

高密度聚乙烯生产技术探究

尚 鹏

国能包头煤化工有限责任公司 内蒙古包头 014000

摘要: 低压条件下乙烯聚合生成HDPE被发现于1953年,五十余年后的今天,高密度聚乙烯的开发及生产飞速发展,尤其催化剂开发的进步、生产工艺技术的进步等方面的技术进步。本文概述高密度聚乙烯的历史沿革,阐释高密度聚乙烯主流技术及特征,探究其产品研制及科技进步动向,为进一步研究高密度聚乙烯的发展奠定基础。

关键词: 低压高密度聚乙烯; 催化剂; 发展; 工艺技术

引言:

聚乙烯工艺通常由特定的氧化剂在高密封压力下强化。一般来说,釜式和管式两种制造工艺,对化学生产作出了重大贡献,但仍有很大改进的潜力。本文分析研究了两种既定的聚乙烯工艺,研究了其应用,并提出了推进聚乙烯工艺发展和提高加工产品整体质量的先进措施。

一、低压聚乙烯,聚乙烯(PE)塑料一种,我们常常提的方便袋就是聚乙烯(PE)。聚乙烯是结构最简单的高分子,也是应用最广泛的高分子材料。它是由重复的 $-CH_2-$ 单元连接而成的。聚乙烯是通过乙烯($CH_2=CH_2$)的加成聚合而成的。聚乙烯的性能取决于它的聚合方式。在中等压力(15-30大气压)有机化合物催化条件下进行Ziegler-Natta聚合而成的是高密度聚乙烯(HDPE)。这种条件下聚合的聚乙烯分子是线性的,且分子链很长,分子量高达几十万。如果是在高压(100-300MPa),高温(190-210°C),过氧化物催化条件下自由基聚合,生产出的则是低密度聚乙烯(LDPE),它是支化结构的。

二、工艺技术发展概况

HDPE主要有种生产技术方法,分别为气相聚合法、溶液聚合法、浆液聚合法。

1、浆液聚合法

浆液聚合法技术是生产HDPE的主要手段,是将脂肪烃溶剂和乙烯融合,确保生产过程中的压力控制和低温控制,把生产的聚合物悬浮在该融合试剂中。乙烯气体分散溶解于溶剂中,在催化剂作用下,乙烯聚合形成悬浮在烃类稀释剂中的聚合物粒子。淤浆法工艺是生产高密度聚乙烯的重要方法。此工艺技术发展时间长,工艺技术成熟,产品质量较好,聚合中乙烯溶于脂肪烃稀释剂,生成的聚乙烯悬浮于其中,反应压力、温度较温和,乙烯单程转化率较高,可生产超高分子量的产品和双峰产品。该工艺按反应器形式分为搅拌釜式浆液聚合

法和环管反应器生产工艺两种。

2、搅拌釜式浆液聚合法

由德国Hoechst公司首创的搅拌釜工艺是搅拌釜式浆液聚合法的典型代表,BASELL公司的Hostalen技术和三井油化公司的CX技术都使用该项技术,主要工艺原理是串联和并联使用双反应器,以正己烷作为聚合反应溶剂,以高活性 $z-N$ 催化剂作为催化剂,把混合后的氢气与乙烯送入第一反应器,与正己烷进行聚合反应,呈淤浆形式的聚合物在己烷中悬浮,保证80°C的聚合温度、10bar的聚合压力、0.2~80的熔融指数范围、丙稀和丁烯-1为共聚单体,生产出的产品密度约在 $0.942\sim 0.965g/cm^3$ 之间,生产出的产品有双峰HDPE和传统HDPE,以其为原材料的高密度管材具有更强的性能,能够制成承压PE100+的管材^[1]。

搅拌釜式浆液聚合法的特征为:聚合压力及温度偏低;通过并联或串联方式的双釜反应器可以生产单峰及双峰产品;具有较高的生产操作跨度,产品牌号更替迅速,不需具有高原料纯度;以丙烯和丁烯-1为共聚单体;溶剂己烷的回收方便。

3、环管反应器生产工艺

INNOS公司的Innovene S工艺和Phillips公司的Phillips工艺是环管反应器工艺的范例。

环管反应器生产工艺的稀释剂为异丁烷,应用铬系催化剂,催化剂经活化后在氮气的环管中与异丁烷反应成催化剂淤浆,进入环管反应器中,精制后的乙烯原料,同己烯-1、氢气预混合后再次注入反应器,乙烯此时已被催化生成聚乙烯。反应器内的原料在轴流泵的保护下均匀混合、高速运转,夹套冷却水将反应热均匀导出。该工艺生产出的产品密度在 $0.936\sim 0.972g/cm^3$ 之间,熔融指数范围在0.15~1之间。

该工艺的特征为:投资成本低,使用设备少,工艺流程短;粉料形状好,输送方便;没有蜡和齐聚物等粘壁物质产生;夹套冷却水就可以将反应热导出,操作简

便;但需要经过净化要求较高的原料;己烯为其共聚单体,异丁烷为其溶剂,便于去除残留溶剂。

4、气相聚合

英国INEOS公司的Innovene G工艺和美国Univation公司的Unipol工艺是气相聚合工艺技术的范例。该工艺使用的是低压气相流化床反应器和 $z-N$ 催化剂或铬系催化剂,原料经净化进入反应器,与催化剂作进行85~110℃的聚合反应。气相法聚乙烯生产工艺以聚合级乙烯为主要原料,聚合级1-丁烯或1-己烯为共聚单体,在高效催化剂的作用下,在流化床中通过低压气相聚合反应生成粉料树脂,反应气通过外部冷却循环,移走反应热。催化剂和反应气体(乙烯、1-丁烯或1-己烯和氢气)连续加入反应器。通过两套交替使用的产品排出系统,间歇的将产品从反应器中排到树脂脱气系统。含有未反应单体的树脂进入脱气系统,树脂粉料经过单体脱除、失活后,进入挤压造粒系统,根据生产牌号需要加入不同添加剂后,经挤压造粒、掺混工序,形成合格粒料通过气流输送系统送往成品包装车间。该工艺生产产品密度在0.915~0.970g/cm³之间,MI范围在0.01~150之间^[2]。

该工艺特征为:设备压力不高,温度要求不高;催化剂可以是钨系或铬系;要求纯度高的精制原料;不需添加溶剂,低能耗,低设备运行维护费;能生产全密度聚乙烯。

气相聚合突出表现在高强度薄膜和通讯电缆料领域有一定特色,具有较高的投资价值。

5、溶液聚合

DOW化学公司的Dowlex工艺、DSM公司的Stamicarbon工艺和NOVA公司的Sclairtech工艺是溶液聚合的范例,该工艺是先将乙烯溶于溶剂,再将其生成的聚合物溶解于溶剂。溶液聚合工艺在聚合时,单体和生成的聚合物都溶于溶剂,要求较高的聚合温度和压力,可生产密度范围在0.918~0.960g/cm³,分子量分布从宽到窄的各种聚乙烯产品。该工艺采用的反应器是一种小型搅拌釜,乙烯和辛烯等共聚单体在环己烷溶剂中聚合,单体在反应器中的停留时间很短,一般仅为2分钟,因此牌号切换容易,过渡料少,操作灵活。由于产品要经过脱溶剂和脱共聚单体等后处理工序,所以产品质量非常好,胶体和灰分含量极低,但溶液聚合工艺流程偏长,温度高压大,欠缺生产产品及投资方面的吸引力。

三、国际形势对HDPE行业的影响

烯烃是经过石油裂解或通过甲醇制烯烃制得,我国烯烃的主要来源1.是原油经过常减压蒸馏制取石油脑,之后再经裂解后得到乙烯和丙烯2.是利用天然气或煤生

产甲醇,在催化剂的作用下生产乙烯、丙烯等低碳烯烃。HDPE是由乙烯共聚生成的热塑性聚烯烃,原油价格的变动对于聚烯烃价格有着直接的影响,HDPE自然也会受到间接影响。由于页岩气的开采为美国带来大量相对低廉的乙烯原料,且受原料轻质化的影响,国外新增产能有较大增长,大量的聚乙烯产品直接或者间接出口到中国,这些低价货源将对国内聚乙烯产业带来一定冲击,进口会影响总的供应量,进而影响价格,聚乙烯产品进口量近几年呈现不同的变化,有稳步上升趋势,对外依存度接近40%左右^[3]。这两年,复杂多变的国际形势,油价在高位运行的态势将得以延续,这必然对聚烯烃整个行业发展形成一定程度的支撑。

四、国内形势对行业的影响

2017年以来的这几年新增产能的产品同质化竞争严重,生产利润受到压缩,加之进口低价货源冲击国内市场等因素的影响,国内不少在建的项目纷纷放缓了建设的进度,出现推迟投产的情况。而近两年经济增长率有所放缓,当经济放缓时,聚乙烯需求也会有所放缓。聚乙烯产业链中游是贸易企业,从销售环节看,大约有三分之二的聚乙烯经过经销商卖给国内的下游企业。除中石油和中石化有独立的销售公司之外,其他约有35%的聚乙烯原料需要通过两级经销商,才会最终到达下游聚乙烯产品加工企业,中间环节过多,产品层层加价,原材料价格仍然呈现出较明显的上涨趋势。

五、总结

自1953年在低压下使乙烯聚合生成HDPE,迄今已有50多年,低压高密度聚乙烯的开发生产突飞猛进,技术进展突出表现在催化剂开发的进展、生产工艺技术的进展.对高密度聚乙烯的发展进行简单介绍,对当前高密度聚乙烯主要技术及特点进行说明,对其产品研发及技术发展趋势进行分析,对高密度聚乙烯的发展提供一定参考.现阶段,以世界高密度聚乙烯的发展趋势分析,淤浆法装备更具优势,尤其是其高性能的吹塑、薄膜和管材等,该工艺已经占据了全球新建装置年来七成的市场。尽管气相法装备可降低注塑料生产成本,但在中空、管材等产品的竞争上不具优势。尤其是在双峰产品领域,淤浆法已经体现出其商业价值。

参考文献:

- [1]孙淑兰.聚乙烯生产技术及展望[J].合成树脂及塑料.2007(4).
- [2]付锐.聚乙烯的生产技术动态[J].石油化工.2010(10).
- [3]杜锋.我国HDPE进入发展高峰期.合成材料与运用,2009.1.57.