

聚丙烯装置反应弱原因分析及措施

李 军*

(陕西延长石油(集团)有限责任公司炼化公司,陕西 延安 727406)

摘要:延安石油化工厂 20 万 t/a 聚丙烯装置出现反应弱的异常情况,分析排查了催化剂、氢源、丙烯尾气回收系统、失活系统及丙烯原料等影响因素,并将丙烯原料送至专业分析机构及催化剂公司进行有针对性地分析及小试实验,最终确定原因是丙烯原料中水和 CO 含量偏高。通过加强脱水塔分子筛再生、调整脱乙烷塔及汽提塔操作等措施后,丙烯原料中水和 CO 含量均达到指标要求,聚合反应逐步好转,装置恢复正常。

关键词:聚丙烯;反应弱;水含量

中图分类号:TQ325.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0142-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.05.036

Analysis and measures on weak reaction phenomena of polypropylene plant

LI Jun*

(Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Refining & Petrochemical Company, Yan'an 727406, China)

Abstract: There is a serious abnormal phenomena (weak reaction) in 200 kt/a polypropylene unit of Yan'an petrochemical plant. The influencing factors, including catalyst, hydrogen source, propylene tail gas recovery system, deactivation system, propylene feedstock, and so on, are analyzed. It is confirmed that relatively higher content of water and CO in propylene feedstock is attributed to the weak reaction phenomena. By strengthening the regeneration of molecular sieve and adjusting the operation of deethanizing column and stripping column, the contents of water and CO in propylene feedstock all can reach the requirements of index. The polymerization reaction is gradually improved and the device is returned to normal conditions.

Key words: polypropylene; weak reaction; water content

延安石油化工厂聚丙烯装置以气体分馏装置丙烯产品为原料,采用国产化第二代环管聚丙烯液相本体工艺技术,年产 20 万 t 聚丙烯粒料。聚丙烯装置自 2009 年一次试车成功以来,经过多次技术改造,解决了许多工艺、设备暴露出的突出问题,多次创国内聚丙烯装置运行记录。自 2015 年 6 月初,装置开始出现聚合反应间歇性弱的现象,至 9 月份,聚合反应弱现象加剧,主催化剂冲程 65% 左右,最大冲程达 85%,装置加工量平均仅 8~9 t/h,一环反应器 R201 密度最大 520 kg/m³,二环反应器 R202 密度最大 470 kg/m³,R202 夹套循环水进出口温差最大 0.3℃,丙烯基本不反应。针对聚合反应弱的异常问题,从催化剂、氢源、丙烯尾气回收系统、失活系统及丙烯原料等方面进行了深入排查分析。

1 聚合反应弱原因排查

1.1 催化剂活性

目前聚丙烯装置所用催化剂体系包括 3 种组分,即主催化剂、三乙基铝和给电子体。主催化剂含有聚合活性组分 Ti,以 Ti⁴⁺ 形式存在,单独的主催化剂对丙烯聚合没有活性,只有当与三乙基铝反应

后才能引发丙烯聚合。催化剂体系的活性受三乙基铝(Al)与主催化剂(Ti)比值的影响。为此排查了主催化剂、三乙基铝和给电子体。

(1)主催化剂。装置所用主催化剂为营口向阳催化剂有限公司所产的 CS-II-B 型高效催化剂,确认催化剂无过期;同时对油/脂混合罐 D105、催化剂分散罐 D106 彻底油洗,然后将 D106 手孔打开对催化剂混合器 A106 进行彻底检查,并对催化剂进行重新配制,使用新配催化剂,聚合反应无好转。

(2)助催化剂三乙基铝(TEAL)和给电子体。装置所用 TEAL 为天津联力化工有限公司所产,认真检查 TEAL 合格证,并另外更换一罐新的 TEAL,反应无好转;同样方法排查给电子体,反应无好转。

1.2 氢源

在聚合反应中,氢气作为分子质量调节剂控制聚丙烯产品分子质量,同时氢气的加入可以提高反应活性。而原料中杂质氧易与主催化剂、助催化剂发生化学反应,从而使催化剂活性下降。为排除氢气中氧导致聚合反应异常,于 2015 年 8 月 31 日,氢气来源由制氢站切至 120 万 t/a 连续重整装置,氢气再经膜提纯纯化,反应无好转;9 月 8 日,氢气安

全过滤器 F202A 切至 F202B, 反应仍无好转。

1.3 丙烯尾气回收系统

由于回收的丙烯中含有未反应的烷烃, 烷烃作为丙烯原料中的惰性组分, 为排除回收的丙烯影响丙烯原料纯度, 于 8 月 2 日, 停运丙烯尾气回收系统, 聚合反应无好转, 从而排除了丙烯尾气回收系统对聚合反应的影响。

1.4 失活系统

聚丙烯装置的失活剂是一氧化碳^[1-2], 在聚合反应难以控制或需要立即终止时, 将一氧化碳输送注入至环管反应器中, 聚合反应立即终止反应。通过对 2 套失活系统现场 CO 钢瓶、手阀及 DCS 控制阀多次排查, 均未发现一氧化碳注入环管中的可能。

1.5 原料丙烯

丙烯原料常见杂质的有 H₂O、O₂、S、As 等, 丙烯中微量杂质对聚合反应的影响主要是降低催化剂的活性及产品性能, 尤其是高效催化剂对丙烯中微量杂质及微量水极为敏感, 容易中毒失活^[3]。表 1 为精制后丙烯 AC13 组常规分析数据, 丙烯中杂质水含量明显超标(规格要求质量分数 < 5 × 10⁻⁶), 根据文献[4]得知, 丙烯中微量水能与催化剂、助剂发生反应, 引起部分活性中心的失活而改变活性中心。表 2 为原料丙烯中水的质量分数与聚合反应情况对照表, 由分析数据和装置运行情况可以看出, 丙烯中水含量高时, 聚合反应异常, 因此丙烯中的水质量分数超标极有可能是影响聚丙烯反应弱的原因。

表 1 精制后丙烯原料组分表

组分	2015. 8. 29	2015. 9. 1	2015. 9. 5	2015. 9. 8	2015. 9. 9	精丙烯规格
丙烯/%	99.86	99.87	99.85	99.88	1255	≥99.6
丙烷/%	1368	1295	1467	1155	14	<0.38
乙烷/%	5	28	20	12	0	<0.02
C ₅ 以上饱和烃/10 ⁻⁶	0	0	0	0	0	<200
乙烯/10 ⁻⁶	0	0	0	0	0	<100
丁烯/10 ⁻⁶	0	0	0	0	0	<100
戊烯/10 ⁻⁶	0	0	0	0	0	<10
水质量分数/10 ⁻⁶	20	20	14	9.5	11	<5.0
氧/10 ⁻⁶	1	1	1	1	1	<2.0
CO/10 ⁻⁶	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<0.02
CO ₂ /10 ⁻⁶	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<5.0
总硫质量分数/10 ⁻⁶	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.51	<1.0

注:除特殊标明为质量分数的外,其他均为体积分数。

表 2 进料丙烯含水量与反应状况对照表

时间	AC14 含水 质量分数/10 ⁻⁶	聚合反应状况
9月7日	8:00	14.0
	20:00	5.4
9月8日	0:00	5.8
	8:00	6.5
	20:00	9.0
9月18日	11:30	28.0
	15:40	19.0
9月19日	0:00	13.0
	14:00	7.0
9月20日	2:00	9.0
	12:00	12.0

1.5.1 脱水塔、干燥塔

8 月 11—19 日, 预精制后丙烯水质量分数出现连续超标现象, 设计要求 < 10 × 10⁻⁶, 实际最高达 22 × 10⁻⁶, 分子筛脱水效果变差初显。表 3 为预精制、精制前后丙烯中水质量分数, 气分 D104 中丙烯是来自气体分馏装置丙烯产品罐 D104 中的丙烯, AC35 为出预精制系统的丙烯, AC13 是出精制系统的丙烯, 从分析数据可以看出, 3 种丙烯中水质量分数变化不大, 无减少现象。在日常装置运行中, T001 是用一备二, T703 用一备一, 为使丙烯中水质量分数达标, 分别将 T001A/B/C 三塔串联、T703A/B 两塔串联, 然后对出口处丙烯水质量分数进行分析, 数据见表 4。从表 4 中数据可以看出, 串联操作后, T001A、B、C 出口丙烯水质量分数无减少趋势, T703A、B 丙烯水质量分数情况类似, 以上情况说明, 预精制系统脱水塔 T001 和精制系统干燥塔 T703 几乎没有脱水干燥效果, 导致丙烯原料中水超标。

表 3 预精制、精制前后丙烯中水质量分数 10⁻⁶

时间	气分 D104	AC35 (预精制出口)	AC13 (精制出口)
9月19日	8:00	20.0	7.0
	18:00	18.0	8.0
9月20日	0:00	14.0	14.0
	8:00	5.0	7.5
9月21日	0:00	8.5	9.0
	16:00	3.5	9.0

表 4 串联后脱水塔进出口丙烯水质量分数分析数据

时间	T001A 出	T001C 出	T001D 出	T703A 进	T703A 出	T703B 出
9月20日	19	30	20	8	16	15
9月21日	14	16	18	14	11	16

1.5.2 丙烯原料中其他杂质

为排查丙烯原料是否存在其他杂质,将装置所用丙烯原料样品(分别取至储运车间精丙烯储罐 T4206、气分装置丙烯产品罐 D104 和聚丙烯装置丙烯原料罐 D302 入口 AC13)送专业分析机构做全分析,同时送原料样品至催化剂公司做小试试验。专业分析机构丙烯样品部分分析数据见表 5,催化剂公司丙烯样品分析数据见表 6。

表 5 专业分析机构丙烯样品分析数据

分析数据	T4206	D104	出预精制 丙烯规格	AC13	精丙烯 规格
丙烯/%	99.81	99.88	≥99.6	98.56	≥99.6
丙烷/%	0.18	<0.5	<0.38	1.24	<0.38
乙烷/%	6.2	12.5	<0.02	0.16	<0.02
C ₅ 以上饱和烃/10 ⁻⁶	30	<0.5	<200	96	<200
乙烯/10 ⁻⁶	<0.5	<0.5	<100	<0.5	<100
丁烯/10 ⁻⁶	46.4	<2	<100	<2.5	<100
戊烯/10 ⁻⁶	<2	<2	<10	<2	<10
水质量分数/10 ⁻⁶	20.4	17.3	<10	7.5	<5.0
氧/10 ⁻⁶	2.6	1.9	<2	2.3	<2.0
CO/10 ⁻⁶	0.15	<0.06	<5	0.08	<0.02
CO ₂ /10 ⁻⁶	0.85	<0.16	<10	1.21	<5.0
总硫质量分数/10 ⁻⁶	<0.3	<0.3	<1.0	<0.3	<1.0
砷质量分数/10 ⁻⁶	0.092	0.11	<0.03	<0.03	<0.03

注:除特殊标明为质量分数的外,其他均为体积分数。

表 6 催化剂公司丙烯样品分析数据

分析数据	T4206	T4207	AC35	出预精制 丙烯规格	AC13	精丙烯 规格
丙烯/%	99.65	99.63	99.70	99.6	99.61	≥99.6
丙烷/%	0.35	0.37	0.3	0.38	0.39	<0.38
乙烷/%	<1	<1	<1	0.02	<1	<0.02
水质量分数/10 ⁻⁶	110	190	38	<10	36	<5.0
氧/10 ⁻⁶	2.9	1.7	2.2	<2.0	1.9	<2.0
CO/10 ⁻⁶	<1	<1	<1	<5.0	<1	<0.02
CO ₂ /10 ⁻⁶	1.1	1.6	0.7	<10.0	1.9	<5.0
硫/10 ⁻⁶	<1	<1	<1	<1.0	<1	<1.0
异丁烯/10 ⁻⁶	<1	<1	<1	<100	<1	<100

注:除特殊标明为质量分数的外,其他均为体积分数。

通过表 5 对比可知,专业分析机构分析 T4206、D104 丙烯样品丙烷、乙烷、水、CO 及砷含量超标,通过丙烯精制系统处理后 AC13 丙烯样品丙烷、乙烷及砷含量正常,水、CO 含量仍偏高;由表 6 可知,催化剂公司分析的 T4206、T4207、AC13、AC35 丙烯样品中水含量均偏高。T4206、T4207 丙烯样品基本不反应,说明丙烯中水含量影响聚合反应。由专业分析机构分析精丙烯原料 AC13 数据中可以得知 CO 含量(设计要求体积分数 < 20 × 10⁻⁹,实际体积分数 < 30 × 10⁻⁹)偏高。根据文献[4]得知,一氧化碳影响催化剂的定向能力,使丙烯聚合反应发生链终止,对催化剂的反应活性影响较大,所以设计要求精制后丙烯中的 CO 体积分数小于 0.02 × 10⁻⁶。

2 聚合反应弱解决措施

2.1 脱水塔和干燥塔分子筛再生

对 T001 和干燥塔 T703 中分子筛干燥再生。T001A 再生时进口温度最高约 181℃,出口温度约 150℃,在该条件下,根据分子筛再生要求,恒温时间必须在 7 h 以上,聚丙烯装置加大脱水塔和干燥塔再生频率;同时气体分馏装置加强脱水操作。调整操作后,精丙烯原料中水质量分数明显降低,见表 7,精制后丙烯 AC13 中水质量分数达标。

表 7 丙烯中水质量分数分析数据

时间	气分 C-104 顶	聚丙烯 AC1	聚丙烯 AC13	聚丙烯 AC14
2015.10.2	3.0	2.6	4.0	3.4
2015.10.3	3.2	2.0	2.8	2.5
2015.10.4	3.8	2.6	1.7	2.2
2015.10.5	3.0	2.4	2.0	3.2
2015.10.6	2.9	2.8	3.2	4.0
2015.10.7	3.6	4.2	3.6	2.6

2.2 气体分馏装置和聚丙烯装置调整工艺参数

为降低丙烯原料中 CO 含量,气体分馏装置和聚丙烯装置调整部分工艺参数。

2.2.1 气分装置脱乙烷塔加强操作

气分装置脱乙烷塔进料为来自脱丙烷塔顶的碳二、碳三馏分,经过精馏操作,塔底碳三馏分至丙烯塔,塔顶碳二、碳三馏分经部分冷凝后进入回流罐,未冷凝的气体主要是乙烷、丙烯、丙烷和微量 CO,经回流罐上部压控阀排放至柴油加氢装置进一步处理。为降低脱乙烷塔底丙烯中 CO 含量,降低脱乙

烷塔顶压力和回流罐压力,提高塔顶温度,加大回流罐顶不凝气排放量。调整操作前后脱乙烷塔工艺参数对比见表8。

表8 调整操作前后脱乙烷塔工艺参数对比表

参数	塔顶压力/ MPa	塔顶温度/ ℃	回流罐压力/ MPa	不凝气排放 量/(t·h ⁻¹)
调整前	2.86	50	2.88	0.83
调整后	2.82	56	2.85	1.17

2.2.2 聚丙烯装置 CO 汽提塔调整操作

丙烯原料进入 CO 汽提塔 T701 以脱除其中所含的 CO、CO₂ 及其他少量的轻组分。为降低丙烯中 CO 含量,适当提高 T701 塔温,加大 E701 的不凝气排放量。当塔温由原来的 53℃ 升高到 54℃,不凝气排放量由 68 kg/h 升高到 390 kg/h。调整操作后,精丙烯原料中的 CO 含量恢复正常范围内,见表9。

表9 丙烯中 CO 体积分数分析数据 10⁻⁹

时间	气分 D104	聚丙烯 AC1	聚丙烯 AC14
2015.10.2	61	60	<30
2015.10.3	37	34	<30
2015.10.4	43	34	<30
2015.10.5	39	<30	<30
2015.10.6	<30	<30	<30
2015.10.7	33	<30	<30

3 调整操作后装置运行情况

通过再生脱水塔和干燥塔分子筛,气分装置加强脱水,聚丙烯装置加强 CO 汽提塔 T701 操作,加大不凝气排放量,从而降低了丙烯原料中水和 CO 杂质的含量,丙烯原料恢复合格,目前聚丙烯装置运

行正常,装置参数见表10,各主要工艺参数已恢复正常。

表10 调整操作后,聚丙烯装置工艺参数

日期	加工量/ (t·h ⁻¹)	主催化剂 冲程/%	R201 密度/ (kg·m ⁻³)	R202 密度/ (kg·m ⁻³)	R202 夹套 水温差/℃
2015.10.2	22	43	544.0	548.0	4.1
2015.10.3	21	41	539.6	536.3	3.6
2015.10.4	22	44	538.4	540.2	4.1
2015.10.5	20	43	538.2	552.0	4.2
2015.10.6	21	44	539.8	541.1	4.4
2015.10.7	21	44	537.6	540.9	4.2

4 结论

经过对催化剂、氢源、丙烯尾气回收系统影响、失活系统及丙烯原料等方面进行了深入细致分析排查,影响聚合反应弱的原因是丙烯原料中 CO 和含水量超标,气分装置及聚丙烯装置加强操作,减少惰性组分及 C₅ 以上重组分含量,提高反应系统内丙烯纯度;同时气分装置加强脱水操作,降低预精制进口丙烯水质量分数;聚丙烯装置加强分子筛再生工作,确保丙烯原料中水分合格。通过调整操作,精丙烯原料中水和 CO 含量已控制在正常范围内,丙烯聚合反应恢复正常。

参考文献

- [1] 李承烈. 催化剂失活[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [2] 佛明义. 催化剂作用原理[M]. 西安:西北大学出版社,1992.
- [3] 斐亚河,李凌,朱进玉. 影响了聚丙烯装置催化剂活性的因素分析[J]. 辽宁化工,2008,37(2):81-84.
- [4] 刘清福. 丙烯中微量杂质对丙烯聚合行为的影响及其解决方案的研究[D]. 北京:北京化工大学,2014. ■

中国药典/沃特世联合开放实验室“药品质量标准分析方法验证”开放日圆满举行

沃特世公司(Waters®)与国家药典委员会合作创立的中国药典/沃特世联合开放实验室(以下简称“联合开放实验室”)2016年4月25日于北京成功举办了“药品质量标准分析方法验证”开放日活动。此次活动特邀2015版药典“9101 药品质量标准分析方法验证指导原则”章节编写负责人李清教授、国家药典委员会王旭主任药师以及北京市药品检验所资深专家高青主任药师担任嘉宾,吸引了来自政府相关机构、科研院所和制药企业的众多相关人员及科研项目负责人。

自2015年12月1日《中国药典》(2015年版)正式实施以来,联合开放实验室作为专注于药品标准研究的公益、

开放的平台,多次开展了同“药品质量标准”相关的行业活动,本次活动围绕“方法学验证”这一主题进行了一系列深入探讨,从验证内容、项目设计到可接受标准,帮助中国制药行业掌握药品质量标准分析方法建立的精髓,并为中国制药行业提供了一个集思广益的交流平台,以应对科技发展及药品监管形势对药品质量标准的挑战。此次开放日活动是联合开放实验室工作步入正轨以来的首次行业活动。未来,联合开放实验室还将于每季度开展开放日、培训、项目合作等形式的行业活动,以满足制药企业与研究机构的交流需求。(钱慧慧)