

聚乙烯工业过程的混合建模方法

魏 雷 胡伟民 (中海壳牌石油化工有限公司, 广东 惠州 516000)

摘 要: 建立了聚乙烯生产过程的混合模型, 该模型利用基本的物料和能量平衡来预测重要的工艺条件, 如反应器温度、转化率和聚合物的分子量分布。为了准确预测 MWD 来预测最终用途特性, 通过在力学模型中增加一个经验层, 建立了一个混合模型。实验层采用优化算法, 通过操纵分布的关键描述符 (状态或状态函数) 的乘数来调整预测的 MWD, 然后利用前馈人工神经网络 (FANNs) 从植物数据中预测这些乘数, 并将其与机理模型相结合建模以实现精确的随钻测量预测。

关键词: 聚乙烯; 生产过程; 混合; 建模; 方法

提高产品质量是聚合物工业采用先进控制的主要原因之一。不合格的材料必须降价出售、与其他材料混合或浪费, 从而导致利润减少。聚合物树脂的质量通常以树脂特性来定义, 如熔融指数 (MI 或 I2)、分子量分布 (MWD) 和密度。不幸的是, 这些性能是在不频繁的时间间隔离线测量的, 并且在结果的采样和分析之间有很大的延迟。一种解决方案是改进在线测量, 另一种方法是使用动态模型推断质量变量, 以预测反应器条件变化对质量的影响。动态模型可以基于过程的数学-物理-化学, 可以是使用工厂数据开发的经验模型, 也可以是这两种技术的组合。

1 研究的目的

如果要将其与最终用途属性联系起来, 不仅要准确预测分子量平均值, 而且要准确预测整个 MWD 分布。树脂加工和最终使用性能的预测可基于描述 MWD 的制造条件和参数, 树脂的拉伸和弹性性能取决于大分子的浓度, 特别是分布的高分子量尾部。减少聚合模型的过程模型不匹配本身是困难的, 在这项工作中, 我们开发了一个混合模型, 它是从反应堆输入预测 MWD 的机械和经验方法的组合。机械模型采用简单的质量平衡表达式, 用遗传程序设计方法求得所需反应速率的经验表达式。将水冷化学反应器的机理模型与神经网络模型相结合, 利用神经网络预测重要的工艺参数, 如总传热系数, 结果表明, 混合模型比传统的神经网络具有更高的精度, 由于机械基础的原因, 该模型被认为是更可靠的。

2 工艺说明

聚乙烯工艺是一种溶液聚烯烃技术, 由两个串联的反应器组成。

反应器系统可以进行不同的配置和操作, 以获得特定的树脂特性。乙烯和共聚单体与催化剂和氢气一起被送入第一个反应器。来自第一个反应器的产品与乙烯、共聚单体、催化剂的第二个进料流一起被送入第二个反应器, 每个反应器的进料可以独立控制, 提供灵活的树脂特性。反应器在中等温度和高压下运行。由于进料中的杂质和催化剂质量的变化, 会产生工艺偏差。在线传感器的发展可以通过实时提供额外信息来改善这种情况。这些将通过使用数学模型进行预测来补充难以测量

过程变量。

3 聚合物反应器模型

反应器系统模型可配置为单个 (单独的反应器) 或串联的双反应器。在实践中, 这两种反应器配置都被使用, 这取决于所需的树脂特性。每个反应器都是用一系列完全混合的“内部”连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 建模的。

从第一个反应器流出的废水和进入第二个反应器的新鲜进料在进入第二个反应器之前在混合器中混合。使用混合器是因为机械反应器模型仅适用于一个进料流。

反应器模型中的每个 CSTR 由质量和热平衡组成。对于部件质量平衡, 瞬时密度假定为常数。对于能量平衡, 假设密度根据温度和压力的函数关系而变化。考虑到速率参数识别的不精确性, 以及对反应机理的不完全了解, 额外的复杂性被认为是不合理的。

组成部分余额。成分平衡表达式如下所示:

$$V_q \frac{d[\psi]_q}{dt} = F_{q-1}[\psi]_{q-1} - F_q[\psi]_q + V_q r[\psi]_q \quad (1)$$

式中, q 是内部 CSTR 的数量; V 是 CSTR 的体积 (m^3), F 是体积流量 (m^3/s); r 表示由于聚合反应, 每个 CSTR 中组分浓度的变化, 可以看出, 与保持催化剂总浓度的平衡相比, 潜在的、空置地和占用的位置保持单独的平衡。第零活矩是指末端单体类型为 M 的活链的浓度 ($i=1, 2$)。体积矩用于保存有关活性和死 (即不附着于催化剂位置的) 聚合物链的性质的信息。第 0 个体积矩是指聚合物链的浓度, 而第一个体积矩是指单体的浓度, M ($i=1, 2$)。

能量平衡。能量平衡表达式如下所示:

$$\rho_q V_q C_{p,q} \frac{dT_q}{dt} = \rho_{q-1} F_{q-1} (H_{q-1} - H_q) + H_R \quad (2)$$

式中, T 是内部 CSTR 的温度 (K); p (kg/m^3) 为密度, C_p (kJ/kgK) 为比热容; H 是相对于基准温度的比热容 (kJ/kg), H_R (kJ/s) 是反应热项, 其中假设单体加成反应是唯一作出重大贡献的反应。

3.1 动力学方案

力学模型中使用的动力学是多中心 Ziegler-Natta 催化剂。分子机理见附录, 其中 P1 或 P2 指长度为“ r ”

的活性聚合物链, 末端为单体 1 或 2。这些机理的速率常数根据实验室规模的反应器结果进行拟合, 反应器可被视为一个理想的 CSTR。根据实验室数据, 附录中列出的机理被认为最适用于溶液聚烯烃催化剂。在数据拟合过程中, 通过对实测 MWD 数据进行反褶积, 确定催化剂位型的最佳数目为 4 个。

3.2 分子量分布

MWD 是非常重要的, 因为许多聚合物的最终使用性能直接取决于 MWD。因此, 准确预测分布是一个理想的目标。CSTR_q 中 k 型位置产生的链长 r 的聚合物的重量分数用 Flory 或最可能的分布 $w(r, k)_q$ 来描述, 由下式给出:

$$w(r, k)_q = \tau(k)_q^2 r^* \exp(-\tau(k)_q^* r) \quad (3)$$

$$\tau(k)_q = \frac{1}{DPN(k)_q} \quad (4)$$

DPN(k) 是在 CSTR_q 中, 在位置 k 处产生的聚合物的总数平均程度, 由下式给出:

$$DPN(k)_q = \frac{(\lambda_1^k)_q}{(\lambda_0^k)_q} \quad (5)$$

$$(\lambda_1^k)_q = V_q r [\lambda_{11}^k]_q + V_q r [\lambda_{12}^k]_q \quad (6)$$

$$(\lambda_0^k)_q = V_q r [\lambda_{01}^k]_q + V_q r [\lambda_{02}^k]_q$$

理想搅拌反应器中产生的重量分数或链长分布 $w(r)$ 是各个催化剂位置分布:

$$w(r)_q = \sum_{k=1}^{N_{sr}} m(k)_q w(r, k)_q \quad (7)$$

式中, $m(k)$ 是 CSTR_q 中 k 型现场产生的聚合物的重量分数, N_{sr} 是催化剂现场的数量。由于存在多个理想搅拌反应器, 因此需要进行额外的求和, 以获得所生产聚合物的总链长分布:

$$w(r) = \sum_{q=1}^Q M(q) w(r)_q \quad (8)$$

式中, $M(q)$ 是每个反应器中聚合物的重量分数, 使用的内部 CSTR 总数。

由于该模型跟踪 MWD 的体积矩, 因此可以通过总结每个 CSTR 中每个催化剂位置产生的聚合物的贡献来计算整个链长分布。为了将预测的分布与测定的凝胶渗透色谱 (GPC) 进行比较, 以 $w(r)$ 与 r 表示的链长分布必须转换为以 $dW(M_w)/d\log_{10}(M_w)$ 与 $\log_{10}(M_w)$ 表示的分子量分布。

搅拌机型号。为了建立混炼机系统的模型, 忽略了质量和能量平衡动力学, 并假定没有明显的混合热:

$$FQ_1 \psi Q_1 + F_M \psi_M = FQ_1 + 1 \psi Q_1 + 1 \quad \forall \psi \quad (9)$$

$$\rho_{Q1} F_{Q1} H_{Q1} + \rho_M F_M H_M = \rho_{Q1} + 1 F_{Q1} + 1 H_{Q1} + 1 \quad (10)$$

式中, F_w 是进入混合器的新鲜进料的流速 (m^3/s), H_w 是新鲜进料流相对于基准温度的比热容 (kJ/kg)。必须迭代求解能量平衡表达式 (式 10) 以确定混合器的工作温度。

4 力学模型的数值解

第一个反应器采用一个内部 CSTR, 而第二个反应

器采用两个 CSTR。为每个反应器选择的 CSTR 的数量是基于容器中混合模式的已知特征, 而不是改变 CSTR 的数量以最小化模型预测误差。半隐式 Bulirsch-Stoer 算法用于求解微分方程组。

使用以下密度和比热容的关联式:

$$\rho = \alpha_1 + \alpha_2 P + \alpha_3 P^2 + \alpha_4 T + \alpha_5 T^2 \quad (11)$$

$$H = \beta_1 + \beta_2 T + \frac{\beta_3 T^2}{2} + \frac{\beta_4 T^3}{3} \quad (12)$$

其中 a ($i=1, \dots, 5$) 和 p ($i=1, \dots, 4$) 是常数, T 是温度 (K), 每个分量有不同的相关性。

在整个操作过程中, 假定压力为恒定值。

5 基本模型预测

通过将机理模型所得结果与实际电厂数据进行比较, 揭示了温度和转化率的预测误差。人们认为, 这些误差是由于电厂热量和质量平衡的差异造成的。由于这些误差可能会导致 MWD 中的误差, 因此我们尽一切努力提高电厂数据的准确性。然而, 机械模型预测的 MWD 仍然不足以准确预测树脂或最终用途特性 (未经校正的模型预测结果将在后面提供)。因此, 提出了一种混合建模策略。

6 混合建模策略

由于随钻预测误差是多变量的, 一种方法是利用偏最小二乘法 (PLS) 等多变量技术对其进行修正。然而, 由于机械模型简明地描述了影响分布的状态, 因此没有遵循这种方法, 调整每个催化剂位置类型的预测分布参数可以有效地修改总体分布。显示了混合模型结构, 其中 FANN 模型用于调整机制模型的关键描述符 (状态), 多输入单输出 FANN 用于预测每个校正因子。将植物数据输入到各个风扇, 以确定修改某些描述符的乘法因子。显示了三个修改描述符, 但在一般情况下, 数字可能会有所不同。然后将修改后的描述符输入 MWD 计算, 以提供更精确的 MWD。

7 结束语

本文建立了一个详细的聚乙烯生产过程的力学模型, 该模型利用基本的物质和能量平衡来预测重要的工艺条件, 如反应器温度、转化率和随钻测量。为了对聚合物进行全面的表征, 从而预测聚合物的性能, 需要对分子量分布进行准确的预测。然而, 为解决这一问题, 采用前馈神经网络 (FANN) 通过调整影响随钻测量的模型状态 (或状态函数) 对随钻测量进行校正 (这是一种建立混合模型的串行方法), 提高了预测精度 MWD 预测, 可用于估计用途属性和改进过程控制。

参考文献:

- [1] 刘井响. 数据驱动的非线性批次 / 多规格生产过程监测与质量预测 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [2] 车煜. 基于计算流体力学气相法聚乙烯流化床反应器的多尺度模型化研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [3] 张锡平. 工业气相聚乙烯质量指标在线估计的研究与应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013.