

综 述

聚合控制及其进展

王 晖

(北京化工大学自动化系, 北京 100029)

摘 要: 对聚合过程控制工作的近期成果及主要问题做了述评, 重点为聚合物的质量控制, 如聚合物基本分子参数的间接控制与直接控制等。

关键词: 聚合; 控制; 概论

中图分类号: TQ 316.47

现代聚合反应工程涵盖甚广, 发展很快。特别是近年来由于多种学科的协同、交叉与渗透, 聚合反应工程的界定已从高分子科学、化学与工艺和过程工程原理的结合, 演变为强调和控制工程原理的结合。研究工作一般包括: 聚合与化学改性反应动力学, 数学模型与仿真, 聚合反应器的设计与放大, 特殊变送器的研制与过程监控, 聚合反应器的优化、状态估计与计算机控制等^[1]。在研究工作中, 人工智能技术的应用正在受到密切的注意。当涉及工业生产实践时, 显然还应包括计算机网络、管理信息系统与经济品质控制等。因此只有运用跨学科、即多学科综合的方法才能导出适宜的技术策略, 以便更为有效地设计与控制聚合反应器, 从而使聚合物的生产得以改进; 而在一些特定情况下, 如增强反应注射成型^[2], 由于反应快、几何分布要求高, 以及流变学问题复杂等原因, 离开控制工程与计算机技术是不可能实现的。

1992 年, 在调查、分析 50 多篇文献的基础上, Ray^[3]综述了聚合反应器的建模与控制问题, 并就聚合反应的一些特有现象、各类模型、变送器、过程监控策略、控制难点, 以及控制系统的设计方法等做了归纳和讨论。其后, Embirucu 等人^[4]对聚合反应器先进控制的有关论文做了概括。内容为: 反应器的建模与控制, 聚合物性质的估计, 最优控制与稳态优化, 非线性控制, 线性预测控制和自适应控制等。并且指出, 目前在聚合反应器的状态估计方面已有大量文章发表, 但其覆盖范围依然有限; 而将上述先

进控制技术用于实际工业聚合环境的研究迄今尚未取得重大成果。Embirucu 等人认为, 当务之急是要开发有效的、特别是用于测量与识别分子量与分子量分布 (MWD) 的测量装置与识别方案。

聚合物的基本分子参数是直接影响聚合物制品性质的关键参数^[5,6]。例如, MWD 通过熔融物的熔点和流动性影响聚合物的加工特性。此外, MWD 还决定被加工产品的许多机械性质, 如强度和抗冲击力等。因此, 在聚合过程中精确控制 MWD 一直是国际上力求解决的热门课题, 只是问题复杂, 难点甚多。本文拟从聚合物质量的间接控制、聚合物基本分子参数的控制, 以及其它有关的几个方面介绍聚合控制的近期进展。

1 聚合物质量的间接控制

在历史上, 由于长期缺乏 MWD 的在线测量仪表以及对聚合动力学的了解有限, 使得 MWD 的直接控制极为困难, 大多数所谓的聚合物质量控制只是控制表征产品某一平均性质的个别参数, 如粘度和熔融指数等。

一个成功的例子^[7]是加拿大 Dupont 公司工业聚乙烯装置的模型预估控制。该装置用于溶液聚合, 由几个串联的连续流搅拌釜式反应器及一个柱塞流管式反应器所组成, 通过反应器的各种搭配以达到指定产品的指定特性。控制方案的要点是: 由于分析器和反应器间有滞后, 采用了一种线性的特性估计算法, 根据当前的反应器条件预估釜内物质的熔融指数和密度。控制算法引导工艺过程使之符合工艺规范, 同时可使能耗最小、产量增加, 并能减少改换牌号的过渡时间。

McAuley 等人^[8]研究了一种基于模型的非线性反馈控制器,以控制工业气相聚乙烯反应器的产品性质。控制器调整瞬时熔融指数与密度,在牌号切换时提供伺服控制,并通过改变氢和丁烯的进料速率使产品性质逼近预期的轨迹。该非线性控制器以广域输入-输出线性化为基础,其性能据称远胜于用于同一目的的线性控制器,因此是在多种反应器条件下生产多种不同牌号产品时控制聚合物性质的有力工具,并能达到几乎是最佳的牌号切换。

为了量化间接质量指标与聚合物基本分子参数之间的关系,Mankar 等人^[9]开发了一组粘度计-反应器成套设备,研究对象为甲基丙烯酸甲酯本体聚合。在等温条件下,连续测量两个不同温度的聚合混合物的粘度,并在几个不同时刻取出反应物质的样品,进行单体转化率和重均分子量分析。所获得的数据使用 Martin 方程进行曲线拟合,其中待定系数按经验参数处理,根据这些实验数据构成了状态估计器(软测量)。该粘度计-反应器成套设备也可用来获取非等温条件下的粘度,以及配合适当的状态变量估计与优化软件,用以研究本体聚合的在线优化控制。

顺便指出,作为软仪表,人工神经网络 ANN 已用于连续聚合过程的粘度预估^[10,11],其作用有点类似 Smith 预估器,即:根据在线粘度计的读数及搅拌机的转矩等工艺参数,预估反应釜内粘度的瞬时值,以实现粘度的自动控制。如果直接使用在线粘度计作为粘度控制系统的变送器,则因粘度计约有 3 min 的滞后而使控制品质无法达到预定的指标。

其实,为了快速反映聚合反应器的内在工况,可将一对电极置入反应器,并与频率适当的交流电源相连接,根据电极过程动力学,电极间的阻抗必因聚合反应而变化。因此,连续测量流过电极的有功与无功电流即可及时掌握反应的进程。笔者的这一想法已在实验室规模的阳离子聚合过程中得到了验证。

2 聚合物基本分子参数的控制

利用聚合模型实现 MWD 前馈控制的方案虽有报道,但其困难是明显的:对于未能测得的扰动不可能予以补偿,因而会使 MWD 控制(并最终使聚合物品质)恶化。而凭借间断和滞后的实验室凝胶色谱仪的分析数据对控制系统作粗略的在线校正,会导致过程起伏,甚至会使系统失去稳定性。

近年来,国外已有测量 MWD 的在线仪表(如:Applied Automation 公司的 Optichrom Advance 液相色谱仪)可供使用,但其提供的测量数据是周期性的(滞后时间一般为 10~40 min,有时还要长^[6]),并常因噪声而被歪曲,所以单据此进行反馈控制其控制品质不可能满足生产的需求。

Ellis 等人^[6]针对异丁烯酸甲酯(MMA)间歇聚合开发了一种双时标 MWD 估计算法,既引入周期性、有时滞的在线测量 MWD 的色谱数据,又引入相对简单、快速的温度、密度(以计算单体转化率)等测量数据。利用一个能够预估聚合过程 MWD 图线的机理模型,并和一个增广卡尔曼滤波器 EKF 相结合,以产生 MWD、单体转化率、引发剂转化率和反应温度等当前估计值。Ellis 等人实际试验的控制系统的控制如图 1 所示:其中,R 为反应釜,E 为估计器, t 、 x 和 A 分别表示温度、单体转化率和色谱仪数据,所用控制器 C 为 PID。给定值及被控变量为重均分子量 M_w ,控制器输出改变温度或单体加入量设定值,或同时改变这两个设定值。结果表明,该系统可以排除实际扰动的影响,并能降低批与批间的质量波动。

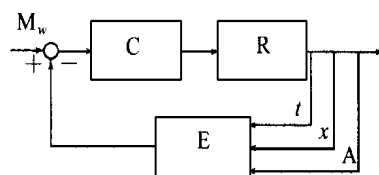


图1 MMA 的 MWD 控制

Fig. 1 MWD control in MMA

Chang 等人^[12]提出了一种改进的两步法估计自由基间歇聚合釜的反应温度以获取具有指定 MWD 的聚合物。首先估计能够给出 MWD 期待值的瞬时平均链长与分散指数对时间的分布,然后仅通过对瞬时平均链长的有效跟踪即可获取反应温度对时间的分布。Chang 等人还检验了达到这一反应温度对时间分布的可能性。后来^[13]在从一个 10 L 的异丁烯酸甲酯(MMA)间歇溶液聚合釜获取数据、并拟合了一个动力学模型的基础上,将上述的两步法再次用于最佳温度轨迹的计算。实验研究表明,经过辨识的动力学模型是精确的,对于具有加热、冷却系统的常规间歇釜,以常规的 PI 控制器跟踪最佳温度轨迹也是可行的,据称依赖这一计算出来的最佳温度轨迹可使聚合物产品符合质量规范。

Clarke-Pringle 等人^[14]从分析高维输出空间的有效控制问题出发,认为现有的控制方法实际上往往只是控制质量变量的一个子集,间接地控制整个质量空间。典型例子是以控制分布的某个平均值来间接控制整个的 MWD。然而,当控制器消除单一被控变量(如重均链长)的扰动时,有可能同时会将扰动转移至其余的质量变量(整个 MWD),甚至会扩大扰动的效应。所以,在好象实现了良好控制(均值达标)的同时,事实上聚合物的质量也许反而降低。为此,Clarke-Pringle 等人引入了称为扰动扩大因子 DIF 的分析工具来预估这一效应,在只对单一被控变量(如重均链长)采取措施的条件下,用 DIF 预估哪一个调节作用会导致对整个 MWD 的控制为最佳。它还可以进一步用于以下的评估:如果同时考虑其它被控变量(如数均链长)或其它调节作用(如现有调节作用的组合),整个 MWD 的控制是否将会有所改善。不过用于说明这些想法的例子仅是一个模拟的聚苯乙烯反应釜。

从 90 年代中期开始,文献中出现了几篇 ANN 技术用于聚合过程质量控制的文章。Tsen 等人^[15]以间歇釜中乙酸乙烯乳液聚合过程为例,探讨了机理模型与 ANN 模型相结合的控制方案,如图 2 所

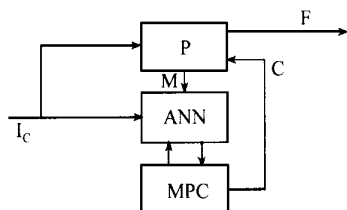


图 2 采用 ANN 的质量控制

Fig. 2 Quality control with ANN

示。图中 I_c 表示初始条件, P 为工艺过程, MPC 是模型预测控制环节, C 为控制作用, M 为中间数据, F 表示最终产品。理由是:机理模型虽能预估单体转化率,但却不能预估产品质量(数均分子量与分散指数),因为乳液中的杂质不但决定了反应的诱导期,还会影响间歇釜的最终条件(终止时间与分子量),而研制机理模型,用以精确定量杂质对产品质量的影响是很困难的,所以必须借助经验或半经验模型(如 ANN)获取反应器系统的实际行为。从另一方面说,虽然机理模型不能精确预估有关变量的绝对值,但是通常可以预估过程行为的趋势,从而通过内插和外推,就能利用机理模型产生训练 ANN

所需的数据;由于能从现场获取的数据很少,单凭实际工艺数据是无法完成 ANN 训练的。

Zhang 等人^[16]采用、且仅采用 ANN 估计 MMA 间歇聚合釜中的杂质含量,以计算引发剂初始量的有效值,并对聚合物质量变量的变化轨迹作出准确的预估。不过, Zhang 等人只做了计算机仿真,尚未进行实际的试验。

在连续缩聚领域,笔者与同事于 80 年代末率先实现了工业规模聚酯生产过程的 MWD 控制,产生了显著的效益^[5]。此后,研究工作继续发展,构成了以跨学科为主要特点的聚合物微观质量控制系统(参见图 3),包括:两个 MWD 机理模型^[17],模型以

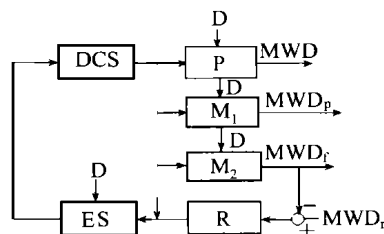


图 3 聚合物微观质量控制系统

Fig. 3 Microscopic quality control in polymers

现场可测的工艺变量为输入,以聚合物的 MWD 为输出。一个模型(M_1)采用真实时间,相当于 MWD 软仪表,另一个(M_2)采用机器时间,提前预报数十分钟以后的 MWD,为控制环节事先采取措施,以消除扰动的影响提供技术基础;一个模式识别环节 R ,用以检查模型预报的 MWD 是否偏离给定值,并提示偏离原因;以及一套在线专家系统 ES ,因时、因事制宜,提供适当的控制策略,以实现 MWD 的协调控制。对于机理模型无法引入的因素(如物料中的杂质),专家系统在生成控制策略时,将通过操作条件的分析考虑其效应。控制品质主要体现在 MWD 波动减小,从而分布变窄,使聚合物性质均一。全系统由上位机、下位机两级计算机组成,图 3 中的 DCS 是下位机,执行专家系统给出的控制策略,其余均在上位机中。图中 P 表示工艺过程, C 为控制作用, D 为扰动, MWD 的下标 p 、 f 与 r 分别表示预估、预报与预期(即给定)。

3 聚合控制中的几个其它问题

当前,工业界对聚合反应器的控制已经深感兴趣,因为现代控制技术(如最优控制、非线性状态估

计等)可以提高生产力,并且有利于实现聚合物的质量控制。这些技术甚至已经用于一直难以控制的、复杂的乳液聚合^[18]。而 Saldivar 等人^[19]研究了同时控制半连续乳液共聚过程中组分与共聚物分子量的问题。利用乳液共聚过程的机理模型产生开环最优策略,然后在甲基丙烯酸甲酯-乙烯基乙酸酯体系中做了试验检验。通过对生成的瞬时聚合物性质的优化,有效地计算了开环最优策略。实验结果肯定了这些方法的可行性。一个模型预测控制方案(用于在线复算优化策略以计入扰动的影响)业已就绪,仿真结果表明,方案性能良好。

Clarke-Pringle 等人^[20]提出了利用近似模型产生预期 MWD 的逐釜优化的方法。该法用聚合物基本知识简化原本复杂的优化问题,并为选择调节作用增加了自由度。一釜生产结束时的 MWD 测量值用来更新下一釜调节作用的轨迹,经逐步迭代,最终成为优良的控制策略。为使优化方法扩展为在线控制方法,首先必须处置测定 MWD 时产生的相关测量误差的数学描述问题。Clarke-Pringle 等人还开发了一个多变量统计过程控制(MSPC)监控方案以决定反应釜何时需要新一轮的优化。当 MWD 为预期值时,优化器处于休止状态;而当过程变化并产生聚合物次品时,优化器会快速地对过程再优化。方案的验证采用了模拟的半连续聚苯乙烯釜。

由于反应器具有很强的非线性,所以间歇聚合釜的动态特性会随反应的进行而发生显著的变化;此外,反应器的温度控制和聚合物的质量控制对间歇聚合釜而言都有重要的规定,故用于间歇聚合釜的控制器必须具备足够的鲁棒性。Yumotot 等人^[21]讨论了几种用于间歇聚合釜的鲁棒控制器的设计方法,并提出了一种鲁棒控制器以满足上述的需求。该控制器由基于非线性过程模型的前馈控制器和基于沿最优轨迹线性化模型的 H / 反馈控制器所组成。其中所设计的 H / 反馈控制器对因非线性和参数不确定性引起的动态学变化是鲁棒的。仿真研究表明了此一控制策略的有效性。

在聚合工业,特别是多品种、小批量、高附加值的生产,往往使用间歇釜,而间歇釜的温度控制具有重要的意义,“古典”的顺序控制一般难以满足要求。一个理论上可行的方案是先构成虚拟闭环系统,即:根据对象模型,通过计算机仿真设计出最佳的控制器,并使系统偏差为最小,所获得的控制器的输出轨迹就是实际开环控制所需的轨迹。然而离线仿真,

要求模型十分精确,目前尚难实现。为此人们不得不退而求其次,例如 Crowley 等人^[22]借助于在线密度计和增广卡尔曼滤波器 EKF 对 MMA 间歇聚合试验系统的温度控制进行了研究。卡尔曼滤波器的主要用途是估计釜壁的有效传热系数,自动计算串级控制系统中夹套温度的给定值,以便使反应温度以最小的超调量迅速达到目标温度。当单体转化率不能直接测得时,卡尔曼滤波器还用于估计单位时间因聚合而产生的热量,并据此计算单体转化率。

对于这种间歇聚合过程,Krothapally 等人^[23]研究了同时采用 ANN 与模型预测控制的在线优化问题,以 ANN 按初始条件产生头 2 h 的温度对时间的最佳分布,以模型预测控制计算其后的温度对时间的最佳分布。不过,Krothapally 等人的工作止于计算机仿真,并未进行物理试验。此外,在文献中还有采用非线性动态规划法计算反应器温度设定值序列的报道^[24],其目的是控制自由基间歇聚合过程的重链长分布。

本文对聚合过程控制工作的近期成果及主要问题做了述评。限于篇幅,聚合过程控制中的另外一些重要问题(如反应器与 MWD 建模)未能加以讨论。聚合控制因其具有重大的科学技术意义与经济意义,近年来发展很快,特点是跨学科和多学科的综合,而且往往难度很高,每一个实质性的进步均需各类专业人员的通力合作。

参 考 文 献

- [1] Penlidis A. Polymer reaction engineering: from reaction kinetics to polymer reactor control. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1994, 72(6): 385 ~ 391
- [2] Coats P D, Johnson A F, Armitage P D. Novel reinforced reaction injection molding (RRIM) processing: Computer-controlled multiple - stream RRIM production of interpenetrating polymer networks and polyurethanes. *Polymer Engineering & Science*. 1987, 27 (Mid-S): 1209 ~ 1215
- [3] Ray W H. Modeling and control of polymerization reactors. In: *Dynamics and Control of Chemical Reactors Distillation Columns and Batch Processes (DYCORD + '92)*, (Select Papers from the 3rd IFAC Symposium). Oxford: Pergamon Press, 1993. 37 ~ 46
- [4] Embirucu M, Lima E L, Pinto J C. A survey of advanced control of polymerization reactors. *Polymer Engineering & Science*, 1996, 36(2): 433 ~ 447

- [5] Wang H, Cameron R G, Johnson A F. A model-based expert control system for MWD in the manufacture of polyester. *Trans Inst MC*, 1993, 15(1): 6~10
- [6] Ellis M F, Taylor T W, Jensen K F. On-line molecular weight distribution estimation and control in batch polymerization. *AIChE J*, 1994, 40: 445~462
- [7] Lines B, Hartlen D, Paquin F D. Polyethylene reactor modeling and control design. *Hydrocarbon Processing (International Edition)*, 1993, 72(6): 119~120
- [8] McAuley K B, MacGregor J F. Nonlinear product property control in industrial gas-phase polyethylene reactors. *AIChE J*, 1993, 39: 855~866
- [9] Mankar R B, Saraf D N, Gupta S K. On-line optimizing control of bulk polymerizations: I Development of a software sensor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(6): 2436~2445
- [10] Irwin G W, Warwick K, Hunt K J, Ed. *Neural network applications in control*. London: IEE, 1995. 91~107
- [11] Lightbody G, Irwin G W, Taylor A, et al. Neural network modelling of a polymerisation reactor. In: *International Conference Control '94*. London: IEE, 1994. 1: 237~242
- [12] Chang J S, Lai J L. Computation of optimal temperature policy for molecular weight control in a batch polymerization reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, 31(3): 861~868
- [13] Chang J S, Liao P H. Molecular Weight control of a batch polymerization reactor: experimental study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(1): 144~153
- [14] Clarke-Pringle T, MacGregor J F. Product quality control in reduced dimensional spaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(10): 3992~4002
- [15] Tsen A Y-D, Jang S S, Wong D S H. Predictive control of quality in batch polymerization using hybrid ANN models. *AIChE J*, 1996, 42(2): 455~465
- [16] Zhang J, Martin E B, Morris A J, et al. Prediction of polymer quality in batch polymerization reactors using neural networks. In: *Proceedings of the American control conference*. New Mexico: Albuquerque, 1997. 1370~1374
- [17] Wang H, Zhao B Y. Modelling of microscopic quality for polymer production. In: *Proceedings of International Conference on Modelling Simulation and Control*. Bao Y, Shen L. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 1993. 2707~2714
- [18] Gentric C, Pla F, Corriou J P. Experimental study of the nonlinear geometric control of a batch emulsion polymerization reactor. *Elsevier Computers & Chemical Engineering*, 1997, 21: S1043~1048
- [19] Saldivar E, Ray W H. Control of semicontinuous emulsion copolymerization reactors. *AIChE J*, 1997, 43: 2021~2033
- [20] Clarke-Pringle T, MacGregor J F. Optimization of molecular-weight distribution using batch-to-batch adjustments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(9): 3660~3669
- [21] Yumotot T, Ohtani T, Ohmori H, et al. Robust controller design for batch polymerization reactors. In: *Proceedings of the 1994 American Control Conference*. New York: IEEE, 1994. 2: 2322~2326
- [22] Crowley T J, Choi K Y. On-line monitoring and control of a batch polymerization reactor. *J Proc Cont*, 1996, 6(2/3): 119~127
- [23] Krothapally M, Palanki S. On-line optimization of batch polymerization Processes. In: *Proceedings of the American control conference*. New Mexico: Albuquerque, 1997. 1187~1190
- [24] Crowley T J, Choi K Y. Discrete optimal control of molecular weight distribution in a batch free radical polymerization process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(9): 3676~3684

Polymerisation control and its headway

WANG Hui

(Department of Automation, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The recent work on, together with the key issues in, the control of polymerisation processes is reviewed, centering on the quality control in polymers, such as the indirect and direct control of basic molecular parameters.

Key words: polymerisation; control; survey