

高品质共聚单体己烯-1 生产成套技术

■ 2014 年



中国石油天然气集团公司 科技管理部

拥有己烯-1，烯烃共聚更给力！





目 录

1	简 介	3
2	特色技术	4
3	典型案例	9
4	科研装备	11
5	资质标准	14
6	专家团队	16



中国石油

中国石油天然气集团公司（简称“中国石油集团”，英文缩写：CNPC）是根据国务院机构改革方案，于1998年7月在原中国石油天然气总公司的基础上组建的特大型石油石化企业集团，系国家授权投资的机构和国家控股公司，是实行上下游、内外贸、产销一体化、按照现代企业制度运作，跨地区、跨行业、跨国经营的综合性石油公司，主要业务包括油气业务、石油工程技术服务、石油工程建设、石油装备制造、金融服务、新能源开发等。中国石油天然气集团公司2013年国内生产原油1.13亿吨，生产天然气888.4亿立方米，加工原油1.46亿吨，全年实现营业收入2.76万亿元，实现利润1880亿元。

2013年，中国石油在世界50家大石油公司综合排名中位居第4位，在全球500家大公司排名中位居第5位。

中国石油天然气集团公司履行资源、市场和国际化战略，坚持“主营业务战略驱动，发展目标导向，顶层设计”科技发展理念和“自主创新、重点跨越、支撑发展、引领未来”的指导方针，以国家科技重大专项为龙头、公司重大科技专项为核心、重大现场试验为抓手、重大装备、软件、产品、标准为载体，持续推进科技进步，提升科技创新能力，取得一大批具有自主知识产权的先进实用技术。

高品质共聚单体己烯-1生产成套技术就是具有代表性的重大创新成果之一。

奉献能源 创造和谐

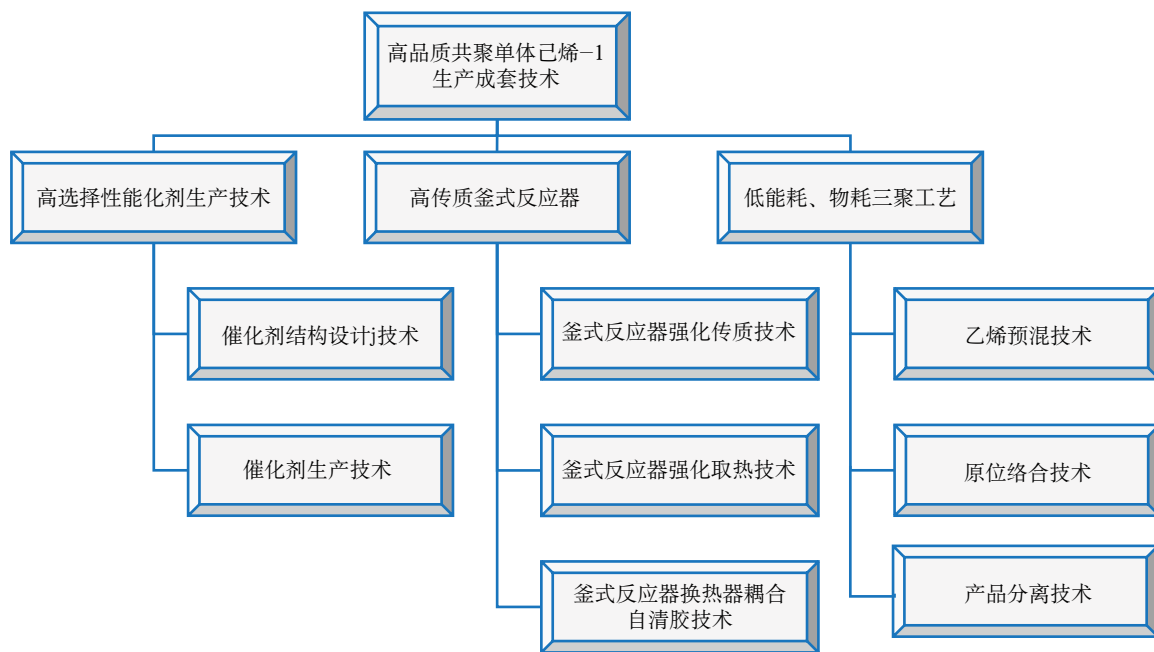
1

简介

己烯-1 是一种重要的化工原料，主要用于生产高性能线性低密度聚乙烯和高密度聚乙烯，能够显著提高聚乙烯树脂的性能及附加值。中国石油致力于己烯-1 的研究开发，经过不懈努力完成了从试验室研究到工业化的转化，取得了技术上的重大突破，形成了集催化剂、设备、工艺于一体的成套技术，核心技术达到国际先进水平，已形成 500 万字的“万吨级己烯-1 生产成套技术工艺包”1 套，具有完全自

主知识产权，获得 6 项中国发明专利、3 项技术秘密和 2 项企业标准。

开发的高品质共聚单体己烯-1 生产成套技术已在国内获得成功应用，装置一次性开车成功，实现“安稳长满优”运转，生产的己烯-1 产品质量优良，满足下游不同系列聚乙烯催化剂的技术要求，共聚产品性能稳定，得到客户的一致好评。



2

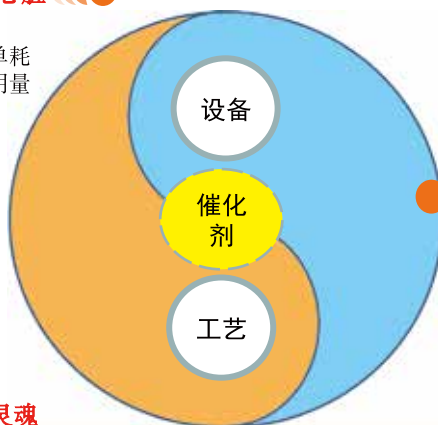
特色技术

自主开发的高品质共聚单体己烯-1 技术是集催化剂、工艺、设备于一体的成套技术。

催化剂是成套技术的**心脏**

核心竞争力

- 高选择性有助于降低单耗
- 高活性可降低催化剂用量



工艺是成套技术的**灵魂**

技术经济性和安全性

- 低能耗工艺有利于提高经济性
- 可靠的工艺具有更强竞争力

设备是工业装置的**躯体**

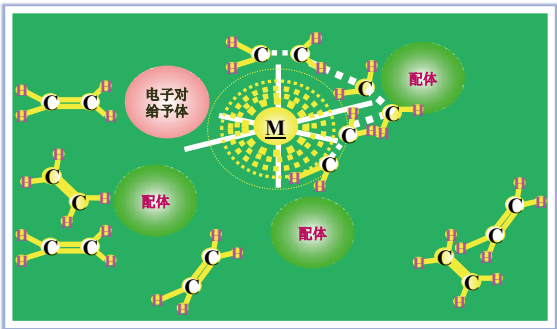
技术独创性

- 核心设备：釜式反应器
- 最大限度发挥催化剂效能

2.1 高选择性催化剂生产技术

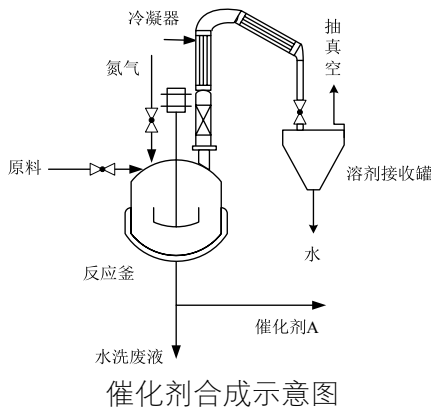
催化剂是己烯-1 技术的核心，开发的催化剂，具有高效、催化条件温和的优点，为降低装置操作难度、减少设备投资、缩短分离流程奠定了基础。

与其他技术催化剂相比，中国石油以三聚机理为切入点，提出、运用了“限位—诱导”双效应协同理论，自主开发出了高效催化剂，该催化剂包括主催化剂、配体、助催化剂和给电子体四种组分，提高了催化剂活性和己烯-1 选择性，降低了装置单耗和催化剂消耗，提高了装置的经济效益。



● 以双功能集成优化设计新思想指导，开发出新型含氮杂环配体及含卤素给电子体，实现催化剂位阻、活性中心电子云密度可控，能够最大限度发挥催化效能。

● 开发出单釜生产主催化剂原液的沉淀复分解制备技术，进行了催化剂生产技术的创新，工艺简单，物料损失减少，催化剂合成收率提高到 80%。



催化剂合成示意图



催化剂合成装置

2.2 高传质釜式反应器

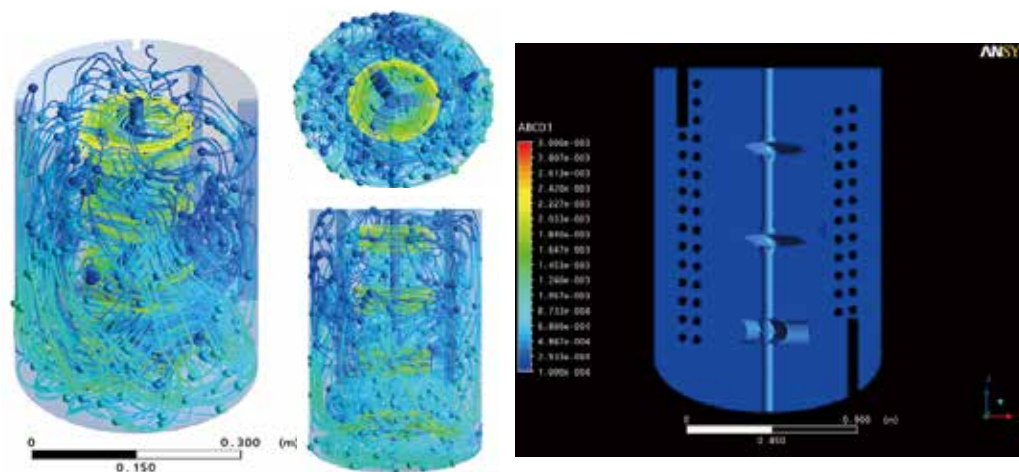
基于反应受气—液传质过程控制的特点，首次开发出具有强制取热特性的高传质釜式反应器，并成功应用于乙烯三聚合成己烯-1工艺，利用釜式反应器气—液混合能力和分散效果佳的特性，提升了设备的传质、撤热能力，最大限度地发挥液相催化剂效能，保证了装置长周期稳定运转。



◆釜式反应器强化传质技术

在釜式反应器开发过程中，通过反应器组合搅拌桨和强制循环构件的优化设计，实现反应器强化传质。

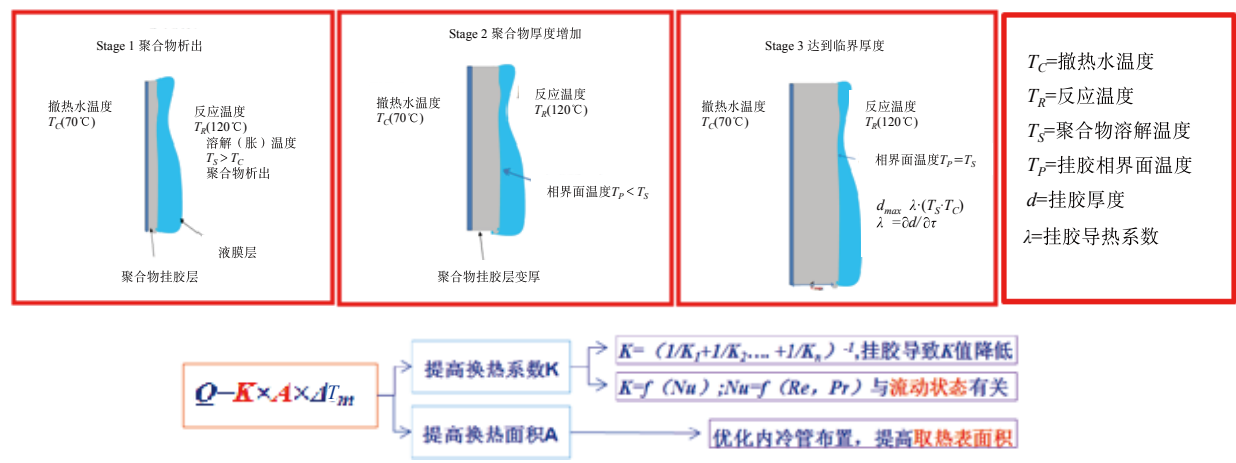
- 增加了气液接触表面积、加快催化剂分散及乙烯在液膜中扩散速率。
- 提高了物料混合速率，消除局部浓度不均对反应造成的不利影响，有效提高反应速率。



◆釜式反应器换热器耦合自清胶技术

针对反应副产物易在换热器表面挂胶，降低撤热能力的情况，首次建立了釜式反应器内冷管挂胶的物理—数学模型，开发出自溶胶技术。

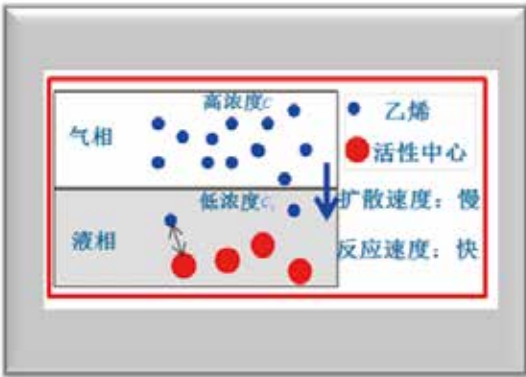
- 解决了聚合物挂胶影响反应器取热问题。
- 确保了装置的“安稳长满优”运转。



2.3 低能耗、物耗三聚工艺

针对乙烯三聚合成己烯-1 反应速率受液相中乙烯浓度影响的情况，开发了乙烯预混技术。

- 强制提高了液相反应区内乙烯浓度，增加乙烯与活性中心接触能力。
- 催化剂效能提高，装置能耗降低。



针对三聚粗产品中各组分物化特性，采用模拟计算等方法对工艺流程分离序列、能量集成、控制方案进行优化，开发了“粗分—精馏”两段三塔的分离技术。

- 工艺流程简单，大幅度减少了高压蒸汽的用量，降低了装置的能耗。
- 产品纯度高，满足下游聚烯烃装置的要求。

己烯-1 产品规格

组分	单位	实测值
己烯-1	$\omega\%$	99.48
正 α -烯烃	$\omega\%$	99.68
内烯烃	$\omega\%$	0.42
过氧化物	mg/kg	< 0.6
苯	mg/kg	未检出
硫	mg/kg	未检出
氯	mg/kg	<1.0

3 典型案例

利用石化院自主开发的成套技术，在大庆石化公司建立了首套基于釜式反应器的乙烯三聚合成己烯-1装置，运行结果表明装置操作易控、能够实现长周期平稳运行，生产的产品质量优良，效益显著。



大庆石化 5000t/a 己烯-1 装置

采用该技术在独山子石化公司正在建设 2 万吨级/年己烯-1 生产装置, 2014 年装置建成投产, 实现己烯-1 技术万吨级的飞跃。



独山子石化 2×10^4 t/a 年己烯-1 装置

己烯-1 在下游全密度装置上得到成功应用，生产出了多个牌号的乙烯/己烯-1 共聚产品，包括 HPR18H10AX、HPR18H20DX，DGDZ-2400、DMDA-8920、DMDA-6200、HF-7042 等。共聚产品性能稳定，得到客户的一致好评。



大庆石化 $25 \times 10^4 \text{t/a}$ 聚乙烯装置



乙烯/己烯-1 共聚聚乙烯制品

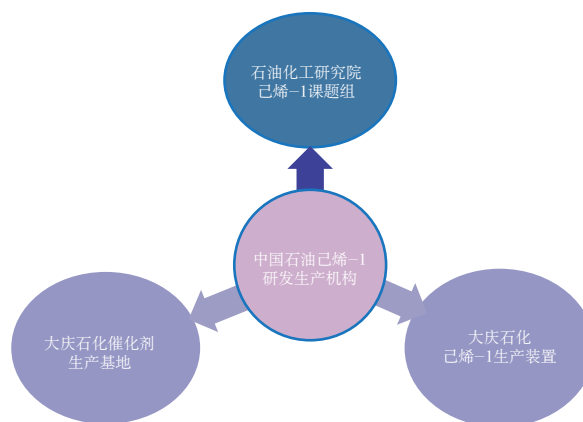
4

科研装备

拥有装备先进的催化剂生产基地、天然气化工重点实验室、高层次人才的博士生流动站，具备集科研开发、技术服务、生产经营于一体的科研实体。

催化剂合成研究平台

- 拥有催化剂合成生产装置三套。
- 催化剂小试合成反应釜（1L）
- 催化剂中试生产装置（50L）
- 催化剂生产基地（4000L）



己烯 -1 催化剂合成装置

催化剂评价研究平台

- 己烯-1 催化剂小试评价装置一套 (1L、2L)
- 乙烯三聚合成己烯-1 催化剂及工艺研究中试装置一套 (300t/a)
- 真空无水无氧操作系统和产品后处理设施一套



己烯-1 小试装置



无水无氧操作系统



己烯-1 中试装置

产品分析测试平台

己烯-1 成套技术设施齐全，拥有大型分析仪器 10 多套，等离子发射光谱仪、色谱分析仪、核磁共振波谱仪



HP-6890 气相色谱仪



AVANCE III400MHz 核磁共振波谱仪



Optima5300DV 等离子发射光谱仪



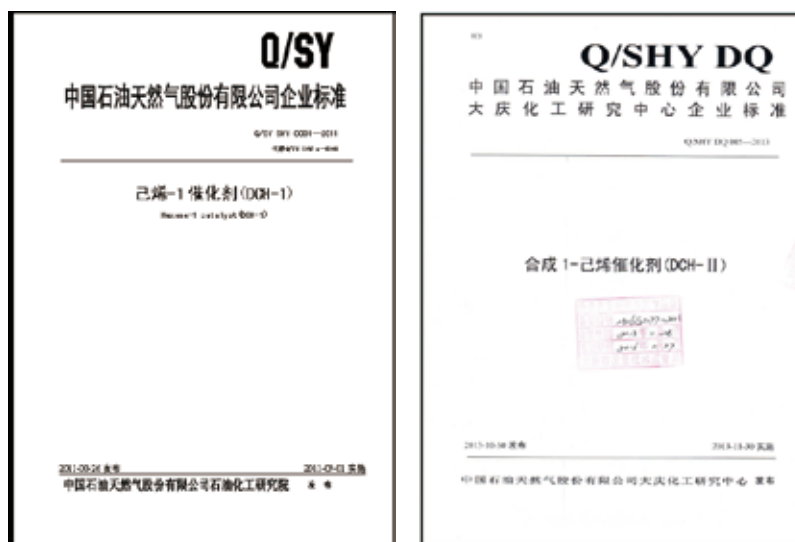
ANTEK9000VLS 硫分析仪

5 资质标准

标准

己烯-1 催化剂 (DCH-1) (Q/SY SHY 0001-2011)

合成 1-己烯催化剂 (DCH- II) (Q/SHY DQ 005-2013)



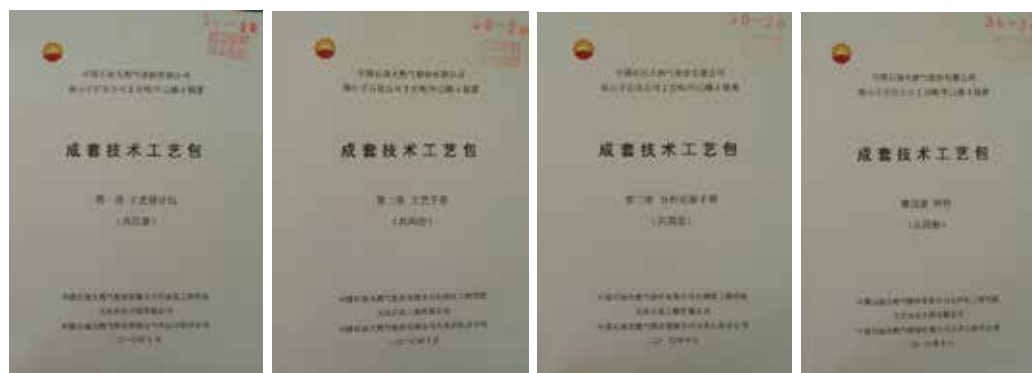
专利

ZL03153517	一种在乙烯齐聚催化剂体系存在下制备 1-己烯的方法
ZL03153509	一种在乙烯齐聚催化剂体系存在下制备 1-己烯的新方法
ZL00107545.4	一种乙烯齐聚制 1-己烯的催化剂
ZL201120478346.4	制备己烯-1 催化剂的多功能反应器
ZL200910243233.3	一种用于乙烯三聚合成己烯-1 的催化剂及其应用
ZL2012020606140.9	一种 1-己烯合成反应釜



工艺软件包

中国石油天然气股份有限公司独山子石化公司 2 万 t/a 己烯-1 装置成套技术工艺包。



6

专家团队



王 刚 高级技术专家，教授级高工，具有 30 多年从事聚烯烃研发及生产管理经验，负责协调“己烯-1 成套技术”的工业应用推广。发表论文 32 篇，取得发明专利 34 项，获国家及省部级科技进步奖 35 项。
电话：0459-6765235
Email：wg-ds@petrochina.com.cn



王斯晗 高级技术专家，教授级高工，具有 20 多年从事聚烯烃研发及生产管理经验。负责完成“己烯-1 成套技术”的科研开发及工业应用，主持完成“万吨级己烯-1 生产成套技术工艺包”。发表论文 40 多篇，获国内外发明专利 35 项；获中国专利优秀奖 1 项，获中国专利优秀奖 1 项，获集团公司科技进步二等奖 1 项，三等奖 1 项，黑龙江省创新成果奖 1 项。
电话：0459-6765220
Email：wsh459@petrochina.com.cn



凌人志 高级技术专家，教授级高工，具有 23 年现场生产管理经验，负责指导己烯-1 工业应用试验现场技术方案的调整，成获得 10 多项省部级科研成果，发表论文 17 篇，获国内外发明专利 19 项。
电话：0459-6769152
Email：lrzhe@petrochina.com.cn



刘明辉 高级技术专家，教授级高工，长期从事现场技术指导，负责己烯-1 工业应用装置的建设、生产以及现场技术方案的调整，成获得 20 多项省部级科研成果，发表论文 37 篇，获国内外发明专利 36 项。
电话：0992-3871138
Email：liuminghui8@petrochina.com.cn



朱少鹏 工程师，具有 20 多年从事现场生产管理经验，负责己烯-1 装置的全面建设、开工。获得 9 项省部级科研成果，发表论文 13 篇，获国内外发明专利 12 项。
电话：0459-6769152
Email：zhsphe@petrochina.com.cn



刘枫林 工程师，具有 18 年从事现场生产管理经验，参与完成己烯-1 的建设、投产。获得 7 项省部级科研成果，发表论文 17 多篇，获国内外发明专利 9 项。
电话：0459-6769153
Email：lflhe@petrochina.com.cn



吴南屏 高级工程师。从事工程设计 20 多年，主持参与过多个项目的设计开发。负责完成“己烯-1 技术”的工程化设计开发，曾任大庆石化公司、独山子石化公司的“己烯-1 装置”设计经理，装置均一次开车成功，各项指标都达到国内先进水平。获集团公司科技进步一等奖 1 项，省部级优秀设计一等奖 1 项，二等奖 4 项，三等奖 3 项。
电话：0459-6739169
Email：wunp-ds@petrochina.com.cn



联系人：刁顺 先生
电 话：86-10-5998-6059
Email: sdiao@cnpc.com.cn

Contact: Mr. Diao Shun
Tel: 86-10-5998-6059
Email: sdiao@cnpc.com.cn



