

英力士淤浆工艺聚乙烯装置低压系统凝胶原因分析及对策

惠 珽*, 许贤文, 高胜利, 叶 帅, 魏乐乐, 王光云, 李万林
(陕煤集团榆林化学有限责任公司, 陕西 榆林 719000)

摘要:在英力士淤浆环管工艺生产钛系双峰聚乙烯产品期间, 低压溶剂回收系统产生黄色凝胶物质, 极难清理且影响装置的长周期生产。通过与国内同类装置工艺运行条件对比、样品元素分析, 改变了生产期间催化剂配置流程, 调整了低压溶剂回收温度, 进而消除了凝胶产生。

关键词:高密度聚乙烯; 凝胶; 1-己烯; 催化剂

中图分类号: TQ325.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0243-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.047

Analysis on causes for generation of gel resins in low-pressure solvent recovery system in INEOS HDPE slurry process and suggestion on countermeasure

HUI Ting*, XU Xian-wen, GAO Sheng-li, YE Shuai, WEI Le-le, WANG Guang-yun, LI Wan-lin
(Yulin Chemical Co., Ltd., Shaanxi Coal and Chemical Industry Group Co., Ltd., Yulin 719000, China)

Abstract: When titanium-series bimodal high-density polyethylene (HDPE) is produced in Innovene slurry loop process, many gel resins may be generated in the low-pressure solvent recovery system, which is difficult to be cleaned and will have impact on the operation period of the plant. Through comparing with the process operating parameters of the same plants in China and analyzing the elements in gel sample, the catalyst configuration process during production is changed and the temperature for low-pressure solvent recovery system is adjusted, hence the gel does not generate again.

Key words: high density polyethylene; gel resins; 1-hexene; catalyst

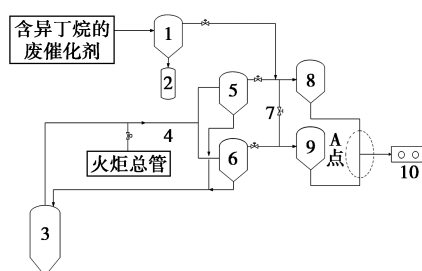
陕西某公司高密度聚乙烯装置采用英力士淤浆双环管工艺, 在生产中采用异丁烷作为生产反应溶剂, 溶剂在生产过程中通过高压溶剂回收系统与低压溶剂回收系统回收后反复使用。其中, 低压溶剂回收系统可回收异丁烷 5 t/h, 在正常生产运行期间, 低压系统发生凝胶堵塞会导致低压溶剂回收系统压力升高, 异丁烷无法回收排放至火炬, 给生产带来严重的安全隐患及经济损失。本工作通过对系统凝胶与工艺系统的分析, 成功解决了系统凝胶产生的问题, 保证了系统安全平稳运行。

1 凝胶分析

1.1 低压溶剂回收系统凝胶的表征

2019年8月6日—9月8日, 陕西某公司高密度聚乙烯装置使用 BCL-100 催化剂生产 PE100 管材期间低压溶剂回收系统过滤器 S-5002A/B 压差升高, 检修打开发现滤芯已经被凝胶堵死, 且有 3 cm 厚的凝胶附着在管道上, 主要出现在 S-5002A/B 入口及 S-5002A/B 下游系统, 通过对 A 点位置(见图 1)取样, 发现 A5002 凝胶在室温下柔

软透明且具有微弱的流动性, 说明样品具有以下性质: ①结晶度很低, 所以柔软且能够透过光线; ②分子链的链柔性较好且分子间极性较弱, 室温下能够自由运动。作为对比, 高密度聚乙烯结晶度较高, 室温下无法形成柔软透明的凝胶^[1]。



1—S-3003(催化剂配置过滤器); 2—废催化剂罐; 3—V-4003 低压脱气仓; 4—自动控制阀; 5—S-4002A(脱气仓顶部过滤器); 6—S-4002B(脱气仓顶部过滤器); 7—手阀; 8—S-5002A 低压溶剂回收系统过滤器; 9—S-5002B 低压溶剂回收系统过滤器; 10—A-5002 罗茨风机

图 1 低压溶剂回收系统工艺流程

1.2 样品的元素分析

采用 XRF(X 射线光电子能谱)对 S5002 凝胶

收稿日期: 2021-06-10; 修回日期: 2022-03-03

作者简介: 惠珽(1986-), 男, 学士, 工程师, 从事聚烯烃生产管理工作, 通讯联系人, huiting@shccig.com。

和钛系催化剂进行分析,主要组分的含量如表 1 所示。

表 1 S5002 凝胶和钛系催化剂的 XRF 分析结果 %

分析要素	S-5002 凝胶	钛系催化剂
CHO	99.8305	
MG	0.0411	17.3586
AL	0.0378	—
SI	0.0341	0.6643
P	—	0.7313
CL	0.0337	74.0274
TI	0.0081	7.1586
CR	0.0013	—
FE	0.0107	0.0393

如表 1 所示,S5002 凝胶基本由有机物组成,而无机组分的含量很低。无机组分主要包括:①铝元素,源于装置助催化剂烷基铝及其衍生物;②镁/氯/钛元素,源于钛系催化剂;③硅/铬元素,主要源于装置生产铬系产品期间铬系催化剂的硅胶载体。

由于 PE 粉料粒子在空气中非常稳定且不会溶解于 90℃ 以下的烃类溶剂。由于 A 点的温度仅为 45℃,此处累积的烃类溶剂不足以破坏 PE 粉料粒子,因此实验用滤纸紧密包覆 S5002 凝胶,随后使用热己烷或热庚烷对其进行索氏抽提处理,这样可以脱除凝胶状组分并且收集到尺寸大于滤纸孔径的颗粒物。所得淡黄色粉末的电镜照片如图 2 所示,EDAX 显示其主要包括 Si、O、C、Al 等元素,并未观察 PE 粉料粒子,这表明,引发乙烯/己烯在低压溶剂系统内发生原位聚合的催化剂可能并非穿过 S4002 滤袋和 S5002 滤膜的 PE 细粉,而是从 S3003 进入 A5002 系统的废催化剂。

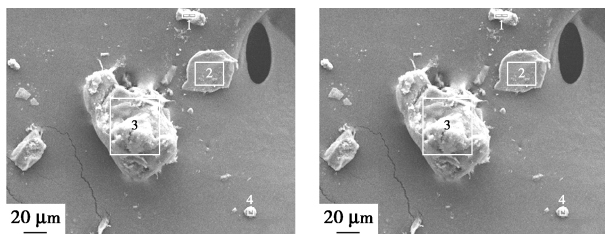


图 2 无机粉末的电镜照片

1.3 样品的气质色谱顶空分析

通过将凝胶在样品瓶中加热至 90℃,对气相组分进行色谱-质谱顶空分析,结果如表 2 所示。

如表 2 所示,A5002 凝胶在 90℃ 时的气相挥发分包括异丁烷、辛烷、癸烷、十二烷、十四烷、十六烷和十六烷以上成分,并未包含反应单体 1-己烯。其

中异丁烷由反应原料引入,而其余烃类组分是 R3001 反应器的钛系活性中心生长链过早与氢气发生链转移形成的。而凝胶加热在 90℃ 的气相挥发组分不包含 1-己烯,这表明 1-己烯全部参与了聚合反应。

表 2 凝胶 90℃ 顶空的分析结果

样品峰	相对含量	组分
1	1.3	异丁烷
2	2.9	辛烷
3	24.0	癸烷
4	39.6	十二烷
5	23.9	十四烷
6	7.0	十六烷
7	1.3	十六烷以上

1.4 样品的核磁分析

将凝胶分散于氘代邻二氯苯,待其在 120℃ 完全溶解后,在 110℃ 进行测试,其核磁氢谱和碳谱分别如图 3、图 4 所示。

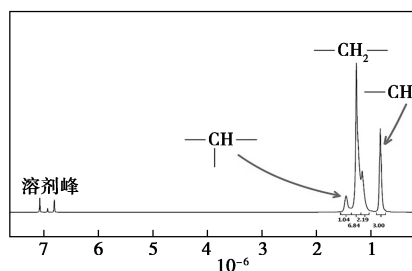


图 3 凝胶的核磁氢谱谱图

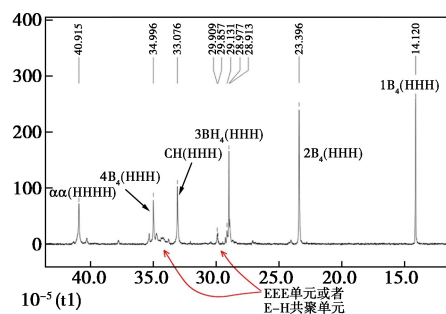


图 4 A5002 凝胶的核磁碳谱谱图

图 3 说明该凝胶确实由聚烯烃分子组成。

如图 4、图 5 所示,A5002 凝胶中的聚烯烃分子仅包含乙烯 (E) 和己烯单元 (H)。根据核磁氢谱的

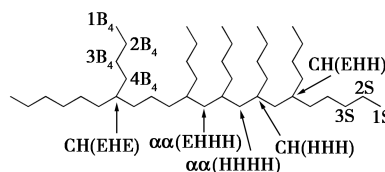


图 5 凝胶的核磁峰命名图示

核磁峰积分面积,计算出两者的摩尔比约为 0.5 : 1.0 (E:H)。此外,由于凝胶中包含大量己烯 3 单元组 (HHH),说明凝胶由钛系/铬系催化剂引发高浓度己烯凝液聚合形成。

2 生产工艺运行分析

2.1 工艺运行系统分析

低压溶剂回收系统过滤器 S-5002A/B 滤芯采用聚丙烯纤维滤膜,每个过滤器由 33 条纤维滤芯组成,设备高 1.5 m;上游系统气体来自 2 部分,一部分来自低压脱气仓 V-4003,该部分气主要为富含乙烯、己烯-1 的异丁烷工艺气体,低压脱气仓 V-4003 顶部的气体首先通过脱气仓顶部过滤器 S-4002A/B 进行一次过滤,S4002A/B 高 2.2 m,每个过滤器内部由 45 条纤维滤袋组成,S-4002A/B 顶部气体去往 S-5002A/B,底部粉料则输返回至低压脱气仓 V-4003 内。第二部分来自催化剂反吹过滤器 S-3003,在英力士淤浆双环管工艺中,催化剂在加料、配置期间采用异丁烷进行配置输送,为回收异丁烷,含有催化剂的异丁烷通过过滤器 S-3003 过滤后输送至 S-5002A/B 入口处,整个系统为防止温度太低,保证烃类气体气化温度,设有电伴热并进行保温。

通过对国内同类装置 S-5002A/B 前温度对比(如表 3),发现天津某石化与中韩某石化在正常生产期间,温度均达到了 75℃ 以上,而本装置在生产期间温度仅为 45℃。由于装置所使用的单体仅有乙烯和己烯,所以 A5002 凝胶可能是这 2 种单体在 A5002 系统内原位聚合所形成的烯烃聚合物,作为对比,高密度聚乙烯结晶度较高,室温下无法形成柔软透明的凝胶^[2]。

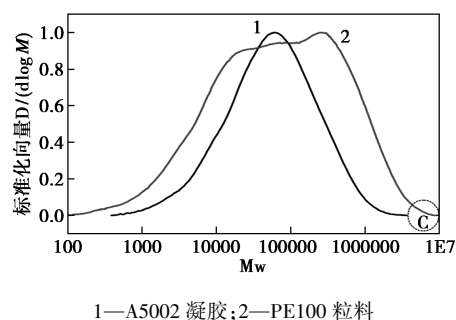
表 3 国内同类装置 S-5002A/B 入口温度对比

单位	S-5002A/B 前温度/℃	压力/MPa
天津某石化	75	0.05
中韩某石化	84.8	0.05
陕西某公司	45	0.05

而由于己烯的沸点为 63℃ (101 kPa),所以 A 点温度可能在混合气体的己烯露点温度以下,己烯在 A 点形成凝液积聚,过量的 1-己烯与乙稀在粉料活性中心的催化下在 S-5002A/B 入口前形成超低密度的凝胶。

2.2 分子质量分布分析

A5002 凝胶和 PE100 (BCL cat) 粒料的分子质量及其分布曲线如图 6 所示。



1—A5002 凝胶;2—PE100 粒料

图 6 A5002 凝胶和 PE100 粒料的分子质量及其分布曲线

如图 6 所示,A5002 凝胶的分子质量及其分布曲线明显区别于 PE100 粒料,且该曲线在 C 区无拖尾,这说明 V4003 顶部混合气夹带的 PE100 细粉在 A5002 凝胶中的含量很低,A5002 凝胶并非由 PE100 细粉诱发形成,凝胶产生于 A5002 系统内。

3 结论

结合前文分析结果可知,从 S-3003 进入 A5002 系统的废催化剂粒子是诱发低压溶剂回收系统凝胶形成的主要原因,催化剂粒子如果在 A 点被凝液黏附,则随着停留时间的延长,凝液中的己烯单元会被转化为具有黏性的乙烯-己烯共聚物或己烯均聚物。这些黏性组分会继续黏附催化剂粒子,并且将新生成的己烯凝液转化为 A5002 凝胶。因此,避免铬系/钛系催化剂进入 A5002 系统,以及避免己烯在 A 点形成凝液是阻止 A5002 凝胶形成的根本方法。

根据 A5002 凝胶的形成原因,解决方案如下。

(1) 及时更换废催化剂过滤器 S-3003 的滤芯,保证过滤器的性能,防止催化剂泄漏至溶剂回收侧。

(2) 将废催化剂罐 S3003 向 S5002 的排放系统关闭,将 S3003 直接接入火炬系统,这样可以避免铬系/钛系催化剂粒子进入 S5002 系统。

(3) 提高低压溶剂回收系统温度至 60℃ 以上,保证混合气的温度,防止 1-己烯凝液聚集。

(4) 对 V-4003 吹扫气体进行切换,由工艺气循环切换至氮气,也可以有效地缓解凝胶生成。

参考文献

- [1] 苟清强,刘志伟,朱孝恒,等.BCL-100 催化剂在 Innovene S 工艺生产 PE100 管材专用料中的工业试验[J].石油化工,2015,44(9):1106-1109.
- [2] 付传玉,刘忠全,庄松,等.聚乙烯牌号切换过程中出现的问题及解决措施[J].合成树脂及塑料,2018,35(6):67-69. ■