

聚乙烯技术新进展

潘建兴¹, 杨敬一², 徐心茹²

(1. 中国石化上海工程有限公司, 上海 200120; 2. 华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237)

摘要: 评述了双峰聚乙烯技术, 茂金属催化剂和采用液态冷凝技术的乙烯气相聚合工艺的新进展。介绍了生产双峰聚乙烯产品的各种双反应器工艺和单反应器工艺, 指出双反应器工艺是目前国际上采用最广泛的工艺, 而单反应器工艺目前仍处于开发试验中, 是生产双峰聚乙烯产品未来发展方向。液态冷凝气相聚乙烯工艺利用冷凝液体的蒸发潜热及时移走反应热, 极大地缓和了反应器散热问题, 使得反应器单位体积的聚乙烯产量得到大幅度提高。将液态冷凝技术与超高活性的茂金属催化剂配合使用是当今研究的一个热点。

关键词: 双峰聚乙烯; 生产技术; 茂金属催化剂; 液态冷凝

中图分类号: TQ325.12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)08-0020-03

Technical development of polyethylene

PAN Jian-xing¹, YANG Jing-yi², XU Xin-ru²

(1. Shanghai Engineering Company Limited, SINOPEC, Shanghai 200120, China;

2. Petroleum Processing Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Developments in the bimodal polyethylene process, cyclopentadienyl metal catalysts and gas phase ethylene polymerization with the liquid condensation technology are reviewed. Several bireactor processes and monoreactor processes to produce bimodal polyethylene are introduced. The bireactor process is widely used nowadays, and the monoreactor process, which is useful in future, is under development. The gas phase ethylene polymerization can remove reaction heat in time by vaporization heat of condensed fluid, so as to maximize the heat elimination of reactors, and increase the yield of polyethylene in unit reactor volume. The integration of the liquid condensation technology with extra high cyclopentadienyl metal catalysts is a hotspot of research.

Key words: bimodal polyethylene; production process; cyclopentadienyl metal catalysts; liquid condensation

世界聚乙烯生产能力的提高同时也推动了聚乙烯产品性能和生产技术的发展。工艺和催化剂技术的进步使聚乙烯的性能得到进一步改进, 其中采用双峰聚乙烯技术和茂金属聚乙烯技术生产的产品与普通聚乙烯产品相比较具有更好的力学性能, 又便于加工, 在薄膜、建材、管道、吹塑成型用料、注射成型用料、电线电缆等领域均有广泛的用途, 因而受到人们的关注。另外, 降低设备和操作成本, 如采用气相冷凝技术等, 近年来也成为聚乙烯技术发展的一个方向。

1 双峰聚乙烯技术

具有双峰分子质量分布的聚乙烯被称为双峰聚乙烯, 它的优点是既含有很短的聚合物分子链, 起到分子间的润滑作用, 能够改善加工性能, 又含有很长

的聚合物分子链, 保证了材料的机械作用。它与普通聚乙烯产品相比, 不仅可以使产品有优良的物理机械性能, 而且大大改善了其加工性能, 在强度、稳定性、低收缩性、抗开裂性等方面有着其他产品不可替代的优点, 广泛应用于中空容器、薄膜、管材、电缆、板材等。

生产双峰聚乙烯可以用多种方法: ①在同一个反应器中使用 2 个截然不同且独立的催化剂, 它们各生产出一种具有不同分子质量分布的聚烯烃; ②采用在 2 个独立的反应器中进行序列聚合反应; ③把不同分子质量分布的聚合物在出反应器后的加工过程中进行混合。

1.1 双峰高密度双反应器聚乙烯工艺

仅通过催化剂改性来控制支化(共聚单体)分布是相当困难的, 单中心催化剂(如锆催化剂)能够大

收稿日期: 2005-02-28; 修回日期: 2005-06-21

作者简介: 潘建兴(1969-), 男, 工程硕士, 高级工程师, 从事炼油和石油化工工艺设计工作; 徐心茹(1956-), 女, 硕士, 教授, 华东理工大学石油加工系副主任, 目前主要从事计算机在石油化工中的应用及石油加工预处理方面的研究, 通讯联系人, 021-64252836, xrxu86@ecust.edu.cn。

大改善分子质量分布情况,它在较低分子质量的部分具有非常低的支化密度,而在较高分子质量部分具有高的支化密度。因此,顺序聚合(sequential polymerization)可以用于控制共聚单体的分布。但是对于某些要求优异抗环境应力开裂的树脂品级仍不能满足要求。双反应器(两反应器串联,包括以并联方式操作2个反应器生产单峰材料)生产双峰产品工艺能生产整个范围的高密度聚乙烯产品,是目前国际上采用最广泛的生产双峰聚乙烯产品的工艺。目前世界上以芬兰 Borealis、美国 Equistar-Maruzen-Nissan、德国 Basell、日本 Mitsui 和美国 Union Carbide 公司的工艺为代表。

Borealis 公司的 BORSTAR 双峰聚乙烯工艺由独特的淤浆环管反应器和特制气相反应器串联而成,整个工艺过程高度灵活,易于控制聚乙烯的分子质量和分子质量分布。它采用齐格勒-纳塔型催化剂,最近又开发了茂金属催化剂用于该技术。生产从线型低密度聚乙烯(LLDPE)到高密度聚乙烯(HDPE)的全密度双峰产品,可以根据要求调节分子质量的分布,以满足优良特性的要求。

上海石油化工股份有限公司的4PE装置于2002年4月投产,采用 Borealis(BORSTAR)双峰聚乙烯工艺,生产能力为25万t/a,是目前全球最大的双峰聚乙烯生产装置。产品主要用于薄膜、吹塑、涂覆挤出、管材、电缆护套料和注塑料等六大类型。

Equistar-Maruzen-Nissan 双峰高密度聚乙烯工艺利用了 Nissan 的高活性负载型催化剂以及对 Lyondell 和 Maruzen 技术的改进。该催化剂实际上为改性的齐格勒-纳塔催化体系,由负载在甲硅烷氧基镁载体上的氯化钛化合物和其他组分组成。己烷作为稀释剂,1-丁烯为共聚单体。该工艺流程采用2个搅拌釜式反应器串联操作,搅拌反应器的这种串联安排使得每个反应器在不同氢分压下操作,从而能够控制产品分子质量和分子质量分布。

Basell 公司的 Hostalen 工艺是基于高活性、具有改进形态的第三代钛系齐格勒催化剂。该催化剂包括3个独立的催化体系:单峰高密度产品,双峰高分子质量产品及其他专用品级的材料。工艺上采用2个反应器串联操作,其气体进料混合物的组成比例是不同的。生产双峰产品时,催化剂仅进入到第一个反应器。据称目前沙特 SABIC 公司在建的30万t/a HDPE 装置将使用该技术。

Mitsui 公司高密度聚乙烯工艺采用串联的搅拌釜式反应器。该工艺使用改性的齐格勒催化剂,由

氯化钛化合物和烷基铝化合物组成。

Union Carbide 公司的双反应器双峰聚乙烯工艺是关于优化聚合物原位聚合的^[1],这些聚合物是在一个气相连续流化床聚合过程中,以乙烯和至少一种 α -烯烃(至少有3个碳原子)以及一种催化剂为基础制造的。要使用至少2个串联的流化床反应器。催化剂由一个复合体构成,此复合体上基本由镁、钛、一种卤素、一种给电子体、至少一种活化剂和一种烷基铝共催化剂所组成。

Union Carbide 公司也获得了一个用于制备宽分子质量分布或双峰分子质量聚乙烯的混合催化剂系统的专利^[2]。该催化剂系统的优点是可以控制分子质量分布的形状。在此工艺中所使用的混合催化剂系统是一个由2种或2种以上催化剂构成的混合物,每一种催化剂都有着不同的氢气感应性。如果2种催化剂的氢气感应性之间的差别非常大,则由混合催化剂体系所产生的聚合物将会有双峰分子质量分布。

1.2 双峰高密度单反应器聚乙烯工艺

采用单反应器生产宽分子质量分布树脂或双峰树脂的方法有如下几种:熔体共混、串联反应器、用双金属催化剂或混合型催化剂等。第一种方案具有完全均化要求和高费用所带来的缺点。采用多反应器需要的投资高于单反应器系统。单反应器系统被视为变革性的进展,但目前仍处于开发试验中。英国 BP、荷兰 Phillips 和美国 Union Carbide 都已进行了研究工作,并在开发单反应器中生产双峰高密度聚乙烯的催化体系^[3]。

BP 公司能通过单反应器系统提供产品范围、质量和经济性的最佳设计。目前 BP 正在开发新的催化体系,以扩展其 Innovene(单反应器)聚乙烯产品范围。这些工作包括生产双峰高密度聚乙烯树脂的茂金属催化剂和多中心催化剂。多中心体系基于单一载体上的锆和铬金属^[4],而茂金属体系是基于采用单一载体上的2种茂金属,在催化剂中载体用路易斯碱化学键合^[5]。这些催化剂将同现有的 Innovene 装置完全兼容,因此,当工业化时催化体系将直接进入现有的气相工艺。

Phillips 公司也一直在研究开发生产双峰聚乙烯树脂的催化体系。它的工艺主要是基于它的单反应器常规工艺,最近获得了一个专利^[6]。它采用一种催化剂混合物(含铬的催化剂和一种颗粒状含钛催化剂),从而在单个反应器中生产出双峰聚乙烯。Phillips 公司还研究了2种或2种以上的茂金属与三

乙基铝所构成的催化剂体系的用途。专利指出氢的存在所产生的影响,不同锆钛比的影响以及不同氢浓度的影响^[7]。

Union Carbide 公司也在开发单反应器生产双峰高密度聚乙烯树脂,但其工业化的重心放在采用双反应器串联上。

2 以茂金属催化剂为基础的聚乙烯工艺

最初的聚乙烯是利用过氧化物作催化剂,在高压下进行游离基聚合,聚合出的聚乙烯树脂常带有较多的支链,由此制成的塑料机械性能较差。后来用过渡金属的卤化物与金属有机化合物的络合物作催化剂,如三己基铝-四氯化钛生产的乙烯聚合产物通常不含支链,使聚合物的机械性能获得改善,称为配位聚合反应^[8]。乙烯为非极性 α -烯烃,由于不带极性取代基,其配位能力很差。这类单体要用立构规整能力很强的引发剂,才能使之配位定向以发生全同聚合。因此它们的有规立构聚合都要用非均相的齐格勒-纳塔引发剂。高分子链的立体规整度对高聚物的性能有较大的影响,高聚物的规整程度越高越容易结晶,其机械强度、密度、软化温度、熔点也越高^[9]。

茂金属是过渡金属与环戊二烯相连所形成的有机金属配位化合物。茂金属带有环戊二烯基或环戊二烯基衍生物配体,可用 $(C_5H_5)_nM$ 表示, C_5H_5 即环戊二烯基(茂环), M 为过渡金属,其中 M 与整个茂环上各个碳原子相结合,而非与其中一个或几个碳原子相连。其优点是催化活性高、聚合物分子量分布窄、均相催化。茂金属化聚烯烃即是以茂金属配位化合物为催化剂,进行烯烃聚合反应所制得的聚合物。茂金属聚合物具有诸多优点,如加工性能好、强度高、刚性及透明性好等,因而受到人们的关注^[10]。

3 聚乙烯冷凝态技术进展

3.1 冷凝态技术的起源

受德国 BASF 公司在搅拌床反应器中注入冷凝液相单体、增大反应器撤热能力的启发,美国 UCC 公司 1985 年尝试将循环气体的温度降低到其露点以下,使冷凝液体夹带在循环气流中进入反应器,结果发现冷凝液进入反应器后迅速蒸发,没有扰乱流化床的稳定。由于反应器进口处的循环气流与反应器之间温差加大和冷凝液体的蒸发,极大地提高了反应器的撤热能力,从而带动时空收率大幅度上升。

1986 年,UCC 公司又通过改进循环气进反应器的导流器,解决了冷凝态操作时易发生的积液问题^[11]。

在冷凝态操作中,夹带在循环气流中冷凝液所占的质量分数一般为 10% 左右,时空产率最大可提高到 160%。当冷凝液质量分数小于 2% 时,起不到提高产率的作用。

3.2 超冷凝态技术

美国 Exxon 公司在 UCC 公司冷凝态操作的基础上,1994 年成功开发了“超冷凝技术”,打破了 UCC 公司对循环气流中 10% (质量分数)液体含量的限制。在循环气流中加入高浓度的惰性冷凝介质,操作时冷凝液的质量分数可高达 15% ~ 50%,生产能力可以提高到 250% 以上。

1997 年 UCC 和 Exxon 公司将两公司的冷凝技术和超冷凝技术合而为一,称为 Unipol 超冷凝工艺,可根据产品牌号和产率提高冷凝程度,选择专用的齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂,在冷凝液质量分数为 2% ~ 20% 时操作^[12]。

3.3 BP 公司的高产率技术

BP 公司高产率技术(high productivity technology, HPT)即流化床反应器中的混合烃液体从反应气流中通过过冷被冷凝分离出来,气体以传统方式返回反应器,而混合烃液体通过反应器流化床的特有的喷嘴分布系统直接注入流化床(而非通过气体夹带)。该工艺采用的冷凝剂为液态正戊烷,利用其巨大的汽化潜热,在流化床中蒸发时吸收反应热。其增强型高产率技术(enhanced high productivity, EHP)即进一步提高循环气中冷凝液组成,从而能使生产能力提高 100% 左右^[13]。

上海赛科石油化工有限公司的聚乙烯装置设置了 2 条 30 万 t/a 的生产线,年产 60 万 t/a 全密度聚乙烯。该工程使用 BP 化学公司提供的 EHP 专利技术,目前已经建成投产。

液态冷凝技术的使用缓和了气相法生产聚乙烯反应器中热量不能及时转移的问题,使气相反应器的时空收率得到大大提高,但在工业应用中还应注意液态冷凝技术需要超高活性的催化剂与之相匹配,茂金属催化剂与液态冷凝技术的配合使用已经成为当今研究的一个热点。采用液态冷凝技术开车时,需待反应器流化床建立以后,方可缓慢注入液态冷凝剂,这就延长了开车时间,而且由于此时注入冷凝剂是对反应器内已有平衡的破坏,需严格控制反应温度,否则极易引起反应器内部粉料的堵塞。

(下转第 26 页)

3 结语

世界石油化学工业的迅速发展,加速了芳烃生产工艺的改进和新技术的开发。为突破国外公司的技术垄断,国内越来越多的学者开始从事芳烃吸附技术的研究工作。复旦大学、北京燕山石油化工公司使用无黏结剂疏水型硅沸石,研究了 C₈ 芳烃的分离问题;中国石化石油化工科学研究院从 20 世纪 90 年代初开始着手研制液相吸附分离制取对二甲苯的吸附剂,目标是研制出性能达到美国 UOP 公司 ADS-27 吸附剂水平的国产吸附剂。目前吸附剂的研制开发工作已取得了良好的进展,所研制的 RAX-2000 吸附剂的各项物化指标已基本达到或接近国际先进水平,其制备方法已申请了 5 项发明专利。对于 C₈ 芳烃中乙苯吸附分离技术,目前国际上还没有实现可工业化的完整技术,开发该工艺的关键是高性能吸附剂的制备和相应吸附-解吸体系的选择。而借鉴二甲苯吸附分离技术研究经验,经过改变沸石合成硅铝比、离子交换种类、交换程度以及沸石水含量,以调节沸石电学性质制备高选择性乙苯吸附剂不仅可能,而且可行。开发乙苯以及二甲苯吸附分离技术不但可提高我国芳烃生产能力,而且可以使我国拥有成套具有自主知识产权的芳烃生产技术,具有重要意义。

参考文献

[1] Broughton D B, Neuzil R W, Pharis J M, *et al.* [J]. *Chemical Engineering Progress*, 1970, 66(9): 70 - 75.

(上接第 22 页)

4 结语

双峰聚乙烯产品具有优良的物理机械性能和加工性能,特别是在强度、稳定性等方面。双反应器工艺是目前国际上采用最广泛的工艺,而单反应器工艺是生产双峰聚乙烯产品未来发展方向,但目前仍处于开发试验中。液态冷凝技术气相聚乙烯工艺利用冷凝液体的蒸发潜热及时移走反应热,缓和了反应器散热问题,使得反应器单位体积的聚乙烯产量大幅度提高,将此技术与超高活性的茂金属催化剂配合使用是当今研究的一个热点。

参考文献

[1] Union Carbide Chem Plastic. Process for the in situ blending of polymers [P]. EP 0369436A2, 1990 - 05 - 23.

[2] Union Carbide Corp. Process for the production of polyethylene with a

[2] Broughton D B. [J]. Preprints-Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, 1983, 28(4): 1072 - 1079.

[3] Broughton D B. [J]. *Separation Science and Technology*, 1984, 19(11 - 12): 723 - 736.

[4] Otani S, Kanaoka M, Matsumura K, *et al.* [J]. *Chemical Economy & Engineering Reviews*, 1971, 3(6): 56 - 59.

[5] Kilpatrick M, Luborsky F E. [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75(3): 577 - 584.

[6] Seko M. [J]. *The Oil and Gas Journal*, 1979, 77(27): 81 - 86.

[7] Inst Francais Du Petrol. Process and apparatus for the separation of p-xylene in C₈ aromatic hydrocarbons with a simulated moving bed absorption and a crystallization [P]. US 5284992, 1994 - 02 - 08.

[8] 法国石油公司. 包括至少一步高温结晶和结晶部分熔融的生产对二甲苯的方法 [P]. CN 1168128A, 1997 - 12 - 17.

[9] Inst Francais Du Petrol. Process for co-production and separation of ethylbenzene and paraxylene [P]. US 6177604B1, 2001 - 01 - 23.

[10] 谭永忠, 施大鹏. [J]. *炼油技术与工程*, 2003, 33(7): 15 - 17.

[11] 孙宗海, 翟国华, 张溱芳. *石油芳烃生产工艺与技术* [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 259.

[12] UOP Inc. Separation of ethylbenzene with an adsorbent comprising SR and K exchanged X or Y zeolite. [P]. US 4079094, 1978 - 03 - 14.

[13] UOP Inc. Process for the separation of ethylbenzene [P]. US 4497972, 1985 - 02 - 05.

[14] Exxon Research Engineering Co. Process for separating ethylbenzene from xylenes by selective adsorption on a rubidium substituted X zeolite [P]. US 4613725, 1986 - 09 - 23.

[15] UOP Inc. Process for adsorptive separation of ethylbenzene from aromatic hydrocarbons [P]. US 5453560, 1995 - 09 - 26.

[16] 伍川, 王净依, 陆俊跃, 等. [J]. *南京工业大学学报*, 2002, 24(3): 106 - 110.

[17] 施大鹏, 俞金寿, 谭永忠. [J]. *炼油技术与工程*, 2003, 33(8): 47 - 49.

[18] 李希宏, 李克明, 冷家厂, 等. [J]. *精细石油化工*, 2004, (4): 54 - 55. ■

broad and/or bimodal molecular weight distribution [P]. EP 0314165A1, 1989 - 05 - 03.

[3] 邹筑华. [J]. *合成树脂及塑料*, 1999, 16(5): 45 - 47.

[4] BP Chem Int Ltd. Polymerization catalyst and process [P]. EP 0501672A1, 1992 - 09 - 02.

[5] BP Chem Int Ltd. Catalyst compositions and process for preparing polyolefins [P]. EP 0608054A2, 1994 - 07 - 27.

[6] Phillips Petroleum Co. Catalyst and process for making bimodal polyolefins [P]. EP 0480376A2, 1992 - 04 - 15.

[7] Phillips Petroleum Co. Process for producing polyolefins and polyolefin catalysts [P]. US 4939217, 1990 - 07 - 03.

[8] 尹玉英. *有机化学* [M]. 北京: 烃加工出版社, 1990.

[9] 李良训. *高分子物理学* [M]. 北京: 烃加工出版社, 1990.

[10] 徐佩若, 柏子龙. *工业催化基础* [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001.

[11] 赵国辉. [J]. *化工进展*, 2001, 20(1): 36 - 38.

[12] 王洪涛, 周象珉. [J]. *合成树脂及塑料*, 1997, 14(4): 25 - 27.

[13] 任红, 卢晓, 李留忠, 等. [J]. *齐鲁石油化工*, 1997, 25(4): 279 - 281. ■