

细旦丙纶专用聚丙烯生产工艺的优化

刘军^{1,2}, 胡清², 秦永宁¹, 刘春江¹, 李德旭²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中国石油兰州石化兰港公司, 甘肃 兰州 730060)

摘要:通过对国内目前所需细旦丙纶原料(聚丙烯)的质量指标进行调研, 制定出相应的质量指标体系。分析对比了化学降解法和氢调法生产细旦丙纶原料的优缺点, 介绍了氢调法生产的工艺流程。通过对生产中的各种工艺参数进行控制和调优, 开发并优化了生产细旦丙纶原料的工艺条件。实践证明: 通过控制好聚合加氢量、聚合反应的工艺条件, 加强丙烯精制, 提高主催化剂活性, 控制助催化剂的加入量, 就可生产出质量可靠、纺丝性能优良的细旦丙纶专用料。

关键词: 细旦丙纶; 聚丙烯; 氢调法; 化学降解法

中图分类号: TQ342.62

文献标识码: B

文章编号: 1001-7054 (2005) 11-0036-04

1 前言

目前国产纤维级聚丙烯切片可以满足普通丙纶生产的需求, 但一些高档产品仍需进口。随着国内对细旦和超细旦等高性能丙纶需求的增长, 对现有聚丙烯生产工艺进行开发, 从而生产出性能优良的细旦丙纶专用料, 成为目前聚丙烯生产研究的重点之一。生产细旦丙纶要求所用聚丙烯原料满足喷丝板孔道流动性好、熔体流动指数波动范围窄以及优异的抗老化性等指标。

本工作在原有 S800 纤维级聚丙烯生产工艺的基础上, 针对细旦丙纶生产, 组织攻关, 成功地开发并生产出性能优良的细旦丙纶专用料, 在 1 万 t/a 细旦丙纶生产线上使用取得了良好的效果。

2 质量指标的确定

影响细旦丙纶性能的质量项目主要是熔体流动指数 (MI) 及波动范围、等规指数和灰分等方面, 因为这几项指标对纺丝性能和成品丝质量最为直观。

收稿日期: 2005-06-23

作者简介: 刘军 (1969-), 男, 1991 年毕业于昆明化工学院环化系精细化工专业, 现从事聚烯烃技术管理工作。

2.1 熔体流动指数 (MI) 及波动范围

国内外厂家对 PP 熔体流动指数 (MI) 的要求不尽相同 (15~40 g/10 min)。兰港公司的 1 万 t/a 细旦丙纶生产线从 MI 为 15~35 g/10 min 的 PP 原料都使用过, 从实际生产来看, MI 并非越大越好。MI 过高, 断丝现象增多, 成品丝强度也受到影响; MI 过低, 流动性差, 生产负荷达不到要求。分子量分布也是决定可纺性的关键指标, 在具有一定 MI 的同时, 还要求有较窄的分子量分布。由于分子量分布测定复杂, 周期较长, 在实际生产中难以应用, 因此, 实际生产中只对 MI 的波动进行了考察。

2.2 等规指数

等规指数是考察聚丙烯结晶性能的重要指标。等规指数低, 会降低细流强度, 使细流粘并, 纺丝困难; 等规指数高, 纤维的拉伸强度、弯曲模量高, 有利于提高纤维的力学性能。

2.3 灰分

灰分 (即无机杂质) 含量也是影响纤维性能的重要指标, 灰分的存在使聚丙烯的纺丝性能和纤维质量下降。生产厂多采用高目数多层金属滤网除去无机杂质。灰分高造成纺丝过程中滤网使用周期变短, 换板频率增加, 影响生产效率。同时还会使纤维出现白点, 疵点增加。

2.4 质量指标

对细旦丙纶生产厂家进行调研，制定出细旦丙纶专用料的质量指标如表 1 所示。

表 1 专用料主要技术指标

项目	质量指标
熔体流动指数 / (g/10min)	16-20
屈服强度 /MPa	≥30.5
等规度 /%	≥97.0
灰分 /%	≤0.01
鱼眼 / (个/1520 cm ²)	≤5 (0.8 mm)
	≤25 (0.4 mm)

3 工艺开发

3.1 技术线路的选择

制备细旦丙纶专用料有两条途径：一是将普通聚丙烯进行化学降解；另一种是氢调法。

目前国内生产纤维级聚丙烯大多采用添加化学降解剂的方法提高 MI，生产比较方便，并且使原来分子量分布宽的聚丙烯通过降解达到分子量分布窄的要求。但是这一方法并不适用于细旦丙纶的生产。一方面因为细旦丙纶多用于卫生材料和服装，而化学降解剂一般都是过氧化物，无论添加量多少，都会有一定残留，使得纤维中存在自由基，造成纤维在短时间内发黄、发脆；同时对人体产生刺激作用，甚至造成皮肤的过敏等^[1]。另一方面，化学降解对纤维的形态结构也有一定影响，易形成中介相结构，分子链被破坏，不利于下一步的拉伸；而未经化学降解的则易形成较稳定的 α 晶形^[2]。

在聚丙烯生产工艺中通过分子量调节剂 (H₂) 可以控制产品的 MI。MI 对 H₂ 非常敏感，少量的 H₂ 就可使 MI 得到大幅提高^[3]。这种方法不仅可以降低生产成本，而且对环境无污染。由于该工艺所得产品对人体不会产生刺激，更适宜用作服装和卫生材料，因此我们采用氢调法生产细旦丙纶专用料。

3.2 生产工艺流程

兰港公司 11 万 t/a 聚丙烯装置采用三釜串联的三井油化连续本体法生产工艺 (图 1)。

第一、第二釜为液相反应釜，第三釜为气相反应釜。丙烯经过精制后进入第一反应釜，与催化剂、H₂ 在一定温度下发生聚合反应，反应后的浆

液利用压差送入第二反应釜继续反应，最后到第三反应釜进行气相聚合。第三反应釜上部的气体经冷凝后，液相丙烯进入凝液罐，不凝气经压缩机升压后重新送入第三反应釜；反应釜下部排出的粉料则进入干燥系统干燥，干燥后的粉料由风机送往挤压造粒机，与各种添加剂进行混炼造粒，成为合格产品。

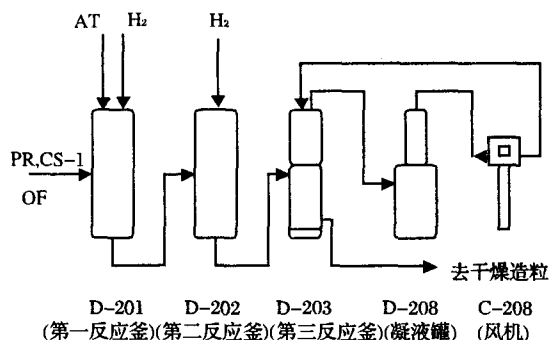


图 1 加氢聚合反应流程图

3.3 试生产

氢调法的难点在聚合工艺的控制，由于聚合工艺条件复杂，丙烯纯度、各反应釜聚合量、氢气与丙烯的摩尔比、温度、压力、料位都需加以控制，要调整到最佳状态难度很高。生产中需密切观察工艺控制条件，及时调整工艺参数。2004 年 2 月进行了试生产，数据如表 2。

表 2 细旦丙纶专用料分析数据

生产批号	熔体流动指数 / (g/10min)	屈服强度 /MPa	等规度 /%	灰分 /%	鱼眼 / (个/1520 cm ²)	
					0.8 mm	0.4 mm
LG092	18	36.7	98.2	0.016	4	5
LG093	17	36.2	98.2	0.010	4	6
LG094	15	36.6	98.2	0.010	4	7
LG905	15	35.4	98.2	0.014	4	7
LG104	16	37.2	98.0	0.010	3	7
LG105	17	37.2	98.0	0.010	4	6
LG106	13	37.7	98.0	0.010	4	3
LG107	13	37.2	98.0	0.012	4	5

这次共试生产了 8 批产品，只有 3 批合格，主要是 MI 波动大，最大值为 18 g/10 min，最小值为 13 g/10 min，其中 3 批产品灰分超标。对此，对工艺进行了进一步调整。

3.4 生产工艺的调整与优化

3.4.1 造成 MI 波动范围较大的原因

3.4.1.1 H₂ 进料流量波动较大

在丙烯液相本体聚合体系中，氢气在液相中的含量决定了聚丙烯 MI 的大小。H₂ 进料波动是造成 MI 不稳定的最直接因素。H₂ 进料波动，造成反应釜中 H₂ 浓度不均匀及不同时间反应釜中 H₂ 浓度大小不一。

针对以上问题，在生产中做如下调整：新上一套大的制氢装置，确保 H₂ 供应；更换高精度 H₂ 控制阀和校验 H₂ 流量计，保证 H₂ 的准确、稳定供给。

3.4.1.2 反应釜温度

考察在操作温度 70 ± 2 °C 时，反应釜压力、气液相中的氢气含量随温度的变化规律，结果见图 2^[4]。

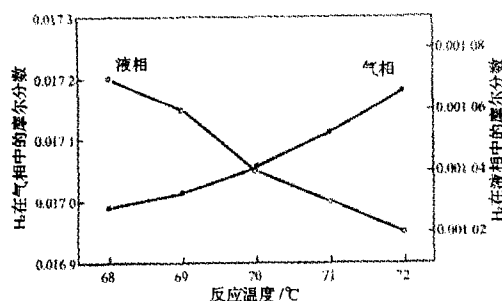


图 2 氢气在气液相中的含量随反应温度的变化

温度的变化影响气液平衡，导致组成发生变化。从图中可以看出：气相中氢气的摩尔分数随温度的升高而增加，液相中氢气的摩尔分数随温度的升高而减少。因此将反应温度控制在 68~69 °C，对生产高 MI 产品更为有利。

3.4.2 造成灰分超标的原因分析及应对措施

灰分来源于主催化剂和助催化剂。导致产品灰分偏高的主要因素是：催化剂的停留时间、催化剂的活性、助催化剂的加入量以及原料杂质影响。

3.4.2.1 催化剂停留时间

装置生产能力由原来的 7 万 t/a 提高到 11 万 t/a，使催化剂在反应器中的停留时间缩短，其结果是催化剂的活性得不到充分发挥即进入后系统。将 D-201、D-202 和 D-203 的料位由原来的 54 %、52 % 和 50 % 提高到 56 %、54 % 和 53 %，增加催化剂的停留时间。

3.4.2.2 催化剂的活性

通过预聚合可提高催化剂活性^[5]。预聚合就是在丙烯聚合前，用少量丙烯对催化剂、AlEt₃ 及给电子体在温和的条件下聚合一定时间，使催化剂表面包裹一层聚合物。经过预聚合可以使受到阻塞的活性中心暴露出来^[6]，从而提高了催化剂的活性，降低催化剂消耗。

3.4.2.3 助催化剂的加入量

助催化剂是聚合反应不可缺少的组分之一，常用的是 AlEt₃。它的主要作用一是将主催化剂还原并进一步反应形成活性中心；二是起清道夫作用，清除反应体系中的水、氧等有害物质^[3]，反应结束后 Al 残留在产品中，成为灰分的主要来源。将 Al/Ti 的摩尔比控制在 50~70 之间，根据装置负荷，及时调整 AlEt₃ 的加入量，降低产品中的灰分。

3.4.2.4 原料杂质的影响

丙烯聚合反应对原料杂质特别敏感，水、硫和砷对催化剂的活性影响严重。当少量杂质存在时，AlEt₃ 的进料量至少需要提高 25 %，灰分增加 0.004 % 左右。为此，一方面改造丙烯精制系统，新增三座精制塔，加强对水、硫和砷的脱除能力；另一方面强化对丙烯原料的监控，启用刚经过再生的精制塔，保证丙烯质量，降低催化剂消耗。

3.5 生产现状

经过工艺条件的逐步完善，在生产细旦丙纶专用料时，装置保持长周期平稳运行，优级品率达到 95 % 以上。在 1 万 t/a 丙纶装置上使用表明，能够满足 1.67~6.00 dtex 细旦丙纶的工艺生产，纺丝性能良好，纤维强度高、疵点少，组件使用周期长。

表 3 1.67 dtex 热轧型细旦丙纶短纤维分析数据

断裂强度 /cN·dtex ⁻¹	断裂伸长率 /%	线密度 /dtex	线密度偏差率 /%	疵点 /(mg/100g)
1.97	379.7	1.80	7.8	29.2

4 结论

1. 用氢调法生产细旦丙纶专用料，其工艺路线可行。
2. 通过更换高精度的氢气控制阀，使产品的熔体流动指数波动范围可以控制在 ± 1 g/10 min。
3. 通过提高反应釜料位和催化剂活性，控制

助催化剂的加入量,可以使产品灰分降低到 0.010% 以下。

4. 专用料用于细旦丙纶生产,具有优良的可纺性,生产工艺稳定。制得纤维强度高,产品质量满足用户要求。

参考文献

- [1] 徐晓辰.我国聚丙烯长丝的生产现状和发展.合成纤维.2002, 30 (2): 35-39.
[2] 洪定一主编.聚丙烯-原理、工艺与技术.北京:中国石化出版

社, 2002.495-498.

- [3] 洪定一主编.塑料工业手册聚丙烯.北京:化学工业出版社, 1999.25-31.49-56.
[4] 冯送芳,黎凤泳,顾雪萍等.丙烯酸酯本体聚合过程 Polymers Plus 建模与分析.石油化工, 2005, 34 (3): 237-241.
[5] 张科,唐士培.络合型催化剂丙烯酸酯动力学研究.石油化工, 1989, 18 (9): 581.
[6] 肖士健,余献生.烯烃配位聚合催化剂及聚丙烯.北京:北京工业大学出版社, 2002.120-125.

Process Optimization for Production of Special Resin for Fine PP Fiber

YUN Jun^{1,2}, HU Qing², QIN Yong-ning¹, LIU Chun-jiang¹, LI De-xu²

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin 300072;

2. Petrochina Lanzhou Petrochemical Langang CO.Ltd, Gansu Lanzhou 730060)

Abstract: The investigation was made on first quality index of raw material (PP) for producing fine PP fiber in domestic factories. The two main technologies for producing the desired material, chemical-degradation and hydrogen-regulating methods, were compared and the latter was selected as the more advanced process. Detailed flowsheet of the selected process was introduced. By controlling and adjusting the operation parameters, the process was developed and optimized for producing the special resin for fine PP fiber. It was found that by controlling hydrogen-adding quantity and process condition, improving propylene refining quality and catalyst activity, etc, the special PP resin with stable quality and good filature property was produced.

Key words: fine PP fiber, polypropylene, hydrogen-regulating method, chemical-degradation method

《聚酯工业》2006 年征订启事

《聚酯工业》是国家科技部和新闻出版署批准,由全国聚酯生产技术协作组、大连合成纤维研究所股份有限公司主办的跨专业领域的化工科技刊物。大连合成纤维研究所股份有限公司负责编辑、出版、发行。

《聚酯工业》报道的主要内容是:国内外聚酯原料、聚酯、聚酯纤维和非纤维产品的制造技术、科研成果、文献综述、技术发展动态、设备制造、分析测试、新产品的开发和应用、经济分析、企业管理、环境保护和市场动态等。设有“专论及综述”、“科学研究”、“生产技术交流”、“设备及控制”、“讲座”、“动态报道”等栏目。

《聚酯工业》为双月刊,单月 25 日出版, A4 版本,公开发行,国际标准刊号:ISSN1008-8261,国内统一刊号:CN21-1249/TQ,邮发代号为 8-263,可通过邮局订阅,也可通过编辑部订阅。国内每期定价 10 元,全年 6 期,定价 60 元(含邮费)。如果通过编辑部订阅 2006 年的《聚酯工业》杂志,请于 2005 年 12 月 31 日前将订购款通过邮局汇到《聚酯工业》编辑部。

本刊尚有少量 1993-2003 年的过刊合订本,需要者请联系。
地址:大连市沙河口区鞍山路 71 号《聚酯工业》编辑部 116021
电话:(0411) 84603822, 84641575-322
传真:(0411) 84603822
联系人:石钟

E-mail: jzgydcln@163.com

《合成纤维工业》2006 年征订启事

《合成纤维工业》是由中国石化集团巴陵石油化工有限公司、中国石化集团公司合成纤维科技情报中心站、合成纤维国家工程研究中心联合主办的合成纤维专业性科技期刊。辟有“综述与专论”、“研究与开发”、“分析与测试”、“实践与经验”、“科研快讯(英文版)”、“国内外动态”等栏目,并刊登与合成纤维生产及产品有关的各类广告以及其他相关信息。

《合成纤维工业》为大 16 开本, 72 页, 双月刊。国内外公开发行, 国内邮发代号 42-21。每本订价 8.00 元, 年价 48.00 元。请读者及时到当地邮局订阅! 也可直接与编辑部联系补订。编辑部现有少量 1982-2004 年合订本, 需要请与编辑部联系。

地址:湖南岳阳市云溪区 巴陵石油化工有限公司技术中心

《合成纤维工业》编辑部

联系人:余毅

邮政编码:414014

电话:0730-8482342 8492077

传真:0730-8482342

E-mail: contribute@hcxwgy.com

<http://www.hcxwgy.com>