig. 7.46 Effect of the setpoint of PP concentration in the slurry reactor on the polymerization rate in the gas reactor

由图 7.46可见，如果淤浆浓度位于曲线下方，则蒸发丙烯需要的热量大于聚合释放的热量，需要向反应器供热才能保持反应的进行，所以操作点必须位于曲线之上。

循环气体所能撤走的热量计算方法同第二气相釜，第一气相釜中聚合物颗粒小于第二气相釜中聚合物颗粒，现有操作的空塔气速为 0.22 m/s，鉴于流化床冷模的实验结果，空塔气速可提高至 0.3 m/s。

以牌号 S 为例，反应器内的温度为 83 ℃、压力为 1.884 MPa，循环风机出口的温度为 70.8℃，认为循环气体中的组分不含氢气，计算得到经循环气体冷却撤除的热量为 918353 kcal/hr，丙烯的聚合热为 20263 kcal/kmol，估算得到第二气相釜的聚合物量约为 1904 kg/hr。

不考虑换热器的撤热能力，提高反应器的空塔气速至 0.3 m/s，保持反应器循环气的温度不变，反应器的生产能力可提高 1.36 倍。

同第二气相反应器，取循环气的最低温度为 50℃。反应器的生产能力随循环气的温度增加而降低，由循环气撤走的极限反应热为 2489603 kcal/hr，其极限生产能力为 5100kg/hr。

综上，对于气相反应器，不考虑换热器的撤热能力，在流化床反应器可操作的空塔气速范围内，反应器还具有一定的生产潜能。

7.5.3 液气反应器串联流程

1、现有工艺条件

在丙烯均聚物的生产流程中将第一反应器出口的物料直接进入第三反应器，同时将第二反应器和第四反应器串联，即将四釜串联流程改变为两组并联的“液相反应器＋气相反应器”流程，其流程示意见图 7.47。

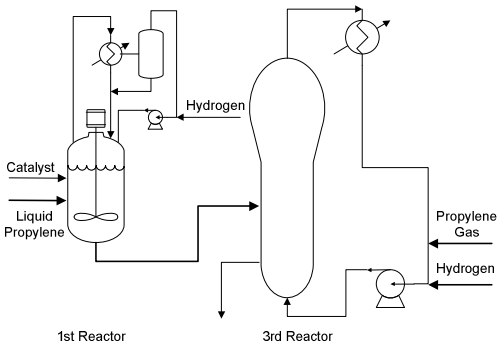


图7.47 两釜串联流程示意

Fig. 7.47 Flowsheet of “a slurry reactor and a gas reactor in series” process

维持第一反应器的操作条件，同时保持第三反应器的温度、温度、以及气相氢气浓度不变，则两釜串联流程的模拟结果见表 7.19、表 7.20。

表7.19 液＋气二釜流程聚合过程模拟结果（Grade S）

Table 7.19 Simulated results for “a slurry and a gas reactor in series” process for grade S

Reactor	Hypol process			“1 slurry and 1 gas reactor in series”		
	PP kg/hr	Mw kg/kmol	y_{H2} mol.%	PP kg/hr	Mw kg/kmol	y_{H2} mol.%
1st slurry reactor	6158	178264	1.70	6158	178264	1.70
2nd slurry reactor	2645	168198	3.90			
1st gas reactor	2033	177589	0.376	2525	189956	0.376
2nd gas reactor	1056	173231	1.542			
sum	11892			8683		

表7.20 液＋气两釜流程聚合过程模拟结果（Grade F）
Table 7.20 Simulated results for “a slurry and a gas reactor in series” process for grade F

Reactor	Hypol process			“1 slurry and 1 gas reactor in series”		
	PP kg/hr	Mw kg/kmol	y_{H2} mol.%	PP kg/hr	Mw kg/kmol	y_{H2} mol.%
1st slurry reactor	6380	249796	0.523	6380	249796	0.523
2nd slurry reactor	2718	230637	1.882			
1st gas reactor	2061	246448	0.070	2551	269237	0.069
2nd gas reactor	1111	254017	0.045			
sum	12261			8931		

模拟结果表明，当采用二釜串联流程时，气相反应器的聚合量约增加了 24%，若提高第三反应器的撤热能力，第三反应器完全有能力提高聚合量生成量。同时也可从表中得出，当四釜串联流程转化为两组两釜串联的流程时，总聚合物量可提高 45%。

2、工艺条件调整

当保持原流程的操作条件时，新流程产品的产品分子量也发生了改变。两种牌号在采用两釜串联流程生产后，聚合物的分子量都比原流程增加，其原因在于四釜串联流程中，第二液相反应器的氢气浓度均高于其余反应器。为得到符合所要求牌号的分子量，需要对新流程的气相反应器的气相氢浓度进行调整。

根据对气相反应器的操作条件对聚合物分子量的影响规律，分子量随气相氢浓度的增加而降低。为降低气相反应器出口聚合物的分子量，需要提高反应器内氢气的浓度。对于牌号 S，当气相氢浓度为 1.02mol% 时，气相反应器出口的聚合物分子量为 173232，达到了原流程第四反应器中聚合物的分子量的要求；对于牌号 F，当气相氢浓度为 0.176mol% 时，气相反应器出口的聚合物分子量为 254012，与原流程第四反应器出口的聚合物分子量相符。工艺调整后牌号 S 和 F 的操作条件见表 7.21。

表7.21 液气两釜串联流程工艺条件
Table 7.21 Operating conditions for “a slurry and a gas reactor in series” process

	Grade S		Grade F	
	Slurry reactor	Gas reactor	Slurry reactor	Gas reactor
Temperature, ℃	69.30	83.02	69.3	83
Pressure, MPa	3.073	1.884	2.974	1.884
y_{H2} mol.%	1.7	1.02	0.53	0.176
Polymerization rate, kg/hr	6158	2525	6380	2551
Mw, kg/kmol	178264	173232	249796	254012

3、负荷增加策略

鉴于液相釜的扩能优化方法，将该工艺流程液相反应釜中的固含量提高，有助于该流程生产负荷的增加。当反应温度升高至 74℃或催化剂流量增至 43 kg/hr

时，液相反应器出口的固含量达 40%，釜顶冷凝器的撤热能力需要同步增加。

将液相釜的反应温度升高至 74℃，液相反应器出口的固含量为 40%，液相反应器的操作条件及质量指标见表 7.22，当反应温度升高时，液相反应器的压力液随至增加，气相氢气浓度有所下降，聚合物的分子量基本不变。则升高反应温度后，气相氢气浓度控制在 1.56%，其余操作变量可以控制不变，产量上升。

表7.22 液相反应温度变化前后产品质量比较（牌号 S）

Table 7.22 Comparison of the weight-average molecular weight of PP between different reaction temperatures (Grade S)

Reaction temperature,℃	69.30	74
Pressure, MPa	3.073	3.276
y_{H2} mol.%	1.7	1.56
Polymerization rate, kg/hr	6158	7230
Weight-average molecular weight, kg/kmol	178264	175572

表7.23 催化剂流量增至 43 kg/hr 时产品质量比较（牌号 S）

Table 7.23 Comparison of the weight-average molecular weight of PP between different catalyst flowrates (Grade S)

Catalyst flowrate, kg/hr	33.9	43
Pressure, MPa	3.073	2.966
y_{H2} mol.%	1.7	1.87
Polymerization rate, kg/hr	6158	7308
Weight-average molecular weight, kg/kmol	178264	174615

除升高反应温度外，在相同的聚合条件下（反应温度维持在 69.3℃），催化剂流量增加至 43 kg/hr，液相反应器出口的固含量达到 40%，液相反应器的操作条件及质量指标见表 7.23。当催化剂流量增加时，反应器压力降低，气相氢浓度略有上升，聚合物分子量基本不变。则催化剂流量增加至 43 kg/hr 时，控制气相氢气浓度为 1.87%，其余操作变量可以控制不变，液相反应器的固含量超过 40%。

表7.24 牌号 S 不同生产方案的比较

Table 7.24 Comparison of the weight-average molecular weight of PP between different operating conditions (Grade S)

			Hypol process	1 Temperature changed	2 Catalyst flowrate changed
Slurry reactor	Temperature	℃	69.3	74	69.3
	Pressure	MPa	3.073	3.276	2.966
	Catalyst flowrate	kg/hr	33.9	33.9	43
	y_{H2}	mol.%	1.7	1.56	1.87
	PP flowrate	kg/hr	6158	7230	7308
	Mw	kg/kmol	178264	175572	174615
Gas reactor	Temperature	℃	83	83	83
	Pressure	MPa	1.884	1.884	1.884
	y_{H2}	mol.%	1.02	0.87	0.87
	PP flowrate	kg/hr	8683	9673	10154
	Mw	kg/kmol	173232	173231	173231

表 7.24比较了扩能前后生产牌号 S 的方案。从表中可见，方案 1 和方案 2 的液相反应器生成的聚合物量均较原方案有所提高。由于方案 1 和方案 2 液相反应器生成的聚合物的分子量小于扩能前的聚合物的分子量，当液相反应器生成的聚合量增加时，气相反应器生成的聚合物分子量需要增加才能达到原设定值，所以方案 1 和 2 中气相反应器的气相氢气浓度较扩能前有所降低。

方案 1 采用提高液相反应温度的方式提高聚合物产量，但由于温度的升高使得催化剂的失活速率增加，导致与之相连的气相反应器的聚合量下降。而方案 2 采用提高催化剂进料的方式提高聚合物产量，使得进入气相反应器的催化剂量同比增加，气相反应器的聚合量增加。

7.5.4 液气气三釜串联流程

1、现工艺条件

采用液气两釜串联流程生产聚丙烯，可以达到原有牌号 S 和 F 的要求，牌号 S 和 F 均为丙烯均聚物。由于第一气相反应器中存在大量的丙烯蒸发气，生产共聚牌号的聚丙烯存在一定的困难，故在气相反应器后再连接一级气相反应器，以达到抗冲共聚产品的要求。

以生产均聚牌号的聚合物为例，考察液气气三釜串联流程生产牌号 S 和 F 的工艺条件。

在丙烯均聚物的四釜串联生产流程中将第一反应器出口的物料直接进入第一气相反应器、从第一气相反应器出口的物料进入第二气相反应器继续聚合，其流程示意见图 7.48。

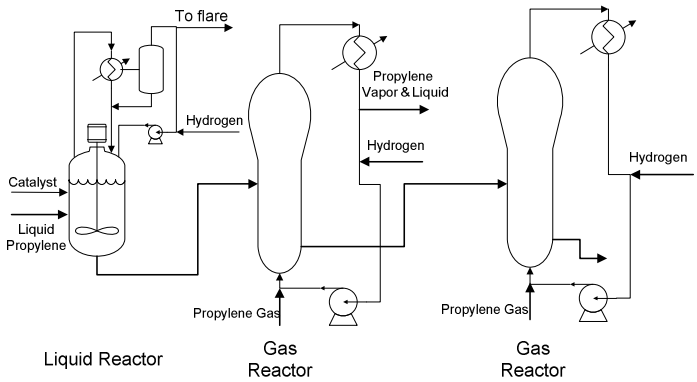


图7.48 三釜串联流程示意图

Fig. 7.48 Flowsheet of the “a slurry reactor and two gas reactors in series” process

维持第一反应器的操作条件，同时保持第三反应器的温度、温度、以及气相氢气浓度不变，则三釜串联流程的模拟结果见表 7.25、表 7.26。

模拟结果表明，当采用三釜串联流程时，其前两釜的反应状况与液气两釜串联流程完全相同，第二气相反应器的气相氢气浓度与四釜串联流程的相同，聚合

量略有增加。其增加的原因在于去除第二液相反应器后，催化剂在第二反应器前的停留时间减少，催化剂的失活量少于原四釜流程，故第二气相反应器的聚合量有所增加。

表7.25 液气气三釜流程聚合过程模拟结果（Grade S）

Table 7.25 Simulated results for the “a slurry and two gas reactors in series” process for grade S

Reactor	Hypol process			“One slurry & two gas reactors in series”		
	PP Kg/hr	Mw kg/kmol	Y_{H2} mol.%	PP kg/hr	Mw kg/kmol	Y_{H2} mol.%
1st slurry reactor	6158	178264	1.70	6158	178264	1.70
2nd slurry reactor	2645	168198	3.90			
1st gas reactor	2033	177589	0.376	2524	189956	0.376
2nd gas reactor	1056	173231	1.542	1193	182517	1.543
Sum	11892	—	—	9876	—	—

表7.26 液气气三釜流程聚合过程模拟结果（Grade F）

Table 7.26 Simulated results for the “a slurry and two gas reactors in series” process for grade F

Reactor	Hypol process			“One slurry & two gas reactors in series”		
	PP Kg/hr	Mw kg/kmol	Y_{H2} mol.%	PP kg/hr	Mw kg/kmol	Y_{H2} mol.%
1st slurry reactor	6380	249796	0.523	6380	249796	0.523
2nd slurry reactor	2718	230637	1.882			
1st gas reactor	2061	246448	0.070	2551	269237	0.069
2nd gas reactor	1111	254017	0.045	1259	276742	0.045
Sum	12261	—	—	10190	—	—

2、工艺条件调整

当保持原流程的操作条件时，三釜串联流程的终产品的产品分子量发生改变。两种牌号在采用三釜串联流程生产后，聚合物的分子量都比原流程增加，其原因在于四釜串联流程中，第二液相反应器的氢气浓度均高于其余反应器。为得到符合所要求牌号的分子量，需要对新流程的气相反应器的气相氢浓度进行调整。

表7.27 液气气三釜流程工艺调整结果（Grade S）

Table 7.27 Operating conditions for the “a slurry and two gas reactors in series” process (Grade S)

	Temp. ℃	P MPa	PP kg/hr	Mw kg/kmol	Y_{H2} mol.%
1st slurry reactor	69.3	3.073	6158	178264	1.70
1st gas reactor	83	1.884	2524	177589	0.78
2nd gas reactor	80	1.266	1193	173231	1.18
sum			9876		

表7.28 液气气三釜流程工艺调整结果（Grade F）

Table 7.28 Operating conditions for the “a slurry and two gas reactors in series” process (Grade F)

	Temp. ℃	P MPa	PP kg/hr	Mw kg/kmol	Y_{H2} mol.%
1st slurry reactor	69.3	2.974	6380	249796	0.523
1st gas reactor	83	1.884	2551	246448	0.273
2nd gas reactor	80	1.295	1259	254017	0.067
sum			10190		

调整第一气相反应器的氢气浓度，使其出口聚合物分子量与原流程相同。虽然第二气相反应器的气相氢浓度与原流程相同，但由于第二气相反应器生成的聚合物占总负荷的比率与原流程的不同，故第二气相反应器气相氢浓度也应做相应调整。对于牌号 S，当第一气相反应器中气相氢浓度为 0.78mol%、第二气相反应器中气相氢浓度为 1.18mol%时，终产品的分子量为 173132，达到了原流程第四反应器中聚合物的分子量的要求。工艺调整后牌号 S 和 F 的操作条件见表 7.27、表 7.28。

3、负荷增加策略

与液气两釜流程相同，液相反应釜的负荷增加可以采用提高反应温度和增加催化剂进料的方法；两个气相反应器之间的压差约 0.6 MPa，可以采用提高第二气相反应器压力的方法增加流程的负荷，为保证物料输送的正常进行，气相反应器之间的压差不小于 0.3 MPa，即第二气相反应器的压力可以提高至 1.584 MPa。

从表中可见，负荷增加策略均能使该流程的负荷增加，方案 1 可使负荷增加 10%，方案 2 可使负荷增加 20%。第一气相反应器的气相氢气浓度降低、第二气相反应器的气相浓度略有上升。

表7.29 三釜串联流程牌号 S 不同生产方案的比较

Table 7.29 Comparison of the weight-average molecular weight of PP between different operating conditions (Grade S)

			Hypol process	Scheme 1: Temperature changed	Scheme 2: catalyst flowrate changed
Slurry reactor	Temperature	℃	69.3	74	69.3
	Pressure	MPa	3.073	3.276	2.966
	Catalyst flowrate	kg/hr	33.9	33.9	43
	y_{H2}	mol.%	1.7	1.56	1.87
	PP flowrate	kg/hr	6158	7230	7308
	Mw	kg/kmol	178264	175572	174615
1st gas reactor	Temperature	℃	83	83	83
	Pressure	MPa	1.884	1.884	1.884
	y_{H2}	mol.%	0.78	0.62	0.66
	PP flowrate	kg/hr	8682	9560	10159
	Mw	kg/kmol	177589	177588	177589
2nd gas reactor	Temperature	℃	80	80	80
	Pressure	MPa	1.266	1.584	1.584
	y_{H2}	mol.%	1.18	1.33	1.24
	PP flowrate	kg/hr	9876	10995	11908
	Mw	kg/kmol	173231	173231	173231

7.5.5 宽分布聚丙烯制备工艺比较

具有较宽的分子量分布的聚合物具有优良的加工性能。当催化剂体系确定后，聚合物分子量分布的宽度在于丙烯聚合流程及聚合工艺条件的控制。在现有

流程及模型的基础上，分别考察了液液并联流程、液液串联流程、液气串联以及气气串联流程，并探讨各种流程组合生产双峰聚丙烯的可能性。

当聚合流程及温度一定时，氢气浓度的合理控制可以制得宽分布的聚合物产品。液相反应器的操作压力应在 3～4 MPa、操作温度在 55～75℃之间。当氢在气相的摩尔浓度大于 20%时，反应器的操作压力已经超过正常压力，在模拟过程中，氢气的气相摩尔浓度最大值为 20%。

1、液液两釜并联流程

两釜并联生产的宽分布的产品只是不同分子量及分布的聚合物的简单混合。以 S700 的第一液相釜的生产条件为基准，控制各釜氢气的浓度，第一液相反应器的氢气进料为 0，其余条件不变；第二液相反应器的气相氢气摩尔分率为 20%，两釜生产的聚合物混合得到产品的分子量最大分布为 16.4。

两釜生产的聚合物的分子量及分布见表 7.30，液相反应器中，当氢气浓度为 0 时，聚合物分子量的大小决定于活性链向单体等物质的转移，其最大分子量为 481185；当液相反应器中，气相氢气浓度达到 20%时，聚合物的分子量最小，为 62091；当两者混合时，其最大的分布宽度为 16.37。其分布曲线见图 7.49，虽然该混合的分布达到 16.37，但未见呈现双峰分布。

表7.30 液相反应器聚合物分子量及分布比较

Table 7.30 Simulated results for the “two slurry reactors in parallel” process

	1st reactor	2nd reactor	Product
H_2 fraction in gas phase mol.%	0	20	
PDI	6.77	6.61	16.37
Mn	71035	9392	16773
Mw	481185	62091	274615

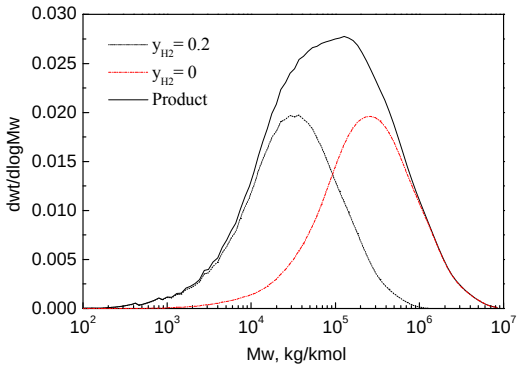


图7.49 液液两釜并联生产时聚合物分子量分布曲线

Fig. 7.49 Molecular weight distribution of PP produced by the “two slurry reactors in parallel” process

2、液液两釜串联流程

由于并联流程生产的聚合物只是简单的混合，串联流程得到的宽分布聚合物之间的混合优于并联流程。

两釜串联流程中，第一液相反应器至第二液相反应器的物料依靠压力差输

送，第一液相反应器的压力需高于第二液相反应器。

以牌号 S 的进料及操作条件为基准，调整氢气进料使第一液相聚合釜的气相氢浓度为 0.2，第二液相反应器的氢气进料量为 0。第二液相反应器的釜顶冷凝器无气体放空，由第一反应器物料带入的物料氢气使得第二反应器气相氢气浓度为 0.222，第一反应器出口与第二反应器出口聚合物的分子量及分布相近，其重均分子量约 62000～64000，达不到生产宽分布聚丙烯的目的。

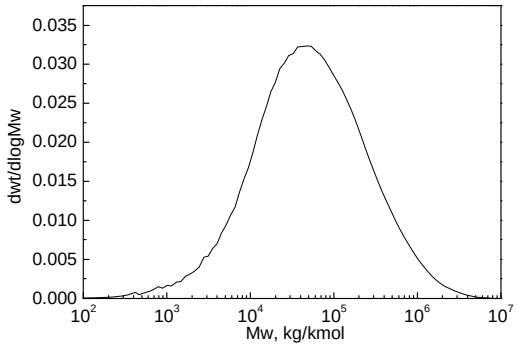
要提高第二反应器出口聚合物的分子量及分布，需要降低第二反应器的氢气浓度，当第二反应器的氢气进料为零时，两个反应器的气相氢气浓度相近。为降低第二反应器中的氢气浓度，需要放空部分气体。第二反应器釜顶采用二级冷凝，从二级冷凝器出来的气体部分放空，以免造成单体丙烯损失。设定热流体在二级冷凝器的出口温度为 0℃，气相氢气浓度为 0.012，第二反应器出口聚合物的重均分子量为 109114，其分布为 9.06，较无放空流程的宽。

当第一反应器的气相氢气浓度为 0，调整第二反应器的气相氢气浓度至 0.2，此时第二反应出口聚合物的重均分子量为 348443，其分布为 14.12，较氢气浓度前高后低的工艺聚合物分布宽。此时第二反应器的压力高于第一反应器，不利于物料输送为得到宽分布的聚合物，需要在两个液相反应器之间增加输送泵，加大了操作的难度。

3、液气两釜串联流程

液液组合流程由于受到氢气浓度调节范围的限制，采用淤浆本体法生产宽分布的聚丙烯存在一定难度。相对于液相反应器，气相反应器的氢气与单体的比例比较容易控制。

以 S 牌号的操作条件为基准，控制液相反应器的气相氢浓度为 0.2，在液相反应器中聚合得到低分子量的产品，淤浆进入气相反应器，气相反应器中的氢气进料为 0，气相中的氢气来源于淤浆的带入，此时气相反应器出口的聚合物的重均分子量为 152170，其分布指数为 12.1，分布曲线见图 7.50。



(y_{H2} at the slurry reactor: 0.2；H_2 to gas reactor: 0 kg/hr)

图7.50 液气串联流程分子量分布曲线

Fig. 7.50 Molecular weight distribution of PP produced by the “a slurry and a gas reactor in series” process

由此可见，液气串联流程中，当采用液相反应器生产低分子量的聚丙烯、气相反应器生产高分子量的聚丙烯，得到的产品不能达到双峰分布的要求。液相反应器的氢气进料为 0，则液相釜聚合物的分子量最大，调整气相反应器的氢浓度，气相反应器内聚合物的分子量分布与氢浓度的关系见图 7.51，分子量分布对气相反应器氢浓度的增加而增加，聚合物生成量降低，聚合物分子量随氢浓度的变化呈先下降后增加的趋势。

当气相反应器内氢气浓度增加时，体系内的单体浓度随之下降，由于单体浓度的下降，造成反应速率的下降，从而使聚合物量下降。

氢气浓度增加时，活性链向氢气的链转移逐渐增多，分子量下降，气相反应器聚合物分子量由液相反应器的聚合物和气相反应器的聚合物共同决定。由于氢气浓度增加时，生成的低分子量的聚合物减少，使得分子量呈现先下降后上升的趋势。

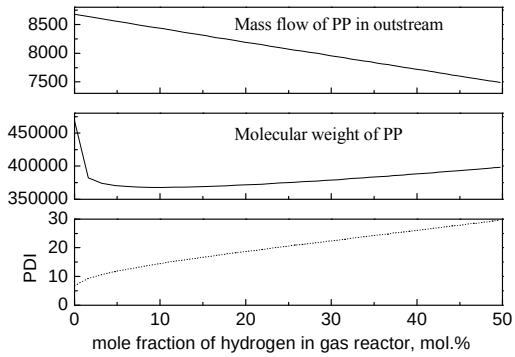


图7.51 液气反应器串联流程气相反应器氢气浓度对分布的影响

Fig. 7.51 Effect of the y_{H2} on the flowrate in the outstream and molecular weight of PP in the “a slurry and a gas reactor in series” process

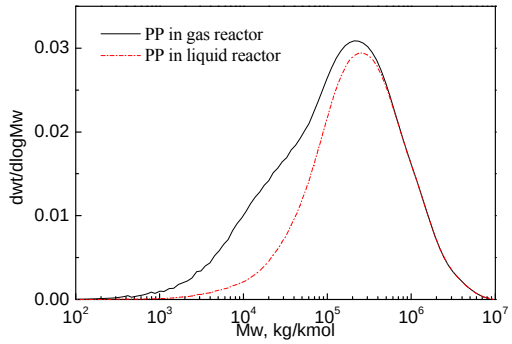


图7.52 液气反应器串联流程两釜聚合物分子量分布比较

Fig. 7.52 Molecular weight distribution of PP produced in each of the reactors by the “a slurry and a gas reactor in series” process

在液气串联流程中，利用液相反应器生产高分子量的产品，利用气相反应器生产低分子量的产品，可以得到分子量分布在 6～30 之间的产品。两反应器内聚合物分子量分布的比较见图 7.52，气相反应器中聚合物的分子量分布大于液相反应器中的聚合物分子量分布，在气相反应器中生成了低分子量的聚合物，使分子量分布曲线向低分子量方向扩大。

综上，采用两釜串联的流程，调节各釜气相氢气的浓度的不同，可以得到不同分布宽度的聚合物产品。

7.6 本章小结

1、全流程模型建立

在对 Hypol 丙烯聚合流程分析的基础上，对工业装置采集的数据进行分析处

理，建立了催化剂多活性位体系、全流程的稳态和动态模型。采用工业数据对模型进行验证，模拟得到的各釜聚合物生成量及分子量分布与工业数据基本吻合。

2、反应器操作条件分析

应用稳态和动态模型，对液相反应器的操作条件进行分析。反应温度、液位升高时，聚合物生成量增加、分子量基本不变；气相氢浓度增加，反应器压力升高、聚合物分子量降低；进料流量提高，聚合物生成量增加。为液相反应器生产能力的提高指明方向。

分析了气相反应器操作条件对聚合物产量及分子量的影响。当反应器的生产能力需要提高时，可提高反应器的温度和压力，改变气相氢气的浓度可以很明显的改变聚合物的分子量，达到改变产品牌号的目的。

3、反应器的动态特性

工业生产过程中，系统存在着未知的扰动。以动态模型为基础，考察了氢气、催化剂、丙烯进料脉冲干扰对系统状态量的影响，状态量出现小幅度波动后回到初始的稳定状态，该系统对脉冲干扰稳定。

温度测量噪声、氢浓度测量噪声对反应器氢气进料的影响最大，液位测量噪声主要影响反应器出口的物料流量。

当催化剂流量阶跃变化时，聚合物流量在 2.52 小时后进入第二稳态，分子量变化幅度小，分子量变化的滞后可忽略；当丙烯流量阶跃变化时，聚合量到达稳态所需的时间为 2 小时，聚合分子量在 3.93 小时后达到新稳态；当液位控制器设定点阶跃变化时，分子量达到稳定所需时间为 2.65 小时。过程切换过程中，聚合物分子量的响应最慢，为使产品快速达到要求的分子量，需要提高聚合物分子量的响应。

4、牌号切换过程

以工业过程切换数据为基础，当液相聚合反应器中氢气的传质系数为 1 时，模拟得到的聚合物分子量的变化与工业数据相符。

对牌号过渡过程进行了模拟验证，结果表明，考虑了氢气传质影响的动态模型能很好的模拟牌号过渡过程。

5、流程优化模拟

在现有四釜串联流程的稳态及动态模型基础上，当催化剂类型不改变时，对现有流程进行分析并进行优化，提出了新的丙烯聚合工艺流程。

“液＋气”反应器串联流程，保持原四釜流程的操作条件不变，改变气相反应器的气相氢浓度，使新流程用于原有牌号的生产，气相反应器的氢摩尔浓度调整至 1.02%；对于牌号 F，气相反应器的氢摩尔浓度调整至 0.18%。原四釜可转换为两套“液＋气”串联流程，生产能力可提高 40%以上。液相反应器的固含量

与原四釜流程的第二反应器固含量相当时，“液＋气”串联流程的生产能力可再提高 10%。

与“液＋气”串联流程相似，“液＋气＋气”流程的各反应器的氢气浓度需要重新调整，对于牌号 S，当第一气相反应器中气相氢摩尔浓度为 0.78l%、第二气相反应器中气相氢摩尔浓度为 1.18l％时，达到了原流程第四反应器中聚合物的分子量的要求。液相反应器的固含量与原四釜流程的第二反应器固含量相当，三釜串联流程的生产能力比原四釜串联流程略有增加。

对现有装置生产宽分布聚丙烯的可能性进行了分析，分别考察了液液两釜并联流程、液液两釜串联流程、液气两釜串联流程，其中液气两釜串联流程可生产的聚合物分布范围最宽。

第8章 总结与展望

CHAPTER 8 CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

In this thesis, rigorous steady and dynamic models have been developed for an industrial propylene polymerization process. They have then been used to develop new processes based on the existing one. For that purpose, this thesis has:

- reviewed the state of the art of the olefin Ziegler-Natta catalysts;
- analyzed classical propylene polymerization processes and their characteristics;
- analyzed the characteristics of industrial slurry and gas phase propylene polymerization reactors using representative slurry propylene polymerization and gas phase polymerization reactors in series; studied the models for calculating the thermodynamic properties of complex propylene polymerization systems and methods for determining their parameters;
- developed a dynamic model for an entire industrial propylene polymerization process composed of a slurry reactor and several gas phase reactors in series. This model is based on rigorous polymerization kinetics involving several Ziegler-Natta active sites;
- investigated the operating conditions and dynamic characteristics of the reactors;
- simulated grade transition processes and optimum polymerization processes.

Some of the results are original, and scientifically and technologically relevant.

8.1 Analysis and optimization of propylene polymerization reactors

The optimization policy of agitated slurry propylene polymerization reactors is to keep polypropylene particles suspended, enhance the dispersion and mass transfer of hydrogen, intensify the heat transfer by the vaporization of the liquid propylene and in the jacket, and improve the dispersion of circulating propylene gas in the reactor. The power consumption, gas holdup and heat transfer in the Hypol gas-liquid agitated reactor are investigated experimentally. The results can be used to design and optimize this type of agitated reactor.

Gas holdup: $\varepsilon_g = 0.0393[(P_G + P_A)/V]^{0.53} V_s^{0.254}$

Power consumption under gassing condition: $N_{PG} = 7.0 N_Q^{-0.0574} Fr^{-0.233}$

Heat transfer under gassing condition: $Nu = 0.675 Hz^{0.236} \mathrm{Pr}^{0.33} Vis^{0.14}$

$$Hz = \mathrm{Re}^{2.73} + 6.22\times10^9 (N_Q - 0.70 Fr^{1.85}) \mathrm{Re}_G$$

The power consumption, fluidization process and pressure fluctuation in an agitated fluidization bed with a frame impeller or a dual anchor impeller, cooperating with orifice gas distributor and half-cone-shaped cap gas distributor, are investigated. The effects of the impeller, gas distributor, powder diameter and superficial gas velocity on the fluidization process are studied. Correlations between the critical fluidization gas velocity and pressure drop of the bed are obtained.

$$U_{mf} = 0.083 \times \frac{(\rho_p - \rho_g)^{0.69}}{\mu_g^{0.38} \rho_g^{0.29}} \times d_p^{1.07}$$

$$\Delta P = 1.03 \times (L_0)^{1.19} \times (1 - \varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)$$

The impeller an agitated fluidized bed prevents the powder from agglomeration and slugging, stabilizes the fluidized and improves the fluidization quality. Design and optimization principles for agitated fluidization beds are proposed.

The optimization policy, i.e., decreasing the polydispersity of the powder diameter and increasing the bed height and gas velocity, is proposed. It allows the conversion of the production of powder type polypropylene to that of small-sphere type polypropylene in the Hypol gas fluidized bed and the intensification of the time-space yield load.

8.2 Modeling and optimization of industrial propylene polymerization processes

Methods based on the re-parameterization of PC-SAFT state equation are developed to calculate the properties of each of the components of the propylene-hydrogen-polypropylene liquid and gas phase polymerization systems. The three pure-component parameters of PC-SAFT model (segment number m, segment diameter σ, and segment energy parameter ε/k_B) are obtained using the literature data for the propylene-hydrogen-polypropylene system. The results are summarized in the following table.

Component	Propylene	Hydrogen	Polypropylene
r (mol/g)	—	—	0.02753
m	1.9926	0.9863	—
σ (A)	3.5162	2.8242	3.9778
ε/k_B (K)	205.26	20.876	261.94

The binary interaction parameter k_{ij} are obtained by regressing propylene-hydrogen and propylene-polypropylene equilibrium data. The binary interaction parameter is 0.064 and 0.074 for propylene-hydrogen and propylene-polypropylene, respectively. The accuracy of PC-SAFT state equation

using the regressed parameters obtained in this work outperforms those of Peng-Robinson equation, S-L equation and PC-SAFT state equation using the literature data.

The mechanism of Ziegler-Natta catalyzed propylene polymerization is analyzed. The polymerization scheme suitable for industrial processes consisting of catalyst co-catalyst and monomer activation, chain initiation, chain propagation, chain transfer to monomer and hydrogen, chain deactivation is proposed. The reasonable ranges of the kinetic constants and activation energies are also determined. According to the molecular weight and molecular weight distribution of two polypropylene grades, the number of active sites for the catalyst is found to be 6. The effect of kinetic constants on polymer production and molecular weight analysis shows that the chain propagation and deactivation constants have great influence on the yield of polypropylene and that the chain transfer and propagation constants have great influence on the molecular weight. This provides guidance for re-adjusting model parameters for process modeling.

Based on the propylene polymerization mechanism and kinetics, a steady model is developed for an industrial propylene polymerization process composed of four reactors in series. It uses a single active site reaction scheme and the yield of polypropylene in each of the reactors as a benchmark. Meanwhile, steady and dynamic models based on a multiple active sites reaction scheme are developed with the molecular weight and its distribution as the targets. They are validated by plant experiments.

The effects of the process conditions on the process state variables such as polymerization yield and molecular weight are simulated using the steady and dynamic models developed. The dynamic characteristics of the propylene polymerization process under pulse disturbance, process step action and measurement noise are studied. They provide quantitative support to the process optimization and control. In addition, a new viewpoint that the mass transfer of hydrogen may affect the dynamic characteristics of the slurry propylene polymerization process is proposed and validated. Optimum propylene polymerization processes are simulated. This leads to two optimum processes: “a slurry reactor and a fluidized bed reactor in series” and “slurry reactor and two fluidized bed reactors in series”. The corresponding optimum operating conditions are proposed. Under these conditions, the time-space load can be greatly increased while the molecular weight distribution remains unchanged.

The feasibility of manufacturing polypropylene with broad molecular weight distributions is simulated. It is shown that a process composed of “a slurry reactor and a fluidized bed reactor in series” process is best suitable for producing polypropylene with a broad molecular weight distribution.

8.3 Future work

It is very challenging to develop steady and dynamic models for industrial polyolefin processes based on rigorous polymerization mechanisms. The work reported in this thesis is far from complete. Hopefully it will trigger the interest of more researchers in this field. In fact short of time, several issues remain to be addressed：

1. Flow and mixing are often non-ideal in industrial polymerization reactors. However, there is a lack of mathematical models capable of quantitatively describing/predicting them. In this work, the effect of the gas-liquid mass transfer of hydrogen on the polymerization process is taken into account. However, the reactors are considered as being ideal continuously stirred tank reactors (CSTR). Integration of the modeling of non-ideal reactors and that of polymerization kinetics will further improve the accuracy of the model. The amount of calculations will also increase in an exponential manner.
2. The copolymerization of ethylene and propylene is not dealt with in this work because of the difficulties in obtaining parameters of the product at the molecular level and data of the process during operation. Work in this direction is of more industrial significance.

本文首先综述了烯烃聚合 Ziegler-Natta 催化剂的技术发展，分析了典型的丙烯聚合工艺流程及其特点，以代表性的丙烯液相本体聚合和气相聚合串联的工艺流程，从工业化聚合装置的角度对丙烯液相本体聚合反应器、丙烯气相聚合反应器进行了剖析；研究了丙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；从烯烃聚合反应过程的催化机理和反应动力学入手，基于 Ziegler-Natta 催化聚合的多活性中心反应动力学对液相和气相多个反应器串联的工业丙烯聚合装置全流程动态建模；进行了反应器操作条件分析、动态特性分析、牌号过渡模拟，以及流程优化模拟。论文取得了一些创新性研究结果。

8.1 丙烯聚合反应器工程剖析与优化

搅拌釜式丙烯液相本体聚合反应器的优化原则是维持聚丙烯颗粒的悬浮、促进分子量调节剂氢气在聚合体系中的分散和传质、强化液态丙烯蒸发撤热和丙烯循环气在反应器内的分散以及夹套的传热。实验研究了 Hypol 工艺液相搅拌釜反应器的气液搅拌功率特性、气含率规律和气液搅拌传热特性，获得了一系列新型的实验关联式，可用于该类搅拌反应器的设计和优化。其中：

平均气含率：$\varepsilon_g = 0.0393[(P_G + P_A)/V]^{0.53} V_s^{0.254}$

通气状态搅拌功率特性：$N_{PG} = 7.0 N_Q^{-0.0574} Fr^{-0.233}$

通气状态搅拌传热特性：$Nu = 0.675 Hz^{0.236} \mathrm{Pr}^{0.33} Vis^{0.14}$

$$Hz = \mathrm{Re}^{2.73} + 6.22 \times 10^9 (N_Q - 0.70 Fr^{1.85}) \mathrm{Re}_G$$

以框式搅拌桨、双层锚式搅拌桨与多孔分布板、半锥帽分布板协同作用为实例，系统剖析了搅拌流化床的搅拌功率特性、流化特性、压力脉动特性，考察搅拌桨、气体分布板、粉粒直径、表观气速对流态化的影响规律，建立了临界流化速度、床层压降的关联式。

$$U_{mf} = 0.083 \times \frac{(\rho_p - \rho_g)^{0.69}}{\mu_g^{0.38} \rho_g^{0.29}} \times d_p^{1.07}$$

$$\Delta P = 1.03 \times (L_0)^{1.19} \times (1 - \varepsilon_0)(\rho_p - \rho_g)$$

阐明了搅拌流化床中搅拌的作用在于防止颗粒的粘结、消除床层中的沟流、抑止床层中的节涌、稳定流态化、提高流化质量，从而提出了搅拌流化床搅拌桨的设计、优化原则。

明确了搅拌流化床反应器对不同粒径聚丙烯的适用性，提出粒径分布均匀化、增加床层高度、适当提高气速的优化策略不仅可以将 Hypol 气相流化床由粉末状聚丙烯转换成小球型颗粒聚丙烯的生产，而且能强化生产负荷、提高反应器的时空产率。

8.2 工业丙烯聚合过程全流程建模与优化

成功地将统一参数的 PC-SAFT 状态方程引入到丙烯液相本体和气相本体聚合反应体系中，建立了丙烯－氢气－聚丙烯体系各组分物性的计算方法。以经典文献数据为基准，分别得到了丙烯、氢气、聚丙烯纯组分的 PC-SAFT 方程的模型参数，包括链段数 m、链段直径σ、能量参数ε/k_B。

Component	Propylene	Hydrogen	Polypropylene
r (mol/g)	—	—	0.02753
m	1.9926	0.9863	—
σ (A)	3.5162	2.8242	3.9778
ε/k_B (K)	205.26	20.876	261.94

对于二元组分的交互参数，分别收集丙烯～氢气、丙烯～聚丙烯的平衡数据，回归得到丙烯～氢气的二元交互参数为 0.064、丙烯～聚丙烯的二元交互参数为 0.074。采用本文修正参数的 PC-SAFT 状态方程计算丙烯聚合体系中氢气、丙烯、

聚丙烯热力学性质的精度优于 P-R 方程、S-L 方程和文献参数的 PC-SAFT 状态方程。

综合分析了 Ziegler-Natta 催化丙烯聚合反应机理，建立了适合工业装置建模的、简化的丙烯聚合基元反应组合，包括助催化剂活化、单体活化、链引发、链增长、向单体链转移、向氢气链转移、催化剂自失活反应，并确定了各基元反应的动力学常数及反应活化能的合理范围。依据高、低熔融指数两个不同牌号聚丙烯样品的分子量及分布分析，确认该催化体系的活性位为 6 个。动力学常数对聚合量和分子量的影响规律分析表明，链增长速率常数和链失活速率常数对聚合率、链转移常数和链增长速率对分子量影响大，为聚合过程建模指明了模型参数的修正策略。

根据丙烯聚合反应机理和反应动力学，以各反应器聚丙烯生成量为考核标准建立了基于单活性位反应动力学的液相和气相多个反应器串联的工业丙烯聚合装置全流程稳态模型，以聚合物的分子尺度质量指标——分子量及其分布为目标建立了基于多活性位反应动力学的全流程稳态和动态模型，并采用工业装置的稳态和牌号过渡态操作数据进行了验证。

应用所建立的全流程稳态和动态模型，模拟分析并阐明了反应器操作条件对聚合率、聚合物分子量等过程状态量的影响规律；考察了脉冲扰动、过程阶跃、测量噪声作用下的丙烯聚合反应过程的动态特性，为过程的优化控制提供定量依据；提出并模拟验证了氢气的气液传质行为影响丙烯液相本体聚合反应过程的动态特性的新观点；对丙烯聚合流程组合的优化进行了模拟研究，提出了“液相＋气相”和“液相＋气相＋气相”的优化流程，确定了相应的优化操作条件，在不影响聚合物分子量及分布的前提下可以大幅度提高聚合反应装置的时空产率。

对生产宽分子量分布聚丙烯的可能性进行了模拟分析，表明液气两釜串联流程最适合生产宽的分子量分布的聚丙烯。

8.3 进一步的工作期望

基于严格聚合反应机理的工业规模聚烯烃装置的稳态和动态建模是极具有挑战性的前沿研究课题，本文的工作期望能起到抛砖引玉的作用，但离全面的解决还有相当的距离。限于时间和精力，在论文涉及的范围内还有一些改进之处值得期待：

1、 工业级聚合反应器往往呈现非理想的流动和混合行为，但是目前缺乏定量的数学模型化表征方法。本文的工作中除了考虑丙烯液相本体聚合反应器中氢气的气液传质对聚合过程的影响，反应器特性的建模均认为是理想混合过程（CSTR）。非理想反应器建模和动力学建模的有机集成将进一步提高模型的精度，但计算量也将成倍增加。

2、　对于乙烯－丙烯共聚合过程，由于分子尺度共聚物产品质量表征的困难以及装置操作数据的缺少，本论文建模过程中未涉及烯烃共聚合反应，该方面的工作具有更大的应用价值。

参考文献

REFERENCES

第 2 章 (CHAPTER 2)：

[1] Luigi Cerruti. Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts, A Discourse on Industrial Catalysis. ***Inter J. for Philosophy of Chemistry,*** 1999, 5(1):3-41

[2] Ziegler K, Holzkamp E, Martin H, Breil H. Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen, ***Angewandte Chemie,*** 1955, 67: 426

[3] Ziegler K, Holzkamp E, Martin H, Breil H., Das Mülheimer Normaldruck- Polyäthylen-Verfahren, ***Angewandte Chemie***, 1955, 67: 541-547

[4] Natta G. une nouvelle classe de polymeres d'α-olefines ayant une régularité de structure exceptionnelle. ***J. Polym Sci,*** 1955, 16:143

[5] Paolo Corradini, Comments on ''une nouvelle classe de polymeres d'α-olefines ayant une régularité de structure exceptionnelle,'' by G. Natta, J. Polym. Sci., XVI, 143 (1955). ***J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry***, 2003, 34(3): 317-319

[6] Kirk-Othmer. ***Encyclopedia of Chemical Technology.*** 4th ed. 1996, Vol.17: 785-819, New York: John Wily & Sons, Inc.

[7] Edward P, Moore Jr. ***Polypropylene Handbook.*** Montel Co., 1999

[8] Galli P, Vecellio G, Technology, driving force behind innovation and growth of polyolefins, ***Prog. Polym. Sci.,*** 2001,26: 1287-1336

[9] 童本进. 扬子石化公司聚丙烯装置工艺技术的研讨，扬子石油化工，1991，1：21-24

[10]赵兆来，张喜胜，4 万吨/年丙烯装置试车考核总结，广石化科技，1997，1：11-17

[11]张旭之，陶志华，王松汉，金彰礼主编，丙烯衍生物工学，北京：化学工业出版社，1995，76-79

[12]山本良一, 植竹隆夫, 大谷悟, 菊池义明, 土居贤治, 用于气相聚合设备的气体分布板, CN95113147.8, 授权公告 2002.03.13

[13]Mitsunori Ichimura, Ryoichi Yamamoto, Katsutoshi Horimoto, Fluid bed reactor system composed of cylindrical reaction vessel equipped with distribution plate and agitator, USP4521378, June 4, 1985

[14]Akifumi Kato, Nobuhiko Kaneshige, Ryoichi Yamamoto, Anchor agitator for gaseous phase polymerization vessel, USP4366123, Dec 28, 1982

[15]公开特许公报，昭 56-133019

[16]公开特许公报，昭 59-156425

[17]刘键，上海石化 200kt/a 聚丙烯装置工艺技术综述，石油化工设计，2004, 21(1):21-24

[18]洪定一主编，聚丙烯－原理、工艺和技术，北京：中国石化出版社，2002，370－377

[19]Edward P Moore Jr. The Rebirth of Polypropylene: Supported Catalyst. Munich, Vienna, New York: Hanser/Gardner Publications, 1998

[20]洪定一主编，聚丙烯－原理、工艺和技术，北京：中国石化出版社，2002，384－385

[21]蔡志强，Unipol 气相法聚乙烯技术进展与启示，合成树脂及塑料，2005，22(1):58-63

[22]Sawin S P, Baas C J, Unipol PP: a Gas-Phase Route to Polypropylene, ***Chem. Eng. (NY)***, 1985, 92(11): 42-43

[23]田正昕，200kt/a 聚丙烯装置的工艺特点及产品结构，合成树脂及塑料，1999，16(4):21-23

[24]苏洪，杨云涛，燕化 200kt/a 气相法聚丙烯装置技术改造设计，乙烯工业，2003，15(4):16-20

[25]Neeraj P. Khare, Bruce Lucas, Kevin C. Seavey, Y. A. Liu, Steady-State and Dynamic

Modeling of Gas-Phase Polypropylene Processes Using Stirred-Bed Reactors, ***Ind. Eng. Chem. Res.*** 2004, 43, 884-900

[26]James Hanawalt Lee, Chi-Hung Lin, Barry F. Wood, Agitator for a horizontal polymerization reactor having contiguous paddle stations with paddles and sub-stations with sub-station paddles, US6350054, 2002

[27]John W. Shepard, James L. Jezl, Edwin F. Peters, Robert D. Hall, Divided horizontal reactor for the vapor phase polymerization of monomers at different hydrogen levels, US3957448, 1976

[28]Scott Ching-Sheng Hung, Kwok-Fu Lee, Joseph Michael Aubuchon, Daryl Henry Webster, James Hanawalt Lee, Transfer of polymer particles between vapor phase polymerization reactors containing quench-cooled subfluidized particulate beds of polymerized monomer, US6069212, 2000

[29]Martino R, Himont: Catalloy Process Stretches PP Properties, ***Modern Plastics (USA)***, 1991, 68(13),22-23

[30]马青山，冯连芳，张立锋，王　凯，张玉清，封麟先，丙烯为主单体的烯烃共聚合金的研究，石油化工，1999，28(10):666-675

[31]Qiang Zheng, Zhonghua Lin, Mao Peng, Crystallization and melting behaviour of polypropylene catalloys, ***Polymer International***, 53(8): 1087-1092, 2004

[32]马青山，冯连芳，粒子反应器技术及其聚烯烃工业应用，化工进展, 1999，18(2):38-40

[33]Gabriele Govoni, Massimo Covezzi, Process and apparatus for the gas-phase polymerization, US6689845, 2004

[34]M. Covezzi, G. Mei, The multizone circulating reactor technology, ***Chemical Engineering Science***, 2001, 56, 4059 –4067,

[35]http://www.basell.com/, Basell Spherizone Brochure, 2005

[36]高倩, 苏宏业, 褚健，烯烃聚合数学模拟研究与现状，高分子通报，2003，4:32－37.

[37]陈欠平，王弘轼，宋维端，连续搅拌釜式丙烯聚合反应器的模拟（Ⅰ）,化学反应工程与工艺，1994，10(1)：32-39

[38]陈欠平，王弘轼，宋维端，连续搅拌釜式丙烯聚合反应器的模拟（Ⅱ）,化学反应工程与工艺，1994，10(1)：40-45

[39]陈月, 朱建华, 刘红研, 王嘉涛，SPG 聚丙烯装置反应器的定态模拟，塑料工业，2005, 33(1)：4-3

[40]范顺杰，徐用懋，本体法聚丙烯 CSTR 建模研究，清华大学学报（自然科学版），2000，40(1)：112-115

[41]范顺杰，徐用懋，聚丙烯反应器的动态模拟，化工自动化及仪表，2000，27(5)：5－8

[42]韦建利，范顺杰，徐用懋，聚丙烯牌号切换动态过程建模及仿真研究，系统仿真学报，2001，13Suppl，140-142

[43]Jianli Wei, Shunjie Fan, Yongmao Xu, Jie Zhang, Dynamic modelling of an industrial polypropylene reactor and its application in melt index prediction during grade transitions, American Control Conference, 2002, Vol.4, 2725-2730

[44]蒋京波，韦建利，徐用懋，聚丙烯熔融指数的在线计算及工程应用，计算机工程与应用，2002，38(18): 220-222, 241

[45]怀改平，成卫戍，徐用懋，气相乙烯丙烯共聚及熔体流动指数软测量的研究，石油化工, 2004，33(8): 743-747

[46]怀改平，徐用懋，气相丙烯聚合稳态模型的研究和仿真，计算机工程与应用，2004，40(21): 203-205,209

[47]Zacca J J, Ray W H. Modelling of the Liquid Phase Polymerization of Olefins in Loop Reactors. ***Chem Eng Sci***, 1993, 48(32) : 3743-65.

[48]蒋京波，徐用懋, 范顺杰，本体法环管式丙烯聚合过程建模和 MFR 预报，系统仿真学报，2001，13Suppl，21-24

[49]罗正鸿，曹志凯，朱乃靖，稳态操作下的万吨级聚丙烯环管反应器模型的建立，厦门大学学报（自然科学版），2005，44(3): 395-399

[50]罗正鸿，曹志凯，朱乃靖，稳态操作下万吨级聚丙烯环管反应器模型的考核与分析，厦门大学学报（自然科学版），2005，44(4): 535-539

[51]金学兰，袁璞，胡品慧，董守平，丙烯聚合反应动态模拟，化工自动化及仪表, 2005, 32 (3) : 7-10

[52]McAuley K B, MacGregor J F. On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor. ***AIChE J***, 1991, 37(6): 825-835.

[53]A S Reginato, J J Zacca, A R Secchi, Modeling and Simulation of Propylene Polymerization in Nonideal Loop Reactors, ***AIChE J.***, 2003, 49(10):2642-2654

[54]M Al-haj Ali, B Betlem, B Roffel, G Weickert, Hydrogen Response in Liquid Propylene Polymerization: Towards a Generalized Model, ***AIChE J***, 2006, 52(5):1866-1875

[55]T Bremner, A Rudin, D G Cook, Melt flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics, ***Journal of Applied Polymer Science,*** 1990, 41, 1617

[56]李春富，王桂增，徐博文，聚丙烯熔融指数软测量，化工自动化及仪表，2002，29(5):22-25

[57]李春富，王桂增，叶昊，基于操作域划分的聚丙烯熔融指数软测量，化工学报，2005，56(10): 1915-1921

[58]孔薇，杨杰，基于径向基神经网络的聚丙烯熔融指数预报，化工学报，2003，53(8): 1160-1163

[59]Shi Jian, Liu Xing Gao, Melt Index Prediction by Neural Soft-Sensor Based on Multi-Scale Analysis and Principal Component Analysis, ***Chinese Journal of Chemical Engineering***, 2005, 13(6):849-852

[60]Jian Shi, Xinggao Liu, Melt Index Prediction by Weighted Least Squares Support Vector Machines, ***Journal of Applied Polymer Science***, 2006, 101, 285–289

[61]Jie Zhang, Qibing Jin, and Yongmao Xu, Inferential Estimation of Polymer Melt Index Using Sequentially Trained Bootstrap Aggregated Neural Networks, ***Chem. Eng. Technol.*** 2006, 29(4):442-449

[62]Mark Hinchliffe, Gary Montague, Mark Willis, Annette Burke, Hybrid Approach to Modeling an Industrial Polyethylene Process, ***AIChE J***, 2003, 49(12):3127-37

[63]张锦波，杨平身，聚丙烯装置流程模拟及其应用，计算机与应用化学，2004，21(3):469-473

[64]高静，聚丙烯装置均聚反应系统模拟设计，石油化工设计, 2005，22(2):16-18

[65]沈贻芳，于鲁强，宋文波，聚丙烯环管中试装置稳态模拟，合成树脂及塑料，2005，22(4)，33-38

[66]A. G. Mattos Neto, J. C. Pinto., Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerizations. ***Chem. Eng. Sci.*** 2001, 56: 4043-4057

[67]Latado, A., EmbiruOcu, M., Mattos Neto, A. G., & Pinto, J. C. Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins. ***Polymer Testing***, 2001, 20(4), 419–439.

[68]S. De Wolf, R. L. E. Cuypers, L. C. Zullo, B. J. Vos, B. J. Bax, Model predictive control of a slurry polymerisation reactor, ***Computers & Chemical Engineering***, 1996, 20(Supp.2): S955-S961

[69]E. M. Ali, A. E. Abasaeed, S. M. Al-Zahrani, Improved Regulatory Control of Industrial Gas-Phase Ethylene, Polymerization Reactors, ***Ind. Eng. Chem. Res.*** 1999, 38, 2383-2390

[70]Chie Sato, Tetsuya Ohtani, Hirokazu Nishitani, Modeling, simulation and nonlinear control of a gas-phase polymerization process, ***Computers and Chemical Engineering***, 2000, 24:945–951

[71]Kiashemshaki A, Mostoufi N, Sotudeh-Gharebagh R, Pourmahdian S, Reactor modeling of

gas-phase polymerization of ethylene, ***Chemical Engineering & Technology***, 2004, 27(11):1227-1232

[72]Bo Kou, Kim B. McAuley, James C. C. Hsu, David W. Bacon, Mathematical Model and Parameter Estimation for Gas-Phase Ethylene/Hexene Copolymerization With Metallocene Catalyst, ***Macromol. Mater. Eng.*** 2005, 290, 537–557

[73]Rahul Bindlish, James B. Rawlings, Parameter Estimation for Industrial Polymerization Process, ***AIChE J.***, 49(8):2071-2078

[74]Neeraj P. Khare, Bruce Lucas, Kevin C. Seavey, Y. A. Liu, Steady-State and Dynamic Modeling of Gas-Phase Polypropylene Processes Using Stirred-Bed Reactors, ***Ind. Eng. Chem. Res.*** 2004, 43, 884-900

[75] Yang Wang, Hiroya Seki, Satoshi Ohyama, Koji Akamatsu, Morimasa Ogawa, Masahiro Ohshima, Optimal grade transition control for polymerization reactors, ***Computers & Chemical Engineering***, 2000, 24(22):1555-1561

[76]J. A. Debling, G. C. Han, F. Kuijpers, J. Verburg, J. Zacca, W. H. Ray, Reactors, Kinetics and Catalysis Dynamic modeling of product grade transitions for olefin polymerization processes, ***AIChE J***, 1994, 40(3):506-520

[77]Masahiro Ohshima, Masataka Tanigaki, Quality control of polymer production processes, ***Journal of Process Control*** 2000, 10:135-148

[78]成卫戍，怀改平，徐用懋，丙烯聚合动态模型在牌号切换过程中的应用，化工自动化及仪表，2004，31(3):19－21

[79]Heui-Seok Yi, Jeong Hwan Kim, Chonghun Han, Jinsuk Lee, Sang-Seop Na, Plantwide Optimal Grade Transition for an Industrial High-Density Polyethylene Plant, ***Ind. Eng. Chem. Res***. 2003, 42, 91-98

[80]Neeraj P. Khare, Kevin C. Seavey, Y. A. Liu, Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes, ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 2002, 41 (23):5601 -5618

第 3 章 (CHAPTER 3)：

[81]Bokis, Costas P.; Orbey, Hansan; Chen, Chau-chyun. Properly model polymer processes. ***Chem. Eng. Prog.***, 1999, 95(4): 39-52

[82]Sanchez, Isaac C.; Lacombe, Robert H. Statistical thermodynamics of polymer solutions. ***Macromolecules***, 1978, 11(6): 1145–1156

[83]Sanchez, Isaac C.; Lacombe, Robert H. An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids. ***J. Phys. Chem,***. 1976, 80(21): 2352–2362.

[84]Chapman, Walter G.; Jackson, George; Gubbins, Keith E. Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites. ***Molecular Physics,*** 1988, 65(5): 1057-1079

[85]Chapman, Walter G.; Gubbins, Keith E; Jachson, George; Tadosz, Maciej. New reference equation of state for associating liquids. ***Ind. Eng. Chem. Res.,*** 1990, 29(8): 1709-1721

[86]Huang, Stanley H.; Radosz, Maciej. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecule. ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 1990, 29(11): 2284-2294

[87]Gross, Joachim; Sadowski, Gabriele. Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. ***Ind. Eng. Chem. Res.,*** 2001, 40(4): 1244-1260

[88]Tumakakaa, Feelly; Gross, Joachim; Sadowski, Gabriele. Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT. ***Fluid Phase Equilibria,*** 2002, 194–197: 541–551

[89]Khare, Neeraj P.; Lucas, Bruce; Seavey, Kevin C.; Liu, Y. A.; Sirohi, Ashuraj; Ramanathan, Sundaram; Lingard, Simon; Song, Yuhua; Chen, Chau-Chyun. Steady-State and dynamic modeling of gas-phase polypropylene processes using stirred-bed reactors. ***Ind. Eng. Chem. Res.,*** 2004, 43(4): 884-900

[90]张旭之，陶志华，王松汉，金彰礼. 丙烯衍生物工学，化学工业出版社，1995: 5-6

[91]Khare, Neeraj P.; Seavey, Kevin C.; Liu, Y. A.; Ramanathan, Sundaram; Lingard, Simon; Chen, Chau-Chyun. Steady-state and dynamic modeling of commercial slurry high-density polyethylene (HDPE) processes. ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 2002, 41: 5601-5618

[92]Ghosh, Auleen; Chapman, Walter G.; French, Ray N. Gas solubility in hydrocarbons - a SAFT-based approach. ***Fluid Phase Equilibria***, 2003, 209(2): 229–243

[93]Zoller, Paul. Pressure-volume-temperature relationships of solid and molten polypropylene and poly(butene-1). ***J. Appl. Polym. Sci.***, 1979, 23: 1057-1061

[94]Sato, Yoshiyuki; Yamasaki, Yoshiteru; Takishima, Shigeki; Masuoka, Hirokatsu. Precise measurement of the PVT of polypropylene and polycarbonate up to 330℃ and 200MPa. ***J. Appl. Polym. Sci.***, 1997, 66: 141-150

[95]Sato, Yoshiyuki; Yurugi, Masashi; Yamabiki, Takafumi; Masuoka, Hirokatsu. Solubility of propylene in semicrystalline polypropylene. ***J. Appl. Polym. Sci.***, 2001, 79: 1134-1143

[96]Williams, Richard B.; Katz, Donald L.. Vapor liquid equilibria in binary systems-hydrogen with ethylene, ethane, propylene, and propane. ***Ind. & Eng. Chem***., 1954, 46(12): 2512-2520

[97]Oliveira, J. Vladimir; Dariva, C.; Pinto, J. C.. High-pressure phase equilibria for polypropylene - hydrocarbon systems. ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 2000, 39(12): 4627-4633

第 4 章 (CHAPTER 4)：

[98]Zacca, Jorge Jardim; Ray, W. Harmon. Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors. ***Chem. Eng. Sci.,*** 1993, 48(22): 3743-3765

[99]Honig, J. A. J.; Gloor, P. E.; MacGregor, J. F.; Hamielec, A. E. A mathematical model for the Ziegler-Natta polymerization of butadiene. ***J. Appl. Polym. Sci.,*** 1987, 34(2): 829-845

[100] Singh, Daljit; Merrill, R. P. Molecular weight distribution of polyethylene produced by Ziegler-Natta catalysts. ***Macromolecules***, 1971, 4(5): 599-604

[101] M A Ali, B Betlem, B Roffel, G Weickert, Hydrogen Response in Liquid Propylene Polymerization: Towards a Generalized Model, ***AIChE J***, 2006, 52(5):1866-1875

[102] Hutchinson, R. A.; Chen, C. M.; Ray, W. H. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis X: Modeling of particle growth and morphology. ***J. Appl. Polym. Sci.,*** 1992, 44(8): 1389-1414

[103] 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. ***J. Appl. Polym. Sci.,*** 1997, 65(6): 1037-1052

[104] Rincon-Rubio, L. M.; Wilen, C. E.; Lindfors, L. E. A kinetic model for the polymerization of propylene over a Ziegler-Natta catalyst. ***Eur. Polym. J***., 1990, 26(2): 171-176

[105] Shaffer, W. K. Alex; Ray, W. Harmon. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. XVIII. A kinetic explanation for unusual effects. ***J. Appl. Polym. Sci.,*** 1997, 65(6): 1053-1080

[106] Chu, Kyung-Jun. Kinetic study on olefin polymerization with heterogeneous titanium catalysts. ***Eur. Polym. J.***, 1998, 34(3-4): 577-580

[107] Liu, Boping; Nitta, Takashi; Nakatani, Hisayuki; Terano, Minoru. Specific roles of Al-alkyl cocatalyst in the origin of isospecificity of active sites on donor-free $TiCl_4/MgCl_2$ Ziegler-Natta catalyst. ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 2002, 203(17): 2412-2421

[108] Doi, Yoshiharu; Murata, Masahide; Yano, Kazuhisa; Keii, Tominaga. Gas-phase polymerization of propene with the supported Ziegler catalyst: $TiCl_4$ /$MgCl_2$ /$C_6H_5COOC_2H_5$ /$Al(C_2H_5)_3$. ***Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.***, 1982, 21(4): 580-585

[109] Debling, Jon A.; Ray, W. Harmon. Heat and mass transfer effects in multistage polymerization processes: Impact polypropylene. ***Ind. Eng. Chem. Res.,*** 1995, 34(10): 3466-3480

[110] Zacca, Jorge J.; Debling, Jon A.; Ray, W. Harmon. Reactor residence-time distribution effects on the multistage polymerization of olefins – II. Polymer properties: bimodal

polypropylene and linear low-density polyethylene. ***Chem. Eng. Sci.,*** 1997, 52(12): 1941-1967

[111] Debling, Jon A.; Ray, W. Harmon. Morphological development of impact polypropylene produced in gas phase with a $TiCl_4/MgCl_2$ catalyst. ***J. Appl. Polym. Sci.,*** 2001, 81(13): 3085-3106

[112] Soga, Kazuo; Ohgizawa, Masaaki; Shiono, Takeshi. Evaluation of propagation rate constants for isotactic and atactic polymerization of propene with magnesium chloride-supported catalysts. ***Makromolekulare Chemie***, ***Rapid Communications,*** 1989, 10(9): 503-507

[113] Bukatov, Gennadii D.; Goncharov, Valerii S.; Zakharov, Vladimir A. Number of active centers and propagation rate constants in the propene polymerization on supported Ti-Mg catalysts in the presence of hydrogen. ***Macromolecular Chemistry and Physics***, 1995, 196(5): 1751-1759

[114] Shimizu, Fumihiko; Pater, Jochem T. M.; Van Swaaij, Wim P. M.; Weickert, Gunter. Kinetic study of a highly active $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalyst in liquid pool propylene polymerization. II. The influence of alkyl aluminum and alkoxysilane on catalyst activation and deactivation. ***J. Appl. Polym. Sci.,*** 2002, 83(12): 2669-2679

[115] Debling, Jon A.; Zacca, Jorge J.; Ray, W. Harmon. Reactor residence-time distribution effects on the multistage polymerization of olefins - III. Multi-layered products: impact polypropylene. ***Chem. Eng. Sci***., 1997, 52(12): 1969-2001

第 5 章 (CHAPTER 5):

[116] 国家医药管理局上海医药设计院. 化工工艺设计手册（第二版）, 北京: 化学工业出版社, 1996, 5-16

第 6 章 (CHAPTER 6):

[117] Ergun D., Fluid flow through packed columns, ***Chem. Eng. Prog.***, 1952, 48, 89

[118] Leva M., Pressure Drop and Power Requirements in a Stirred Fluidized Bed, ***AIChE. Journal***, 1960, 6(4):688-692

[119] Wen C.Y., Yu, Y. H., A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity, ***AIChE. Journal***, 1966, 12(3), 610-612

[120] Rowe P N, Henwood G A. Measurement of minimum fluidization velocities at elevated temperatures, ***Trans. Inst. Chem. Engrs.***, 1961, 39:43-46

[121] 王尊孝，叶永华，张庆洽，化学工程手册(第 20 篇, 流态化)，北京: 化学工业出版社，1987, p84

[122] Wilhelm J. H., Kwauk M., Fluidization of solid particles, ***Chem. Eng. Prog.***, 1948, Vol.44, 201

[123] Harrison D., Davidson J. F., On the nature of aggregate and particulate fluidization, ***Trans. Inst. Chem. Eng.***, 1961, 39(3): 202-211

[124] Broadhurst T. E., Becker H.A., Onset of fluidization and slugging in beds of uniform particles, ***AIChE Journal***, 1975, 21(2): 238-247

[125] Liu D., Kwauk M., Li H, Aggregate and particulate fluidization-The two extremes of a continuous spectrum, ***Chemical Engineering Science***, 1996, 51(17): 4045-4063

[126] Romero, J. B, and Johanson, L.N., ***Chem. Eng. Prog., Symp. Series***, 1962, 58, p28

[127] Verloop, J., Heertjes, P.M., Shock waves as a criterion for the transition from homogeneous to heterogeneous fluidization, ***Chemical Engineering Science***, 1970, 25(5): 825-832

[128] Foscolo, P.U., Gilbilaro, L.G., A fully predictive criterion for the transition between particulate and aggregate fluidization, ***Chemical Engineering Science***, 1984, Vol.39, 1667

[129] 周章玉, 石炎福, 余华瑞, 由压力波动判断气固流化床中的流化类型, 化学反应工程与

工艺, 1999, 15(3): 262-267

[130] Lu Xue song, Li Hong zhong. Wavelet analysis of pressure fluctuation signals in a bubbling fluidized bed. ***Chemical Engineering Journal***. 1999,75 (2): 113-119

[131] Volk, W., Johnson, C.A., Effect of reactor internals on quality of fluidization, ***Chem. Eng. Prog.***, 1962, Vol.58, 44

第 7 章 (CHAPTER 7):

[132] 周淑梅，李齐方，金日光，高分子分子量、分子量分布与熔体指数（MI）关系的研究（II）－－聚丙烯的分子量、分子量分布及熔体指数（MI）的实验考察，中国塑料，1995，9(1): 24-31

[133] 朱新华，聚丙烯装置第一、二反应釜平均停留时间的估算和控制，扬子石油化工，1997,12(1):11

[134] 丁健，聚丙烯浆液浓度的测定及其影响因素的探讨，扬子石油化工，1998,13(2):13

[135] Kawase Y., Araki T., Shimizu k., Miura H., “Gas-liquid mass transfer in three-phase stirred tank reactors: Newtonian and non-Newtonian fluids”, Canadian J of Chem. Eng., 75, 1159-1164, 1997

[136] 郭天明，多元汽液平衡与精馏，北京:化学工业出版社，1984

攻读博士期间发表的相关论文
PAPERS PUBLISHED DURING THE THESIS WORK

期刊论文（Journal articles）：

1. 冯连芳，黎逢泳，顾雪萍，汤志武，刘波，丙烯液相本体聚合反应体系的物性计算方法，石油化工, 34(2):152-156, 2005
2. 冯连芳，王嘉骏，王凯，顾雪萍，流体混合技术新进展，化学工程, 30(2):70-74, 2002
3. 冯连芳，张文峰，王嘉骏，顾雪萍，王凯，气固搅拌流化床压力脉动实验研究，浙江大学学报（工学版），录用
4. 冯连芳，黎逢泳，顾雪萍，王嘉骏，汤志武，刘波，丙烯液相本体聚合过程 Polymers Plus 建模与分析，石油化工, 34(3):238-242, 2005
5. 马青山，冯连芳，陈鹏飞，王凯，搅拌流化床搅拌功率研究，化学工程, 29(3):20-24, 2001
6. 李凡，冯连芳，顾雪萍，王凯，刘波，气固搅拌流化床的床层压降，高校化学工程学报,16(4):384-388, 2002
7. 马青山，王文清，冯连芳，王凯，乙烯-丙烯气相共聚动力学研究，高分子学报, 6: 746-750, 2001
8. 雷华, 徐宏彬, 冯连芳, 杨爱武, 翁志学, 徐国斌，Ziegler-Natta 催化丙烯聚合中氢气的作用，石油化工, 32(12),1087-91, 2003
9. 马振利，王　立，王剑峰，王文钦，冯连芳，顾雪萍，球形 MgCl2 负载 Ziegler-Natta 催化剂的制备及内给电子体作用机理的研究，石油化工, 33(4), 342-6, 2004
10. Jian-Feng WANG, Li WANG, Lian-Fang FENG, Xue-Ping GU, Haojie YU，Plurality of Active Centers on Novel MgCl2-supported and lowTitanium Ziegler-Natta Catalyst for Non-stereospecific Propylene Polymerization，J. Polym. Mater., 21:401-7, 2004
11. Jianfeng Wang, Li Wang, Lianfang Feng, Xueping Gu, Haojie Yu，Studies on synthesis of low isotactic polypropylene by using a novel $MgCl_2$-supported and low Ti-loading catalyst, Polymer-Plastics Technology and Engineering，44(3)：501-510，2005
12. 杨富军，王嘉骏，顾雪萍，冯连芳，D 类颗粒节涌流态化的实验和数值模拟，过程工程学报,5(6):597-600
13. 杨富军，王嘉骏，顾雪萍，冯连芳，双流体模型中曳力及恢复系数对气固流动的影响，高校化学工程学报, 20(2):164-168, 2006

会议论文（CONFERENCE ARTICLES）：

14. Xue-Ping Gu, Lian-Fang Feng, Jia-Jun Wang, Guo-Hua Hu, Kai Wang, A dynamic model for the control of the melt index in liquid-phase bulk propylene polymerization reactors, European Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins, ECORP II: 53-56, 2002, Lyon, France

15. 顾雪萍，黎逢泳，冯连芳，汤志武，刘波，丙烯液相聚合过程反应体系的物性计算方法，第一届全国化学工程与生物化工年会，2004.11.5-9，南京

16. 黎逢泳，顾雪萍，冯连芳，王嘉骏，汤志武，刘波，基于 Polymer Plus 的工业丙烯液相聚合过程稳态模拟，第一届全国化学工程与生物化工年会，2004.11.5-9，南京

17. Jia-Jun Wang, Xue-Ping Gu, Lian-Fang Feng, Fu-Jun Yang, Guo-Hua Hu, Gas-Liquid Hydrodynamics in a Dual-Impeller Stirred Reactor: Experimental Study and CFD Simulation, 7th conference on Gas-Liquid & Gas-Liquid-Solid reactor engineering, Strasbourg, France, August 21-24, 2005.

18. 张文峰，王嘉骏，冯连芳，搅拌流化床压力脉动的小波分析，第二届全国化学工程与生物化工年会, 2005.11.4-7, 北京

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Gilles FEVOTTE, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne
Monsieur Zhi-Qiang FAN, Professeur, Université Zhejiang, Hangzhou, Chine

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur FENG Lian-Fang

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Modélisation de réacteurs et procédés de polymérisation de propylène industriels"

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 05 octobre 2006
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

TITIRE : Modélisation de réacteurs et procédés de polymérisation de propylène industriels

RESUME : Ces travaux de recherche ont pour objet de développer des modèles statiques et dynamiques pour un procédé de polymérisation de propylène industriel. Ces modèles ont ensuite été employés pour proposer de nouveaux procédés sur base du procédé existant. A cette fin, cette étude a réalisé les aspects suivants :

- Etude de l'état de l'art de la catalyse Ziegler-Natta pour la polymérisation d'oléfines ;
- Etude des caractéristiques des procédés de polymérisation de propylène classiques ;
- Etude des caracteristiques des réacteurs de polymérisation de propylène en suspension et en phase gazeuse en prennant comme exemple des réacteurs en série, d'une part ; et des modèles et méthodes de calcul des paramètres thermodynamiques de systèmes de polymérisation de propylène complexes, d'autre part ;
- Développement d'un modèle dynamique pour un procédé de polymérisation de propylène industriel composé d'un réacteur en suspension et plusieurs réacteurs en phase gazeuse en série. Ce modèle a été basé sur des cinétiques de polymérisation faisant appel à plusieurs sites catalytiques ;
- Etude des conditions opératories et des caractéristiques dynamiques des réacteurs ;
- Simulation des procédés de changement de grade et optimisation de ces procédés.

Certains résultats de ces travaux sont originaux et significantifs sur le plan scientifique et sur le plan technologique.

TITLE: Modeling of industrial reactors and processes for the polymerization of propylene

ABSTRACT: In this thesis, rigorous steady and dynamic models have been developed for an industrial propylene polymerization process. They have then been used to develop new processes based on the existing one. For that purpose, this thesis has:

- reviewed the state of the art of the olefin Ziegler-Natta catalysts;
- analyzed classical propylene polymerization processes and their characteristics;
- analyzed the characteristics of industrial slurry and gas phase propylene polymerization reactors using representative slurry propylene polymerization and gas phase polymerization reactors in series; studied the models for calculating the thermodynamic properties of complex propylene polymerization systems and methods for determining their parameters;
- developed a dynamic model for an entire industrial propylene polymerization process composed of a slurry reactor and several gas phase reactors in series. This model is based on rigorous polymerization kinetics involving several Ziegler-Natta active sites
- investigated the operating conditions and dynamic characteristics of the reactors
- simulated grade transition processes and optimum polymerization processes.

Some of the results are original, and scientifically and technologically relevant.

DISCIPLINE : Génie des procédés et des produits

MOTS-CLES : polypropylène, cinétique de polymérisation, modélisation, simulation, réacteurs de polymérisation.

LABORATOIRE DE RECHERCHE ET ADRESSE : Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS-ENSIC-INPL, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy, France.