

国产白油替代进口凡士林油在聚丙烯装置的应用

梁永刚

中国石化荆门分公司聚丙烯部 湖北 荆门 448002

【摘要】：荆门石化 10 万吨/年聚丙烯装置催化剂使用自产 68#（II）白油替代进口凡士林油，通过配制过程及使用结果分析，指出使用后操作上存在的问题，提出解决方案，对比了使用前后产品质量的变化，给出相关使用建议。

【关键词】：聚丙烯装置；68#（II）白油；凡士林油；催化剂配制；产品质量

DOI:10.12417/2705-0998.26.11.005

1 前言

中国石化荆门分公司 10 万吨/年聚丙烯装置于 1999 年建成，装置原设计能力为 7 万吨/年聚丙烯均聚粒料，经过多次改造，现设计能力 10 万吨/年聚丙烯。本装置采用国产化第一代环管液相聚丙烯工艺技术。可生产拉丝级、薄膜级、纤维级和注塑级等 4 大类 25 个牌号的聚丙烯产品。

2 凡士林油使用情况

2.1 凡士林油的作用

在聚丙烯装置上，凡士林油一是作为溶剂，将外给电子体配制成一定浓度的溶液使用，用于精确控制产品的等规指数；

（1）二是与凡士林脂、主催化剂按一定比例配制成 10℃ 的膏体，以保证主催化剂能均匀地加入反应系统，实现生产连续化。

2.2 自产 68#（II）白油替代进口凡士林油存在的风险

由于凡士林油与聚丙烯催化剂体系的主催化剂、第三组分直接接触。自产 68#（II）白油（以下简称自产白油）其本身质量的好坏对催化剂体系性能的发挥产生巨大的影响。

2.2.1 杂质的影响

包括水和其他杂质两个方面。

水能够与主催化剂和外给电子体发生反应，分别生成 HCl 和 CH₃OH，从而导致催化剂活性、产品等规指数下降。（2）如果等规指数低于 95%，则无规物增多，产品发粘，进而堵塞反应器出料管线，引起 D301 底部出料阀堵，装置将被迫停工。

其他杂质分两类，一类可以与主催化剂体系中的组分发生反应，导致催化剂体系的活性或定向能力改变而影响生产和产品质量，包括硫化物、砷化物、氧气、一氧化碳、甲醇等。另一类属于惰性组分，不会与主催化剂体系发生反应，但会进入最终产品，可能影响产品的灰分和下游加工性能。（3）

2.2.2 白油粘度的影响

白油在配制主催化剂时，如果粘度过小，主催化剂更容易发生沉降，催化剂浓度的变化轻则导致停主催化剂，造成生产波动。严重时可能造成甩环管或环管爆聚的严重后果。（4）反之；如果粘度过大，导致主催化剂膏体流动性下降，则造成

Z203 堵，催化剂无法加入反应器而出现生产波动，甚至非计划切断进料（4）。

3 试用过程

3.1 自产白油试用前的准备

自产白油 6 桶，合计 1.02 吨。对自产白油和进口凡士林油同时采样分析。其指标基本相当（对标进口凡士林油指标），达到试用条件。具体分析如下表 1 和表 2。

表 1 自产白油分析结果

工业白油 68#(II)	分析结果
密度（20℃）kg/m ³	865.6
运动粘度（40℃）mm ² /s	67.52
闪点（开口），℃	235
倾点，℃	-18
颜色，号	+30
腐蚀试验（100℃，3h），级	1h
硫含量，mg/kg	1.0
芳烃含量，%（质量百分数）	0.0073

密度及粘度是配制催化剂影响最大的两个指标（5），由表 1 表 2 对比看出，凡士林油与自产白油的粘度和密度数值相当。专门对水含量进行比对分析，分析结果为：自产白油水分 63ppm，进口凡士林油 15.2ppm。自产白油水分明显偏高，但均在进口凡士林油≤100ppm 的指标范围内。

3.2 试用过程

3.2.1 外给电子体的配制和投用

配制使用自产白油一桶、DONOR 25 公斤配制浓度 12.5% 外给电子体溶液。然后投用新配制外给电子体。

3.2.2 主催化剂的配制和投用

经外给电子体使用未发现异常情况，开始实施主催化剂试用。为尽量脱除水分，延长了氮气鼓泡时间，由之前的 2 小时

增加至 24 小时。用混合均匀的油脂 400L，配制 DQ-III 催化剂 80kg，批号为 DQ-20-C60，与前次使用批号一致。配制好后投用新配主催化剂，催化剂管线 PI142 压力 4.2MPa，比以往高。

为保证使用结果的准确性，分两次使用自产白油配制主催化剂。

4 结果分析

4.1 自产白油配制外给电子体前后产品的结果分析

4.1.1 催化剂活性

试用前后催化剂活性见表 2。

表 2 自产白油配制外给电子体前后催化剂活性对照表

生产日期	催化剂型号	生产负荷 t/h	D108 下降量 mm/h	催化剂活性 gPP/gcat	备注
2021/4/12	DQ-III	16.4	78.15	31.93	凡士林油
2021/4/13	DQ-III	15.9	76.12	31.65	凡士林油
2021/4/15	DQ-III	16.3	75.02	33.01	自产白油

2021/4/16	DQ-III	16.2	77.57	31.70	自产白油
-----------	--------	------	-------	-------	------

从表 3 可见，投用前后，主催化剂的活性均超过 30kgPP/gcat。最高达到 33.01 kgPP/gcat。投用自产白油配制的外给电子体后，对主催化剂的活性没有影响。

4.1.2 产品等规指数

试用前后产品等规指数外给电子体比值基本稳定，产品等规指数也基本稳定，达到产品质量标准要求。

4.2 自产白油配制主催化剂的使用结果分析

4.2.1 反应活性分析，在使用自产白油配制的主催化剂后，聚合活性均能够达到 30kgPP/gcat。从对比数据来看，催化剂活性有所下降。

4.2.2 产品质量分析

生产三种牌号产品质量结果如表 3。

表 3 生产三种牌号产品质量分析

产品牌号	采样日期	MFRg/10min	等规指数%(质量分数)	灰分%(质量分数)	拉伸弹性模量 MPa	拉伸屈服应力 MPa	拉伸断裂标称应变%	黄色指数	雾度 %	鱼眼个 /1520 cm ²	鱼眼个 /1520 cm ²	拉伸断裂应力 MPa	备注
F03D	4.1	2.87	97.1	0.016	1174	30.5	464	-4.6	1.7	0	0	/	凡士林油
	5.1	2.92	97.1	0.017	1124	30.3	502	-5.0	1.9	0	0	/	自产白油
T03	4.1	2.71	97	0.016	/	31.2	592	/	/	0	0	34.2	凡士林油
	4.2	2.95	96.8	0.018	/	31.6	596	/	/	0	0	33.4	自产白油
Y26	3.21	24.3	97	0.018	1292	32.1	540	/	/	0	0	21.9	凡士林油
	4.21	24.2	97.1	0.02	1304	32.2	566	/	/	0	0	22.3	自产白油

由表 5 可见，使用凡士林油和自产白油配制的主催化剂所生产的 4 三种产品质量方面差别不大 4。另外，从实际使用上并且未收到下游客户对产品质量的投诉和不良反映。

5 存在问题分析

5.1 投用后 PI142 压力偏高、波动加剧

投用自产白油配制的主催化剂后，主催化剂计量罐 D108 至预接触罐 D201 管线压力 PI142 升幅较使用进口凡士林油时偏高，且后续波动也大。

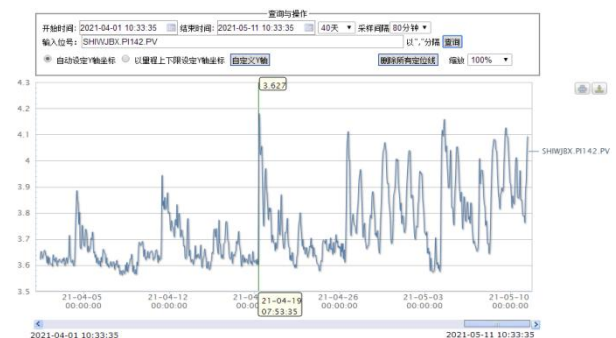


图 1 自产白油使用前后主催化剂 PI142 趋势图

从图 1 中开始投用自产白油配制主催化剂的时间节点可

以看出，投用后 PI142 波动较投用前波动明显加大、加剧。

分析原因为：4 在计量中出现不规范的地方，导致 2:1 配比配制出的油脂 4 粘度相应会有变化。主催化剂 4 在使用时就会表现出不同的压力趋势。4

5.2 自产白油含水量较高

自产白油与凡士林油含水量对比情况如表 4。

表 4 自产白油与凡士林油含水量对比情况

68#白油充装日期	68#白油含水量 (ppm)	凡士林油含水量 (ppm)	凡士林油合格证称含水量 (ppm)	凡士林油合格证含水量标准 (ppm)
4.13	63	15	20	≤100
5.7	43	--	--	

由表 7 可见，自产白油两次实测含水量均符合凡士林油合格证证含水量的标准，但比凡士林油分别高 2 至 3 倍。由于主催化剂直接加入油脂混合物进行配制，可能导致少量主催化剂与水发生反应而失效，最终表现活性略微降低。

5.3 自产白油对外给电子体的影响较小

虽然水能够与外给电子体发生反应，但由于外给电子体的

加入量远远大于水含量，消耗后的浓度仍然能够达到 10%以上。满足外给电子体设计浓度 10%的要求。故使用时基本没有区别。而主催化剂与水发生反应后配制的催化剂浓度会略低，故活性会略有变化。

6 结论与建议

自产 68#（Ⅱ）白油配制外给电子体、主催化剂投用后对产品质量基本无影响。所配外给电子体起到的作用与进口凡士林油持平。配制的主催化剂存在活性略有下降现象，但能够达到 3 万活性。可以替代进口凡士林油，满足使用要求，降低生产成本。按照 2020 年差价计算，荆门石化聚丙烯装置每年可以减少三剂费用 20 万元。

为降低 68#（Ⅱ）白油含水量高的问题。需要加强白油生产过程对含水量的控制，实际应用时加强氮气鼓泡操作，并根据主催化剂出口压力对主催化剂伴热情况进行调整，以降低自产白油对主催化剂出口压力等操作参数的影响。

实行 68#（Ⅱ）白油的规范充装，避免在装置馏出口充装带来的含水量较高、重量不均一的情况。

参考文献：

- [1] 张洪钧.优质凡士林产品及工艺研究[J].润滑油,1997,12(3),53-58.
- [2] 钱新华,王可.聚丙烯 N 催化剂的工业应用[J].石油炼制与化工,2000,31(1),6-9.
- [3] 张涛.聚丙烯产品灰分控制探讨[J].江西石油化工,2005.3.
- [4] 雷淑虹,李德旭.聚丙烯产品断裂强度的影响因素[J].合成树脂基塑料,2003,20(2),6-9.
- [5] 武大庆,李秀菊.聚丙烯主催化剂活性控制[J].石化技术及应用,1999,17(4),217-218,221.