

环管法聚丙烯装置生产中降低产品挥发分的措施

张得利

中国石油化工股份有限公司天津分公司

摘要:介绍了环管法聚丙烯装置生产的聚丙烯产品中挥发分的主要来源,并从多方面分析了装置实际生产中降低聚丙烯产品挥发分的具体措施。

关键词:聚丙烯;挥发分;闪蒸;汽蒸;干燥

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2022.07.227

前言

目前,世界上生产聚丙烯的工艺技术有多种,如Lyondell Basell公司Spheripol工艺(液相环管+气相聚合)和Spherizone工艺(新型气相聚合)、INEOS公司的Innovene工艺(卧式气相搅拌釜)、GRACE公司的Unipol工艺(气相流化床)、BASF公司的Novolen工艺(立式搅拌釜)、三井油化的Hypol工艺(立式搅拌釜+流化床)、中国石化公司的ST工艺(液相环管+气相聚合)、中国的SPG/ZHG工艺(立式搅拌釜+卧式气相搅拌釜)、间歇法聚合工艺(俗称“小本体”),这些生产技术都有各自独特的优势,但无外乎就是本体法、气相法或者是本体法和气相法的组合法工艺生产各种牌号的均聚物和无规共聚物,也可串联一个气相反应器系统生产抗冲共聚物。其中,中国石化公司的ST工艺是在吸收国外Spheripol环管法聚丙烯工艺基础上创新转化后的一种工艺,目前已在国内得到快速发展和应用,成为目前国内生产聚丙烯应用最广泛的一种工艺,达到世界先进水平。现ST工艺已发展至三代半环管法(ST-III+)工艺技术,且在国内已成功实现投产^[1]。

环管法聚丙烯装置由于具有产品质量易控制、反应器时/空产率高、丙烯单体易冷凝回收、产品牌号切换过渡料少、气味低等诸多优势,并且可利用球形催化剂控制聚合物的形态,几乎可以生产市场所需的全范围产品。环管法聚丙烯装置采用本体法技术,也可与气相法技术结合,生产抗冲聚丙烯产品,以适应市场需求。

产品质量控制是聚丙烯生产中至关重要的环节,而挥发分是聚丙烯产品质量极为重要的控制指标之一。聚丙烯产品中所含低于聚丙烯分解温度时可挥发物的含量

(如有机溶剂、丙烯、水分等)称为挥发分含量,聚丙烯产品中挥发分含量高,在下游成型加工时可挥发物质受热变成气体,使制品中有气泡、气孔,从而影响制品的质量。因为环管法聚丙烯装置的技术本质上为本体法,聚丙烯的合成原理为原料丙烯与催化剂的聚合反应,生产过程中没有其他有机溶剂参与,所以聚丙烯产品中挥发分的主要来源为丙烯和水分,还有少量的聚合副产物(丙烷)。因此,在环管法聚丙烯装置的实际生产过程中可通过各种措施降低聚丙烯产品中的丙烯含量和水含量,进而实现降低聚丙烯产品中挥发分的目的。

一、控制闪蒸系统参数降低聚丙烯产品中的丙烯含量

在环管法聚丙烯装置生产过程中,原料丙烯与催化剂的聚合反应是在环管反应器(目前一般为两个串联的环管)中进行的,而环管反应器中的主要物料为丙烯单体与聚丙烯组成的浆料,这也说明在反应器中丙烯的转化率是小于100%的,通过控制环管反应器的丙烯加入量来控制环管反应器中的浆料密度,可实现丙烯转化率的控制。为了回收聚合物浆料中未反应的丙烯单体,聚合物浆料从第二环管反应器的出料阀排出后进入闪蒸系统,经过闪蒸线、闪蒸罐(D-301)、丙烯袋滤器后,将聚丙烯粉料与大部分丙烯单体分离,聚丙烯粉料进入下游汽蒸系统,而丙烯单体经过冷凝后回收至丙烯进料罐^[2]。由此可见,可以通过有效控制闪蒸系统的各参数,来提高聚合物浆料中丙烯单体的回收率,从而降低聚丙烯产品中的丙烯含量。环管法聚丙烯装置实际生产中闪蒸系统的主要控制参数主要包括闪蒸线的温度、闪蒸罐的压力,提高闪蒸效果,使闪蒸充分、彻底,减少聚丙烯粉料吸附的丙烯。

(1) 闪蒸线的温度测点 (TIC-30001) 位于闪蒸罐 (D-301) 顶部气相丙烯出口管道上, TIC-30001 与闪蒸线夹套蒸汽压力 (PIC-30001) 串级控制来调节夹套蒸汽控制阀 PV-30001 的开度来实现对 D-301 气相丙烯出口温度的控制, TIC-30001 正常控制范围为 60~90℃, 确保闪蒸管线中的丙烯完全汽化和过热, 可以根据装置的生产负荷调节闪蒸能力, 并且闪蒸管线直径逐渐增大, 以适应丙烯体积膨胀并限制其流速。如此既可保证闪蒸效果, 也可极大程度地保证聚合物浆料在闪蒸管线内不易发生堵塞情况, 保证装置的生产稳定。如果要维持闪蒸线温度的正常稳定, 必须保证闪蒸线夹套蒸汽的压力和温度足够且稳定, 因此精确控制经过减温减压器 (S-602) 后的蒸汽压力和温度至为关键。

(2) 在闪蒸罐 (D-301) 的顶部设有一个动力分离器 (M-301), 它可以将 D-301 顶部出口气相丙烯中夹带的聚丙烯粉末进一步分离, 聚丙烯粉末落回至 D-301, 同时气相丙烯进入下游高压丙烯洗涤塔 (C-301) 中, 再经换热器冷凝后进行回收。由此可见, 闪蒸罐的压力由高压丙烯洗涤塔的压力决定, 控制 C-301 的压力即可控制 D-301 的压力。环管法聚丙烯装置实际生产中 C-301 的压力设定值为 1.7~2.0 MPaG, 如果压力设定值过高, 则不能到达闪蒸的效果, 若压力设定过低, 则无法通过循环冷却水的作用对丙烯进行冷凝回收。

二、控制汽蒸系统参数降低聚丙烯产品中的丙烯含量

环管法聚丙烯装置后处理系统中的一大优势就是汽蒸系统, 该系统可将聚丙烯粉料中吸附的单体进一步脱除, 这就决定了环管法聚丙烯产品低气味的优势。从丙烯袋滤器排出的聚合物靠重力流进入到带低速搅拌的汽蒸罐 (D-501) 中, 通过向 D-501 内部通入一定量的低压蒸汽, 使蒸汽与聚丙烯粉料充分接触, 蒸汽不仅起到了分解催化剂和给电子体等剩余物的作用, 还可更彻底地分离出聚丙烯粉料中残留的丙烯单体及少量丙烷^[3]。汽蒸系统参数主要控制蒸汽流量和温度。

(1) 进入汽蒸罐 (D-501) 内部的蒸汽流量为由三个流量控制器 FIC-50001、FIC-50002、FIC-50005 进行控制, 由于这三股蒸汽加入到 D-501 的位置不同, 其作

用也不同。FIC-50001 控制的蒸汽流加入位置为 D-501 下部, 加入量较大, 是主要起到汽蒸作用的蒸汽流, 聚丙烯粉料中的丙烯单体脱除主要依靠该部分蒸汽; FIC-50002 控制的蒸汽流加入位置为 D-501 底部, 其作用主要是松动物料, 防止 D-501 底部堵塞, 当然该部分蒸汽也可起到汽蒸的作用; FIC-50005 控制的蒸汽流加入位置为 D-501 上部, 大部分的生产工况下, 由于 D-501 的料位正常控制在此股蒸汽加入位置以下, 因此该部分蒸汽发挥的汽蒸作用并不明显, 也有观点认为该部分蒸汽作用是在生产丙烯-丁烯共聚物时脱除粉料中残留的丁烯。环管法聚丙烯装置实际生产中蒸汽流量大小的控制可根据每套装置的设计能力及实际工况进行控制, 此处仅提出相关控制思路, 不给出具体参考值。

(2) 加入 D-501 蒸汽的温度是通过在 FIC-50001、FIC-50002、FIC-50005 控制的三股蒸汽中分别加入蒸汽冷凝液来调整的, 以便将蒸汽温度控制在合适的范围内。如果加入 D-501 蒸汽的温度过高, 可能会使聚丙烯粉料软化, 导致 D-501 底部堵塞, 因此蒸汽温度必须小于聚丙烯的维卡软化点; 如果蒸汽温度过低, 则会影 响聚丙烯粉料中丙烯等组分的脱除效果。环管法聚丙烯装置实际生产中加入 D-501 蒸汽的温度控制范围为 100~120℃ 左右, 因不同类型的聚丙烯 (主要体现在熔体质量流动速率不同) 其热成型及软化点不同, 因此需根据装置生产不同牌号的聚丙烯产品进行适当调整加入 D-501 的蒸汽温度, 如此既可保证聚丙烯粉料中丙烯的脱除效果, 也可避免因聚丙烯粉料软化造成容器或管道堵塞事故。

三、控制干燥系统参数降低聚丙烯产品中的水含量

聚丙烯粉料经汽蒸后, 其表面含有一定量的凝结水, 为了使聚丙烯粉料顺利进入后工段进行挤压造粒, 必须将聚丙烯粉料中的大部分水分除去。因此, 在环管法聚丙烯装置中, 经过汽蒸系统汽蒸后的聚丙烯粉料依靠重力进入干燥系统的干燥器 (DR-502) 进行干燥, 以脱除聚丙烯粉料中夹带的水分。DR-502 中聚丙烯粉料的干燥效果好坏, 可根据其底部采样口粉料的湿度来进行判断。热氮气从 DR-502 底部通入, 使 DR-502 内粉料形成流化的状态, 传递热量, 由热氮气带走聚丙烯粉

料中的水分，干燥后的聚丙烯粉料由DR-502底部经过其料位控制阀排出，进入下游粉料气力输送系统。DR-502顶部排出的氮气进入到干燥气洗涤塔（C-502），氮气自C-502下部向上升，洗涤水从上向下流，气体和水在C-502中逆流接触，从而将氮气中的水分充分洗涤下来。洗涤后的氮气从C-502的顶部出来经干燥器鼓风机（K-502A/B）压缩后，再由氮气加热器（E-503）加热，回到DR-502循环使用。E-503是一台换热器，通过蒸汽与氮气进行换热，使氮气温度升高，进入DR-502。可见，影响聚丙烯粉料干燥效果的参数主要有DR-502的料位（LIC-50301）、热氮气的温度（TIC-50301）和流量（FT-50301）、C-502洗涤水的温度（TT-50307）。

（1）聚丙烯粉料经过高温汽蒸后，其表面温度很高，因此粉料进入干燥器后的水分脱除主要还是依靠粉料自身的温度。DR-502的料位（LIC-50301）直接影响聚丙烯粉料在DR-502中的停留时间，从而影响水分的脱除，因此LIC-50301不能控制过低。为了在热氮气和聚丙烯粉料之间产生有效的热传递，需要充分地流化，可见LIC-50301若控制过高，则又会影响粉料的流化状态，且造成细粉随热氮气进入C-502，从而增加C-502的运行负荷。环管法聚丙烯装置实际生产中LIC-50301的控制范围为30~80%。

（2）干燥系统热氮气的温度影响氮气携带聚丙烯粉料中水分的多少，理论上，热氮气温度越高，聚丙烯粉料的干燥效果越好，但由于氮气加热器的能力及蒸汽温度的局限性，热氮气温度无法控制过高。通过温度控制器TIC-50301控制蒸汽调节阀TV-50301的开度来控制通入氮气加热器（E-503）的蒸汽量，使蒸汽与氮气进行换热，实现对氮气的加热，进而有效地控制E-503出口的热氮气温度，以保证进入DR-502的热氮气温度足够。环管法聚丙烯装置实际生产中TIC-50301控制范围为100~130℃。

（3）干燥系统循环的热氮气流量（FT-50301）即为干燥器鼓风机（K-502A/B）的出口流量，在装置的生产负荷一定的情况下，FT-50301流量的大小直接影响聚丙烯粉料在DR-502中的流化效果，进而影响热氮气携带

粉料中水分的多少。理论上FT-50301越大，流化效果越好，有利于聚丙烯粉料中水分的脱除^[4]。环管法聚丙烯装置正常情况下通过调节干燥器鼓风机（K-502A/B）出口旁通阀来调整FT-50301的流量大小。但FT-50301流量过大会使粉料随热氮气进入C-502，影响C-502的运行状态，因此需根据实际运行工况进行控制该流量的大小，不同生产能力的聚丙烯装置该流量的控制差别较大。

（4）干燥气洗涤塔（C-502）为板式塔，以洗掉氮气中的水分和聚合物细粉，C-502的洗涤水由两台互为主备的循环泵进行泵送循环。在一定的压力下，温度越高，氮气中水的饱和蒸气压越大，即氮气中携带的水分含量越高，将限制热氮气在干燥过程中的除水效果。因此C-502洗涤水的温度（TT-50307）直接影响洗涤水对热氮气的洗涤效果（氮气中的水含量）。TT-50307不能过高，否则无法将热氮气携带的水分充分洗涤下来，将导致含水量较高的热氮气进入氮气加热器（E-503），从而影响E-503对热氮气的加热效率，进而影响热氮气对聚丙烯粉料中水分的脱除效果。环管法聚丙烯装置实际生产中TT-50307需维持在60℃以下，该温度主要由洗涤水冷却器的冷却效果决定。若TT-50307温度过高，则有可能是循环泵出现故障、洗涤水冷却器的冷却水侧温度过高或冷却器堵塞。

结语

通过分析对环管法聚丙烯装置产品挥发分的来源，实际生产中可通过优化闪蒸、汽蒸、干燥三个系统的重要参数，降低聚丙烯中的丙烯、水分等含量，保证产品中挥发分含量合格。

参考文献

- [1] 洪定一. 聚丙烯——原理，工艺与技术[M]. 中国石化出版社，2011.
- [2] 刘华强，李来生. 聚丙烯装置闪蒸过程的研究[J]. 合成树脂及塑料，2003，20（1）：36-39.
- [3] 刘玉善. 聚丙烯粉料异味产生的原因分析及对策[J]. 石化技术与应用，2013，31（5）：434-436.
- [4] 郑志云，李敏. 聚丙烯粉料干燥效果差的原因与措施[J]. 当代化工，2014，43（12）：2640-2642.