

生产无规共聚时装置波动原因分析及注意事项

尹健

中国石油化工股份有限公司天津分公司

摘要: 根据天津石化聚丙烯工艺特点,介绍了无规共聚产品的生产要点,并且根据生产无规共聚产品时装置出现的问题进行了原因分析及总结,旨在提高无规共聚牌号生产时装置的稳定性,保证装置长周期稳定运行。

关键词: 聚丙烯; 无规共聚; 装置运行

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-6288.2022.08.093

天津石化聚丙烯装置采用Basell公司(原意大利HIMONT公司)的“Spheripol”工艺,反应系统由液相环管反应器和气相流化床反应器组成。目前主要产品有均聚产品T30S, M12, PP6012, 共聚产品EPS30R, PPT5015。

一、前言

中国石化股份有限公司天津分公司(简称天津石化)聚丙烯(PP)装置采用Basell(原意大利HIMONT)公司的“Spheripol”工艺。装置生产的抗冲共聚产品EPS30R、均聚产品M12、PP6012等综合性能优良,被市场高度认可。为进一步增强市场竞争力,发挥在装置生产技术上的优势,天津石化又开发了高透明、高热成型的无规共聚聚丙烯专用料,应用于食品容器、餐盒等。其优势为热加工性能好,透明度高,既丰富了产品结构,又满足了不同用户的需求。同时,通过聚丙烯专用料的生产可为将来无规共聚物牌号的生产积累经验。

二、生产要点

1、乙烯性质非常活泼,必须严格控制乙烯进料速度,缓慢达到目标值。如果进料速度过快,乙烯的高活性会导致环管反应器温度和密度迅速增加,反应容易失控。

2、随着产品熔融指数的增加和乙烯含量的增加,产品容易产生粘料,适当增加抗静电剂ATEMER163加入量。注意监控下料系统下料状况,尤其是闪蒸线,高压闪蒸洗涤塔T301底部出料线,粉料中间罐D301→F301→D501→D502出料线,防止下料管线堵塞。

3、切换前注意降低环管的反应程度。氢气和乙烯不能同时大量加入,防止反应过于激烈。乙烯的加入量要间隔地加入,待反应稳定后逐步提高加入量。

4、要控制好氢气的加入量,稳定好产品熔融指数范围,控制好环管反应器的反应程度。装置负荷控制在80%以下。

5、稳定后环管反应器的温度尽量控制在68~69℃。

6、反应器的密度尽量保持在 $DC241=535\pm 5 \text{ kg/m}^3$

7、按产品质量要求,加入合适的乙烯和添加剂。

8、由高压闪蒸罐D301取样口取样分析产品中乙烯含量为1%~3%,产品质量达标。

9、密切注视环管反应器轴流泵功率不要波动太大。

10、控制好界区低压蒸汽温度在145℃。

三、生产过程中出现的问题,原因分析及注意事项

(一) 装置波动案例1

1. 问题: 在生产无规共聚的过程中,环管温度TC241从69.5℃升至73.4℃。

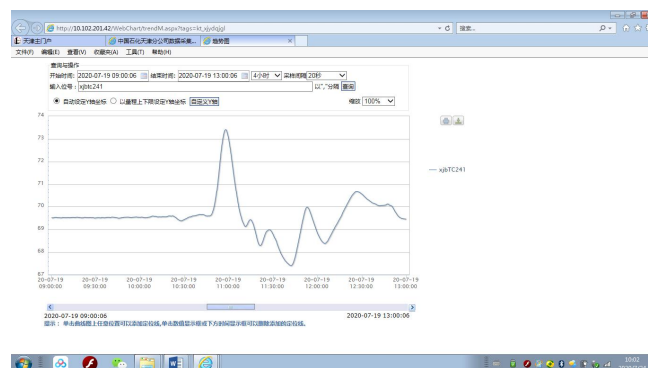


图1 环管温度波动情况

2. 环管温度TC241波动原因分析

① 夹套水阀门TV242A/B动作不好

此阀门直接控制进入环管反应器夹套的夹套水温度,一旦阀门动作不好,直接引起夹套水温度的波动,势必引起环管温度TC241的波动;

② 夹套水泵P205A/B故障

夹套水泵故障,会造成进入环管反应器夹套的夹套水流量温度发生波动,进而引起夹套水阀门TV242A/B阀门的波动,从而导致了环管温度TC241波动;

③ 反应活性低,催化剂加入量不够

当反应活性低时,密度DC241会随之波动,影响FC203的进料:当密度降低时,进料丙烯减少,如果进料丙烯减少过多,反应温度上升,密度增长。反之,进料丙烯增加,如果进料丙烯增加过多,反应温度又开始下降,反应减弱密度下降,丙烯又减少,造成了恶性循环;

④ 环管出料阀LV231A出料不均匀

当环管出料阀LV231A出料少时,环管内物料停留时间增长,反应上升,温度升高;当环管出料阀LV231A出料多时,环管内物料停留时间缩短,反应下降,温度降低。

3. 后续影响

①袋式过滤器F301料位LC311从35涨至65，导致闪蒸罐D501料位LC501，干燥罐D502料位LC531出现波动。

②环管温度TC241过高时，会出现粉料结块的现象，容易堵塞下游出料管线或阀门。

4. 生产无规共聚牌号时防止反应器波动的注意事项

①用国产催化剂生产，在切至无规共聚之后，根据环管密度DC241和环管夹套水温度TC242变化情况调节催化剂冲程，建议将催化剂HC141控制在25-28%，乙烯浓度在22.5-23.5，乙烯流量FC233发生偏差报警时，检查丙烯流量FC203和环管密度DC241，如果二者波动较大，则应先调整聚合反应再观察乙烯流量FC233；如果二者比较平稳，可先将乙烯进料量FC233手动控制，但调整时乙烯浓度不宜超过25；

②生产无规共聚牌号时，将环管稳压罐PC231设定值调至3.350Mpa。内操在监盘时注意PV231的开度变化，若PV231持续开大，应立即检查PC221和PC241是否有下降趋势，同时观察LC231液位和LV231A开度。

③在生产无规共聚牌号时，环管出料阀LV231A开度不断增大时，首先观察小环管压力PC221和大环管压力PC241，若两压力 ≤ 3.4 Mpa，则应适当提高LC231料位设定值；若小环管压力PC221和大环管压力PC241偏高，则适当开大环管出料阀LV231A，但每次调整幅度不宜 $\geq 5\%$ ，防止压力大幅下降；同时，可略微降低稳压罐PC231设定值（如至3.330Mpa），待系统压力稳定后再恢复到3.350Mpa；如果环管出料阀LV231A发生开度高报报警（ $\geq 55\%$ ），内操可以打手动，按100%/50%的模式活动，但开到100%只停留1-2s，不要时间过长；投自动后观察环管出料阀LV231A开度，此时注意小环管压力PC221和大环管压力PC241。如果两者压力未明显上升至高报，则避免在数分钟内多次活动环管出料阀LV231A，防止催化剂未停留直接进入闪蒸系统。同时防止因频繁活动而造成的聚合系统压力低发生气相析出的现象。

(二) 装置波动案例2

1. 问题：装置试生产无规共聚吹塑聚丙烯专用料时，主要对环管压力、氢气进料量、乙烯加入量、造粒参数进行调整。由于此产品对乙烯含量要求较高，根据环管反应情况，往两个环管内缓慢加入乙烯，在生产过程中，汽蒸器（D501）料位频繁波动，最终发生汽蒸器堵塞现象。

汽蒸器简介

聚合物粉料依靠重力流至汽蒸器（D501）中，汽蒸器是立式筒形容器，带有低速搅拌器（M501），它的作用是刮除粘在汽蒸器（D501）内壁上的粉料，另外通过搅拌，使汽蒸器内的粉料充分与蒸汽接触，以保证聚合物以柱塞流通过容器。低压蒸汽从汽蒸器底部进入，分解催化剂和给电子体剩余物，并彻底分离出聚合物中残留的丙烯和丙烷。经汽蒸后的聚合物在料位控制下，从汽蒸器底部靠重力作用流入干燥罐中。

汽蒸器设有三组温度控制回路，分别为FIC505+TIC509、FIC501+TIC502、FIC502+TIC503，它们分别位于汽蒸器的中部、中下部及底部，来控制汽蒸器的温度。详细阀门位号位置可见汽蒸系统工艺流程图图2。

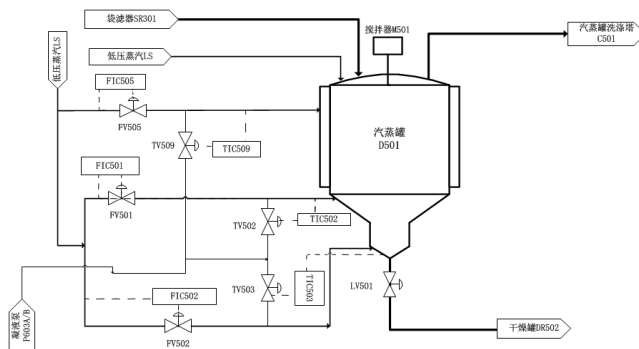


图2 汽蒸系统工艺流程

(二) 汽蒸器堵塞原因分析

根据此次汽蒸器底部堵塞现象的原因进行了详细分析，目前得到以下三种原因：

①温度设定太高

由于汽蒸器（D501）中部蒸汽接触时间短，还有可能会将中部蒸汽带入到汽蒸器洗涤塔（C501）中，汽蒸效果不是很明显，所以停用了汽蒸器（D501）中部的蒸汽。在装置运行过程中，为了增加汽蒸器的汽蒸效果，就提高了汽蒸器（D501）内的两股蒸汽量FIC501和FIC502，并且TIC502的温度设定值偏高，造成TV502阀门一直处于未开的状态，未能给D501中下部温度及时降温，TIC502的温度变化趋势见图3。

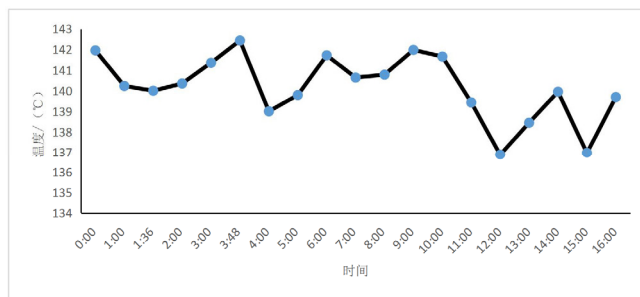


图3 汽蒸器中下部温度TIC502的变化趋势图

经查阅文献可知，无规物的熔融起始温度要低于均聚物的熔融起始温度，所以随着乙烯的加入，熔融物的起始温度就会逐步降低，从图2中可以看出汽蒸器中下部的温度（TIC502）一直偏高，当它高于无规物的熔融起始温度时，粉料处于长期的高温状态下，会在汽蒸器（D501）内部融化，造成汽蒸器（D501）架桥（现场拆清汽蒸器时，发现D501内粉料架桥的现象）。

②乙烯加入量过多

无规共聚产品的乙烯含量要求较高，由于是试生产，没有经验数据，在此次生产过程中，加入了大量的乙烯，界区乙烯的变化趋势见图4。

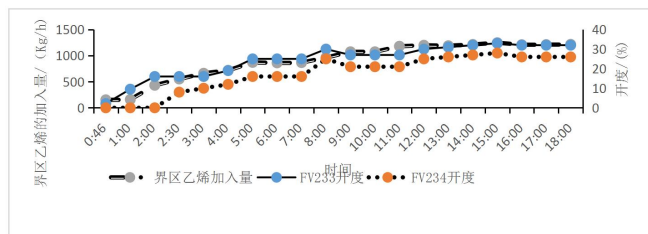


图4 界区乙烯量与双环管的乙烯加入量的趋势图

从图4中可以看到界区乙烯量在1000Kg/h以上。二环管加入的乙烯量和一环管加入的乙烯量相差不大，而环管主要反应是在一环内，所以二环加入太多的乙烯量，说明会有很多乙烯未参与反应。从装置停车后，查DCS可知，从丙烯回收塔（C301）内回收丙烯至丙烯储罐时，丙烯中的乙烯含量（AI33121）较高。

从图5和图6中可以看出，随着乙烯的增加，粉料中的乙烯含量逐步增加，熔融起始温度降低，说明了聚丙烯的分子结构发生改变，产生了更多的无规物，二甲苯可溶物也随之增加，橡胶相的增加，会提高抗冲击性，但也会使物料发粘。如果此时汽蒸器（D501）中的温度高于其熔融起始温度，很容易造成汽蒸器（D501）内部架桥，并使其底部堵塞，而无法出料。

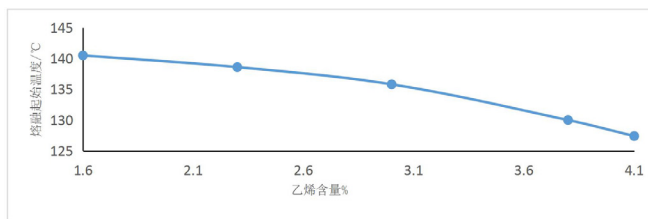


图5 不同乙烯含量下，熔融起始温度的变化趋势图

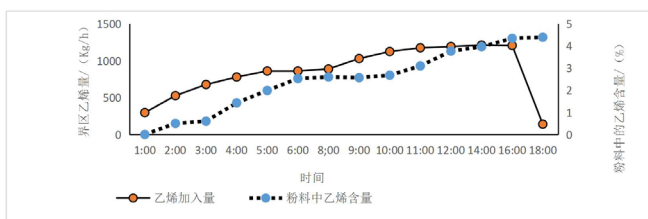


图6 乙烯加入量与粉料中乙烯含量的趋势图

③汽蒸器内聚合粉料停留时间长

为了保证汽蒸器（D501）的汽蒸效果，将其料位计零点设定较高，物料在汽蒸器（D501）中的停留时间增加，查DCS可知，干燥罐（DR502）料位高高报（实际料位并没有高高报），触发了I515连锁，导致汽蒸器（D501）下料阀LV501关闭，使得汽蒸器（D501）的料位高报。聚丙烯粉料长时间处于高温状态，在汽蒸器（D501）内物料更容易发粘，最终发生了汽蒸器（D501）底部堵塞的现象。在拆请过程中，发现汽蒸器（D501）下料阀LV501及下料管线并未发生堵塞，而是因为架桥的聚合物粉料形成的大块料，砸到了汽蒸器（D501）底部，导致其无法出料。

通过以上对汽蒸器底部堵塞的原因进行了详细分析，发现是由于汽蒸器（D501）中下部温度的设定值过高，未及时通过TV502进行撤热，使得汽蒸器（D501）内部产生了黏性物料，造成了汽蒸器（D501）底部堵塞，这是最为主要的原因，而乙烯加入量过多和聚合粉料停留时间长只是次要原因。

3. 生产无规共聚牌号时防止反应器波动的注意事项

①严格控制汽蒸器底部温度

要严格控制好汽蒸器的温度，根据不同牌号，及时调整汽蒸器底部温度设定值，并定时检查汽蒸器的排液系统，对汽蒸器及时进行排液，防止聚合物因高温融化堵塞汽蒸器底部。

②生产无规共聚牌号时，注意乙烯加入量

生产无规共聚牌号时，第一反应器R201、第二反应器R202同时进乙烯时，由于第一反应器R201的催化剂活性高于第二反应器R202，要保证第一反应器R201的乙烯进料量高于第二反应器R202，防止乙烯在第二反应器R202中不能被消耗进入到下游系统中。

③加强内操监盘及现场巡检

内操在监盘过程中，发现参数异常后，立即处理并及时向上级汇报；外操加大巡检力度，对现场设备、管线、阀门、仪表等进行严格排查，防止因设备故障造成装置系统波动。

四、结论

（1）齐格勒-纳塔催化剂可用来生产无规共聚牌号，在从其他牌号切换至无规共聚牌号时，要适当降低催化剂冲程HC141、环管密度DC241和环管温度TC241，提高环管压力和缓冲罐D202压力，根据下料情况活动环管下料阀LV231A，防止环管反应过于剧烈及气相析出。

（2）生产无规共聚牌号期间，注意环管温度TC241的变化情况，如果TC241温度有较大变化（升高或降低），及时调整催化剂加入量，环管丙烯进料量，夹套水阀门开度，防止产生不必要的后果。

（3）生产无规共聚牌号期间，时刻关注乙烯加入量FC233，由于乙烯的反应速率快，避免因乙烯加入过多，造成环管温度过高或环管轴流泵功率波动过大。

（4）因乙烯压缩机PK702能力有限，操作人员应控制乙烯流量FC233不要过大，防止因压缩机入口压力过低造成联锁停机，乙烯中断。

参考文献

- [1] 洪定一. 聚丙烯-原理、工艺与技术[J]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [2] 高明智, 刘海涛, 杨菊秀等. 1, 3-二醚为内给电子体的丙烯聚合催化剂的研究[J]. 石油化工, 2004, (8).
- [3] 杨君豪. 国外聚烯烃催化剂的进展[J]. 合成树脂塑料, 1991, (1).
- [4] 崔小明. 我国聚丙烯的供需现状及发展前景[J]. 化学工业, 2010, 28 (1).