

高密度聚乙烯制备工艺及应用探讨

赵艳¹ 张滨²

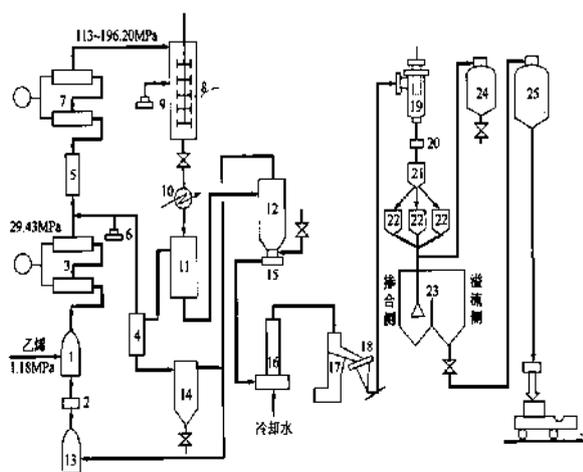
蒲城清洁能源化工有限责任公司 陕西 渭南 715500

摘要: 高密度聚乙烯是一种热塑性树脂, 作为三大合成材料其中的一种, 其物理、机械性能优越, 常被用于塑料燃气管、建筑用管等管材的原材料。随着我国催化剂技术的不断发展, 高密度聚乙烯材料的制备工艺不断地完善, 聚乙烯材料所占的市场份额也越来越大。本文针对高密度聚乙烯的发展情况, 分别从气相法、淤浆法以及溶液法探讨了高密度聚乙烯制备工艺, 论述了典型的高密度聚乙烯生产工艺的对比分析, 最后结合高密度聚乙烯的生产情况重点探讨了其相应的主要应用情况。

关键词: 高密度聚乙烯; 制备工艺; 工艺技术; 工艺对比; 应用趋势

高密度聚乙烯是一种物理性能良好、非极性的热塑性树脂, 上世纪60年代Ziegler使用催化剂在低压下使聚乙烯聚合制成高密度聚乙烯(HDPE), 到现在为止高密度聚乙烯已经发展近60多年, 现在国内外主流的制备方法有三种, 分别是淤浆法、溶液法和气相法生产。高密度聚乙烯分子结晶度高、支链少。具有较强的硬度及耐化学腐蚀性, 因此常被应用于管材、电缆覆盖层等领域。同时聚乙烯具有无毒、不吸水的特性, 常被应用于食品包装行业中。由于其机械性能优良, 也常用于汽车、化工等领域。

1. 高密度聚乙烯制备工艺的技术发展



聚乙烯生产工艺

最早制备高密度聚乙烯的方法是使用 $TiCl_4$ 和 $AlEt_3$ 催化剂催化反应, 在低压的条件下促使聚乙烯聚合反应生成聚乙烯。在1968年Montedison公司研发出了以 $MgCl_2$ 为载体的钛系、铬系催化剂。大大的提升了催化剂效率, 提高生产效率。1977年UCC公司通过改进催化剂, 提出采用甲硅烷酸酯催化剂, 使得催化效率达到了

1000kg PE/Cr。我国主要是以TH系列为主的催化剂技术, 这种催化剂具有良好的流动性和活性, 聚合反应发生平稳, 适用于高密度聚乙烯产品的制备。高密度聚乙烯制备技术的发展离不开催化剂技术的发展, 通过几十年的发展, 目前主要制备工艺为三种, 即淤浆法、气相法和溶液法

1.1 淤浆法制备高密度聚乙烯

淤浆法是一种将乙烯和脂肪烃类溶剂混合, 添加钛系或者铬系催化剂, 并在低压、低温的情况下使乙烯发生聚合反应的方法。这种方法出现的时间早, 所以工艺相对来说比较成熟, 得到了广泛的应用。根据反应器的不同反应形式可以将淤浆法分为搅拌釜式和环管反应器两种。搅拌釜式最早是由Hoechst公司发明的。采用双反应器, 既可以并联使用, 也可以串联使用。将氢气和乙烯、催化剂等放入第一反应器, 使之发生聚合反应, 聚合物以淤浆的形式存在于己烷当中, 所以称为淤浆法制备工艺。这种制备工艺流程简单、对原料纯度要求不高, 可灵活采用串联或者并联的方式来生产单峰或者是双峰的高密度聚乙烯。可以快速完成产品牌号的切换, 因此得到各大公司的青睐。另一种工艺是环管反应器工艺。此工艺的典型代表是Philips公司的Philips工艺, 这种工艺是采用铬系催化剂, 催化剂在使用前要先进行活化处理, 然后将原料乙烯于氢气等混合注入反应器, 在催化剂催化反映下生成聚乙烯。这种工艺的特点是成本比较低, 流程也比较少, 原料易于输送, 但是对原料的纯度要求比较高。

1.2 气相法制备高密度聚乙烯

气相聚合法是利用低气压相流化反应器, 采用铬系催化剂, 使其在85-110摄氏度的情况下发生聚合反应。

主要产品密度为 $0.915\text{--}0.970\text{g/cm}^3$ 。这种生产工艺主要特点是操作压力低,成本比较低并且设备易于维修。但是对于原料纯度要求比较高,所有原料都需要精制。最大的优点就是转化率比较高,乙烯的单程转化率可以达到95%,总的利用率可以达到98.5%。并且未参加反应的乙烯还可以回收到精制设备中继续使用。和淤浆法相比,没有淤浆法的使用范围广,目前气相法生产的高密度聚乙烯产品主要是高强度薄膜和通讯电缆,但是在其他方面就不如淤浆法的应用范围广,淤浆法已经完全完成商业化生产,但是气相聚合法仍没有大范围的应用到商业化领域中。

1.3 溶液法制备高密度聚乙烯

溶液聚合法是将原料乙烯溶于溶剂中在 $160\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下通过催化剂产生聚合反应,产生的聚乙烯溶于溶剂当中。其主要催化剂为ZN系列的催化剂。这种生产工艺特点和淤浆法工艺类似,对原料的纯度要求不高,预料不需要特殊精制;并且由于在反应器的停留时间比较短,所以同样可以完成产品系列的切换。

2. 典型公司的高密度聚乙烯生产工艺分析

2.1 Univation 研发 Unipol 聚乙烯工艺

Unipol 工艺属于气相流动床反应器的范畴,是 Univation 公司所提出,借助于冷凝技术的优势满足实现高中低密度聚乙烯的生产要求。具体来说,其工艺方法具有较为全面的灵活性。同时,考虑到工艺流程往往较为简洁,这样并没有涉及相应的溶剂脱除等内容,往往能体现出一定的优势,所涉及的投资成本也较低。随着不断的发展,公司正在重点进行双峰产品的开发,并逐步将相应的系列化产品应用在实践中。

2.2 INEOS 研发 Innovene S 工艺

对于 Innovene S 工艺属于双环管反应器的范畴,在不同产品的情况下,应考虑到反应器的不同存在着形式的差异化问题。针对单峰类普通产品来说,往往都是在第一环管后并没有通过处理,这样就能够实现满足第二环管反应器内继续反应的要求。结合双峰类产品的特点,相比而言其应重视第一环管中的处理,并通过有效的中央处理方式保障满足第二环管内的反应要求。在此环节,相应的物料的循环动力则是借助于轴流泵的作用,这种方式往往电能消耗较低,但依然在稀释剂的分离及回收方面存在着不足之处。所以,这种方式往往意味着更多的蒸汽量的损耗。总体来看,这种工艺在相关的双峰产品具有明显的优势。

2.3 BASSELL 研发的低压淤浆法赫斯特工艺

针对赫斯特工艺来说,其属于搅拌釜式反应器的范畴,这种方式中不同产品,则应结合实际的反应釜操作方式予以必要的优化调整。其中,单峰普通产品的运行,选择两台反应釜并联与串联的运行方案;通过并联或者串联等方式都可以适用于单峰宽分子量产品;通过两台反应器串联的方式来生产双峰产品。针对排放气来说,则进一步利用压缩进行去火炬。这种工艺措施总体的压力、温度等参数较低,工艺实现条件较为容易满足。其中,具体来看,合成温度控制在 $85\text{ }^\circ\text{C}$,反应压力则是为 $1\ 000\text{ kPa}$,所涉及的生产操作往往较为容易,投资成本也能有效降低。主要是充分利用所研发的连续搅拌釜淤浆聚合工艺,主要涉及外循环、两个反应器等,能满足相应的合成双峰产品的要求。相应的合成产品具有较高的质量性能,符合相应的管材标准要求。其相应的分子质量分布及共聚物分布则能保障满足有效的配合,并能体现出较好的性能指标。但在具体的应用实践中,应注意反应中存在蜡沉浮在反应器器壁的问题。如果不加以重视,则会造成其长时间运行存在困难。

2.4 三种工艺对比分析

2.4.1 原料对比

针对上述三种工艺方式进行对比分析,从原料的角度来看,特别是从原料纯度的角度分析,Hostalen 工艺对其具有最低的要求,其他两种工艺措施往往具有较高的要求。从这个方面分析,Hostalen 工艺技术并没有涉及原料精制等问题,具有比较低的成本。其他两种工艺技术则涉及己烯-1 生产高附加值的产品。从这个角度分析,经过对比,Hostalen 则具有较低的成本。

2.4.2 工艺参数对比

经过相应的工艺参数的对比分析,其中,Unipol 工艺仅仅采用1个反应器,这样往往就会涉及比较低的催化剂应用效率;而在其他两种工艺技术环节所涉及的共聚单体则是丁烯和己烯,原料成本往往比较低;总体来看,三种工艺参数较为温和,总体上的Unipol 工艺具有比较广的产品密度,满足系列化的不同规格产品要求,体现出较强的市场适应性。

2.4.3 单耗、能耗对比

通过上述三种工艺技术方法的对比分析,这三种工艺的能耗中,Hostalen 工艺最高,Innovene S 的单耗最低。从这个角度来看,主要是考虑到 Innovene S 选择双环管工艺,所涉及的反应器体积比较小,这样在较短的运行环节则会存在着较少的过渡料,而对于 Hostalen 工艺来说,由于过程中存在着蜡产生的问题,定期清理则意味

着较高的单耗。从系统能耗来看, Innovene S 工艺大型设备较少, 相应的精制单元并没有太多设备, 这样整体的系统能耗较低; Hostalen 工艺则涉及周期化的停工问题, 造成总体能耗偏高。3 高密度聚乙烯的主要应用 考虑到高密度聚乙烯在应用实践中体现出较好的性能, 在工业管材、食品包装以及汽车构件方面有着一定的应用。结合具体的管材应用方面, 则是在燃气管领域应用中有着广阔的前景。从这个角度来看, 正是由于高密度聚乙烯材料具有良好的性能特点, 从而在相关涉及的领域具有广泛的应用。首先, 其具有较强的耐腐蚀性, 相比之下, 高密度聚乙烯管材不存在着传统铸铁管的电化学腐蚀问题, 其具有比较好的抗氧化腐蚀能力, 这样就可以全面有效控制燃气系统的维修成本。同时, 其质量较轻, 这样能更好地适应于相应的工程项目的实际要求, 能有效控制运输及安装成本。结合当前的应用情况来看, 高密度聚乙烯往往具有较为广泛的应用规模, 能符合注塑、中空吹塑及薄膜制品的要求。当前, 其最大的发展领域集中于注塑料方面, 大约占到高密度聚乙烯消费三成左右的比例, 特别是涉及化工行业、包装行业、建筑行业的配件、包装盖、包装桶等方面应用; 另外, 中空吹塑件也大约具有 20% 左右的应用量。其中, 在进行中空吹塑件的分析过程中, 大部分集中于中小型产品, 其能适用于汽车领域范围, 相应的大型座椅、汽车油箱等范围。比如, 上海金菲公司则是满足于摩托油箱、汽车油箱的产品开发, 并能获得良好的应用效果。薄膜制品在发展过程中, 则更加重视高分子薄膜制品的开发, 并经过技术的发展而提出了不同的高密度聚乙烯薄膜制品的方案, 借助于高密度聚乙烯材料的薄膜比来说, 相比之下, 其具有更加优异的性能, 且结构厚度比较小, 适用于相应的包装行业中。结合实际来看, 薄膜制品大都是通过进口渠道, 总体上我国高密度薄膜制品行业的竞争力偏低, 这也是意味着应加强这方面的科研投入, 以便更好地促进薄膜制品业的健康发展。同时, 高密度聚乙烯应用在防渗透膜的领域中也具有一定的有效性, 其最为主要的优势主要体现防腐性能强, 这样在地下则不会被破坏, 具有比较长的使用寿命。可能尽管前期具有比较大投资, 但能体现出良好的环保效果, 这是其发展的必然趋势所在。

4. 高密度聚乙烯的主要应用

高密度聚乙烯具有多种优良的性能, 因此广泛应用于食品包装、工业管材、汽车覆盖件等领域。在管材应用领域, 目前最有前途的领域就是燃气管领域, 据研究

表明, 国外的高密度聚乙烯材料管材市场占有率已经达到将近 90%。高密度聚乙烯材料之所以能够得到广泛的应用, 与其性能特点是密不可分的, 首先就是耐腐蚀性, 与传统的铸铁管相比, 高密度聚乙烯管材没有电化学腐蚀, 同样抗氧化腐蚀能力也比铸铁管优越, 因此大大节约了燃气系统的维修成本。然后就是高密度聚乙烯材料管材的比重比铸铁件小的多, 同样尺寸的管材, 塑料管的质量要小得多, 更加便于运输和安装工作。最后就是高密度聚乙烯材料在拥有较强硬度的同时拥有较好的韧性, 能够完成折弯、焊接等工艺, 大大方便了管道的安装, 节省了人力、财力。因此高密度聚乙烯材料在管材方面得到了广泛的应用。在我国高密度聚乙烯材料主要应用于注塑、中空吹塑及薄膜制品。目前来看聚乙烯材料的最大消费领域是注塑料, 注塑料的消费占据高密度聚乙烯材料消费的比例将近 30%, 主要产品为各种化工、建筑材料所用的包装桶、摩托配件、包装盖等; 中空吹塑件相对于注塑件的使用量就相对少一点, 但也能达到 20% 左右。中空吹塑件主要产品为中小型产品, 被广泛的应用于汽车领域, 例如汽车油箱、大型的座椅等产品。在我国上海金菲公司就是主要做汽车和摩托油箱的产品; 高分子薄膜制品是薄膜制品未来的发展方向, 世界上领先的国家相继推出了不同的高密度聚乙烯薄膜制品, 利用高密度聚乙烯材料制作的薄膜比普通薄膜有着更加良好的机械性能, 并且比普通薄膜的厚度要小, 因此被广泛的应用于包装行业, 但是从目前来看, 薄膜制品仍旧依赖进口比较多, 我国在高密度薄膜制品领域缺乏一定的竞争力, 因此我国要大力发展薄膜制品业; 另外高密度聚乙烯材料在防渗透膜方面有着巨大的应用, 相比传统防渗透膜具有着更好的防腐性能, 作为渗透膜使用时埋在地下不易被破坏, 使用寿命长, 虽然前期投资大, 但是环保效果显著, 这也是未来的一个发展方向。

结合当前高密度聚乙烯的应用情况, 其具有较为优异的性能, 在诸多工业领域中有着较为广泛的应用。结合高密度聚乙烯制备工艺的技术进行全方位的论述, 可以重点对于其所涉及的催化剂进行研究, 并能加强相应的工艺技术优化。针对这项工艺的反应控制来说, 则应结合改性实现材料不同性能的实际情况, 旨在全面提升材料的综合性能水平, 从而保障高密度聚乙烯具有更为广泛的应用空间, 更好地符合时代发展的要求。

参考文献:

[1] 方露, 常亮, 郭文静, 等. 高密度聚乙烯膜制备杨木胶合板的工艺优化分析[J]. 木材工业, 2013(5):4.

- [2] 张涛涛. 一种高密度聚乙烯管道及其制备工艺:, CN110305392A[P]. 2019.
- [3] 樊利飞. 高密度聚乙烯生产装置的选择及其使用分析[J]. 中国化工贸易, 2019, 011(024):194.
- [4] 张庆海, 刘鑫, 邵永飞, 等. 一种双峰高密度聚乙烯及其生产工艺:, CN110903426A[P]. 2020.
- [5] 蔡红珍, 易维明, 张庆法, 等. 一种木质素磺酸钙/高密度聚乙烯复合材料及其制备方法:, CN109265788A[P]. 2019.
- [6] 余嗣翰. 高密度聚乙烯配位聚合制备工艺研究[J]. 中国石油石化, 2017(10):76-77.
- [7] 张权宪, 胡建中. 一种高密度聚乙烯微孔结构的制备方法:, CN106867014A[P]. 2017.