

聚丙烯装置带连接堵塞故障诊断与工艺优化对策

赵海朋

中国石化中原石油化工有限公司 河南 濮阳 457000

摘 要：无规共聚聚丙烯在双环管工艺的生产过程中，乙烯含量过高、转产时间快或关键参数调整不及时，都可能造成装置带连接堵。为保证运行稳定，切换牌号时需要提前计算好切换给电子体时间且降低乙烯加入量。提高冲洗丙烯量，可提高物料浆液流速，降低带连接堵塞频率。

关键词：聚丙烯；带连接；堵塞

中原石化2#聚丙烯装置采用中国石化自主第二代环管法聚丙烯工艺技术（S-PP-II），是一种双环管液相本体聚合工艺。该装置由两台串联环管反应器组成，可生产包括具有双峰分布特性的在内的均聚聚丙烯产品。该装置通过技术改造后可生产均聚、无规共聚聚丙烯产品。从装置投产以来，开发出MFR范围为0.2~75g/10min均聚和无规产品。但该装置生产高熔指无规共聚聚丙烯产品时，频繁性出现带连接堵塞的情况，从而给装置长周期平稳运行带来了风险。

1 反应器带连接工艺流程及运行情况

1.1 带连接工艺流程简述

2#聚丙烯装置工艺流程见图1。单体丙烯和乙烯分别进入第一、第二环管反应器（2R201，2R202），主催化剂和助催化剂三乙基铝及给电子体在预聚合反应后进入2R201。环管反应器2R201与2R202由带连接连通，2R201出料与2R202返回一股物料共同进入2R202反应器。

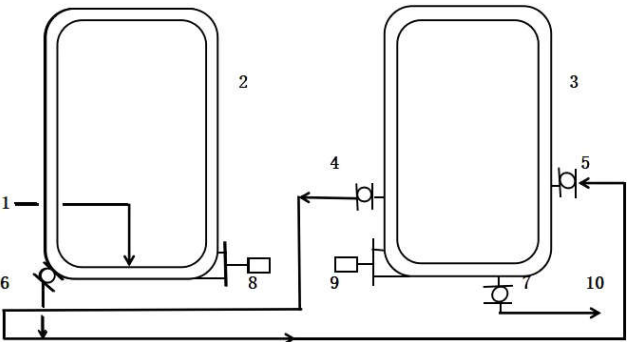


图1 工艺流程简图

1—进料；2—环管2R201；3—环管2R202；4，5，6，7—球阀；8—轴流泵2P201；9—轴流泵2P202；10—出料；4→5带连接

1.2 带连接运行现状

该装置在均聚和无规共聚产品切换时，2R202和2R201之间物料线频繁发生堵塞，致使两反应器之间的

压差变大。装置生产虽未中断，不但影响了装置长周期运行的稳定性，而且对产品质量也有较大的影响。一旦2R201到2R202的带连接堵塞，需对装置进行停车清理。

停车打开管线后发现，2R202到2R201之间的出料弯头部位堵塞严重，直管段均正常。2R201到2R202的带连接仅在出料的上游弯头内壁轻微挂料现象。堵塞物是聚丙烯塑料料。堵塞原因是物料在带连接中发生反应，特别是含乙烯的无规共聚聚丙烯小颗粒粘性大在弯头处流速变化导致挂料堵塞。^[1]

2 堵塞原因分析

2.1 物料内乙烯含量过高

通过对堵塞物料检验分析，发现物料主要是无规共聚聚丙烯。如果产品中乙烯含量过高，将导致产品中二甲苯可溶物增高，物料粘度增大，易在管道内壁挂料。特别是在弯头、变径处等流速较低部位的黏性物料不容易被带走，当带有活性中心的物料继续反就会造成管线堵塞。

2.2 牌号切换过渡时间短

在牌号切换过程中，反应器2R201和2R202在生产均聚和无规共聚聚丙烯的关键工艺参数变化不大，如两反应器温度控制为70℃，压力控制范围3.4MPa~4.0MPa。三乙基铝与丙烯质量比控制范围为0.15~0.20。三乙基铝与给电子体质量比控制范围为1.0~10.0，现牌号切换不再更换外给电子体，均聚和无规共聚均使用外给电子体DONOR-C。

DONOR-C指环己基甲基-二甲氧基硅烷。在不给外给电子体时，主催化剂会产生高浓度的无规则或橡胶组分聚合物，具有黏性，可能造成输送不畅和产品质量不达标方面的问题。与等规聚合物不同，这种无规物或橡胶组分极为黏稠，可能导致严重的输送和质量问题。最终产品中少量橡胶组分可防止产品脆化并提高抗冲击强度^[1]。无规物含量通常控制在2%~4%，通过调节外给电子体（Donor）

的加入量来实现。

给电子体 (Donor) 的主要作用是调整聚丙烯 (PP) 的立构规整性, 影响产品的无规聚合物含量、二甲苯可溶物含量和黏度^[2]。无规共聚转产均聚产品时, 一般情况下为减少过渡料, 会加快氢气和乙烯加注量的调整, 当分析粒料中乙烯含量降至0.05%时, 对外电子体 (Donor) 加入量会调整到均聚产品参数范围。因此, 由于乙烯未完全置换排出, 加之外给电子体 (Donor) 加入量降低, 在切换过程中产品二甲苯可溶物含量增高, 物料粘性增加, 易在环管带连接弯头处挂料, 造成堵塞。表1为牌号切换过程中乙烯含量变化数据。

表1 无规共聚转产均聚产品过程中的乙烯含量变化数据

分项	1h	2h	3h	4h	5h	6h
粉料/AC-25 (乙烯含量, %)	3.7	2.55	—	0.4	—	—
粒料/AC-26 (乙烯含量, %)	3.7	2.98	—	0.9	0.2	≤ 0.05

2.3 环管反应器内反应波动

如果环管反应器内反应波动, 造成带有活性中心的催化剂局部聚合产生可塑化的块料, 进而影响反应器出料不畅, 物流流速变化, 小块物料在流经带状连接时, 容易在反应器出料带连接弯头法兰处滞留, 逐渐形成较大的塑化块状物料, 最终引起反应器带连接的堵塞。

影响反应器波动的原因主要有: (1) 催化剂混合罐D201保冷效果差, 催化剂有沉降现象, 出料不均匀; (2) 预聚合反应不均匀; (3) 环管反应器温度波动; (4) 氢气浓度波动等。

2.4 装置开车初期转产无规共聚产品

在装置开车初期, 物料的等规指数较低, 无规物含量较高, 物料黏性增大; 在转产无规共聚产品时, 加入乙烯后, 进一步使物料的粘性增加。粘性物料流动性差不易带走, 极易造成带连接堵塞。

2.5 低负荷运行, 带连接物流流速慢

根据装置生产实际情况, 装置需要控制低负荷下运行。例如, 在牌号切换之前, 需要提前2-3小时适当降低装置反应负荷, 防止加注乙烯后温度失控导致反应器飞温事故的发生; 如若上游装置发生故障, 原料罐存低, 装置也需在保持低负荷状态下运行。低负荷运转情况下, 带连接内物流流速降低, 停留时间延长, 易发生结块堵塞现象。

3 改进措施

3.1 优化调整关键工艺指标

乙烯含量过高是导致带连接堵塞的主要原因。尤其在切换无规共聚产品时, 在调节乙烯含量时, 必须充分

结合下游用户对产品指标的要求, 所以在满足下游客户的前提下严控乙烯加注量。因为无规共聚产品的重要指标之一就是乙烯含量, 乙烯含量增加, 聚丙烯 (PP) 链无规序列结构增加, 导致产品结晶度降低, 提高了产品的透明度和性能。除了可以通过添加乙烯改变分子序列结构外, 还可以通过添加不同种类的成核剂来改善聚丙烯产品的性能。经过综合分析, 生产无规共聚产品时, 可以适当优化无规共聚产品质量控制指标。在考虑满足下游客户需求和成本不增加的前提下可以优化调整助剂的加入量。

结合聚丙烯产品牌号熔融指数, 优化两环管压力控制指标, 提高带连接压降, 提高带连接物流流速, 减少堵带连接可能性。

在日常操作中, 严格控制关键工艺参数, 落实工艺操作纪律, 减少环管反应器的反应波动, 确保装置的长周期平稳运行。

3.2 优化排产顺序

开车初期, 提前两小时加入外给电子体 (Donor), 控制物料等规指数, 降低无规物含量, 减少物料粘性, 降低带连接堵塞风险。在生产无规共聚产品时, 提前24小时在装置中加入100%的外给电子体 (Donor), 确保装置长周期稳定运行, 减少带连接堵塞。

当无规共聚产品转产均聚产品时, 外给电子体 (Donor) 加入量的多少是带连接堵塞的影响因素。提前3-4小时提高外给电子体 (Donor) 加注量, 确保三乙基铝与外给电子体质量比在略高于控制指标, 以确保装置长周期稳定运行, 减少带连接堵塞。当无规共聚产品均聚产品时, 转至均聚产品后, 稳定三乙基铝与电子体 (Donor) 的比值3-4小时, 再将电子体 (Donor) 加入量调整到均聚物产品正常控制范围内, 确保均聚物产品质量, 同时增加乙烯含量质检分析频次, 加强乙烯含量监测, 直至乙烯含量降至0%, 避免带连接堵塞。

牌号切换过程中根据反应情况, 反应负荷应尽量控制在装置设计负荷, 避免装置在低负荷运转情况下, 缩短物料在带连接内的停留时间, 以减少反应器带连接堵塞现象的发生。

3.3 提升带连接内物流流速

聚丙烯物料在带连接中流速慢也会导致环管反应器带连接堵塞, 聚丙烯物料在带连接中停留时间延长而发生反应, 从而出现带连接弯头处结块堵塞现象。为提高带连接内物流流速, 可在带连接上游端2R202出口处增设丙烯冲洗管线 (如图2管线10→11所示), 用于对从2R202带连接出口内物料进行冲洗, 来提高管线内物流

速,从理论上可以实现带连接堵塞的可能性。

3.4 工艺流程技改

从图1可以看出,该装置原始只在带连接的进出口处设计有球阀,用于在带连接堵塞时可以隔离两个环管间的作用。带连接一旦发生堵塞,环管反应器压力上涨可能会导致工艺联锁发生动作,就会导致装置紧急停车。紧急启用环管底部备用出料阀出料,现场关闭带连接进出口的手阀后,工艺置换后可以进行拆卸清理,处理正常后重新打通流程恢复生产,而环管内的物料不需要排空。但这一设计尤其针对频繁切换聚丙烯牌号还存在紧急停工的风险,影响装置长周期运行。处置期间还会造成能耗增加。

根据多次堵塞的情况发现,绝大部分均在2R201出料前带连接弯头处,由此可在第二环管反应器(2R202)返回第一环管反应器(2R201)的带连接末端加装球阀6(见图)和温度监测。一旦发现温度降低可以判断带状连接堵塞,通过关闭球阀单独将其隔离,可以实现无需等待停车对带连接进行拆卸清理。

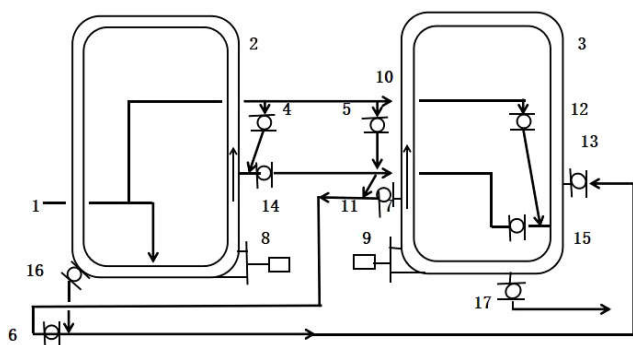


图2 技改后的工艺流程简图

1—进料;2—环管2R201;3—环管2R202;8—轴流泵2P201;9—轴流泵2P202;14、15—柱塞阀;4、5、6、7、13、16、17—球阀;球阀6—加装的球阀;14→15管线—改造加装的桥连接;10→11管线—改造加装的丙烯冲洗线

这种技改可以实现第二环管反应器(2R202)返回第一环管反应器(2R201)的带连接堵塞时无需停车处

理。这种技改能缓解连接堵塞带来的影响。如果第一环管反应器(2R201)出料至第二环管反应器(2R202)带连接堵塞,仍需注入一氧化碳装置紧急停车。

结合装置的运行现状,可以考虑在两反应器之间增设桥梁连接(如图2管线14→15所示)的改进方案,用来作为带连接堵塞时切换的备用线路。桥连接两端安装两个柱塞气动控制阀和冲洗丙烯线。桥连接作为备用线,备用期间管内充满丙烯。在进行技术改造的同时,日常生产更要加大工艺技术管理。当2R201压力超出安全值时,联锁启动,桥接进出口柱塞阀门开启,投用备用线。这样与单独技改加装一个球阀相比,如果在生产过程中出现带连接堵塞,可以随时启用桥连接备用线,可以保证装置继续正常运转,也避免了因一氧化碳的注入造成装置紧急停车,带连接清理后及时投用。^[2]

4 结论

带连接的堵塞装置长周期运行及产品质量稳定性带来潜在风险和不确定性,这也迫使各个企业不得不考虑如何在长周期内实现设备运行的问题。因此,在稳定生产过程中优化工艺参数的同时,也积极探索改进工艺流程。

第一生产高熔无规共聚聚丙烯在确保产品质量满足下游客户需求的前提下,严格控制乙烯加注量,避免加注超量物料黏堵塞带连接。

第二在牌号切换过程中,严控三乙基铝和外给电子体加注比值在工艺要求范围内。

第三在生产无规共聚产品和低负荷运行的工况下,开大带连接丙烯冲洗量,提高物料的流速,降低带连接堵塞风险。

第四可以探索增加桥连接,实现无需停车在线处理带连接堵塞的问题。

参考文献

- [1]周原,聚丙烯装置操作工[M].北京:中国石化出版社,2008.109-111
- [2]洪定一,聚丙烯——原理、工艺与技术[M].北京:中国石化出版社,2002.197-201