文章编号: 1006-5539(2004)04-0049-03

间歇式 PP 装置丙烯消耗高的原因分析及对策

杨公民¹, 彭振宇², 苏全友²

(1. 克拉玛依新科澳化工有限公司, 新疆 克拉玛依 834000;

2. 克拉玛依合力有限责任公司, 新疆 克拉玛依 834003)

摘要:介绍了间歇式 PP 生产工艺和其他生产工艺在 PP 生产过程中的丙烯消耗情况。分析了克拉玛依合力有限责任公司聚丙烯(PP)装置的丙烯消耗高的原因是: 闪蒸过程中部分丙烯随氮气直接排放到大气、高压回收不够充分和尾气回收过程中不凝气排放带走大量丙烯, 并提出通过改善有关工艺操作条件来降低丙烯消耗高的措施。

关键词:聚丙烯; 丙烯消耗; 原因分析; 对策

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A

1 聚丙烯的生产工艺技术

1.1 聚丙烯生产工艺

聚丙烯的生产工艺有 4 种, 即溶液法、溶剂浆液法(简称浆液法)、本体法和气相法。近年来, 传统的浆液法工艺在 PP 生产中的比例明显下降, 本体法工艺仍然保持优势, 气相法工艺则迅速增长。气相法以其工艺流程简单、单线生产能力大、投资省而备受青睐, 这也是未来 PP 工艺的发展趋势。

1.2 间歇式聚合工艺

我国炼厂气丙烯资源丰富, 但炼油厂址布局比较分散, 规模较小。因此, 充分有效地利用这些宝贵

的丙烯资源, 是一项重要的课题。间歇本体法聚丙烯技术正是基于这样的原料基础发展起来的。

国内自行开发的液相本体聚丙烯工艺是单釜操作工艺。该工艺是以液相丙烯为原料, 可用络合 II 型催化剂为主催化剂、一氯二乙基铝为活化剂外, 还可采用高效催化剂为主催化剂、三乙基铝为活化剂, 配合硅烷为外给电子体化合物, 以氢气为聚合物分子量调节剂生产较高质量的聚丙烯树脂。

1.3 主要聚丙烯生产工艺消耗情况对比

液相本体法和气相法是当今聚丙烯工业最广泛采用的工艺技术, 只有少数装置在使用溶剂法工艺。表 1 列出了几种主要聚丙烯生产工艺的生产原料及公用工程消耗的情况。

表 1 聚丙烯生产原料及公用工程消耗的情况^[1]

项 目	气相法(连续法)			本体法				改进的溶剂法 (连续法)
	联碳	巴斯夫	阿莫科 窒素	蒙特尔 (连续法)	三井油化 (连续法)	住友化学 (连续法)	国产间歇式 液相本体	
原料(丙烯)/t ³ ·t ⁻¹	1.018	1.020	1.020	1.012	1.020	1.020	1.08~1.12	1.050
主催化剂/kg ³ ·t ⁻¹	0.03~0.06	0.03~0.06	0.03~0.06	0.03~0.06	0.03~0.06	0.03~0.06	0.08~0.10	0.03~0.06
公用工程电/kw ³ ·h ³ ·t ⁻¹	341.72	434.31	288.80	187.39	396.83	361.56	200	661.39
新水/m ³ ·t ⁻¹	2.086	2.086	2.086	2.086	2.086	2.086	5~10	2.086
蒸气(1.0 MPa)/t ³ ·t ⁻¹	0.32	0.32	0.20	0.30	0.16	0.53	1.0	1.26
循环水/m ³ ·t ⁻¹	83.45	83.45	83.45	66.76	100.14	160.23	200	125.18
氮气/Nm ³ ·t ⁻¹	43.70	43.70	43.70	56.185	56.185	56.185	150	56.185
氢气/Nm ³ ·t ⁻¹	0.01~5	0.01~5	0.01~5	0.01~5	0.01~5	0.01~5	2~3	0.01~5

收稿日期: 2003-11-17; 修回日期: 2004-03-01

作者简介: 杨公民(1962-), 男, 河南新蔡人, 工程师, 1981年毕业于新疆石油学院石油工程系, 大专。2003年毕业于石油大学(北京)工商管理专业, 本科。多年从事油田化工、化学、油田生产方面的技术管理工作。电话: (0990)6880995。

从表1可以看出,不同的工艺技术,原料及公用工程的消耗指标有所不同。比较明显的是连续法聚合工艺产品质量好,产品种类丰富,丙烯单耗较低。在连续法聚合工艺中,由于采用在脱气仓向聚合物粉料中通入氮气和蒸气处理的技术,聚合物中夹带的少量单体,约为聚合物质量的2%(质量分数),随尾气排出,即使采用膜技术分离出丙烯等烃类,丙烯中仍含有少量氮气(摩尔分数约10%),也难以进一步回收利用。因而连续法聚合工艺其每吨聚丙烯产品的净丙烯消耗量(扣除装置内可回收的各种排放气中的单体后)只能控制在1.02以上,即丙烯利用率为不大于98%^[2]。而间歇式液相本体聚合工艺因生产工艺落后,间歇式操作过程中造成丙烯跑损的步骤有:聚合釜投料时加三剂过程中的向大气泄压以及反吹操作;聚合反应结束后的催化剂加料斗向大气反吹操作;丙烯泵启动前灌泵向火炬泄压操作;闪蒸置换过程中排大气泄压及抽真空操作等。在有尾气回收及其它工艺操作条件较好时其每吨聚丙烯产品的净丙烯消耗量只能控制在1.08~1.12,即丙烯利用率为89.3%~92.6%,这是由其工艺特点所决定的。

2 聚丙烯装置的生产现状

我公司聚丙烯装置采用间歇式液相本体聚合工艺,由于工艺条件所限,相对连续法聚合工艺其丙烯利用率较低,一般为89.3%~92.6%。目前全国小本体聚丙烯丙烯利用率考核指标为86.96%,2002年全国小本体聚丙烯丙烯利用率加权平均数为91.32%,2002年乌石化丙烯利用率仅为90.91%,独山子为87.03%,我公司为92.10%,从以上数据可以看出,我公司聚丙烯装置生产情况在全国同类装置中处于较高水平。

在全国间歇式小本体聚丙烯装置中,我公司聚丙烯装置工艺操作条件较差(装置循环水及热水由系统供给,这在全国是唯一的),全国同类装置一般都有自己的循环水及热水系统,乌石化等单位更是新增溴化锂制冷机组产生冷冻水来代替循环水取热,工艺操作条件明显改善。由于石化公司系统供给的循环水水温较高,循环水及热水水质较差,造成聚合釜撤热不好,使得聚合釜单釜转化率较低,即在总产量一定的情况下,需增加投釜数,随着投釜数的增加,丙烯跑损的量也增加,从而在一定程度上影响

了我公司聚丙烯装置的丙烯利用率。

2.1 聚丙烯装置丙烯消耗高的原因分析

2.1.1 闪蒸过程中部分丙烯随氮气直接排放到大气

对闪蒸釜闪蒸置换过程中釜内第一次充氮(充氮压力0.1 MPa)后丙烯含量作了分析。其数据见表2。

表2 第一次充氮后釜内各组成分析数据

取样位置	丙烯含量/(%)	氮气含量/(%)	氧含量/(%)
F-2/2a	50.22	49.73	0.054
F-2/2b	55.27	44.70	0.027
F-2/2c	54.36	45.61	0.030

由表2可知,闪蒸置换过程中第一次充氮后釜内丙烯含量为50%~55%。根据充氮压力0.1 MPa,排后压力0.005 MPa,由克拉珀龙方程,可以计算出生产每吨聚丙烯排放到大气丙烯。

闪蒸釜容积为14 m³,单釜聚丙烯产量为2.8 t,聚丙烯的密度为0.9 t/m³,闪蒸釜温度35℃:

$$n_{c3} = (100\,000 - 5\,000) \times (14 - 2.8/0.9) / 8.31 \\ \times (273 + 35) \times 2.8 = 144.36 \text{ mol}$$

换算为重量:

$$W_{c3} = n_{c3} \times 42 = 144.36 \text{ mol} \times 42 \text{ g/mol} \\ = 6\,063.12 \text{ g} = 6.0 \text{ kg}$$

此处被排放到大气的丙聚量约是6 kg/t PP,按年产25 kt PP,则每年排放到大气丙烯量约150 t。

2.1.2 高压回收不够充分

从实际操作得知:高压回收部分丙烯100%回收,不存在损失问题,低压回收部分却由于低回收丙烯贮罐需排放不凝气而造成丙烯的损失。所以降低高压回收后的聚合釜压力,有利于提高整个丙烯的回收率,一些有条件的小本体装置采用温度低的地下水或采用-7℃的冷却盐水作高压回收冷却器的冷却水,可将高压回收后聚合釜压力降至1.0 MPa。我公司聚丙烯装置由于高压回收冷却器采用28℃循环水冷却,聚合釜高压回收后釜内压力夏季高达1.8 MPa,冬季为1.6 MPa,排到低压回收系统的丙烯量大,增加了低压丙烯回收系统的负荷,导致了整个丙烯回收系统回收率低。

2.1.3 尾气回收过程中不凝气排放带走大量丙烯

由于闪蒸釜先用氮气置换合格并保压0.02 MPa(表压)再接受聚合釜喷料,因而从闪蒸釜带入

气柜的氮气 14 m^3 (聚合喷料前闪蒸釜先泄压到表压为 0 MPa) 使得气柜中尾气含有部分氮气, 由于间歇式小本体聚丙烯闪蒸釜用氮气置换, 所以从闪蒸釜带到气柜的氮气不能避免。由于氮气在 R-15 (低压丙烯回收贮罐) 操作状况下为气态, 为保证 R-15 不超压需要随时向低压瓦斯管网排放不凝气。

对排放的不凝气组成进行分析, 不凝气中丙烯含量为 $45\% \sim 50\%$, 氮气为 $50\% \sim 55\%$ (氧气此处忽略不计), 具体数据见表 3。

表 3 不凝气中组成含量

不凝气组成	丙烯/(%)	丙烷/(%)	氮气/(%)	氧气/(%)
数据 1	43.41	0.86	55.0	0.76
数据 2	44.55	0.65	54.1	0.70
数据 3	48.20	1.21	49.9	0.79
平均值	45.40	0.90	53.0	0.75

通过表 3 数据, 可计算每年随不凝气排放带走的丙烯量。

首先确定不凝气量, 根据不凝气量经验公式简易法如下:

不凝气量 = (压缩机压缩量 $\times$ 气柜中氮气浓度) / 不凝气中氮气浓度

一般气柜中氮气含量是 $8\% \sim 10\%$, 不凝气中氮气中含量 (包含丙烷、氧气) 是 $50\% \sim 55\%$, 压缩机压缩量是 $6.0 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (计算时按效率 90%)。

所以, 尾气不凝气量 = $(6.0 \times 90\% \times 60 \times 10\%) / 55\% = 58.91 \text{ Nm}^3/\text{h}$

按一台压缩机 24 h 运行, 每年排放的丙烯量为 $58.91 \times 0.45 \times 23 \times 30 \times 12 \times 0.042 / 0.082 \times 273 = 429.72 \text{ t}$

上述理论计算, 每年随不凝气排放带走丙烯量是 430 t 左右, 按年产聚丙烯 25 kt 计算, 此处造成丙烯消耗平均上升了 17 kg/t PP 。

2.2 聚丙烯装置降低丙烯消耗的对策

改善工艺操作条件, 可在一定程度上降低丙烯消耗。

2.2.1 提高低压丙烯回收率的对策

为提高低压丙烯回收系统丙烯回收率, 主要从减少从闪蒸釜排到气柜的氮气和降低 R-15 顶排放的不凝气中丙烯含量着手。

在设计压力许可的前提下, 提高 R-15 操作压力, 可提高罐顶排放的不凝气中氮气浓度, 减少丙烯的跑损, 从低压丙烯系统压缩机二段出口原设计压

力 2.2 MPa 和 R-15 设计压力 2.35 MPa 来看, R-15 操作压力控制在 $2.0 \sim 2.1 \text{ MPa}$ 是优选的操作压力。

随着丙烯冷后温度的降低, 从 R-15 顶排放的不凝气中丙烯的浓度逐步降低, 丙烯损失减少。要降低丙烯冷后温度, 现有的冷却器和循环水将不能满足要求, 必须采取换大冷却器面积和采用冷冻水的办法。

2.2.2 新增溴化锂制冷机组产生冷冻水来代替循环水

从上述对策分析, 降低循环水温度可以降低低压回收的丙烯冷后温度, 从而可减少 R-15 顶的丙烯损失。

制冷机组产生的冷冻水采用闭路循环, 除供低压回收冷却器使用外, 还供高压回收冷却器、聚合釜指型管使用。

为了降低聚合釜高压回收后的压力, 提高丙烯回收率, 对高压回收冷却器进行改造, 采用冷冻水来代替循环水作为高压回收冷却器的冷却水源, 使高压回收后聚合釜的压力由 1.8 MPa 降到 1.2 MPa , 从而降低低压回收系统的负荷。

2.2.3 对低压丙烯回收系统冷却器的改造

在建设溴化锂制冷机的同时, 对低压丙烯回收系统冷却器进行了适当的改造, 把原来换热面积 25 m^2 的冷却器更换为换热面积 65 m^2 的冷却器, 用冷冻水代替循环水, 从而提高冷却效果。

2.2.4 应用有机蒸气膜的回收技术

有机蒸气膜 (英文 VOC) 回收技术是 20 世纪 90 年代兴起的新型膜分离技术, 正在逐渐应用于石化行业中乙烯、丙烯及其它烷烯烃的回收等。其中压缩/冷却/有机蒸气膜 (CCM) 系统回收单体的工艺, 曾荣获美国化学工程 K. K 奖 (1997 年)。大连欧科膜技术工程有限公司提供的这套 CCM 系统成为高效回收丙烯单体的最有效方法。排放的不凝气体可通过有机蒸气膜, 回收其中大部分的丙烯单体, 回收率达 90% 以上。我公司若采用此技术, 一年可回收液相丙烯 450 t , 每年降低丙烯消耗 18 kg/t PP 。

参考文献:

- [1] 程曾越. 通用树脂实用技术手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1999. 244.
- [2] 洪六一. 聚丙烯—原理、工艺与技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002. 422.