

LDPE装置丙烯与丙醛共用对生产运行和产品质量的影响及经济性分析

刘晓勇

国能榆林化工有限公司 陕西榆林 719302

摘要: 在LDPE装置生产过程中,国内某高压聚乙烯装置通过使用调整剂丙烯替代部分丙醛生产通用牌号2426H产品,本文通过分析调整剂共同使用丙烯和丙醛时对乙烯单耗、反应温峰、产品密度、介电性能、雾度等方面的影响,探究该措施的经济合理性,为装置安全平稳经济高效运行提供一种方法和思路。

关键词: LDPE装置;分子量调整剂;丙烯;丙醛

1 前言

LDPE为低密度聚乙烯(Low Density Polyethylene),又称高压聚乙烯,某年产30万吨的LDPE装置采用德国Basell公司的LUPOTECH TS[®]高压管式反应器技术,装置以乙烯为主要原料,丙烯和丙醛为调整剂,在反应温度270~330℃、反应压力220~300MPa(G)下生产聚乙烯产品。

为了满足生产原料多元化,降低外在不可控因素对装置生产稳定性的影响,该装置自2020年1月份开始逐渐尝试使用调整剂丙烯替代部分丙醛,生产通用牌号2426H产品,并通过监控原料乙烯进料量、反应温度、反应压力等关键生产运行数据,对比分析产品密度、介电性能、雾度等关键产品质量性能参数,探讨其对生产运行的影响,并不断调整丙烯和丙醛浓度比,摸索满足产品性能、保持生产稳定最合理的丙烯/丙醛浓度配比,并从大量实验数据中整理归纳规律,建立科学合理的数学模型,形成详细的生产实践指导。

2 调整剂的作用原理

2.1 调整剂的分类

调整剂根据其在生产应用中的主要作用有不同的称呼,如因其能够调节聚乙烯分子量,被称为分子量调整剂;能够调节聚乙烯产品的密度,被称为密度调整剂;在自由基聚合反应链转移过程中作用,又被称为链转移剂^[1]。

通过对比观察分析目前聚乙烯生产技术中使用的调

整剂,可以划分归为以下几类:

2.1.1 烷烃类

烷烃类调整剂主要有乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正己烷、正庚烷和环己烷,最常用的为乙烷和丙烷。

2.1.2 共聚单体类

共聚单体类最常用的主要为不饱和系统如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-辛烯、1-戊烯;丁二烯、己二烯、辛二烯、醋酸乙烯等。

2.1.3 有机化合物类

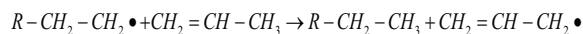
有机化合物类主要是指含有活泼氢原子的醛、酮、醇等,以甲醇、乙醛、丙醛、丙酮最为常见。

2.2 调整剂的作用原理

LDPE生产聚合原理为自由基聚合,主要分为链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应。而调整剂主要作用于链转移阶段,链自由基从单体、引发剂、溶剂、或大分子上夺取一个原子而终止,将电子转移给失去原子的分子而成为新的自由基,继续新链的增长。

某LDPE装置主要使用丙烯和丙醛两种调整剂,这两种调整剂分子中都含有活泼的氢原子,易发生失氢反应。在聚合反应过程中,丙烯和丙醛分子上活泼的氢原子很容易被游离自由基夺取,从而使丙烯或丙醛变为新的自由基,继续新的聚合反应。

2.2.1 调整剂注入丙烯

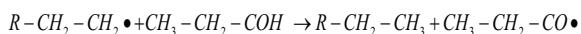


在自由基聚合反应中,游离态的自由基能够捕获丙烯中活泼的氢原子,产生新的游离自由基,即丙烯基游离基 $CH_2=CH-CH_2\cdot$ 。由于丙烯中甲基 α 轨道与碳碳双键 π 轨道形成共轭状态,使碳碳双键电子云密度增加,形成了稳定状态,因此丙烯在自由基转移过程

通讯作者简介: 刘晓勇,1989年6月,汉,男,陕西眉县,本科(工程师),西北大学,高压聚乙烯生产技术研究与管理,邮箱:734494346@qq.com。

中形成的 $CH_2 = C \cdot -CH_3$ 游离基, 因体系状态不稳定, 产生很少, 因此丙烯的脱氢反应过程中主要产生形成 $CH_2 = CH - CH_2 \cdot$ 自由基^[2]。

2.2.2 调整剂注入丙醛



由于丙醛碳氧双键为极性键, 电子云分布不均匀, 其中氧原子电负性大, 电子云分布偏向于氧原子一侧, 而另一侧的氢原子易失去, 产生游离基 $CH_3-CH_2-CO \cdot$; 由于共轭效应, $CH_3-CH_2-CO \cdot$ 游离基比 $CH_3-CH \cdot -COH$ 游离基稳定性好, 因此在自由基反应中 $CH_3-CH_2-CO \cdot$ 游离基继续参与后续链增长反应中, 加入到聚乙烯分子链上。

3 丙烯与丙醛共用对生产运行的影响

3.1 选择调整剂的影响因素

一般情况下, 低密度聚乙烯生产过程中, 分子量调整剂的选择有以下因素需要考虑:

- (1) 调整剂对聚乙烯反应本身不造成影响;
- (2) 调整剂本身理化性质的稳定性, 便于运输和储存;
- (3) 调整剂来源的渠道稳定, 受外在影响因素概率低;
- (4) 调整剂对产品密度的影响, 应使产品密度符合性能要求;
- (5) 调整剂的成本经济性较好, 满足高效经济要求;
- (6) 调整剂不得使用落后淘汰产品, 满足环保要求。

根据以上选择调整剂的影响因素, 某高压管式聚乙烯在生产低密度 $0.918-0.922g/cm^3$ 产品时, 使用丙烯作为调整剂, 有利于低密度产品作为电缆料时介电性能优越, 如电缆料 2220H 牌号产品; 在生产较高密度 $0.922-0.926g/cm^3$ 产品时, 使用丙醛作为调整剂, 有利于较高密度产品作为薄膜料时, 薄膜透明度好, 如薄膜料 2426H 牌号产品。

该 LDPE 装置按照产品性能需求, 使用不同的调整剂。但是受外在环境不可抗拒因素影响, 调整剂的来源渠道稳定性受到挑战, 丙醛调整剂需要外购, 而丙烯调整剂可以自产, 因此开始尝试使用丙烯调整剂替代部分丙醛生产 2426H 牌号产品, 并不断调整丙烯和丙醛的浓度比例, 寻找满足产品性能的前提下, 有利于生产运行稳定、经济高效的调整剂使用方案。

3.2 丙烯与丙醛调节能力比较

由自由基聚合反应机理可以判断, 丙醛在乙烯聚合中的链转移指数为 0.33, 而丙烯的链转移指数为 0.0122,

分子量调整剂丙醛的调节能力是丙烯的 27 倍。在实际生产过程中, 保持反应压力 260MPa (G) 稳定, 控制反应温峰 $290/300/300/290^\circ C$, 保持反应器运行参数稳定一致, 通过调整丙醛注入量, 将丙醛浓度由 0 调整至 3000ppm 需要 25min 左右, 而在丙醛注入量调整后, 大约 10min 后可以观察到挤压机模头压力发生变化, 这个变化在超高压压缩机入口色谱分析仪检测数据得到体现, 丙醛的浓度变化在 25min 后基本保持不变, 稳定在 0.31wt%。调整剂注入丙烯, 丙烯注入到系统中均化过程较为缓慢, 将丙烯浓度由 0 调整至 0.6wt% 大约需要 3.3h, 从调节时间对比可以看出, 丙醛调节分子量的能力和速率大约是丙烯的 7.8 倍。

3.3 丙烯与丙醛共用对乙烯单耗的影响

当调整剂由全部使用丙醛调整为丙烯和丙醛共用, 为了维持反应温峰的稳定, 保持生产平稳过渡, 一般在切换过程中遵照丙烯/丙醛流量比为 10/1 的比例进行调整, 即同一时间段内每降低 1kg 丙醛, 则需要增加 10kg 丙烯, 才能保证产品性能稳定, 替代过程可控, 因此同样重量的丙醛需要 10 倍的丙烯进行替代, 所以乙烯单耗发生变化。

一般行业内乙烯单耗有两种计算方式分别如下:

$$\text{乙烯单耗} = W_{\text{乙烯}} / (W_{\text{聚乙烯}} - W_{\text{添加剂}}) \quad (1)$$

$$\text{乙烯单耗} = (W_{\text{乙烯}} + W_{\text{丙烯}}) / (W_{\text{聚乙烯}} - W_{\text{添加剂}}) \quad (2)$$

结合公式 (1) 分析, 当使用丙烯替代部分丙醛作为调整剂时, 丙烯进入产品自由基聚合过程, 增加了聚乙烯重量, 即 $W_{\text{聚乙烯}}$ 增加, 而乙烯消耗量 $W_{\text{乙烯}}$ 不变, 经过数学计算, 乙烯单耗降低。

结合公式 (2) 分析, 当使用丙烯替代部分丙醛作为调整剂时, 丙烯进入产品自由基聚合过程, 丙烯消耗量增加, 即 $W_{\text{乙烯}} + W_{\text{丙烯}}$ 增加; 同时也增加了聚乙烯重量, 即 $W_{\text{聚乙烯}}$ 增加, 其他参数未发生变化, 根据数学推导, 乙烯单耗整体降低。

因此, 无论哪种乙烯单耗计算方式, 只要生产过程中使用丙烯替代部分丙醛, 乙烯单耗均会降低, 乙烯单耗降低的比例因丙烯替代量不同而有所差异。

3.4 丙烯与丙醛共用对反应温峰的影响

调整剂使用丙烯后, 在反应管内, 丙烯与乙烯发生共聚反应, 反应温峰降低, 主要是以下两个方面造成的影响: (1) 乙烯在聚合过程中释放的聚合热量主要是聚合前后键能的变化引起的, 乙烯的聚合热 $95.0kJ \cdot mol^{-1}$, 而丙烯中甲基因超共轭效应和位阻效应使丙烯的聚合热降低至 $85.8kJ \cdot mol^{-1}$, 所以同样数量的乙烯分子聚合过程

中产生的聚合热高于掺杂丙烯分子量的乙烯聚合反应热,因此反应温峰会降低。(2)丙烯注入反应器后,会夺取一部分过氧化物自由基,使能够用于乙烯聚合链增长的过氧化物自由基减少,反应释放的聚合热减少。综合以上两个方面的因素影响,在同样乙烯进料量下,使用丙烯后会使反应温峰降低。一般在生产实际中,在注入丙烯的过程中为了保持反应温峰的稳定,产品性能合格,会不断增加引发剂过氧化物的注入量,稳定反应温度,直观表现在过氧化物注入泵的冲程提高。

以生产2426H为例,保持反应温峰295/305/305/295℃不变,不同注入流量的丙烯和丙醛调整剂导致过氧化物泵冲程变化下表:

丙醛/ 丙烯使用量	1#泵冲程 (%)	2#泵冲程 (%)	3#泵冲程 (%)	4#泵冲程 (%)
全部丙醛	34	27	29	15
丙烯 150kg/h	35	30	37	21
丙烯 250kg/h	37	35	43	26
丙烯 350kg/h	46	41	49	31

4 丙烯与丙醛共用对产品质量的影响

4.1 丙烯与丙醛共用对产品密度的影响

当调整剂中使用丙烯后,会增加聚乙烯分子支链度,丙烯会夺取部分过氧化物自由基,使其成为活性自由基,进而进行链转移反应,从而造成聚乙烯密度降低^[3]。通过红外色谱实验对比全部使用丙醛作为调整剂的聚乙烯产品和使用丙醛和丙烯共用的聚乙烯产品,发现调整剂使用丙烯后,重均分子量降低约16%;全部使用丙醛的聚乙烯中每1000个碳原子中的短支链较使用丙烯后短支链增加。通过核磁共振实验检测支链类型可以发现调整剂全部使用丙醛的聚乙烯中每1000个碳原子中含有丁基较使用丙烯增加,而戊基减少,这充分说明调整剂引入丙烯后,增加了聚乙烯的短支链,降低了产品密度。

4.2 丙烯与丙醛共用对产品介电性能的影响

影响聚乙烯产品介电性能的主要因素是聚合物极性基团的浓度和分子极性大小。聚乙烯极性基团的浓度越大,分子极性越大,介电损耗就越高,介电性能就越差。调整剂丙醛中羰基会增加聚乙烯分子的极性基团浓度,降低产品介电性能^[4]。但是在生产薄膜料2426H产品时,对于产品介电性能没有要求,所以可以全部使用丙醛作为调整剂。但是在生产电缆料2220H时,为了保证良好的介电性能,需要全部使用丙烯作为调整剂,杜绝丙醛中羰基引入聚乙烯分子中,降低产品介电性能。

4.3 丙烯与丙醛共用对产品雾度的影响

产品的雾度受反应压力、反应温度、调整剂的种类影响,而在实际生产中保持反应压力和反应温度基本不变,仅通过调整丙烯和丙醛的注入量改变产品雾度。通过试验发现,调整剂引入丙烯后,产品的雾度会出现略微上升,主要是因为引入丙烯后,乙基支链减少,甲基支链增多,对分子结晶破坏作用降低,进而使聚乙烯的结晶度增加,透光率降低,因此产品雾度上升。

5 丙烯与丙醛共用的经济性分析

5.1 丙烯与丙醛共用经济性影响因素

某高压聚乙烯装置在生产2426H牌号产品时,在保证产品质量合格的情况下,通过使用不同丙烯/丙醛浓度比进行生产试验,通过采集生产数据,后期整理数据,并计算原料、能耗、三剂等消耗量的变化,从而进行核算经济效益的优劣性。

调整剂引入丙烯是否会产生经济效益,主要取决于两个方面:其一,使用丙烯替代部分丙醛用于生产聚乙烯2426H牌号产品,从而减少生产聚丙烯S1003牌号产品,该部分丙烯不生产聚丙烯S1003而生产聚乙烯2426H,从而在产品销售端产生一定收益,这方面收益主要取决于市场上聚乙烯2426H和聚丙烯S1003的产品差价大小。一般情况下聚乙烯2426H市场价格高于聚丙烯S1003市场价格,因此,从产品销售端考虑会产生经济效益。其二,生产2426H产品时,调整剂引入丙烯后,原料物耗、能耗、过氧化物消耗、丙醛消耗、异十二烷消耗等均发生变化,使得对应的各类介质单耗发生变化,从而造成生产成本的变化。

5.2 丙烯与丙醛共用生产成本经济性数学分析

由于产品销售端市场价格基本不受生产端影响,也无法通过生产企业调整控制,因此本文主要针对生产成本方面进行论证核算。

通过对某装置使用不同流量丙烯生产2426H产品的生产成本进行比较。丙烯注入量分别为0、100kg/h、150kg/h、250kg/h四种情况下成本差分别为: $\Delta_1=6.70$ 元/吨, $\Delta_2=1.25$ 元/吨, $\Delta_3=-10.36$ 元/吨。其中 Δ_1 为全用丙醛的2426H产品成本-丙烯使用100kg/h的2426H产品成本; Δ_2 为全用丙醛的2426H产品成本-丙烯使用150kg/h的2426H产品成本; Δ_3 为全用丙醛的2426H产品成本-丙烯使用250kg/h的2426H产品成本。通过以上数据可以看出,随着丙烯替代量的增加,全用丙醛生产2426H产品的成本与使用部分丙烯的2426H产品成本差值不断降低,直至负值。说明并非丙烯替代越多,成本越低,反而因丙烯替代量增加导致生产成

本增加, 丙烯替代量的多少存在一个合适的点, 通过建立数学模型, 得出接近于实际的函数, 用于指导实际应用。根据实际数据在第一象限近似于抛物线, 因此设定属于函数为抛物线函数, 即: $Y = aX^2 + bX + C$, 将以上四组数据带入, 得出最贴近生产实际函数为: $Y = -1.173 \times 10^{-3}X^2 + 0.184X$, 从此函数可以得出顶点位置 (78.43, 7.22), 因此按照数学模型, 丙烯注入量在 80kg/h 时, 成本最低, 可得成本节约 7.22 元。因此, 从实际生产考虑, 结合计算误差, 在生产状况稳定的情况下, 将丙烯注入量控制在 80-100kg/h, 经济效益最好。

6 结论

(1) 引入调整剂丙烯, 理论上来说, 分子量调整剂丙醛的调节能力是丙烯的 27 倍, 而在实际生产中, 从调节时间对比可以看出, 丙醛调节分子量的能力和速率大约是丙烯的 7.8 倍。

(2) 在生产过程中使用丙烯替代部分丙醛, 无论替代多少, 都会乙造成烯单耗降低, 单耗降低幅度因丙烯替代量不同而有所差异。

(3) 调整剂引入丙烯后, 保持反应压力和反应温度

稳定不变, 由于丙烯夺取部分过氧化物自由基, 且丙烯聚合热低于乙烯, 因此引发剂过氧化物的注入量增加, 过氧化物注入泵的冲程提高, 过氧化物单耗增加。

(4) 调整剂使用丙烯后, 增加了聚乙烯产品的支化度, 增加了聚乙烯产品的短支链, 降低了产品密度, 增加了产品的介电性能, 产品雾度也随之增加。

(5) 调整剂引入丙烯后, 在生产状况稳定的情况下, 从经济性考虑, 将丙烯注入量控制在 80-100kg/h, 取得的经济效益最好。

参考文献:

[1]陶宏.在管式反应器内乙烯高压聚合的调整剂技术[J].合成树脂及塑料, 1989, (2): 45-47.

[2]潘祖仁.高分子化学[M].北京:化学工业出版社, 1986: 60-70.

[3]闫帅, 王飞.高压聚乙烯装置加入丙烯对产品质量的影响[J].工业技术, 2019, 16: 705.

[4]赵爱利, 竺佩琦, 杨令衡等.过氧化物交联低密度聚乙烯电缆料质量改进[J].石化技术与应用, 2010, 28 (6): 520-523.