

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170791

气相法聚乙烯工艺冷凝态操作模式的稳定性和动态行为

范小强¹, 韩国栋², 黄正梁^{1,3}, 孙婧元¹, 王靖岱¹, 阳永荣¹, 吴文清², 谢磊⁴

(¹ 化学工程联合国家重点实验室, 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027; ² 中国石化天津分公司, 天津 300271; ³ 浙江省化工高效制造技术重点实验室, 浙江 杭州 310027; ⁴ 浙江大学控制科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 气相法聚乙烯工艺冷凝态操作模式由于显著提高了循环气移热能力和反应器时空产率, 已成为流化床乙烯聚合工艺的主流操作模式。建立了气相法聚乙烯工艺冷凝态操作模式的数学模型, 包括流化床反应器模型, 多级换热器模型和反应温度、压力以及循环气组成的控制模型。基于此, 采用流程模拟方法, 计算了系统在反应器温度采用闭环控制时的稳态解; 根据系统对小扰动的动态响应特点, 定性判断了反应器温度采用开环控制和闭环控制时聚合反应系统的稳定性; 考察了系统对 1-己烯分压和催化剂进料速率的阶跃响应特性。结果表明, 反应器温度采用闭环控制时, 聚合反应系统在所考察操作条件下均是稳定的, 而采用开环控制时, 解曲线被分叉点分割为稳定区域和不稳定区域。反应器温度对 1-己烯分压阶跃变化的动态响应表明聚合反应系统存在长、短周期两类振荡, 表明冷凝态操作模式下乙烯聚合反应过程是一个多控制回路耦合的复杂过程。

关键词: 流化床; 聚合; 冷凝态; 稳定性; 动态建模

中图分类号: TQ 011

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 02—0779—13

Stability and dynamic behaviors of gas-phase ethylene polymerization process under condensed mode operation

FAN Xiaoqiang¹, HAN Guodong², HUANG Zhengliang^{1,3}, SUN Jingyuan¹, WANG Jingdai¹,
YANG Yongrong¹, WU Wenqing², XIE Lei⁴

(¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; ² SINOPEC Tianjin Company, Tianjin 300271, China; ³ Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Chemical Engineering Manufacture Technology; ⁴ College of Control Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Due to significant enhancement in heat removal capacity of recirculating gas and space-time yield of fluidized bed reactors, condensed mode operation has become most popular in gas-phase ethylene polymerization. A mathematical model for condensing mode operation of gas phase ethylene polymerization process was established, which included fluidized-bed reactor model, stage heat exchanger model, and control model of reactor temperature, pressure, and component partial pressure of recirculating gas. Process simulation was applied to obtain steady state solution when reactor temperature was controlled by close-loop, and dynamic behavior of the

2017-06-20 收到初稿, 2017-12-02 收到修改稿。

联系人: 孙婧元。第一作者: 范小强 (1991—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (91434205); 国家杰出青年基金项目 (21525627); 浙江省杰出青年科学基金项目 (LR14B060001); 国家自然科学基金创新研究群体项目 (61621002); 浙江省自然科学基金青年基金项目 (LQ18B060001); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (2017QNA4029)。

Received date: 2017-06-20.

Corresponding author: SUN Jingyuan, sunjy@zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (91434205), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (21525627), the Young Scientists of the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LR14B060001), the Science Fund for Creative Research Groups of National Natural Science Foundation of China (61621002), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ18B060001) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2017QNA4029).

system under small perturbation was used to qualitatively analyze stability of ethylene polymerization when reactor temperature was controlled by open-loop and close-loop. Finally, stepwise response characteristics of ethylene polymerization close-loop system was studied under consideration of 1-hexene partial pressure and catalyst feed rate. Simulation results show that the steady state solutions are stable within the scope of studied conditions when reactor temperature is close-loop controlled, whereas the steady state solutions are divided into stable and unstable zone by bifurcation points when reactor temperature is open-loop controlled. The long and short period oscillations observed in stepwise response of reactor temperature to 1-hexene partial pressure reveal that ethylene polymerization system under condensed mode operation is a complex process with multiple coupling control loops.

Key words: fluidized-bed; polymerization; condensed mode; stability; dynamic modeling

引 言

气相法聚乙烯工艺冷凝态操作模式是将惰性冷凝介质或大分子量共聚单体引入流化床反应器进行乙烯聚合的工艺^[1-3]。由于显著提高了循环气移热能力和反应器时空产率, 冷凝态操作模式已成为目前流化床乙烯聚合工艺的主流操作模式。然而, 随着循环气中冷凝介质含量增大, 冷凝液汽化吸热对循环气移热能力的贡献增大, 导致气固两相之间的传热行为显著变化; 同时, 聚乙烯颗粒中催化剂活性位点附近的乙烯、氢气和共聚单体浓度不断变化, 显著影响聚合反应速率^[4-8]。因此, 相比于传统气相法聚乙烯工艺, 冷凝态操作模式下的聚合反应系统稳定性和动态行为更加复杂, 给反应器安全开、停车及牌号切换的平稳过渡带来较大挑战。

稳定性是化工过程可操作性的一个重要因素^[9-10]。目前, 国内外学者对气相法聚乙烯工艺稳定性和动态行为的研究主要集中于非冷凝操作模式, 包括反应系统的多稳态、分叉点判别和控制策略的设计, 而对冷凝态操作模式涉及甚少。Choi 等^[11]采用两相模型描述流化床反应器, 研究了催化剂活化能及进料速率、表观气速等对乙烯和丙烯聚合时反应器稳定性的影响。McAuley 等^[12]采用全混流模型描述流化床反应器, 研究了催化剂活化能、失活速率、进料速率, 冷却水温度等对气相法乙烯聚合反应系统稳定性的影响。Salau 等^[13]建立了聚合反应换热子系统模型, 采用非线性分析方法研究流化床聚合反应器的稳定性, 提出多变量控制的策略。实际生产过程发现, 随着聚合反应系统中冷凝介质含量的提高, 流化床的轴向温度分布、流体力学行为和热稳定性呈现显著的变化。Hutchinson 等^[14]

以流化床烯烃聚合存在的颗粒过热问题为背景, 建立了单颗粒模型并考察冷凝液对单颗粒温度的影响, 发现颗粒粒径小于 0.5 mm 时, 冷凝液含量对颗粒温度几乎没有影响, 随着颗粒粒径和冷凝液含量的增大, 冷凝液对颗粒温度的影响增强。Luo 等^[15]建立了气相卧式搅拌流化床丙烯聚合反应器的模型, 研究了液相丙烯进料下, 反应器温度采用开环控制和闭环控制时反应器的稳定性和动态行为。Zhou 等^[16]基于流化床为多温区的假设, 建立了改进的两相模型以描述持液流化床反应器, 反应器轴向温度的模拟值与工业值吻合较好, 在此基础上进一步考察了气泡尺寸、冷凝液分率等因素对反应器温度、单体浓度和冷凝液含量轴向分布的影响。然而, 以往对冷凝态操作模式的研究均停留在颗粒和反应器层面, 并未涉及聚合反应系统的建模以及系统稳定性和动态行为的研究。因此, 有必要研究冷凝态操作模式下气相法流化床聚乙烯反应系统的热稳定性和动态行为, 为聚合反应系统的平稳运行和安全生产提供指导。

本文针对气相法聚乙烯工艺, 基于流化床反应器两相模型和多级换热器模型, 建立冷凝态操作模式下聚合反应系统的动态模型, 采用流程模拟方法求解模型的稳态解曲线, 通过系统对小扰动的动态响应特点定性判断系统的稳定性, 并研究系统对操作参数阶跃变化的动态响应。

1 基于冷凝态操作模式的流化床反应器模型

图 1 为气相法流化床聚乙烯工艺冷凝态操作模式, 流化床反应器是聚合反应系统的核心。两相模型能够较好地描述流化床中气相和固相颗粒之间的传质和传热过程, 是鼓泡流化床研究中应用最广泛

的模型之一^[17-21]。本文在两相模型的基础上引入液体蒸发项,建立了基于冷凝态操作模式的流化床反应器模型。Alizadeh 等^[22]研究了惰性冷凝剂异戊烷液滴在纯气相和气固两相环境中的蒸发过程,发现液滴迅速蒸发,即粒径 1 mm 的异戊烷液滴在 1 s 左右即蒸发完全。因此,冷凝液蒸发采用拟稳态假设,即冷凝液进入流化床后迅速蒸发并均匀分布在气相中。此外假设:① 流化床由乳化相和气泡相两部分组成,乳化相完全混合并处于起始流化状态,气泡相轴向无返混;② 乙烯聚合反应在乳化相中进行,气泡相中不存在聚乙烯和催化剂;③ 聚合反应催化剂为单活性中心催化剂;④ 循环气热力学性质满足 BWR 状态方程;⑤ 冷凝液在乳化相中蒸发,蒸发过程吸收的热量全部来自乳化相;⑥ 冷凝液在流化床底部迅速分散蒸发,液体蒸发形成的气体分别进入气泡相和乳化相,忽略冷凝液蒸发对气泡相和乳化相传质、传热的影响;⑦ 忽略冷凝液对聚乙烯颗粒的溶胀作用,以及液体对颗粒表面质量传递和热量传递的影响;⑧ 向氢气的链转移反应速率很低,因此,忽略向氢气的链转移反应对反应器中氢气浓度的影响。

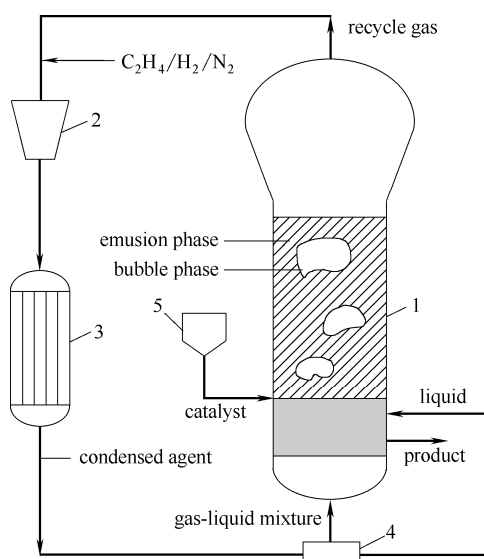


图1 气相法流化床聚乙烯工艺冷凝态操作模式

Fig.1 Schematic diagram of gas-phase fluidized bed ethylene polymerization process under condensed mode operation

1—fluidized bed reactor; 2—gas compressor; 3—heat exchanger;
4—gas-liquid separator; 5—catalyst tank

1.1 质量守恒方程

基于流化床反应器的模型假设,乳化相和气泡

相中乙烯、1-己烯、氮气和氢气等质量守恒方程如下。

(1) 乳化相

$$\frac{dC_{C_2,e}}{dt} = \frac{U_e(C_{C_2,0} - C_{C_2,e})}{H} + \frac{K_{be}(\bar{C}_{C_2,b} - C_{C_2,e})\delta^*}{\varepsilon_{mf}(1-\delta^*)} - \frac{k_{p,C_2}(T)\rho_s X_{cat} C_{C_2,e}(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{C_6,e}}{dt} = \frac{U_e(C_{C_6,0} - C_{C_6,e})}{H} + \frac{K_{be}(\bar{C}_{C_6,b} - C_{C_6,e})\delta^*}{\varepsilon_{mf}(1-\delta^*)} - \frac{k_{p,C_6}(T)\rho_s X_{cat} C_{C_6,e}(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}} \quad (2)$$

式中,左侧为乳化相气体单位体积内反应物料的浓度变化,右侧分别为乳化相进、出口气流股的浓度变化,气泡相和乳化相物料交换以及乙烯、1-己烯聚合反应对乳化相气体中反应物料浓度的影响。

$$\frac{dC_{N_2,e}}{dt} = \frac{U_e(C_{N_2,0} - C_{N_2,e})}{H} + \frac{K_{be}(\bar{C}_{N_2,b} - C_{N_2,e})\delta^*}{\varepsilon_{mf}(1-\delta^*)} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{H_2,e}}{dt} = \frac{U_e(C_{H_2,0} - C_{H_2,e})}{H} + \frac{K_{be}(\bar{C}_{H_2,b} - C_{H_2,e})\delta^*}{\varepsilon_{mf}(1-\delta^*)} \quad (4)$$

(2) 气泡相

$$\frac{dC_{i,b}}{dh} = \frac{K_{be}}{U_b}(C_{i,e} - \bar{C}_{i,b}), \quad i = C_2, C_6, N_2, H_2 \quad (5)$$

采用拟稳态假设可求得流化床反应器气泡相各组分在轴向高度 h 处的浓度,表达式如下

$$C_{i,b}(h) = C_{i,e} + (C_{i,0} - C_{i,e}) \exp\left(-\frac{K_{be}h}{U_b}\right) \quad (6)$$

$i = C_2, C_6, N_2, H_2$

气泡相中各组分的平均浓度为

$$\bar{C}_{i,b} = C_{i,e} + \frac{U_b}{K_{be}H}(C_{i,0} - C_{i,e}) \left[1 - \exp\left(-\frac{K_{be}H}{U_b}\right)\right] \quad (7)$$

$i = C_2, C_6, N_2, H_2$

反应器中催化剂的含量由催化剂进料速率、催化剂被产物带出速率和失活速率决定,由此可得催化剂质量守恒方程

$$\frac{dX_{cat}}{dt} = \frac{q_c}{AH(1-\delta^*)(1-\varepsilon_{mf})\rho_s} - \frac{Q_c X_{cat}}{AH(1-\delta^*)(1-\varepsilon_{mf})} - k_d X_{cat} \quad (8)$$

1.2 热量守恒方程

乳化相中反应物料与催化剂接触发生聚合反应并放出大量热量,这些热量从乳化相传递到气泡相中。忽略反应器中气相组分变化和气相随产物排出系统所带走的热量,可得如下热量守恒方程。

(1) 乳化相

$$\begin{aligned} & \left[(1-\varepsilon_{mf})\rho_s c_{ps} + \varepsilon_{mf} \left(\sum C_{i,c} M_{w,C_i} \right) \bar{c}_{pg} \right] \frac{dT_c}{dt} = \\ & \frac{\varepsilon_{mf} U_c \left(\sum C_{i,c} M_{w,C_i} \right) \bar{c}_{pg} (T_c - T_f)}{H} + \frac{H_{bc} \delta^* (\bar{T}_b - T_c)}{1 - \delta^*} + \\ & \frac{-\Delta H_{R,C_2} R_{C_2} - \Delta H_{R,C_6} R_{C_6}}{(1 - \delta^*) AH} - \frac{L_v \dot{m}_d}{(1 - \delta^*) AH} - \\ & \frac{Q_c (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_s c_{ps} (T_c - T_{ref})}{(1 - \delta^*) AH} \end{aligned} \quad (9)$$

式中, 左侧为乳化相中反应物料的焓变, 右侧分别为乳化相进、出口气体流股的焓变, 气泡相和乳化相换热量, 乙烯、1-己烯聚合反应放热量, 冷凝液蒸发吸热量以及聚合物移出反应器的焓变。

(2) 气泡相

$$\left(\sum C_{i,b} \right) \frac{dT_b}{dh} = \frac{H_{bc} (T_c - \bar{T}_b)}{U_b \bar{c}_{pg}}, \quad i = C_2, C_6, N_2, H_2 \quad (10)$$

采用拟稳态假设, 气泡相温度为

$$T_b(h) = T_c + (T_{b,0} - T_c) \exp \left(- \frac{H_{bc}}{U_b \sum \bar{C}_{i,b} \bar{c}_{pg}} h \right) \quad (11)$$

气泡相的平均温度为

$$\bar{T}_b = T_c + \frac{U_b \sum \bar{C}_{i,b} \bar{c}_{pg}}{H_{bc} H} (T_{b,0} - T_c) \left[1 - \exp \left(- \frac{H_{bc}}{U_b \sum \bar{C}_{i,b} \bar{c}_{pg}} H \right) \right] \quad (12)$$

1.3 动力学方程

单体乙烯和共聚单体 1-己烯在聚乙烯无定形相与催化剂活性中心接触, 并发生聚合反应, 聚合反应速率与活性中心处反应原料的浓度呈正比^[23-24]。与链引发和链转移过程相比, 链增长是反应原料最主要的消耗方式。此外, 催化剂失活速率影响催化剂活性中心的含量。因此, 本文主要考虑链增长反应和催化剂活性中心的失活速率。链增长反应速率常数与温度的关系符合 Arrhenius 方程

$$k_{p,i}(T) = k_{p,i,0} \exp \left[- \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (13)$$

一般来说, 不同催化剂的聚合反应动力学回归结果的差异较大, 这一方面是由于工业装置上可能采用不同厂家或型号的催化剂, 而不同催化剂的活性可能存在较大的差异; 另一方面, 在冷凝态操作模式下, 冷凝介质具有促进其他组分溶解的作用, 导致乙烯的反应速率变大。因此, 本文根据文献值和某工业装置的运行数据, 确定乙烯、1-己烯等反应物料的表现反应速率常数和活化能数据。选取催化剂进料速率 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 反应器温度 361 K , 反应器压力 2350 kPa , 得到乙烯、1-己烯消耗速率和循环气进料温度的模拟结果。工业数据与模拟数据对比结果见表 1, 表明本文所建立的流化床反应器

表 1 实际工业数据与模拟值的比较

Table1 Comparison between industrial data and simulation results

Parameter	Industrial data	Simulation result
reaction rate of ethylene/kg·h ⁻¹	8000—14000	9900
reaction rate of 1-hexene/kg·h ⁻¹	0—1500	390
inlet recycle gas temperature/K	313.0—328.0	314.1

模型较为可靠。

2 换热器模型

换热器是聚合反应系统的关键设备之一, 用于将聚合反应产生的热量从系统中移出。换热器壳程一侧为调温水, 管程一侧为循环气, 在冷凝态操作模式下, 循环气冷却过程伴随着冷凝介质的部分冷凝。换热器的数学模型可采用平衡态和非平衡态方法建立。其中, 平衡态方法将换热器假设为一组平衡级, 但忽略了气、液两相间的传质阻力, 而非平衡态方法基于气、液两相间的传质和传热过程建立换热器模型。Bell 等^[25]采用平衡冷凝曲线方法研究多组分物料的冷凝过程, 认为多组分物料在气相主体温度下达到汽液平衡。Jiang 等^[26]采用非平衡冷凝模型, 研究了冷凝态模式下换热器中多组分冷凝过程。与平衡态模型相比, 非平衡态方法计算复杂, 求解困难, 所需时间长。此外, McAuley 等^[12]采用一阶近似模型计算换热器动态移热速率, 避免了复杂的偏微分方程, 使得非线性分析方法用于聚合反应系统的稳定性分析成为可能, 但是该模型不能准确反映换热器中循环气的冷却过程。

基于平衡态方法的多釜串联模型既能准确反映换热器内循环气的冷却过程, 又能降低模型的求解难度。Dadebo 等^[27]采用多级串联模型描述换热过程, 传热推动力分别选取对数传热温差 LMTD 和线性传热温差 LTD, 分析了换热器级数对换热器稳态解和动态响应的影响。Salau 等^[28]也采用多级串联模型描述换热过程, 并指出为了准确描述逆流换热器, 换热器的级数不能小于 4 级。本文采用多级串联模型描述换热器中循环气和调温水的换热过程, 换热器级数 N 取 4, 在保证计算准确性的同时平衡了计算速度。换热器模型的建立基于以下基本假设: ① 各级换热器混合良好、温度均一; ② 各级换热器传热温差为进、出口温差的算术平均值; ③ 换热器传热系数为定值, 不受操作条件的影响; ④ 换热器中循环气和调温水的质量为定值。

各级换热器中冷却水和循环气的热量守恒方程为

$$\frac{dT_{cw,j}}{dt} = \frac{NF_{cw}}{M_{cw}}(T_{cw,j-1} - T_{cw,j}) - \frac{UA_i}{M_{cw}\bar{c}_{pcw}}\Delta T_{am,j} \quad (14)$$

$$\frac{dT_{gl,j}}{dt} = \frac{NF_g(H_{g,j+1} - H_{g,j}) + UA_i\Delta T_{am,j}}{\alpha_j M_{gl}\bar{c}_{pg,j} + (1 - \alpha_j)M_{gl}\bar{c}_{pl,j}} \quad (15)$$

各级换热器的传热温差为

$$\Delta T_{am,j} = \frac{(T_{cw,j} - T_{gl,j+1}) + (T_{cw,j-1} - T_{gl,j})}{2} \quad (16)$$

3 控制方案

3.1 反应器温度

在工业冷凝态操作模式中, 反应器温度的控制方式为串级 PID 控制。主回路中反应器温度控制器的检测值与设定值比较后给出输出值, 输出值作为反应器入口温度控制器的设定值。副回路通过比较反应器入口温度的设定值与检测值, 控制调温水热、冷水阀的开度, 且热、冷水阀采用分程控制, 以此控制反应器温度^[13,28]。本文在计算时采用串级控制, 主副回路均采用 PI 控制, 副回路控制变量为调温水的温度, 如式(17)、式(18)所示。

$$T_{g,sp} = K_{TR} \left[e_{TR}(t) + \frac{1}{\tau_{TR,I}} \int e_{TR}(t) dt \right] \quad (17)$$

$$T_{cw,sp} = T_{w,0} + K_{Tg} \left[e_{Tg}(t) + \frac{1}{\tau_{g,I}} \int e_{Tg}(t) dt \right] \quad (18)$$

3.2 反应器压力和循环气组成

正常操作过程中, 反应器压力通过调节乙烯进料量来控制^[12,29]。当反应器压力超过设定值时, 进料阀门开度减小, 乙烯进料量减少。随着反应的进行, 原料气体被聚合反应消耗, 反应器压力下降至正常值; 当反应器压力进一步降低至低于设定值时, 进料阀门开度增大, 乙烯进料量增加, 反应器压力回升至正常值。1-己烯(1-丁烯)、氢气分压采用比值控制, 新鲜 1-己烯、氢气与乙烯按一定比例加入反应器。实际模拟过程中反应器压力和各组分的分压均采用 PI 控制, 其中反应器压力的控制方案如式(19)所示

$$F_{C_i,t} = F_{C_i,t0} + K_p \left[e_{C_i}(t) + \frac{1}{\tau_{p,I}} \int e_{C_i}(t) dt \right] \quad (19)$$

4 结果与讨论

4.1 开环控制时系统的稳定性

4.1.1 催化剂进料速率的影响 基于聚乙烯装置某牌号产品生产工况, 采用流程模拟的方法研究冷凝

态操作模式下乙烯聚合反应系统的多稳态性和动态行为, 具体操作参数见表 2。首先计算反应器温度采用闭环控制时聚合反应系统的稳态解, 然后反应器温度采用开环控制, 并根据系统对小扰动的动态响应特点判断系统的稳定性。计算结果如图 2 所示, 在所考察的操作条件下(催化剂进料速率小于 10.0 mol·h⁻¹), 当反应器温度采用闭环控制时, 聚合反应系统模型方程的解均为稳定解; 当反应器温度采用开环控制, 即冷却水进料温度为定值时, 系统的解曲线被分叉点分割为稳定区域、振荡区域和不稳定区域。图 2 中分叉点处催化剂进料速率分别为 0.45、2.25、6.5 mol·h⁻¹。

表 2 乙烯聚合反应系统操作参数

Table 2 Operation parameters used in ethylene polymerization process

Parameter	Value
$UA_i/\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	528400
K_{TR}	1.5
K_{Tg}	1.5
K_p	1.6
$\tau_{TR,I}/\text{s}$	468
$\tau_{g,I}/\text{s}$	3000
$\tau_{p,I}/\text{s}$	108
$k_{p,0,C_2}$ (ethylene, 360 K)/ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	170
$k_{p,0,C_6}$ (1-hexene, 360 K)/ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	5.1
E_{a,C_2} (ethylene)/ $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$	9000
E_{a,C_6} (1-hexene)/ $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$	9000
T_{ref}/K	360
k_d/s^{-1}	0.00001
P_v/bar	24
$T_{cw,0}/\text{K}$	317
M_{cw}/kg	13120
M_g/mol	3090
$F_{cw}/\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	600
$L_v/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	347
$V_{rec}(\text{recycle system})/\text{m}^3$	100

Note: 1 cal=4.1868 J. 1 bar=10⁵ Pa.

由图 2 可知, 随着催化剂进料速率的增加, 反应器中催化剂含量不断增加, 乳化相中乙烯含量不断减少, 而乳化相中 1-己烯含量先略微增加而后减少, 并且催化剂的进料速率为 0.2 mol·h⁻¹ 时, 1-己烯含量达到最大值。1-己烯浓度随催化剂进料速率的变化趋势受两方面因素的作用。一方面, 随着催化剂在反应器中的含量增大, 聚合反应放热量增加, 乳化相与气泡相之间的温度梯度增大, 而乳化相温度在温度控制器的作用下保持恒定, 迫使气泡相温度和反应器出口循环气温度均降低。因此, 为保证

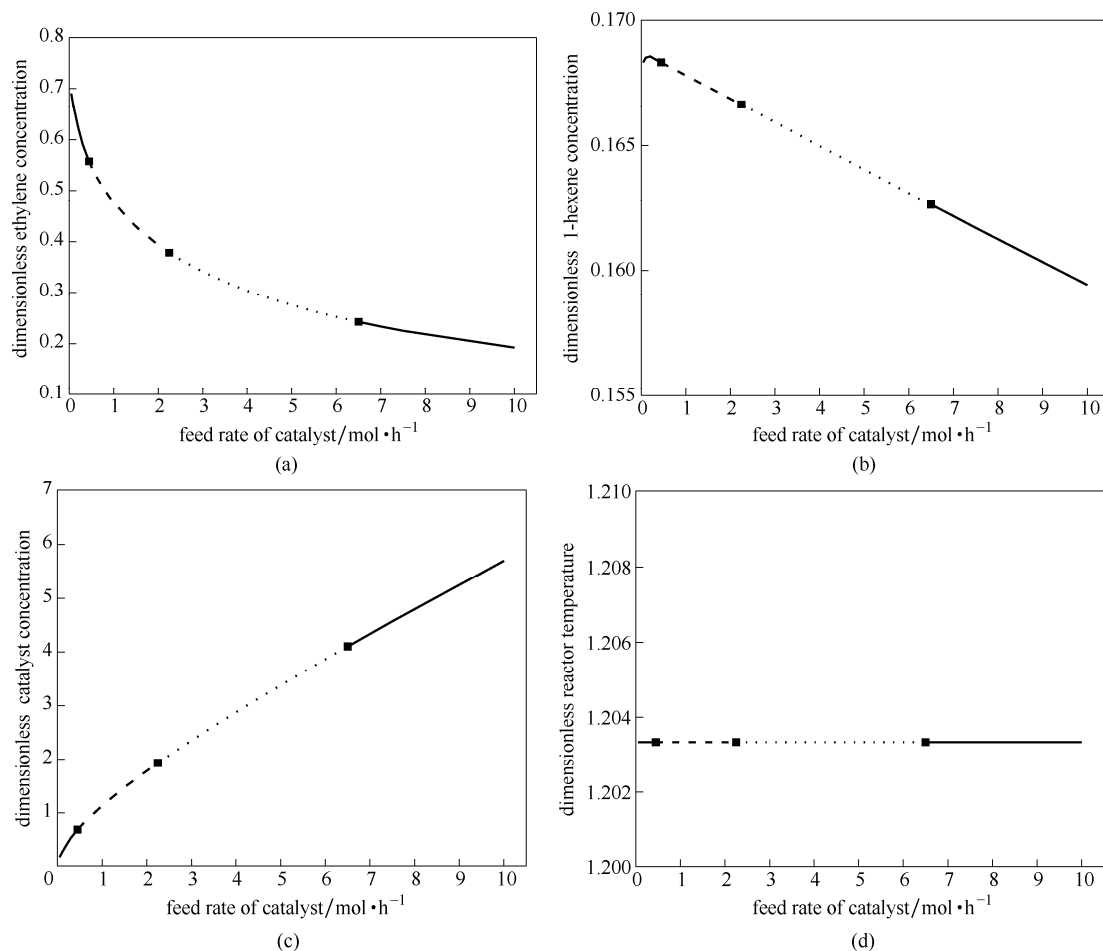


图 2 反应器温度采用开环控制时系统的稳态解和稳定性

Fig.2 Steady-state solutions and stability of system under open-loop control of reactor temperature ($E_a=9000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for ethylene and 1-hexene propagation reaction, $P_{C_6H_{12}}=1.511 \text{ bar}$, $1 \text{ cal}=4.1868 \text{ J}$, $1 \text{ bar}=10^5 \text{ Pa}$)

— stable state; - - - period oscillation; ... unstable state

反应系统中 1-己烯的分压在循环气体温度降低情况下保持不变, 乳化相中 1-己烯的浓度随催化剂进料速率的增大而增大。另一方面, 随着催化剂进料速率增大, 乳化相中 1-己烯的消耗速率增大, 则又导致乳化相中 1-己烯的浓度减小。因此, 1-己烯的浓度随催化剂进料速率呈先略微增大后减小的趋势。

图 3 为系统在稳态解处的动态行为, 催化剂进料速率分别为 0.2 、 0.45 、 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。当催化剂进料速率为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 系统稳态解处于稳定区, 如图 3(a)、(b)所示, 乳化相中乙烯浓度和反应器温度经过初期振荡迅速回到稳态解; 催化剂进料速率为 $0.45 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 系统稳态解为 Hopf 分叉点, 表现为周期性振荡行为, 如图 3(c)、(d)所示, 乳化相中乙烯浓度和反应器温度以 8.3 h 为周期微幅振荡; 催化剂进料速率为 $0.75 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 系统稳态解在振荡区, 如图 3(e)、(f)所示, 由于系统振荡幅度加

剧, 乳化相中乙烯浓度和反应器温度的振荡周期增长, 振荡周期约为 11.1 h 。

反应器温度采用开环控制时, 在稳定区域, 催化剂进料速率和冷却水进料温度的扰动对反应器温度的影响很小。在振荡区域, 催化剂进料速率和冷却水进料温度的扰动导致反应器温度出现持续的大幅度振荡, 最高温度常常高于聚乙烯的熔融温度。而在不稳定区域, 系统存在高温和低温两个解, 反应器温度的高温解高于聚乙烯的熔融温度, 而低温解远低于冷凝组分露点, 导致冷凝组分大量冷凝。因此, 反应器温度采用开环控制时, 振荡区域和不稳定区域不是可操作区域。

4.1.2 活化能的影响 乙烯和 1-己烯链增长反应的活化能越大, 反应对温度越敏感, 因此链增长反应活化能对聚合反应器的稳定性具有显著的影响。根据文献[20, 30-32]研究结果, 链增长反应活化能分别

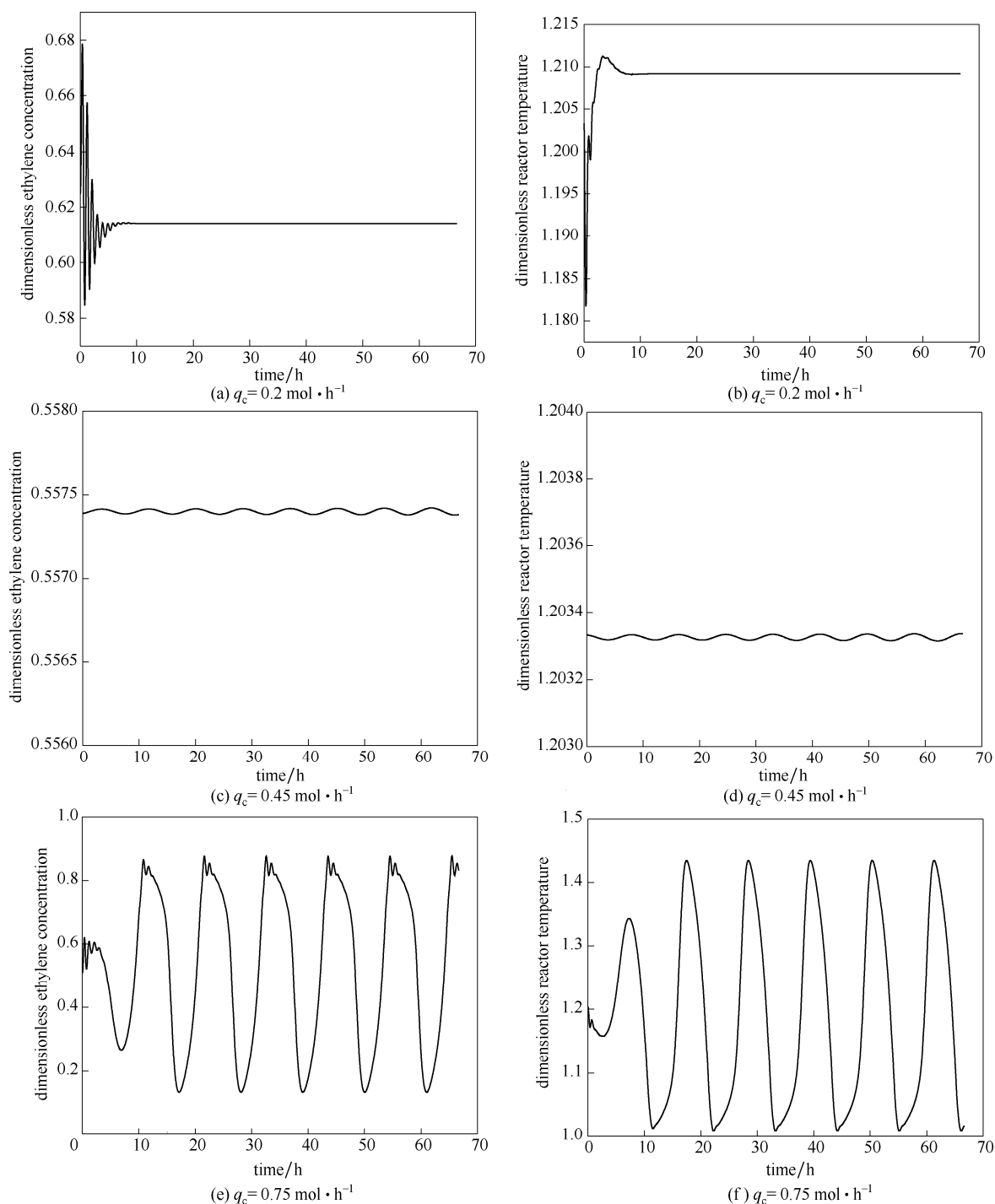


图3 反应器温度开环控制时聚合反应系统的动态行为

Fig.3 Dynamic behaviors of ethylene polymerization process under open-loop control of reactor temperature ($E_a=9000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for ethylene and 1-hexene propagation reaction, $P_{C_6H_{12}}=1.511 \text{ bar}$)

取 7000 、 9000 和 $11000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。图4为反应器温度采用开环控制时活化能对反应系统稳定性的影响。由图4可知,活化能为 $7000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,稳态解曲线被分叉点分成稳定区域和振荡区域两部分;活化能为 $11000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,稳态解曲线上出

现两个分叉点,稳态解曲线分成稳定区域、振荡区域和不稳定区域。

4.1.3 1-己烯分压的影响 进一步考察反应器温度采用开环控制时,1-己烯分压对系统稳定性的影响,结果如图5所示。其中,链增长反应活化能为 9000

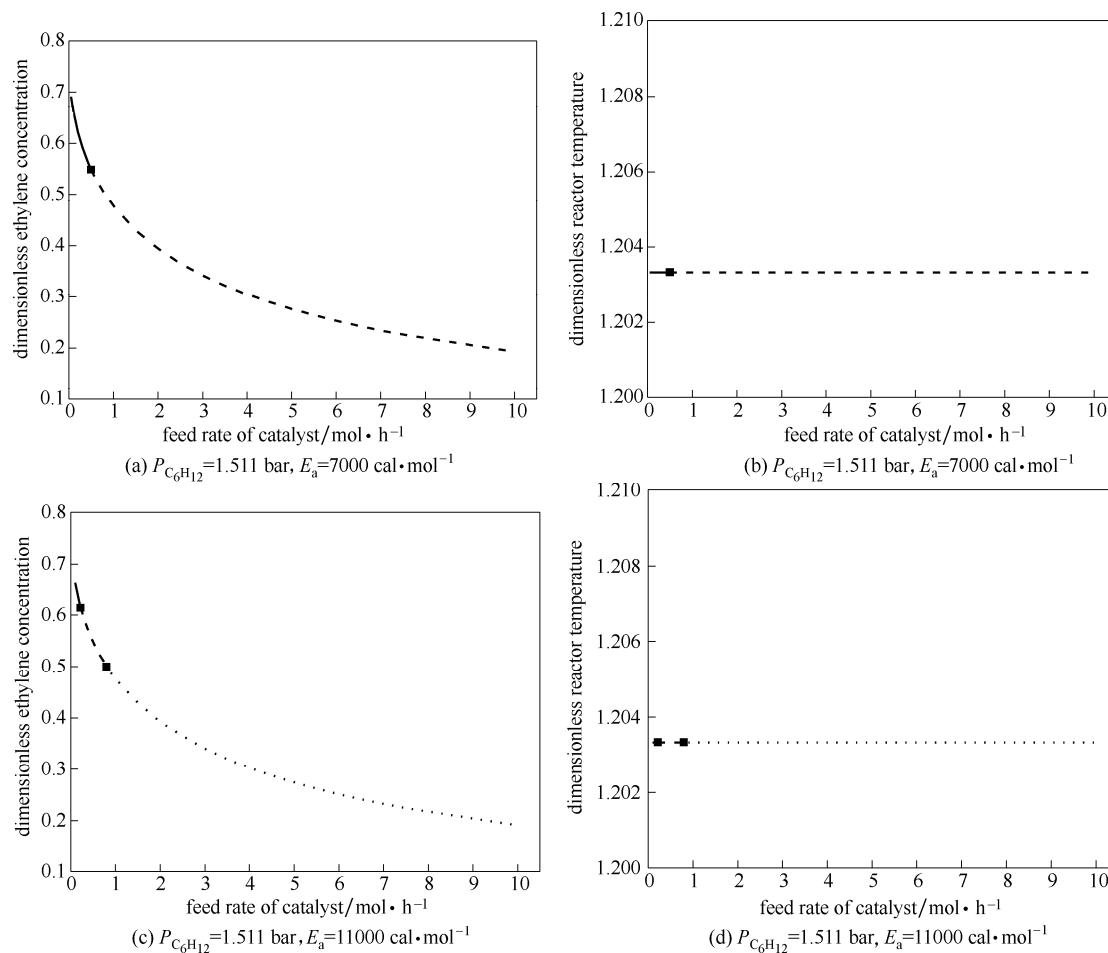


图 4 开环控制时系统的稳态解和稳定性

Fig.4 Steady states and stability for open-loop control system

— stable steady state; --- period oscillation; ... unstable state

$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 催化剂进料速率为 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 在调整 1-己烯分压时, 反应器压力、乙烯和氢气的分压保持恒定, 仅改变氮气和 1-己烯的分压。图 5 中, 当反应器温度采用开环控制时, 系统的稳态解曲线被分叉点分为振荡区域和不稳定区域, 当 1-己烯分压小于 1.811 bar 时, 系统在振荡区域, 系统从稳态解发展为周期性振荡; 当 1-己烯分压大于 1.811 bar 时, 系统在不稳定区域, 系统存在低温解和高温解。此外, 由图 5(a)可以发现, 随着 1-己烯分压的增大, 乙烯浓度先略微增大后减小, 但变化幅度很小。乙烯浓度随 1-己烯分压的变化趋势受两方面因素的作用。一方面, 1-己烯分压增大导致聚乙烯产量增大, 催化剂含量减小, 从而乙烯消耗速率降低, 循环气中乙烯浓度增大; 另一方面, 1-己烯分压增大提高了循环气的移热能力, 导致气泡相温度和反应器出口循环气的温度升高, 为保证反应器压力不变, 乙烯的浓度减小。因此, 随着 1-己烯分压的增大, 乙

烯浓度呈先增大后减小的趋势。

在考察反应器温度采用开环控制时催化剂进料速率和 1-己烯分压两个操作变量对反应器稳定操作的影响时, 根据系统对小扰动的动态响应可以将操作区域分为 4 个区域, 如图 6 所示。在操作区域 A, 催化剂进料速率较低, 此时反应器入口循环气温度相对较高, 反应器可以保持在设定温度, 为稳定区域。在操作区域 B, 催化剂进料速率增大, 系统操作稳定性变差, 为振荡区域。在操作区域 C, 催化剂进料速率进一步增大, 此时反应器入口循环气温度进一步降低, 反应器进入不稳定区域, 系统存在高温和低温两个解。在操作区域 D, 催化剂进料速率进一步增大, 此时系统存在一个高温解, 可以认为区域 D 是稳定区域。随着 1-己烯含量的增大, 稳定区域 A 减小, 振荡区域 B 逐渐消失, 稳定区域 D 减小, 而不稳定区域 C 急剧增大。在反应器装置开车时, 反应器温度通常采用开环控制, 此时应将

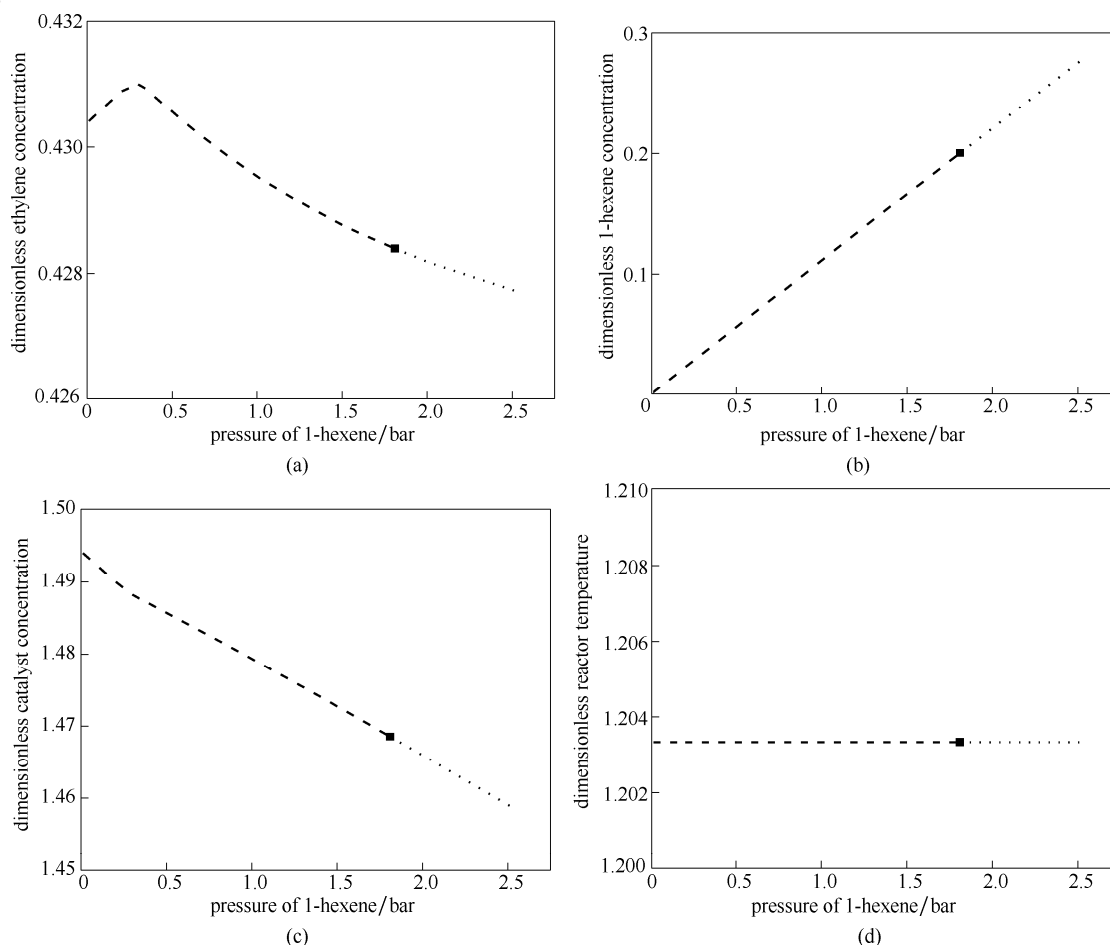


图5 反应器温度采用开环控制时 1-己烯分压对反应系统稳定性的影响

Fig.5 Effect of 1-hexene pressure on system stability under open-loop control of reactor temperature ($E_a=9000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for ethylene and 1-hexene propagation reaction)

--- period oscillation; unstable state

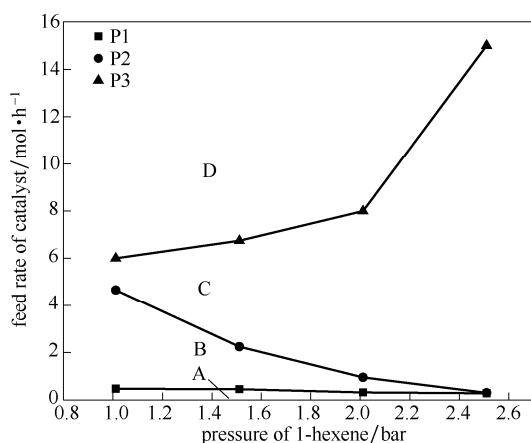


图6 1-己烯分压和催化剂进料对反应系统的稳定性的影响 (图中 P1、P3 为 Hopf 分叉点, P2 为静态分叉点)

Fig.6 Effects of 1-hexene pressure and catalyst feed rate on system stability under open-loop control of reactor temperature (P1, P3—Hopf bifurcation point; P2—static bifurcation point)

1-己烯含量和催化剂进料速率控制在合理的范围内, 避免反应器温度失控。

4.2 闭环控制时系统的动态响应行为

4.2.1 聚合反应系统对 1-己烯分压阶跃变化的响应
生产不同牌号的乙烯-己烯共聚物时, 常需要调整 1-己烯的分压, 从而控制聚乙烯中 1-己烯的含量。因此, 有必要考察聚合反应系统对 1-己烯分压阶跃变化的动态响应。图 7 为反应器温度采用闭环控制时, 聚合反应系统对 1-己烯分压阶跃变化的动态响应, 其中, 1-己烯分压从 1.511 bar 分别调整 ± 0.1 、 ± 0.3 bar。由图 7(a)~(c)可知, 在反应器压力和循环气组成控制器的作用下, 乳化相中乙烯浓度、催化剂含量和反应器温度经过多次振荡后在 6 h 左右达到相对平稳, 振荡周期为 0.9 h 左右。由图 7(d)可知, 反应器温度振荡包含周期分别为 6 min 和 0.9 h 两类振荡, 通过调整反应器温度和压力的控制参

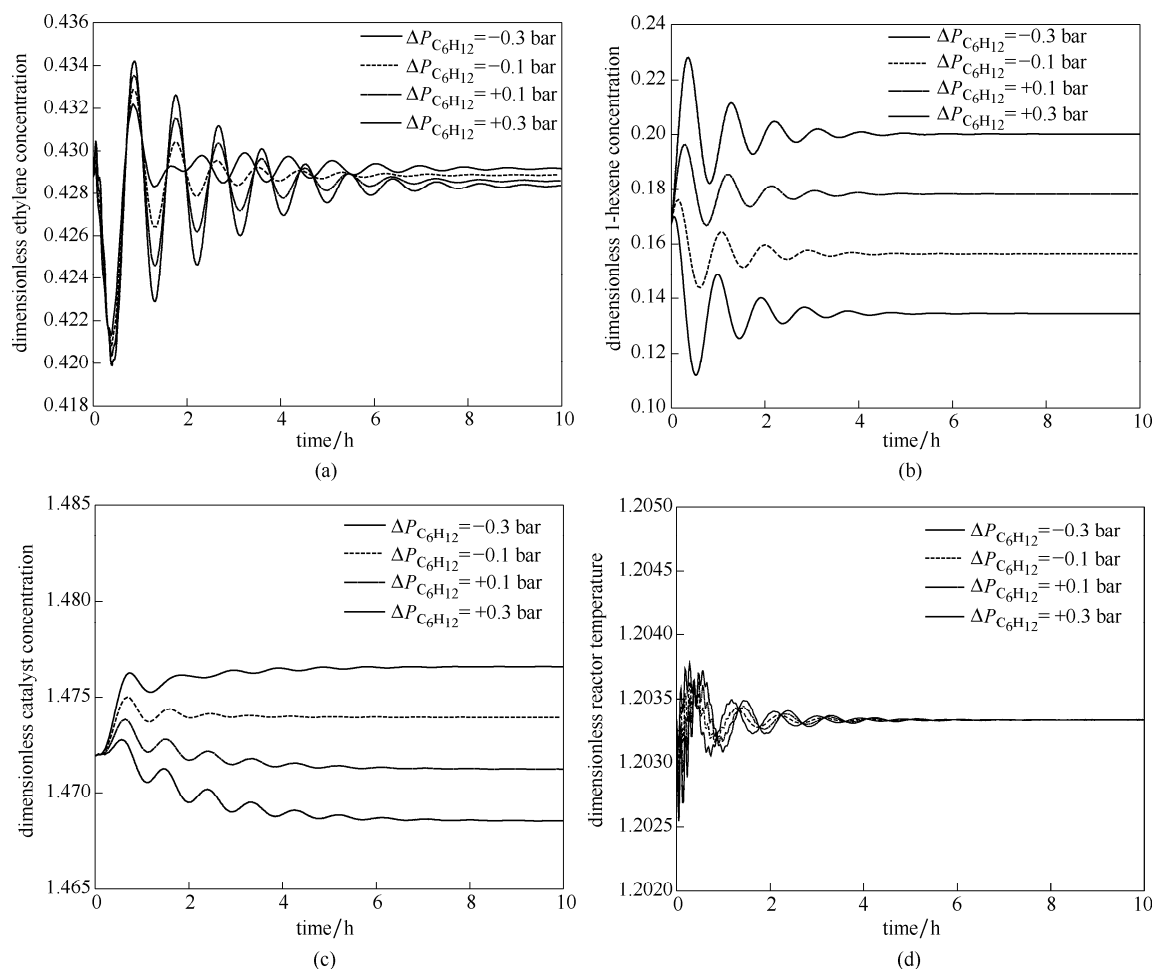


图 7 聚合反应系统对 1-己烯分压阶跃变化的动态响应

Fig.7 Dynamic responses of polymerization system to step changes in 1-hexene pressure

数,发现周期为 6 min 的振荡由反应器温度控制器主导,而周期为 0.9 h 振荡由反应器压力控制器主导。反应器温度波动幅度较小,表明反应器温度控制器能有效防止 1-己烯分压设定值改变对反应器温度的干扰。

4.2.2 聚合反应系统对催化剂进料速率阶跃变化的响应 催化剂进料速率是控制反应器生产能力和安全操作的关键参数。在聚乙烯生产过程中,催化剂进料速率通常处于手动模式,通过调整催化剂进料速率可以控制反应器的操作状态。图 8 为聚合反应系统对催化剂进料速率阶跃变化的动态响应。由图 8(a)~(c)可知,随着催化剂进料速率的增大,乳化相中乙烯和 1-己烯的浓度减小,床层中催化剂的含量增大。由图 8(d)可知,反应器温度的控制效果较好,经过一定时间的微幅振荡后反应器温度回到设定值。此外,催化剂进料速率从 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 减小到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,反应器温度发生“二次振动”,这是

因为催化剂含量较低时系统存在多重稳态解,导致冷却水入口温度、循环气温度等状态变量突变。

5 结 论

本文采用两相模型描述流化床反应器,结合多级换热器模型和过程变量控制回路,建立了冷凝态操作模式下气相法乙烯聚合反应系统的数学模型。采用流程模拟的方法求解模型的稳态解曲线,判断系统的稳定性,研究了系统对 1-己烯分压和催化剂进料速率阶跃变化的动态响应。主要结论如下。

(1) 反应器温度采用开环控制时,催化剂进料速率和 1-己烯分压两个操作变量将操作区域分为稳定区、不稳定区、振荡区和稳定区 4 个区域;随着 1-己烯含量的增大,稳定区域随之减小,振荡区域逐渐消失,而不稳定区域急剧增大。

(2) 反应器温度采用闭环控制时,在催化剂进料速率 $0 \sim 10 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 范围内,系统解曲线均为稳

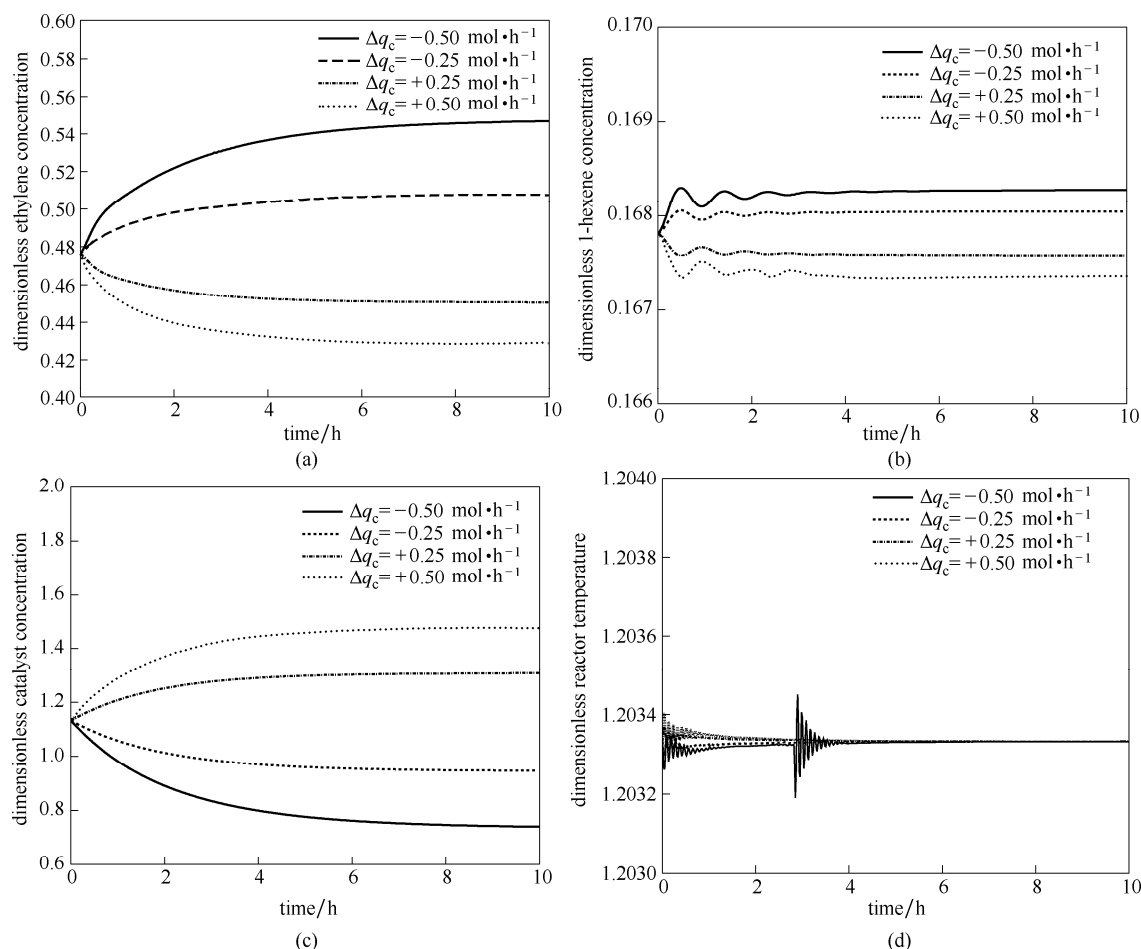


图8 聚合反应系统对催化剂进料速率阶跃变化的动态响应

Fig.8 Dynamic responses of polymerization system to step changes in catalyst feed rate

定解。聚合反应系统对1-己烯分压和催化剂进料速率阶跃变化的动态响应表明，闭环控制时反应器温度振荡包含振荡周期分别为6 min和0.9 h的两类振荡，其中前者由反应器温度控制器主导，而后者由反应器压力控制器主导。

研究结果有助于认识气相法聚乙烯工艺冷凝态操作模式的稳定性和动态行为，对聚合反应系统控制策略的设计和系统开停车过程的安全运行具有重要的指导意义，但是并没有对多控制回路时反应系统的稳定性和动态行为进行深入的分析，需要在后续工作中进行完善。

符号说明

A ——流化床反应器横截面积, m^2

$C_{i,b}$ ——气泡相中组分 i 的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\bar{C}_{i,b}$ ——气泡相中组分 i 的平均浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$C_{i,e}$ ——乳化相中组分 i 的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$C_{i,0}$ ——反应器入口组分 i 的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\bar{c}_{pg}, \bar{c}_{pl}, \bar{c}_{pcw}$ ——分别为气体、液体、冷却水比热容, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

c_{ps} ——聚乙烯颗粒比热容, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

E_{a,C_2}, E_{a,C_6} ——分别为乙烯、1-己烯聚合反应活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

e_{C_i} ——组分控制变量设定值与实际值的误差, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

e_{Tg} ——反应器入口循环气温度设定值与实际值的误差, K

e_{TR} ——反应器温度设定值与实际值的误差, K

$F_{C_i,f}$ ——组分 i 进料速率, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$

$F_{C_i,0}$ ——组分 i 进料速率初始值, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$

F_{cw} ——换热器中冷却水流量, $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$

F_g ——循环气体流量, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$

H ——料位高度, m

H_{be} ——气泡相和乳化相之间的传热系数, $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

H_g ——换热器中循环气体焓值, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta H_{R,C_2}, \Delta H_{R,C_6}$ ——分别为乙烯、1-己烯聚合反应热, $J \cdot g^{-1}$

h ——轴向高度, m

K_{be} ——气泡相和乳化相之间的传质系数, s^{-1}

K_P ——组分控制器比例放大倍数

K_{TR}, K_{Tg} ——分别为反应器温度主、副控制器比例放大系数

k_d ——催化剂失活速率常数, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

$k_{p,C_2}(T), k_{p,C_6}(T)$ ——分别为温度 T 下乙烯、1-己烯聚合反应速率常数, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

$k_{p,0,i}$ ——参考温度下组分 i 聚合反应速率常数, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

L_v ——冷凝液汽化潜热, $kJ \cdot kg^{-1}$

M_{cw} ——换热器中冷却水总质量, kg

M_g ——换热器中循环气体总质量, mol

P_v ——反应器压力设定值, bar

R_{C_2}, R_{C_6} ——分别为乙烯、1-己烯聚合反应速率, $mol \cdot s^{-1}$

$\bar{T}_b$ ——气泡相平均温度, K

T_{cw} ——换热器中冷却水温度, K

$T_{cw,sp}$ ——冷却水温度设定值, K

T_e, T_b ——分别为乳化相、气泡相温度, K

T_f ——反应器入口气体温度, K

T_{gl} ——换热器中气液混合物温度, K

$T_{g,sp}$ ——反应器入口循环气温度设定值, K

T_{ref} ——参考温度, K

t ——时间, s

U_e, U_b ——分别为乳化相、气泡相中气体流速, $m \cdot s^{-1}$

UA_t ——换热器传热系数×换热面积, $J \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$

V_{rec} ——循环回路体积, m^3

X_{cat} ——催化剂含量, $mol \cdot kg^{-1}$

α ——循环气中气相含量

δ^* ——气泡相分率

ε_{mf} ——起始流化床层空隙率

ρ_s ——聚乙烯颗粒密度, $kg \cdot m^{-3}$

$\tau_{p,i}$ ——组分控制器积分时间, s

$\tau_{TR,i}, \tau_{Tg,i}$ ——分别为反应器温度主、副回路控制器积分时间, s

References

- [1] YANG Y R, YANG J Q, CHEN W, *et al.* Instability analysis of the fluidized bed for ethylene polymerization with condensed mode operation[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, **41**(10): 2579-2584.
- [2] PAN H, LIANG X F, LUO Z H. CFD modeling of the gas-solid two-fluid flow in polyethylene FBRs: from traditional operation to super-condensed mode[J]. Adv. Powder Technol., 2016, **27**(4): 1494-1505.
- [3] PAN H, LIANG X F, ZHU L T, *et al.* Important analysis of liquid vaporization modeling scheme in computational fluid dynamics modeling of gas-liquid-solid polyethylene fluidized bed reactors[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2017, **56**(36): 10199-10213.
- [4] ALIZADEH A, NAMKAJORN M, SOMSOOK E, *et al.* Condensed mode cooling for ethylene polymerization(I): The effect of different induced condensing agents on polymerization rate[J]. Macromol. Chem. Phys., 2015, **216**(8): 903-913.
- [5] ALIZADEH A, NAMKAJORN M, SOMSOOK E, *et al.* Condensed mode cooling for ethylene polymerization(II): The effect of different condensable comonomers and hydrogen on polymerization rate[J]. Macromol. Chem. Phys., 2015, **216**(9): 985-995.
- [6] SUN J Y, WANG H T, CHEN M J, *et al.* Solubility measurement of hydrogen, ethylene, and 1-hexene in polyethylene films through an intelligent gravimetric analyzer[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2016, **134**(8): 44507.
- [7] NAMKAJORN M, ALIZADEH A, SOMSOOK E, *et al.* Condensed-mode cooling for ethylene polymerization: the influence of inert condensing agent on the polymerization rate[J]. Macromol. Chem. Phys., 2014, **215**(9): 873-878.
- [8] ALIZADEH A, CHMELAR J, SHARIF F, *et al.* Modeling condensed mode operation for ethylene polymerization(I): Thermodynamics of sorption[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2017, **56**(5): 1168-1185.
- [9] 蒋浩, 陈丙珍. 化工过程稳定性分析研究进展[J]. 化工学报, 2018, **69**(1): 76-87.
- [10] LI S J, HUANG D W. Simulation and analysis on multiple steady states of an industrial acetic acid dehydration system[J]. Chin. J. Chem. Eng., 2011, **19**(6): 983-989.
- [11] CHOI K Y, RAY W H. The dynamic behaviour of fluidized bed reactors for solid catalysed gas phase olefin polymerization[J]. Chem. Eng. Sci., 1985, **40**(12): 2261-2279.
- [12] MCAULEY K B, MACDONALD D A, MCLELLAN P J. Effects of operating conditions on stability of gas-phase polyethylene reactors[J]. AIChE J., 1995, **41**(4): 868-879.
- [13] SALAU N P, NEUMANN G A, TRIERWEILER J O, *et al.* Multivariable control strategy based on bifurcation analysis of an industrial gas-phase polymerization reactor[J]. J. Process Control, 2009, **19**(3): 530-538.
- [14] HUTCHINSON R A, RAY W H. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis—the effect of condensation cooling on particle ignition[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1991, **43**(7): 1387-1390.
- [15] LUO L, ZHANG N, XIA Z, *et al.* Dynamics and stability analysis of gas-phase bulk polymerization of propylene[J]. Chem. Eng. Sci., 2016, **143**: 12-22.
- [16] ZHOU Y F, WANG J D, YANG Y R, *et al.* Modeling of the temperature profile in an ethylene polymerization fluidized-bed reactor in condensed-mode operation[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, **52**(12): 4455-4464.
- [17] SHAMIRI A, WONG S W, ZANIL M F, *et al.* Modified two-phase model with hybrid control for gas phase propylene copolymerization in fluidized bed reactors[J]. Chem. Eng. J., 2015, **264**: 706-719.
- [18] JAIN M P, SATHIYAMOORTHY D, RAO V G. A new model for bubbling fluidized bed reactors[J]. Chem. Eng. Res. Des., 2014, **92**(3): 1494-1505.

- 471-480.
- [19] SHAMIRI A, HUSSAIN M A, MJALLI F S, *et al.* Dynamic modeling of gas phase propylene homopolymerization in fluidized bed reactors[J]. Chem. Eng. Sci., 2011, **66**(6): 1189-1199.
- [20] MIRZAEI A, KIASHEMSHAKI A, EMAMI M. Fluidized bed polyethylene reactor modeling in condensed mode operation[C]// Macromol. Symp. WILEY-VCH Verlag, 2007: 135-144.
- [21] KUNNI D, LEVENSPIEL O. Fluidization Engineering[M]. New York: Butterworth Heinemann, 1991.
- [22] ALIZADEH A, MCKENNA T F. Condensed mode cooling in ethylene polymerisation: droplet evaporation[C]//Macromol. Symp. Wiley Online Library, 2013: 242-247.
- [23] THOMPSON D E, MCAULEY K B, MCLELLAN P J. A simplified model for prediction of molecular weight distributions in ethylene-hexene copolymerization using Ziegler-Natta catalysts[J]. Macromol. React. Eng., 2007, **1**(5): 523-536.
- [24] MCAULEY K B, MACGREGOR J F, HAMIELEC A E. A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization[J]. AIChE J., 1990, **36**(6): 837-850.
- [25] BELL K J, GHALY M A. An approximate generalized design method for multicomponent/partial condenser[C]//AIChE Symp. Ser. 1973: 72-79.
- [26] JIANG Y, MCAULEY K B, HSU J C. Nonequilibrium modeling of condensed mode cooling of polyethylene reactors[J]. AIChE J., 1997, **43**(1): 13-24.
- [27] DADEBO S A, BELL M L, MCLELLAN P J, *et al.* Temperature control of industrial gas phase polyethylene reactors[J]. J. Process Control, 1997, **7**(2): 83-95.
- [28] SALAU N P, NEUMANN G A, TRIERWEILER J O, *et al.* Dynamic behavior and control in an industrial fluidized-bed polymerization reactor[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, **47**(16): 6058-6069.
- [29] AJBAR A, ALHUMAIZI K. Gas phase polyethylene reactors a global study of stability behaviour[J]. Chem. Eng. Res. Des., 2001, **79**(2): 195-208.
- [30] HATZANTONIS H, YIANNOLAKIS H, YIAGOPOULOS A, *et al.* Recent developments in modeling gas-phase catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors: the effect of bubble size variation on the reactor's performance[J]. Chem. Eng. Sci., 2000, **55**(16): 3237-3259.
- [31] KIM J Y, CHOI K Y. Modeling of particle segregation phenomena in a gas phase fluidized bed olefin polymerization reactor[J]. Chem. Eng. Sci., 2001, **56**(13): 4069-4083.
- [32] CHOI K Y, TANG S H, SIROHI A. Estimation of kinetic parameters in transition-metal-catalyzed gas-phase olefin copolymerization processes[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, **36**(4): 1095-1102.