

聚烯烃装置烷基铝系统可能存在的问题及解决措施

谢严超

中国石油化工股份有限公司天津分公司

摘要: 聚烯烃装置催化剂体系主要分为钛系催化剂、铬系催化剂、茂金属催化剂体系,均使用烷基铝作为引发剂,常见的烷基铝种类包括:三乙基铝、三异丁基铝、一氯二乙基铝、三正己基铝,在聚合工艺中烷基铝不仅承担着引发催化剂的作用,还用于消除反应系统中夹杂的杂质。

关键词: 烷基铝;引发剂;危险特性;凝固;措施

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2022.08.096

一、聚烯烃装置烷基铝需求

根据设计工况的不同,气相法聚乙烯工艺中钛系催化剂体系常使用三乙基铝、一氯二乙基铝、三正己基铝,其加入的比例与催化剂进料或者原料进料成比例关系。线性低密度聚烯烃装置三乙基铝加入量与乙烯进料量成比例控制关系,其比例约为200ppm。催化剂进料与一氯二乙基铝、三正己基铝进料成比例管线,比值一般控制在约0.45、0.25。按常规设计,以30万吨气相法聚乙烯装置为例,烷基铝消耗量约为:三乙基铝约30吨、一氯二乙基铝(13%)15吨、三正己基铝(50%)10吨。

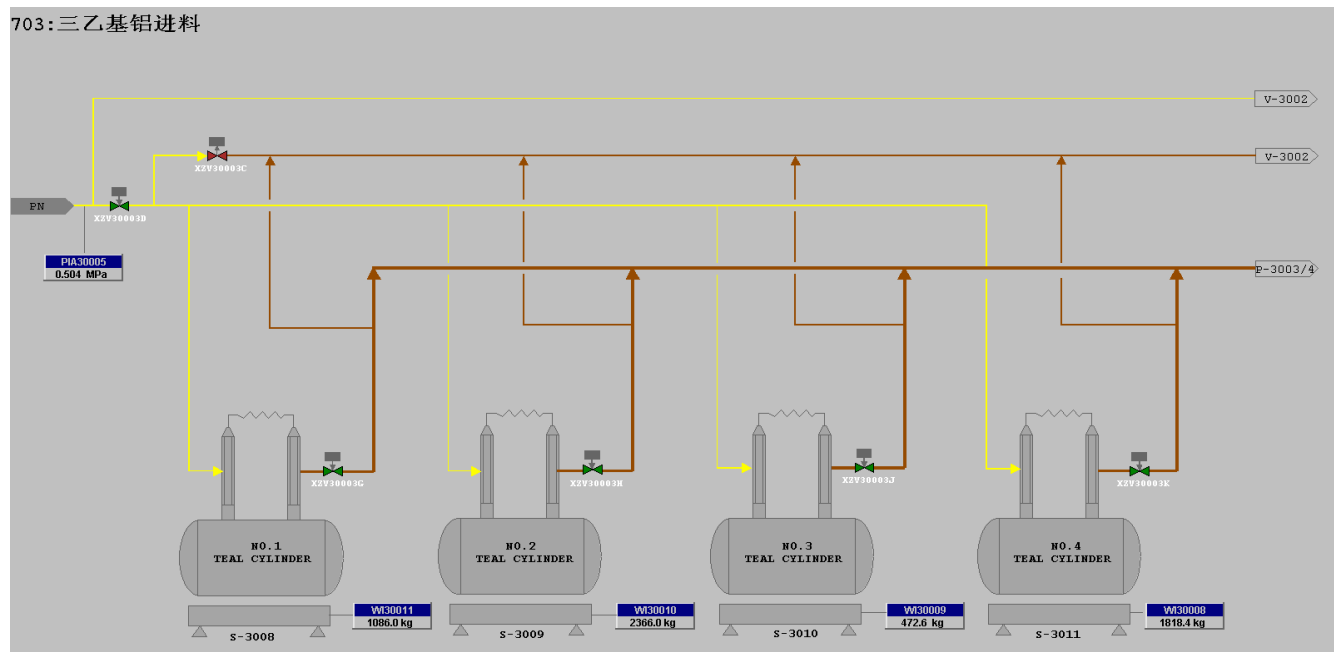
淤浆法聚乙烯工艺中使用的烷基铝主要为三乙基

铝,正常生产过程中与催化剂进料进行串级控制,其加入量约为催化剂使用量的约1.5倍。淤浆法聚乙烯工艺烷基铝选型规格要求为纯三乙基铝,30万吨/年高密度聚乙烯装置烷基铝年消耗量约14吨。

溶液法聚乙烯工艺中根据催化剂体系的差异,使用不同种类的烷基铝,钒钛体系催化剂使用三乙基铝,茂金属催化剂使用三异丁基铝,其使用量按照10万吨/年聚合产能计算约为30吨。

35万吨/年液相本体法(双环管)聚丙烯装置使用三乙基铝约12吨/年。

二、正常生产过程中涉及的操作和可能存在问题



图一 烷基铝系统移动钢瓶

1. 操作一: 烷基铝移动钢瓶的切换。

问题: 管线置换不彻底, 导致金属软管拆装过程中发生泄漏。

2. 操作二: 机泵设备、仪表检维修及安全校验。

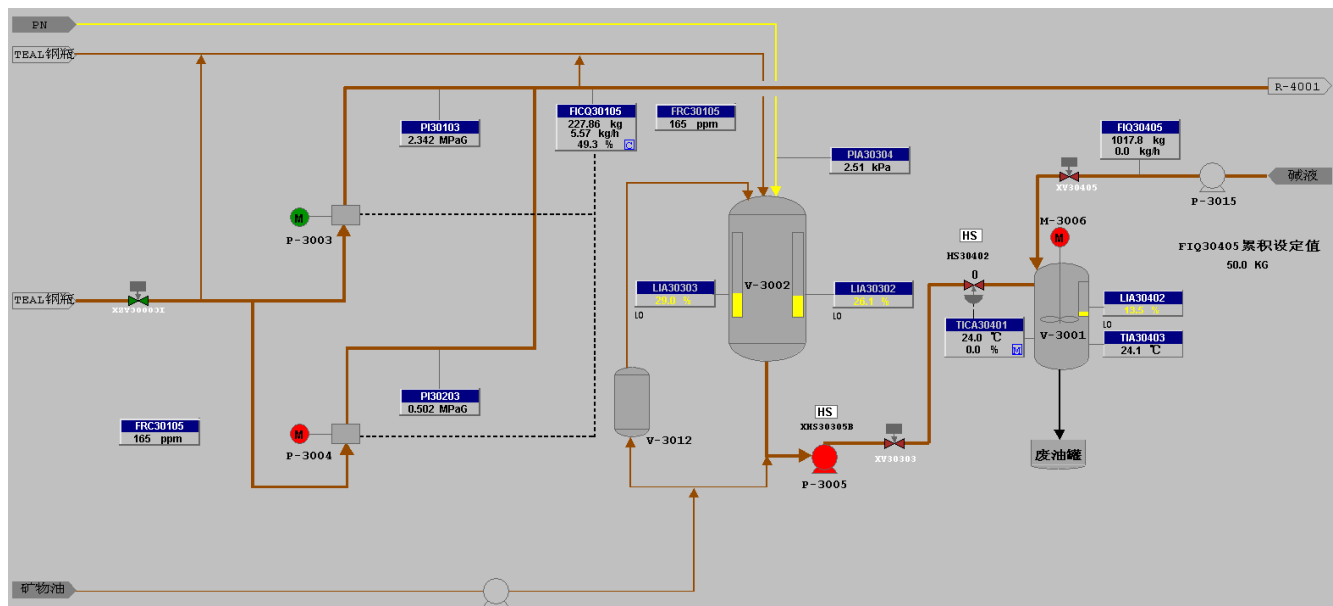
问题: 管线置换不彻底, 部分盲端存在烷基铝, 在拆卸过程中发生异常情况。

3. 操作三: 装置停车过程中要对系统进行倒空。

问题: 由于烷基铝系统管线较细, 分支较多, 设计过程中可能存在盲点不便于置换, 后续可能会存在风险。

4. 操作四: 装置内对烷基铝废液进行处理。

问题: 处理量过大, 烷基铝废液加入量过快导致系



图二 烷基铝系统废液处理系统

统超温超压，产生泄漏的风险。

5. 操作五：白油加注过程。

问题：白油冲洗系统是烷基铝单元常规配置，其作用是对管线中的烷基铝进行置换，利用烷基铝与白油的互容性，配合氮气进行充泄压操作把需要拆卸处的管线中烷基铝置换干净。当冬季低温工况，当影响置换效果；当加注的白油中水含量超标时会产生爆炸的风险。

6. 操作六：碱液加注。

问题：由于碱液具有性价比高、处理流程简单的特

点，聚烯烃装置通常选用20%浓度的碱液作为烷基铝中和剂，处理完成后再将废液交由外委进行处理。通常碱液的加注使用气动泵，当接口密封效果不佳时，可能会发生泄漏造成人员受伤。

三、针对以上问题提出解决措施

烷基铝具有高度的危险特性，高纯度的烷基铝与空气接触会发生燃烧，与水接触会产生爆炸，故生产使用过程中要及其关注安全可控，做好相应的安全保护。

1. 钢瓶切换过程充泄压一定要缓慢，排气过程要使

表一 烷基铝特性表

名称	性状	熔点	相对密度（水=1）	稳定性
三乙基铝	无色透明液体，具有强烈的霉烂气味。	-52.5℃	0.85 g/mL at 20 °C	1. 具有强烈刺激和腐蚀作用，遇水或醇分解生成氢氧化铝和三乙氧基铝。易燃。有毒。化学反应活性很高，接触空气会冒烟自燃。对微量的氧及水分反应极其灵敏，易引起燃烧爆炸。与酸、卤素、醇、胺类接触发生剧烈反应。遇水强烈分解，放出易燃的烷烃气体。 2. 稳定性 不稳定。 3. 禁配物 强氧化剂、酸类、水、氧、醇类、卤素、胺类。 4. 避免接触的条件 潮湿空气、空气。 5. 聚合危害 不聚合。
三异丁基铝	无色液体，溶于苯	4 至 6 °C	0.848 g/cm ³	将该物质保持在氮气中，避免释放到环境中。远离火源，禁止吸烟。禁止接触水。
一铝二乙基铝	澄清、黄色液体。	-50℃	0.96g/cm ³	暴露在空气或二氧化碳中会自燃。与水、强氧化剂、酸类、卤化烃、碱类和胺类接触剧烈反应。燃烧时能产生剧毒气体。具有强腐蚀性。
三正己基铝	液体	87℃	0.821g/ml	干燥、惰性气体中并且远离热源。 注意：-100℃以上会缓缓分解，产生H ₂ ，乙烯-1和铝。

用钢瓶氮气注入口进行泄压，避免将系统中的烷基铝带出。为了检验置换效果需要设计对地低点导淋进行排放，防止异常情况泄压产生危害。

2. 完善设计选型及系统相关配置，确保管线置换效果。

1) 烷基铝系统设计过程中要避免出现死角、盲端，要确保烷基铝在管线中的流动性。流程设计时，类似安全阀进出口、隔膜泵进出口要设置白油及氮气注入点，泵体设置跨线，用于管线置换。

2) 考虑到北方低温工况，要选用低凝固点的白油，防止白油流动性变差，影响置换效果；还可采用白油管线增加伴热的措施，确保低温工况下的使用。在白油加注过程中要对系统中的水分、氧含量进行检验，当水含量大于10ppm、氧含量大于100ppm时禁止使用。

3) 低温下烷基铝流动性变差，会影响输送效率及在系统中的分散效果，部分烷基铝会存在低温凝固的风险。根据烷基铝特性，在低温工况下，三异丁基铝和三正己基铝均可能产生凝固（三异丁基铝熔点 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ ，三正己基铝熔点 87°C ），导致聚合生产无法正常进行。结合聚合路线，选用高纯度烷基铝时要对系统进行伴热，以防止低温凝固。高纯度三异丁基铝规格：铝 $\geq 13.0\text{wt}$ ，三异丁基铝 $\geq 97.0\text{wt}$ ，三正丁基铝 $\leq 3.0\text{wt}$ 。根据设计选型，使用低浓度烷基铝也可避免物料发生凝固。结合目前厂家使用经验，80%浓度三异丁基铝不存在低温凝固现象，有利于安全操作、有效避免停车风险。

3. 碱液加注过程中要严格执行操作规程，必须双人操作，对接管处可能存在的泄漏点进行气密，并定期对金属软管处密封设施进行检查更换。启动气动泵前要固定好碱液桶中的抽吸金属管，防止突然脱落。加注过程缓慢调节气动泵阀门，直至加注完成后才能离开现场。

4. 工艺设计过程中要配置安全防护措施，防止对人员造成健康危害。

1) 为防止使用过程中管线出现泄漏，要采用厚壁不锈钢管线、选用耐火球阀、管道压力等级和材质均应满足生产工况。

2) 由于聚烯烃装置烷基铝加注管线管径较小，现场施工时要做好管线保护，建议烷基铝管线增加防撞钢梁，避免异常情况导致管线断裂。

3) 系统选用安全仪表阀门，仪表气源线采用塑料管线，当发生火灾事故时，若连锁未执行，可通过烧断仪表风管线将系统阀门处于事故安全状态。

4) 现场配置视频监控系统。烷基铝系统做为聚烯

烃装置重点监控单元，要实时对系统运行情况进行监控。操作人员在巡检过程中要实时关注现场温度表、压力表、液位计变化情况，夏季高温时要确保氮封管线不憋压。

5) 配置火灾报警系统及自动灭火系统。当发生火灾事故时可通过报警功能迅速触发并自动灭火。

5. 烷基铝系统配置低压精制氮气系统，由于金属软管耐压情况不及金属管，烷基铝系统使用氮气保压或者压送物料，未避免高压造成协同泄漏的风险，建议使用减压阀及氮气系统紧急切断阀。通常情况下，烷基铝系统氮气压力控制在 350KPaG ，当出现异常时，也通过连锁动作迅速将系统隔离。建议烷基铝系统配备高纯氮气钢瓶接口，当档期系统异常或者上游氮气中断时，可使用移动钢瓶确保氮封环境。

6. 操作人员要严格执行操作规范。现场操作前穿戴好劳动保护用品，常规配置包括：劳保鞋、安全帽、检修首套、铝箔服；确认好现场消防设置，包括C类灭火器。

四、结论

经过对聚烯烃装置烷基铝系统常见问题的分析，在装置工艺设计过程中要根据烷基铝选型特点完善工艺流程，关注点包括：可操作性、安全属性、运行稳定性，北方企业尤其要考虑北方冬季低温工况下防止物料凝固的风险。建议采用低凝固点的白油。若选用三异丁基铝和三正己基铝作为助剂，建议使用低浓度的烷基铝溶液（白油+烷基铝、溶剂+烷基铝）可防止生产过程中出现异常，其优点在于：一方面提高了操作安全性，减少厂内相关配套设施，另一方面可以避免装置内烷基铝单元加设保温、伴热造成的安全风险，有效解决了三异丁基铝低温条件凝固的问题，降低装置停车风险。

参考文献

- [1] 司文彬, 蔡永宏. 煤化工制聚烯烃产业形势分析[J]. 化学工程与装备, 2015(10): 206-208.
- [2] 吴长江. 我国聚烯烃产业技术的现状与发展建议[J]. 科学通报, 2022, 67(17): 1853-1862.
- [3] 徐舟. 苯乙烯装置节能优化[J]. 石油石化绿色低碳, 2017(05).
- [4] 王潇. 关于水泥成分对混凝土外加剂复配合成分析. 基层建设. 2016. 12.
- [5] 完继光, 安彩虹, 梅艳. 聚烯烃风送系统优化措施[J]. 石化技术, 2015, 22(01): 4-6.