

气相流化床聚丙烯反应器静电的形成及控制

张 健*

(东莞巨正源科技有限公司, 广东 东莞 523988)

摘要:静电累积会造成反应器结片、结块,影响聚丙烯生产装置正常运行。分析了气相流化床聚丙烯反应器静电形成的原因,采取原料提纯、减小反应器回收液相丙烯用量、增大冷凝量、改换催化剂类型、去除反应器内杂质、合理应用抗静电系统等措施,减弱了反应器内的静电或抑制了静电的生成,保证了聚丙烯装置平稳长周期运行。

关键词:反应器静电;气相流化床;聚丙烯;控制方法

中图分类号:TQ021.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0288-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.065

Generation and control of static electricity in polypropylene gas-phase fluidized bed reactor

ZHANG Jian*

(Dongguan Grand Resource Science & Technology Co., Ltd., Dongguan 523988, China)

Abstract: Accumulation of static electricity in reactor may cause sheeting or chunk, which will affect the stable operation of polypropylene plant. The causes of static electricity formation in gas-phase polypropylene fluidized bed reactor are analyzed. A series of solutions are hence taken, such as purifying raw materials, reducing the flow rate of recycled propylene liquid to reactor, increasing the condensing level, changing different catalysts, removing impurities in reactor, and adding electrostatic resistance system. These solutions reduce static electricity in reactor or restrain the formation of static electricity, which secures the smooth and long period operation of polypropylene plant.

Key words: static electricity in reactor; gas-phase fluidized bed; polypropylene; control methods

近年来,汽车、家电等制造业的快速发展使聚丙烯用量急剧增加。数据显示,2018 年我国聚丙烯表观消费量达到 2 721 万 t,比 2017 年增加 7.3%^[1],而 2019 年我国聚丙烯表观消费量较上年增加 137 万 t,2020 年我国还将有 19 套聚丙烯装置投产,预计增加产能 590 万 t/a。目前聚丙烯的生产工艺技术已有 20 多种,按聚合类型可分为溶剂法、溶液法、本体法、气相法、本体-气相组合法 5 种,其中,气相法是丙烯单体以气体状态在反应器中进行本体聚合,具有流程简短、设备少、生产安全、生产成本低等特点^[2]。

反应器静电一直是聚丙烯装置生产时必须严加注意的参数,以气相法 Unipol 聚丙烯为例,反应器静电一般控制在-300~300 V 之间。如果反应器内产生较大的静电,聚丙烯粉料会由于静电力作用吸附在反应器内壁上,当积聚的粉料逐渐增多时,流化状态变差,热量难以移除,粉料就会熔融成片状或块状。当这些片状或块状质量增加到一定程度就会自动脱落到床层中,质量小的块料会随循环气在流化

床中流化后从产品出料系统(PDS)排出,造成下料阀堵塞,使反应器瘫痪^[3];质量大的块料则积存在反应器底部,造成分布板堵塞,影响循环气流化效果,严重时必须停车处理,加大操作难度的同时还带来经济损失。所以必须对反应器静电加以控制^[4]。

1 工艺简介

Unipol 聚丙烯工艺包含原料供应与精制、聚合反应、树脂脱气、尾气回收、添加剂及挤压造粒等单元。来自前工段的氮气和氢气分别经过滤器过滤和压缩机压缩后送往反应系统,原料液态丙烯先经过脱气塔脱除氧气、一氧化碳、二氧化碳等轻组分杂质,再经过脱硫塔脱除含硫化物、干燥塔脱除水和其他极性化合物后进入反应器。催化剂和反应物连续加入反应器,丙烯在反应器内汽化形成循环气,循环气从反应器顶部离开,经过离心式压缩机和循环气冷却器再回到反应器。反应器有一对 PDS 系统,可交替运行,也可以独立运行。通过 PDS 反应器内聚合产生的聚丙烯粉料被送往产品脱气仓,利用脱

气仓的分离作用将粉料夹带的碳氢化合物、氮气等气体分离出来送往回收系统进一步分离和回收,而粉料树脂则进入添加剂系统进行改性。最后送往挤压造粒机进行切粒,将粉料树脂熔融后切成更容易保存和运输的聚丙烯粒料^[5],最后经掺混后送往包装车间^[6]。

2 反应器静电形成原因

2.1 摩擦产生静电

气相流化床中聚丙烯粉料由循环气夹带着在反应器内流化,以保证聚合反应在反应器内均匀进行,也便于反应热扩散。由于粉料颗粒的剧烈运动,颗粒与颗粒之间、颗粒与器壁之间以及粒与循环气之间存在持续不断的摩擦而产生静电,形成静电场^[7]。此外,进入反应器的丙烯、氮气、催化剂、助剂等物料以较高的压力和流速在输送过程中与管道相互摩擦也会产生静电,从而带入反应器。

2.2 杂质产生静电

反应原料进入反应器的同时也会带入水、氧、醇、醚、酮、氮氧化物等微量杂质,这些杂质很多都会与加入反应器中的助催化剂三乙基铝(TEAL)反应,生成加剧静电引发和扩大的引发剂和增强剂^[8]。一般而言,水、酮会产生负静电,而醇、氧、氮氧化物会产生正静电。

3 反应器静电控制

为避免静电积累造成反应器结片、结块,甚至导致反应器分布板堵塞、PDS出料线堵塞、反应器爆聚等问题,必须对反应器静电加以控制。

3.1 原料提纯

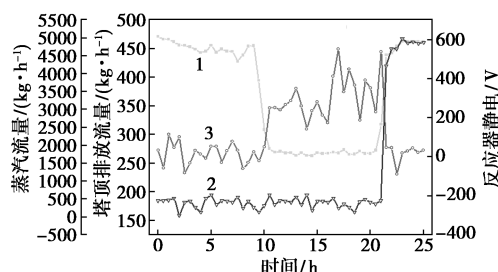
进入反应器的丙烯、氮气、氢气等原料中可能携带杂质,这些杂质不仅影响催化剂的活性,还会与TEAL反应产生静电。Unipol聚丙烯工艺的原料供应与精制单元是对原料进行精制提纯的过程,氮气和氢气分别经过上游装置提纯后再次在本装置过滤以除去杂质,丙烯则经脱气塔、脱硫塔、干燥塔除杂。

原料进入反应器前需在线色谱检测其杂质含量,若杂质超标应尽快查清其来源,并加以解决。若杂质来源于氮气或氢气,则应通知上游装置检查精制单元;若杂质来源于丙烯,则应查看丙烯精制系统的状况。Unipol聚丙烯工艺设计有2个干燥塔,一般而言,若静电波动与水含量超标有关,可能是干燥塔吸附剂已经饱和,可切换至备用干燥塔;若静电波动源于氧气,可将脱气塔塔顶轻组分排放量增大。

若原料丙烯中杂质含量超出精制系统的处理能力,则应立即通知上游装置,查找原因,进行工艺优化。

丙烯脱气塔是一种精馏塔,塔顶为一台水冷的丙烯塔冷凝器,塔底有一台蒸汽加热的再沸器,一小股含有分离出的轻组分杂质(氧气、一氧化碳、二氧化碳等)的塔顶馏出气体被送出界区,以此将丙烯原料提纯。一般而言,通过自动调节再沸器蒸汽流量,控制脱气塔塔压在2.1 MPa,以维持丙烯压力稳定。实际操作中,通过调节塔顶排放阀开度,控制轻组分排放量。

某聚丙烯装置正常运行时,脱气塔压力由蒸汽流量串级控制,设定值为2.1 MPa,丙烯进料量维持在80 t/h,反应器静电基本正常。如图1所示,第10 h时脱气塔再沸器蒸汽流量由4 500 kg/h逐渐下降至2 000 kg/h以下,同时反应器静电开始增加,检查各工艺参数,确认丙烯进料量和脱气塔压力无变动,加热蒸汽温度和压力也无异常。根据以往经验,怀疑是丙烯原料轻组分增多,由于轻组分更易挥发,在维持脱气塔压力不变的条件下,加热蒸汽流量会减少,而反应器静电升高。第21 h开始,将塔顶排放阀开大,加大塔顶轻组分排放量,不久,蒸汽流量恢复正常,反应器静电也开始下降。



1—蒸汽流量;2—塔顶排放流量;3—反应器静电

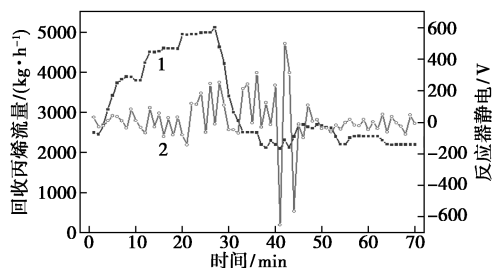
图1 脱气塔蒸汽流量与静电变化关系

3.2 减小反应器回收丙烯注入量

尾气回收系统用来回收来自脱气仓顶部排出的烃类气体,这些回收气先经过回收气压缩机进行压缩,再由冷却器部分冷凝为液相,这部分液相既可以返回至反应器继续参与聚合反应又可以经脱气罐进行气液分离后送往其他装置回炼。

进入反应器的回收丙烯由于含有一定的杂质,当其流量较大时,也会造成反应器静电波动。如图2所示,随着进入反应器的回收丙烯量增大,反应器静电也逐渐出现大幅波动,这可能是回收丙烯中存在水、醇、酮等杂质,其进入反应器后与TEAL反应产生静电。而且静电的生成还有一定的滞后性,

回收丙烯流量在第 27 min 达到最大后开始减少,但静电直至第 45 min 才开始下降,这说明杂质的去除需要一定的时间。



1—回收丙烯流量;2—反应器静电

图 2 回收丙烯流量与静电变化关系

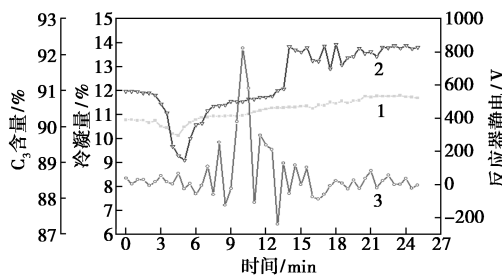
增大反应器回收丙烯进料量可降低装置单耗,但同时又会造成静电波动,实际操作时需综合考虑各方面因素来调节回收丙烯用量。尤其在反应开车阶段,应尽可能使用新鲜丙烯,当反应稳定之后才能逐渐注入回收丙烯。

3.3 增大反应器冷凝量

反应器内的各组分以循环气的形式在循环气管道中流动,原料液相丙烯从反应器底部进入反应器后汽化成气相,但当反应器的入口温度低于循环气的平均露点时,就会存在部分液相。这种在正常操作时反应器床层内存在液体的状况称为冷凝态^[9],即进入反应器底部的循环气温度低于露点温度,从而使反应器内保持一定的液相,即冷凝量。保持稳定的冷凝量对于连续反应的平稳控制有重要意义,床层内保持一定的液相不仅有助于移除部分反应热,还能减小反应器静电,提高生产稳定性,冷凝态操作还能提高催化剂效率、降低产品中二甲苯可溶物含量^[10]。一般正常生产时,冷凝量维持在 8%~12%,但冷凝量不能过高,否则反应器的产品粉料树脂会夹带部分液相丙烯进入 PDS 系统,使 PDS 罐超压。

如图 3 所示,初始时反应器循环气中 C₃(丙烯和丙烷)含量为 90.1%,冷凝量为 11.9%,静电较稳定,丙烯进料量减少,C₃含量下降至 89.7%,对应的冷凝量也降至 9.2%,反应器静电开始波动。于是,在反应器温度不变的条件下,加大丙烯进料量,使冷凝量增大,反应器整体环境更加“湿润”,湿度的增加增大了颗粒的表面导电性,加快了静电的耗散速率,降低了粉料颗粒之间相互摩擦而产生的带电量^[11],使静电逐渐趋于稳定。正常生产时,若冷凝量较低,可以通过增加新鲜丙烯进料量、提高丙烯浓

度来提高冷凝量,也可以通过降低反应温度使更多气相冷凝,但反应温度不可过低,否则会影响催化剂的活性。



1—C₃含量;2—冷凝量;3—反应器静电

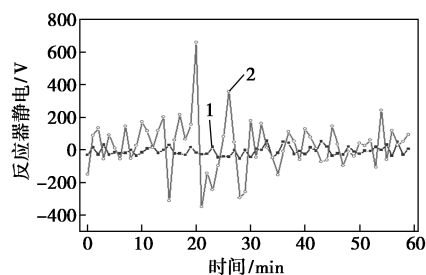
图 3 冷凝量与静电变化关系

3.4 更换催化剂类型

不同的聚合反应催化剂对反应毒物有不同的适应性,相对于 SHAC 201 催化剂,活性更高的 CONSISTA C501 催化剂对反应毒物更敏感。表 1 为使催化剂活性降低 10% 的单种毒物含量,可知 CONSISTA C501 更易被毒物失活。而这两种催化剂对静电的敏感度也与对毒物的敏感度一样,如图 4 所

表 1 使不同催化剂活性降低 10% 的单种毒物含量

| 组分 | mg/L | |
|-----------------------------------|----------|---------------|
| | SHAC 201 | CONSISTA C501 |
| 水 | 0.2 | 0.1 |
| O ₂ | 1.0 | 0.5 |
| CO ₂ | 0.5 | 0.2 |
| CO | 0.1 | 0.05 |
| 醛 | 2.0 | 1.0 |
| (CH ₃) ₂ S | 0.2 | 0.1 |
| CH ₃ SH | 1.0 | 0.5 |
| COS | 0.5 | 0.2 |
| 丙二烯 | 10.0 | 5.0 |
| 丙炔 | 10.0 | 5.0 |



1—SHAC 201;2—CONSISTA C501

图 4 催化剂静电敏感度

示。在同样的反应条件下,使用 SHAC 201 催化剂的静电情况明显优于使用 CONSISTA C501 催化剂。因此,在选择聚合催化剂时不仅要考察其对产品质量的影响还要关注其静电敏感性。

3.5 反应器除杂

反应器内杂质聚集不仅会影响催化剂的活性还会使静电升高,当反应器内杂质较多时,应尽快去除。可通过加大 TEAL 进料量,使其与杂质反应以去除杂质,并加大循环气外排量将杂质排出反应器。反应器杂质也会随 PDS 的排料而不断带出反应器,所以也可以增大排料量来减少反应器中静电的积累^[12]。

3.6 抗静电系统的应用

Unipol 聚丙烯装置设计有消除静电的抗静电系统,根据反应器静电类型向反应器注入对应的抗静电剂。一般而言,水是常用的抗正静电剂,甲醇为抗负静电剂。当反应器内正静电较高时,注入微量的水,通过诱导作用中和流化床中的正电荷,减少静电累积^[13]。当反应器内负静电较高时,注入醇可以中和反应器的负电荷。但实际生产时抗静电剂加入量难以控制,经常会加入不足或过量,反而引起催化剂活性降低或静电往相反方向波动,所以部分 Unipol 聚丙烯装置已取消该系统。

此外,聚丙烯细粉颗粒也会携带静电,细粉颗粒越小其比表面积越大,吸附周围介质中极性杂质的能力越强,携带静电的能力也越强,容易被吸附在反应器壁上,影响电荷向壁面传导而造成静电累积^[14]。可通过降低催化剂丙烯载液流量甚至将催化剂载液切换为高压氮气以减弱载液对催化剂的冲击,防止催化剂被击碎,从而降低聚合反应时产生的细粉含量。

另外,循环气流过床层时的平均速度,即表观气速,也对静电控制起着一定的作用,气速较低时气体穿过树脂颗粒间隙,粉料树脂仍处于堆积状态,无法被气体夹带着流动,不利于静电扩散。而表观气速越高,床层内颗粒运动加剧,碰撞频率增加,静电量增大。一般而言,表观气速控制在 0.30~0.40 m/s 之间,这样颗粒在反应器内运动均匀,流化状态适当,具有较好的传质和传热效应,而且良好的流化状态有利于电荷传导,防止器壁上静电累积^[15]。

在实际操作过程中也要尽量保证反应平稳运行,避免操作参数大幅度调整,防止流化状态急剧变化打破原有平衡引发静电。在实际生产过程中,操

作人员应当密切关注静电数据,当出现较大波动时,及时查找原因并采取对应改进措施。

4 结论

Unipol 气相流化床聚丙烯反应器静电形成的原因复杂,在生产运行时静电问题和危害依然存在。为确保流化床反应器长周期平稳运行,需要对静电形成的机理不断研究,对于不同的静电来源应当采取不同的控制措施,并在实际生产中不断总结和探索控制和消除静电更为有效的手段,优化生产操作过程。

参考文献

- [1] 殷茜,张娜.2018年中国聚丙烯市场供需分析[J].石化技术与应用,2019,37(5):297-300.
- [2] Atan M F, Hussain M A, Abbasi M R, *et al.* Advances in mathematical modeling of gas-phase olefin polymerization[J]. Process, 2019, 7(2):67-71.
- [3] 田玉善.UNIPOL 聚乙烯装置开车过程中静电状态下冷凝操作的应用[J].化工进展,2006,25(5):585-586.
- [4] Nguyen T, Nieh S, The role of water vapor in the charge elimination process for flowing powders[J]. Journal of Electrostatics, 1989, 22: 213-227.
- [5] Lau C K, Heng Y S, Hussain M A, *et al.* Fault diagnosis of the polypropylene production process (Unipol PP) using ANFIS[J]. ISA Transactions, 2010, (49):559-566.
- [6] 刘海燕,路蒙蒙,余锋,等.Unipol 气相流化床 PP 工艺的工业应用[J].合成树脂及塑料,2016,33(3):47-51.
- [7] Mehrani P, Bi H T, Grace J R. Electrostatic charge generation in gas-solid fluidized beds[J]. Journal of Electrostatics, 2005, 63(2): 165-173.
- [8] 徐恰,王靖岱,阳永荣.静电引发剂对气固流化床内静电分布的影响[J].化工学报,2009,60(7):1629-1636.
- [9] Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation. Gas phase polymerization process: US5453471[P]. 1995-09-26.
- [10] 武东.Unipol PE 气相流化床工艺冷凝态操作简析[J].当代化工研究,2017,(4):93-94.
- [11] 李国超.聚乙烯颗粒在流化床反应器中的运动行为研究[D].青岛:青岛科技大学,2016.
- [12] 蔡祥军.气相法聚乙烯反应器中静电风险的防范[J].浙江化工,2010,41(4):27-30.
- [13] 孙德帅,郭庆杰.流化床内静电的产生与控制[J].化工进展,2008,27(9):1353-1356.
- [14] 杨军,许杰,陈陆军.UNIPOL 气相流化床聚丙烯反应器静电的预防及控制[J].科学管理,2017,(4):261.
- [15] 张健,许多琦,汪乃东,等.Unipol 聚丙烯反应关键参数控制[J].化工技术与开发,2019,48(11):70-73. ■