



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105237665 B

(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201510657016.4

(22)申请日 2015.10.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105237665 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(73)专利权人 浙江大学
地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72)发明人 韩国栋 王靖岱 陈美 吴文清
黄正梁 范小强 阳永荣 廖祖维
蒋斌波 孙婧元 胡晓波 胡东芳
周冰洁 聂元清 刘仲玄 魏莉莉
沈旻 沈建华

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 郑海峰

(51)Int.Cl.
C08F 210/02(2006.01)
C08F 2/34(2006.01)

审查员 陈洁

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种用于生产低密度聚乙烯气相流化床反应系统的在线清洗方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于生产低密度聚乙烯气相流化床反应系统的在线清洗方法。从气相流化床中导出部分气体作为循环气流,进行循环;在线清洗时,向压缩冷凝后的循环气流中加入惰性可冷凝组分,惰性可冷凝组分的溶度参数在 $6.5-9\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}$ 范围内;循环气流经压缩、冷凝后,形成气液两相混合物,并返回气相流化床,构成循环回路。本发明对冷凝深度和在线清洗时间进行调控,对反应系统进行在线有效清洗,延长装置运行时间,克服了低密度聚乙烯气相流化床反应系统长周期运行过程中出现的分布板、换热器堵塞、系统压差升高、撤热能力降低等问题。

1. 一种用于生产低密度聚乙烯气相流化床反应系统的在线清洗方法,其特征在于,所述方法包括:

(1) 从气相流化床中导出部分气体作为循环气流,进行循环;

(2) 在线清洗时,向压缩冷凝后的循环气流中加入惰性可冷凝组分,惰性可冷凝组分的溶度参数在 $6.5\text{--}9\text{ cal}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$ 范围内;

(3) 循环气流经压缩、冷凝后,形成气液两相混合物,并返回气相流化床,构成循环回路。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述惰性可冷凝组分溶度参数为 $7\text{--}8.5\text{ cal}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述惰性可冷凝组分为C4—C7的各种饱和链烷烃和环烷烃。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述惰性可冷凝组分为异戊烷或己烷。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述循环气流组分包括单体乙烯、共聚单体和惰性气体,循环气流的量为 $50\text{--}90000$ 吨/小时,压力为 $0.5\text{--}10$ MPa,温度为 $30\text{--}120$ °C,加入惰性可冷凝组分后循环气流中惰性可冷凝组分含量为 $2\text{--}70$ wt%。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述气液两相混合物中的气相流股的压力与冷凝前的循环气流的压力相比,压降为 $1\text{--}500$ KPa。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述气液两相混合物中液相流股与气相流股的质量流量之比为 $0.005\text{--}0.6$ 。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述液相流股的量为循环气流中惰性可冷凝组分总量的 $10\text{--}100$ wt%。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述在线清洗时间为 $20\text{h--}1000$ h,在线清洗过程中,气相流化床反应器压力为 $2.1\text{--}2.4$ MPa,温度为 $70\text{--}110$ °C。

10. 根据权利要求1所述的方法,所述循环气流中气相流股从流化床反应器分布板下部进入反应器,液相进入反应器从流化床反应器分布板下部和/或分布板上部进入反应器。

一种用于生产低密度聚乙烯气相流化床反应系统的在线清洗方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生产低密度聚乙烯的气相流化床反应系统的在线清洗方法,具体通过考虑惰性可冷凝混合物的加入对聚乙烯树脂的软化和溶解作用,在循环气流中加入合适溶度参数的惰性可冷凝混合物,并对冷凝深度和在线清洗时间进行调控,对反应系统进行在线有效清洗,延长装置运行时间。

背景技术

[0002] 连续气相流化床聚乙烯聚合工艺中,装置运行的困难在于控制好流化状态。流化状态变差,反应器内局部热点导致易出现结片,结片会进一步使流化状况恶化,可能出现被迫停车和反应器爆聚。细粉和高活性粒子的存在引起气相流化床聚乙烯反应系统管道内壁逐渐结垢,换热器、分布板逐渐堵塞。长时间不进行清洗会造成分布板堵塞严重,流化状态变差,进而引发停车事故。随着国民经济的发展,聚乙烯树脂需求量不断增加,但定期停车清理分布板和反应器会损失大量物料,导致气相流化床聚烯烃装置运行周期短,效率低,损失大,同时废气放火炬还会造成环境污染。因此,在气相聚烯烃生产工艺中减少系统结垢、堵塞引起的物料损失和环境污染等影响尤为重要,延长装置的运行周期和减少装置的非计划停车成为工业生产追求的基本目标。过高的操作温度会引起聚烯烃粒子发粘并熔融,在反应器系统壁面和其他工艺设备上会形成结垢或结片。反应器条件、除热和有效催化剂性能均可对反应器系统的操作产生影响。

[0003] 专利US2008/002311公布了一种用于制造烯烃的系统和方法,涉及各种将氧用在聚烯烃聚合反应器系统中的方法和系统,通过先确定在流化床反应系统中生产聚乙烯的最佳操作温度,根据最佳操作温度选择已被还原的氧化铬基催化剂,将为了使结垢最小化所需有效量的氧加入至流化床反应器系统中,减小反应系统的结垢倾向。

[0004] 专利US2005/037891公布了一种在气相聚烯烃聚合工艺中防止或抑制结垢的方法,该方法包括使平均温度高于其露点温度的气体混合物通过工艺设备,和保持所述设备的内表面温度低于该气体混合物的露点温度,使得易于结垢的工艺设备内表面冷凝液体和保持润湿,能降低结构速率并长期保持清洁。

[0005] 除了通过调节反应系统的操作减小结垢速率,也有专利通过加入防垢剂和抑制剂来减小结垢程度,延长装置运行周期。

[0006] 聚合物颗粒粘附在反应器表面和内壁上,聚合物颗粒液趋向于相互粘附,并形成团块。专利W096/32420公布了一种防止气相反应器中结垢和结片的方法,该方法涉及多相聚合过程,包括至少一个环管反应器,接有气相反应器。通过加入匹配并适量的防垢剂防止反应器中结垢或结片。

[0007] 催化剂颗粒或细粉树脂容易被循环气体夹带到回路中,而循环气体可进一步与其进一步聚合,加重结垢的程度。专利CN102627709A提出了采用一种气相流化床生产聚烯烃工艺用抑制剂注入装置,在已有的气相流化床聚烯烃工艺的反应循环回路上,将该抑制剂

注入设备连接在循环气压缩机上游、下游或其本身的干气密封系统上,阻止或抑制被流化气体从气相流化床反应器中夹带出来的细粉树脂在循环回路中继续聚合反应,从而防止结垢、堵塞、延长运行周期。

[0008] 现有技术已公开了许多有关结垢现象以及造成这种现象原因的探究,并提出相应的解决办法。无论结垢现象原因如何,结垢能够得以减小或消除都是非常重要的进展。

[0009] 现已发现,在低密度聚乙烯的气相流化床反应系统加入高浓度的惰性冷凝组分,粉料树脂发软,树脂熔融指数变高。高浓度可冷凝组分对聚合物颗粒有软化作用,而聚乙烯反应系统中堵塞分布板、换热器、管线的物质均为循环气中夹带的粉料树脂,可通过将惰性可冷凝组分加入反应系统,减小反应器等工艺设备的结垢程度。因此本发明提供了一种低密度聚乙烯气相流化床反应系统的在线清洗方法,通过在循环气流中加入合适溶度参数的惰性可冷凝混合物,并合理调控在线清洗过程中循环气流冷凝深度和清洗时间,对反应器分布板、换热器入口隔栅、压缩机入口滤网进行有效冲刷和清洗,减少堵塞物,提高操作稳定性,有效延长装置运行周期。

发明内容

[0010] 本发明就是目的就是为了克服低密度聚乙烯气相流化床反应系统长周期运行过程中出现的分布板、换热器堵塞、系统压差升高、撤热能力降低等问题而提供的一种减轻反应系统结垢、堵塞,延长运行周期的不停车在线清洗方法。

[0011] 本发明所提供一种用于生产低密度聚乙烯气相流化床反应系统的在线清洗方法,所述方法包括:

[0012] (1) 该气相流化床中至少部分通过单体乙烯、共聚单体、惰性气体以及其他组分进行循环。

[0013] (2) 在线清洗时,向循环气流中加入惰性可冷凝组分,可冷凝组分的溶度参数在 $6.5-9\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ 范围内;

[0014] (3) 循环气流经压缩、冷凝后,形成气液两相混合物,并返回气相流化床,构成循环回路。

[0015] 在本发明的一种实施方式中,冷凝后的循环气流输送管路与补充的冷凝液流体输送设备相同,循环气流与补充的冷凝液混合后进入流化床反应器下部。

[0016] 在本发明的一种实施方式中,冷凝后的循环气流先通过气液分离器,在气液分离器后连接有冷凝液储罐,冷凝后的循环气流经气液分离后,气相流股通过气流直管直接返回至流化床反应器下部,液相流股在压差作用下作为冷凝液收集入冷凝液储罐,随后液相流股从储罐内通过输送设备返回至流化床反应器中。

[0017] 在本发明的一种实施方式中,所述惰性可冷凝组分溶度参数优选为 $7-8.5\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ 。

[0018] 在本发明的一种实施方式中,所述惰性可冷凝组分为C4—C7的各种饱和链烷烃和环烷烃,优选异戊烷、己烯和己烷。

[0019] 在本发明的一种实施方式中,循环气流的量为100-90000吨/小时,优选为2000-70000吨/小时;压力为0.5-11MPa,优选为1.8-6MPa;温度为30-140℃,优选为60-98℃;加入惰性可冷凝组分后循环气流中惰性可冷凝组分含量为5-70wt%,优选为7-30wt%。

[0020] 在本发明的一种实施方式中,所述气相流股的压力与冷凝后的循环气流的压力相比,压降为1-500KPa,优选为10—450KPa。

[0021] 在本发明的一种实施方式中,所述气液两相混合物中液相流股与气相流股的质量流量之比为0.005—0.6,优选为0.01—0.4。

[0022] 在本发明的一种实施方式中,所述液相流股的量为循环气流中可冷凝组分总量的10—100wt%,优选为15—80wt%。

[0023] 在本发明的一种实施方式中,所述反应系统的在线清洗时间为15h—1000h,优选为30h—500h。

[0024] 在本发明的一种实施方式中,在线清洗过程中,气相流化床反应器压力为2.1—2.4MPa,温度为70—110℃。

[0025] 在本发明的一种实施方式中,冷凝液储罐导出的液相流股流体输送设备可选择离心泵。

附图说明

[0026] 图1是根据本发明所述的一种低密度聚乙烯气相流化床反应系统在线清洗所适用的第一实施方案工艺流程图;

[0027] 图2是根据本发明所述的一种低密度聚乙烯气相流化床下反应系统在线清洗所适用的第二实施方案工艺流程图;

[0028] 图中:

[0029] 1表示用于生产低密度聚乙烯的流化床反应器;

[0030] 2表示流化床反应器中分布板;

[0031] 3表示用于压缩循环气流的压缩机;

[0032] 4表示用于冷凝压缩后的循环气流的冷凝器;

[0033] 4表示用于冷凝压缩后的循环气流的冷凝器;

[0034] 5表示用于储存冷凝液的储罐;

[0035] 6表示与储罐5相连接的流体输送设备;

[0036] 7表示与流体输送设备6和循环管路相连的阀门。

[0037] 8表示用于分离冷凝后的循环气流的气液分离器;

[0038] 9表示于气液分离器液流支管和冷凝液储罐相连的阀门;

[0039] 10表示与气液分离器液流支管连接的冷凝液储罐;

[0040] 11表示与储罐10相连接的流体输送设备;

[0041] 12表示与流体输送设备11和流化床相连的阀门。

[0042] 图3为随清洗时间压差变化趋势图。

具体实施方式

[0043] 虽然参考性实施方案描述了本发明,但本领域技术人员将理解,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以做出各种改变和修改。因此本发明不限于作为实施本发明的最佳方式公开的特定实施方案,而是包括落入所附权利要求书范围内的实施方案。

[0044] 如图1所示,在本发明的一个优选实施例中,在一定的聚合温度和压力下,循环气

体通过流化床反应器,乙烯单体部分聚合,循环气体加热升温。新鲜反应的从流化床反应器上部导出的循环气流先与原料乙烯和氢气混合,进入循环气流压缩机升压,再与补充的共聚单体和回收单体混合,进入循环气流冷凝器部分冷凝。冷凝液储罐通过流体输送设备的引出管路与冷凝后的循环气流管路相通,实现循环气流与补充的冷凝液混合进料输送至流化床反应器,有利于防止流化穿反应器产生积液。

[0045] 如图2所示,在本发明的一个优选实施例中,在一定的聚合温度和压力下,循环气体通过流化床反应器,乙烯单体部分聚合,循环气体加热升温。新鲜反应的从流化床反应器上部导出的循环气流先与原料乙烯和氢气混合,进入循环气流压缩机升压,再与补充的共聚单体和回收单体混合,进入循环气流冷凝器部分冷凝。冷凝后的循环气流进入气液分离器进行气液分离,气液分离器中分离的气相流股通过气流支管重新返回流化床下部。气液分离器中分离出的冷凝液通过液流支管进入储罐,而后冷凝液通过流体输送设备的引出管路返回流化床反应器。

[0046] 实施例1

[0047] 采用如图1所示的低密度聚乙烯气相流化床在线清洗工艺流程进行清洗。

[0048] 采用Z-N催化剂,控制气相流化床反应器反应压力2.3MPa,反应温度为86℃,。从流化床上部导出的循环气流包括乙烯、丁烯-1、异戊烷、氢气、氮气、甲烷、乙烷等,在循环气流中补充加入异戊烷,可冷凝的异戊烷占循环气流总量的18%。循环气流经压缩、冷凝后,形成气液混合物,其中气相密度为26kg/m³,液相流股主要为异戊烷,密度为597kg/m³,液相流股的量占循环气流中的可冷凝物质的总量的89%,气相流股的压力与冷凝后的循环气流的压力相比压降为12KPa,在线清洗时间为45h。在同等控制条件下,对比反应系统清洗前与清洗后发现,反应系统总压差下降了25KPa,换热器对数平均温差提高了10.5℃,撤热能力明显提高,反应系统内部得到在线清洗。清洗后,反应负荷满足运行17.0T/h的要求,产品质量稳定,效果良好。

[0049] 对本实施例反应系统在线清洗时,各装置随清洗时间压差变化趋势图见图3。

[0050] 对本实施例在线清洗前和在线清洗后各装置压差变化进行对比见表1。

[0051] 表1生产丁烯-1牌号在线清洗前后装置压差变化数值对比

装置压差	在线清洗前	在线清洗后	差值
压缩机入口 滤网压差/Kpa	5.53	5.01	0.52
压缩机进出口压差/Kpa	200	187	13
换热器管程压差/Kpa	72	64	8
分布板压差/Kpa	47	44	3

[0052] 实施例2

[0054] 采用如图1所示的低密度聚乙烯气相流化床在线清洗工艺流程进行清洗。

[0055] 采用Z-N催化剂,控制气相流化床反应器反应压力2.35MPa,反应温度为87℃,。从流化床上部导出的循环气流包括乙烯、己烯-1、氢气、氮气、甲烷、乙烷等,在循环气流中补充加入己烯,其中可冷凝的己烯占循环气流总量的23%。循环气流经压缩、冷凝后,形成气液混合物,其中气相密度为29kg/m³,液相流股为己烯,密度为650kg/m³,液相流股的量占循环气流中的可冷凝物质的总量的60%,气相流股的压力与冷凝后的循环气流的压力相比压

降为6KPa,在线清洗时间为86h。在同等控制条件下,对比反应系统清洗前与清洗后,反应系统总压差下降了20KPa,换热器的对数平均温差提高了9.7℃,撤热能力明显提高,反应系统内部得到在线清洗。清洗后,反应负荷满足运行17.0T/h的要求,产品质量稳定,效果良好。

[0056] 对本实施例在线清洗前和在线清洗后各装置压差变化进行对比见表2。

[0057] 表2生产己烯-1牌号在线清洗前后装置压差变化数值对比

装置压差	在线清洗前	在线清洗后	差值
压缩机入口 滤网压差/Kpa	5.17	4.78	0.39
压缩机进出口压差/Kpa	197	188	11
换热器管程压差/Kpa	71	64	5
分布板压差/Kpa	43	40	3

[0059] 实施例3

[0060] 采用如图2所示的低密度聚乙烯气相流化床反应系统进行在线清洗。

[0061] 采用Z-N催化剂,控制气相流化床反应器反应压力2.3MPa,反应温度为86℃,。从流化床上部导出的循环气流包括乙烯、丁烯-1、异戊烷、氢气、氮气、甲烷、乙烷等,其中可冷凝的异戊烷占循环气流总量的20%。循环气流经压缩、冷凝后,进入气液分离器进行分离。分离得到的气相密度为27kg/m³,液相流股为异戊烷,密度为600kg/m³,液相流股的量占循环气流中的可冷凝物质的总量的87%,气相流股的压力与冷凝后的循环气流的压力相比压降为11KPa,在线清洗时间为40h。在同等控制条件下,对比反应系统清洗前与清洗后,反应系统总压差下降了29KPa,换热器对数平均温差提高了11.3℃,的撤热能力明显提高,反应系统内部得到在线清洗。清洗后,反应负荷满足运行17.0T/h的要求,产品质量稳定,效果良好。

[0062] 对本实施例在线清洗前和在线清洗后各装置压差变化进行对比见表3。

[0063] 表3生产丁烯-1牌号在线清洗前后装置压差变化数值对比

装置压差	在线清洗前	在线清洗后	差值
压缩机入口 滤网压差/Kpa	5.51	4.92	0.59
压缩机进出口压差/Kpa	203	189	14
换热器管程压差/Kpa	74	65	9
分布板压差/Kpa	48	44	4

[0065] 实施例4

[0066] 采用如图2所示的低密度聚乙烯气相流化床反应系统进行在线清洗。

[0067] 采用Z-N催化剂,控制气相流化床反应器反应压力2.3MPa,反应温度为86℃,。从流化床上部导出的循环气流包括乙烯、己烯-1、异戊烷、氢气、氮气、甲烷、乙烷等,其中可冷凝的己烯和异戊烷占循环气流总量的25%。循环气流经压缩、冷凝后,进入气液分离器进行分离。分离得到的气相密度为28kg/m³,液相流股为异戊烷,密度为632kg/m³,液相流股的量占循环气流中的可冷凝物质的总量的67%,气相流股的压力与冷凝后的循环气流的压力相比压降为6KPa,在线清洗时间为53h。在同等控制条件下,对比反应系统清洗前与清洗后,反应系统总压差下降了24KPa,换热器的对数平均温差提高了10.1℃,撤热能力明显提高,反应系统内部得到在线清洗。清洗后,反应负荷满足运行17.0T/h的要求,产品质量稳定,效果良

好。

[0068] 对本实施例在线清洗前和在线清洗后各装置压差变化进行对比见表4。

[0069] 表4生产丁烯-1牌号在线清洗前后装置压差变化数值对比

装置压差	在线清洗前	在线清洗后	差值
压缩机入口 滤网压差/Kpa	5.27	4.81	0.46
压缩机进出口压差/Kpa	199	186	13
换热器管程压差/Kpa	72	66	6
分布板压差/Kpa	45	41	4

[0071] 从以上四个实施例中可以看出,利用根据本发明的低密度聚乙烯气相流化床反应系统的在线清洗方法,可对反应器分布板、换热器入口隔栅、压缩机入口滤网进行有效冲刷和清洗,减少堵塞物,反应系统总压降下降,反应系统内部得到在线清洗,提高操作稳定性,有效延长运行周期。

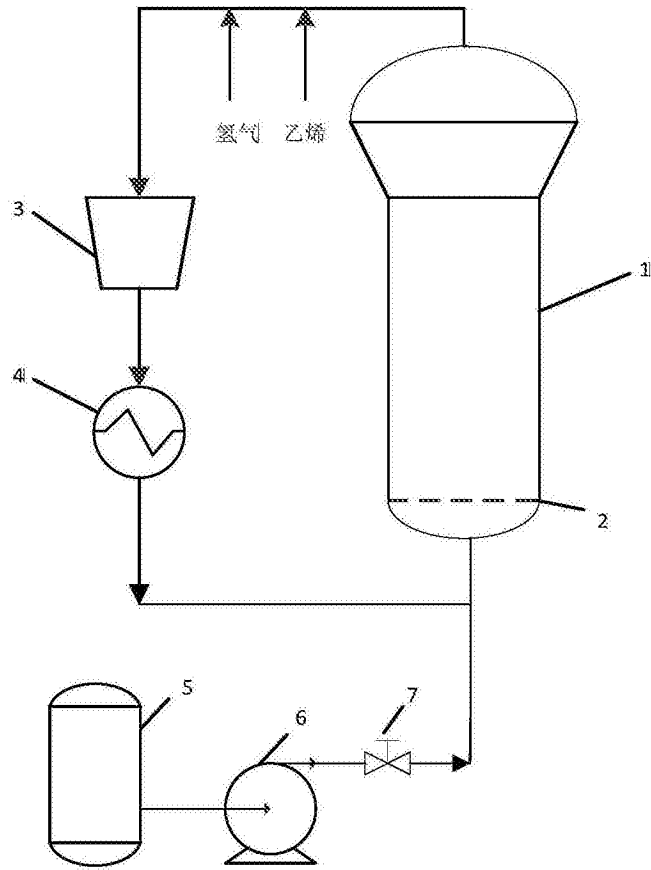


图1

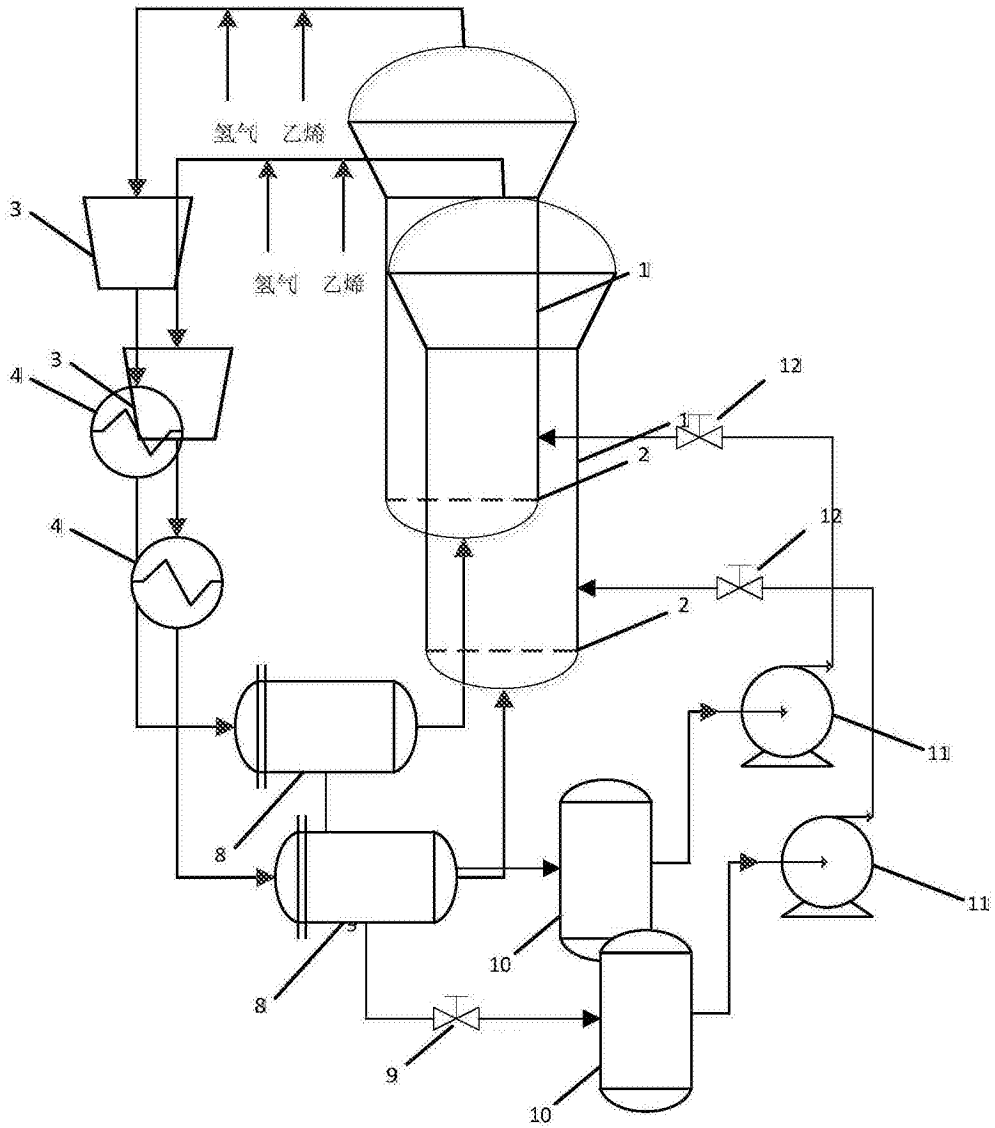


图2

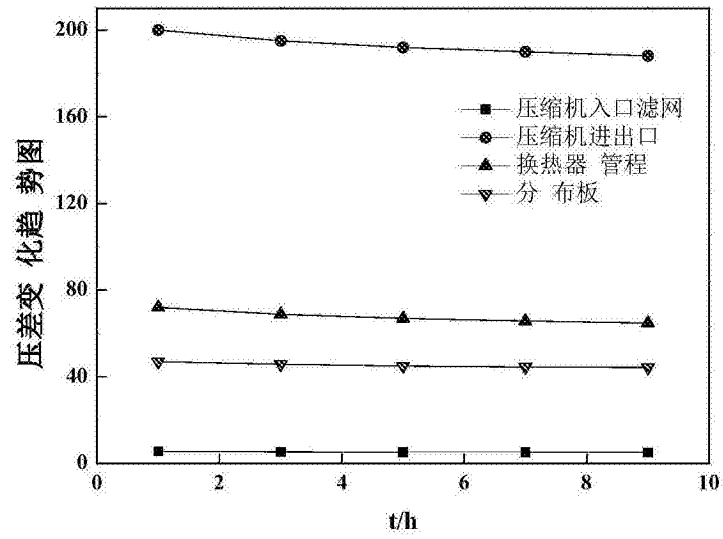


图3