

# 聚丙烯催化剂预接触罐温控系统优化研究

马跃

陕西延长石油(集团)有限责任公司延安炼油厂 陕西 延安 727406

**[摘要]**聚丙烯催化剂是一种高效催化剂,给电子体多为邻苯二甲酸酯、甲基环己基二甲氧基硅烷,预接触温度对聚丙烯催化剂聚合性能具有直接的影响。因此,文章根据预接触温度对聚丙烯催化剂聚合性能的影响,讨论了当前聚丙烯催化剂预接触罐存在的温度控制问题,探究了聚丙烯催化剂预接触罐温控系统的优化方案及效果,希望为聚丙烯催化剂在预接触罐内顺利完成活化提供一些参考。

**[关键词]**聚丙烯催化剂;预接触罐;温控系统

**[DOI]** 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.10.888

## 前言

聚丙烯是一种高新技术材料,因高强度、轻重量、高卫生环保性而被大量应用于汽车零部件制造。在聚丙烯生产过程中,催化剂至关重要。恰当应用催化剂,可以提高聚丙烯刚性与流动性。一般聚丙烯催化剂需要在预接触罐内进行络合反应完成活化。但是,当前聚丙烯催化剂预接触罐温控系统精度较低,无法满足催化剂活化要求,对后续预反应器内聚丙烯聚合效果也造成了干扰。因此,研究聚丙烯催化剂预接触罐温控系统的优化方案非常必要。

### 1 预接触温度对聚丙烯催化剂反应的影响

以甲基环己基二甲氧基硅烷为外给电子体,在设定的预接触温度下将聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂和外给电子体加入预接触罐内,反应30min。在反应期间,分别调整预接触温度为-12℃、12℃。得出,在其他条件一定的情况下,预接触温度上升,聚丙烯催化剂等规指数、细粉含量呈现上升趋势,熔融指数呈现下降趋势。在预接触温度为-12℃时,聚丙烯催化剂等规指数为96.50%,细粉含量为1.0%,聚丙烯催化剂的熔融指数为3.0g/10min;在预接触温度从-12℃上升到12℃时,聚丙烯催化剂等规指数提高到97.5%,细粉含量为2.0%,聚丙烯催化剂的熔融指数为2.5g/10min。其中较低的细粉含量是聚丙烯预接触罐长期稳定运行的保障,预接触温度的变化会干扰细粉含量,进而影响预接触罐运行稳定性,进而影响聚丙烯催化剂后期聚合活性<sup>[1]</sup>。

### 2 聚丙烯催化剂预接触罐温控系统运行现状

一聚丙烯催化剂预接触罐首次试车时间为2010年,装置采用双环管液相本体聚合工艺,容积为3.5L,设计生产时间为8500h/a,生产聚丙烯粒料 $10 \times 10^4$ t。在装置运行过程中,聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体可以经各自计量泵进入预接触罐,促使聚丙烯催化剂在预接触罐内被烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体活化。其中烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体在进入预接触罐前会被短暂混合,消灭甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体内毒素,确保聚丙烯催化剂活性<sup>[2]</sup>。

预接触罐由磁耦合搅拌器、在线混合器、预聚合反应器组成,温度控制模式为基于夹套冷冻水流量的模式,可控制温度变化在8℃到12℃之间。但是,原预接触罐基于夹套冷冻水流量的模式中,回路调节阀处于进口位置,运转速度一定时水量处于较低水平,无法确保管道满水,进而出现真空度冗余。加之冷冻水来自冷冻水泵,冷冻水泵出口压力较调节阀出口压力高0.3MPa左右,在调节阀关小的情况下,冷冻水可以不经调节阀而直接进入回水程序,致使逆流冷冻水与

回流冷冻水相互干扰,影响系统温度控制灵敏度。

### 3 聚丙烯催化剂预接触罐温控系统优化方案

#### 3.1 改变冷冻水调节阀位置

从聚丙烯催化剂预接触罐温度控制系统运行视角来看,将回路调节阀设置到出口位置,可以促使设备处于满水状态,确保其正常运行;而将回路调节阀设置到进口位置,会给预接触罐冷冻水系统带来较高的运行压力,致使设计压力处于较低水平的进口混合器、搅拌器与预反应器承受较高压力,压损增加。

从聚丙烯催化剂预接触罐内聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体调节视角来看,聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体具有2中平衡能力,分别为自平衡能力、无自平衡能力,自平衡能力特指阶跃输入扰动下可经过一段时期稳定到新的平衡状态,无自平衡能力则是在阶跃输入扰动下持续动态变化。此时,若回路调节阀位于进口位置,聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体处于无自平衡状态;若回路调节阀位于出口位置,聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体处于自平衡状态<sup>[3]</sup>。

基于上述分析结果,技术改造人员可将调节阀安装位置移动到出口位置,达到良好温度控制效果。需要注意的是,回路调节阀为现场仪表,在其位置移动时,应控制周边环境温度在-25℃以上、60℃以内,相对湿度小于95%。同时在回路调节阀位置移动前,应开启全部阀门,对管路进行清洗,将焊渣、污渍排除后经手轮机构恢复至以往空挡位置。进而将进口位置回路调节阀拆除,加注润滑油后安装到出口位置。在将回路调节阀安装到出口位置后,技术改造人员应对回路调节阀开度指示以及实际位置进行对比,确保回路调节阀在额定行程内随信号变化而上下自由移动。

#### 3.2 增设单向阀

为避免高温引起聚丙烯催化剂沉降、催化剂分散罐堵塞、反应中断问题,技术改造人员可以给回水管线增设一单向阀。即从冷冻水调节阀位置接一阀门与冷冻水泵相连,在夏季温度无法控制时,开启阀门,及时补充大量冷冻水降低温度。在单向阀增设前,技术改造人员应准备无裂缝、折断、夹渣、缩孔、重皮缺陷,且直径、壁厚偏差符合要求的单向阀。在原材料进场之后,技术改造人员可以进行回水管线调直操作,并在图纸上标注焊缝号。进而加固制作临时支架以及回水管线破口,焊接单向阀与回水管线<sup>[4]</sup>。在确定无损检测无误后,进行不锈钢回水管线的钝化处理,并吹扫预制管道,封堵回水管道端口。

具体操作过程中,技术改造人员可以聚丙烯催化剂预接触罐平面图、回水管线单线图为基础,结合现场实际测量数据,进行放线,确定拆除部分。在回水管线拆除的过程中,技术改造人员可以将拆除的废料清除到专门的地区,维持技改现场洁净度。同时从回水管道与法兰组对着手,临时增设正口器,确保管道与法兰对口吻合<sup>[5]</sup>。同时技术改造人员应确保单向阀门与回水管线安装方向符合工艺流体流动方向,且阀门处于关闭状态。进而依据GB50236-98《现场设备、工业管道焊接工程施工及验收规范》规定的焊接工序,在非保护回水管洞口中间位置,用组对托架对准,经氩弧焊焊接全部回水管道与单向阀。在焊接完毕后,检查回水管道与单向阀安装坐标、标高水平度与垂直度,确保回水管线与单向阀坐标偏差小于15mm,标高偏差小于±15mm,平直度偏差小于50mm,成排回水管线与单向阀之间距离小于15mm,发阀门传动杆轴线夹角小于30°。在针对偏差较大的情况,技术改造人员可以利用0.5mm~1.00mm厚的垫片进行调整。

### 3.3 改变冷冻水调节阀结构

从聚丙烯催化剂预接触罐冷冻水调节阀运行过程来看,调节阀波动处于较高水平,在阀门严重抖动过程中伴随大流量噪音。上述现象的出现导致预接触罐冷冻水调节阀性能较差,仅为单级节流,流量调节大量依赖柱塞式阀瓣,加之节流套为8个大孔,仅可发挥通流作用,无法发挥小流量调节作用,回差处于较高水平,致使逆流冷冻水与回流冷冻水相互干扰幅度增加。针对这一问题,技术改造人员可以利用多级节流代替单级节流,多级节流模式为柱塞式+小孔鼠笼式。小孔鼠笼式阀门结构类似于一段圆管上打设若干小孔,阀芯抽出介质可以从小孔内流过,调节过程趋向线性,小孔线性调节不仅可以减少每一个级别的压差,而且可以将介质分解为若干小水柱,减小阀门冲刷量。同时针对阀芯与节流套之间无径向配合导致的机械振动问题,技术改造人员可以根据现场实际运行参数,以流量富裕度为依据,进行冷冻水调节阀开度调节,降低冷冻水调节阀振动噪声问题发生概率。即根据参数指示器数值,进行调解,在流量表指示的富裕度增加时,调小冷冻水调节阀开度,反之则调大。

### 3.4 增设智能控制模块

聚丙烯催化剂预接触罐内聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体的混合过程是一个动态反应过程,随着反应的加剧,预接触罐内温度也会发生变化,以往预接触罐的温度控制为非智能模式,无法满足温度精准控制要求,确保预接触罐内温度随聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体反应温度曲线变化而变化。因此,技术改造人员可以利用PLC技术(Programmable Logic Controller,可编程逻辑控制器)与智能化PID算法(Proportional比例,Integral积分,Differential微分),实现预接触罐内温度的自动控制<sup>[6]</sup>。鉴于聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体混合过程具有时变性、不确定性,技术改造人员可以经PID算法进行预接触罐磁耦合搅拌器、在线混合器、预聚合反应器温度检测,对实时温度检测值与目标温度值进行做差处理,获得偏差值。将偏差值与比例项系数相乘可以获得比例项,确定预接触罐内温度调节速度,确保冷冻水模块趋于目标值;将偏差值作积分并与积分项系数相乘可以获得积分项,消除系统稳态误差;将偏差项作微分将其与微分项系数相乘可以获得微分项,预见偏差变化趋势提前消

除<sup>[7]</sup>。此时,在预接触罐内温度控制系统温度超出要求上限时,可以立即启动冷冻水回路,参与降温;而在预接触罐内温度控制系统感应温度低于要求下限时,冷冻水回路不会启动,确保预接触罐内温度在预设稳定阈值内。同时根据聚丙烯催化剂预接触络合反应程序,可以基本明确聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体在磁耦合搅拌器、在线混合器、预聚合反应器的时间,自动计算预接触罐内当前时间段设定温度,依据络合反应曲线进行冷冻水调节阀开度调节。进而记录每一个阶段温度变化,根据记录值进行综合平衡控制,自动或手动关停超出设定温度的程序,确保后续聚丙烯催化剂聚合反应正常进行。

### 4 聚丙烯催化剂预接触罐温控系统优化效果

在改造前,聚丙烯催化剂预接触罐温度变化在14.52℃~20.35℃之间,连续10天温度分别为15.77℃、20.34℃、17.86℃、16.54℃、14.52℃、15.95℃、15.90℃、20.35℃、17.02℃、18.62℃。

改造后,聚丙烯催化剂预接触罐温度变化在9.25℃~11.32℃之间,连续10天温度分别为10.52℃、9.25℃、11.32℃、11.08℃、10.41℃、11.10℃、10.52℃、11.20℃、10.23℃、10.36℃。

对比同一时间段改造前后连续10天温度可知,改造后,聚丙烯催化剂预接触罐温度波动幅度显著下降,总体温度水平达到标准要求,可以规避因预接触罐温度控制不稳而引发的聚合反应波动问题,确保聚丙烯催化剂、烷基铝助催化剂、甲基环己基二甲氧基硅烷外给电子体在预接触罐内平稳反应,为后续聚丙烯催化剂聚合反应顺利开展提供保障。

### 总结

综上所述,在预接触温度上升到较高的水平时,聚丙烯催化剂聚合活性下降,获得聚合物的等规指数上升,熔融指数下降,聚合物细粉含量增加;而在预接触温度下降到较低的水平时,聚丙烯催化剂聚合活性会上升,获得聚合物等规指数下降,熔融指数上升,聚合物细粉含量下降。但是,当前聚丙烯催化剂预接触罐温度控制灵敏度较低,无法确保内部温度在规定范围内。因此,技改人员可以将回路调节阀由进口位置调整到出口位置,并在回路管线上增设单向阀,确保冷冻水流量平稳。

### 参考文献

- [1] 郜究龙,莫文龙,马风云,陈隽,陈莉.反应温度对Raney-Ni催化剂1,4-丁炔二醇加氢性能的影响及其结构变化[J].应用化工,2020(08):2009-2013.
- [2] 柳召永,杨得恒,薛晓彬,刘涛.温度对催化裂化催化剂水热减活反应规律研究[J].炼油技术与工程,2021(05):52-55.
- [3] 谢明君,李姝姝.接触界面传热温差控制的研究[J].中国设备工程,2021(15):2-2.
- [4] 刘成军,吕晓东,李惊琛,等.控制异丁烯叠合反应催化剂床层温升的探讨[J].中外能源,2021(6):7-7.
- [5] 王艳丽.环氧乙烷催化水合反应器热点温度控制方法分析[J].石油化工设计,2020(3):6-6.
- [6] 张浩强,罗相巧,黄鸿滨,韦美良,蔡柳,卢森幸.基于智能算法的白酒发酵罐温度控制PID参数整定[J].机械研究与应用,2021(03):41-43.
- [7] 王晓瑜,阎宇威.BP神经网络电加热温度控制系统PLC设计与实现[J].自动化与仪表,2021(12):24-28.