

关于提高聚丙烯纤维料质量的工艺操作探讨

李清禄, 张学军

(中国石油化工股份有限公司济南分公司, 山东 济南 250101)

摘要:从降低产品灰分、稳定产品熔融指数、提高产品等规度入手,阐述了提高聚丙烯纤维料质量的方法,并取得了明显的效果。

关键词:聚丙烯;纤维料;质量;灰分;熔融指数;等规度

引言

中石化股份公司济南分公司 7 万 t/a 聚丙烯装置由北京石化工程公司设计,于 1998 年 8 月建成投产。该装置采用国产化的海蒙特工艺,可生产 26 个牌号的聚丙烯均聚产品,其核心设备——环管反应器为 6 条腿的单环管反应器。

从聚丙烯产品的应用范围来看,已涉及到人们日常生活的各个领域,虽然国内聚丙烯的产量不断增加,但是优质聚丙烯专用料仍大量需要进口,如纤维料、生产洗衣机内桶用的共聚料等。若能生产出高质量的纤维料,不仅可为社会创造效益,而且可为企业创造更高经济效益。聚丙烯纤维料产品要求灰分低、熔融指数波动范围小、等规度高,我们通过对聚丙烯质量指标控制机理的分析,结合实际生产经验,推行了可行的生产技术方案,实现了聚丙烯质量的提高。

1 提高聚丙烯纤维料质量的途径

1.1 影响聚丙烯质量的分析

1.1.1 原料丙烯

原料丙烯在硫磺回收车间进行液化气脱硫醇,在气分车间进行丙烯脱水、脱硫后,送至聚丙烯装置,在装置内进一步精制进行脱 CO、O₂、CO₂ 和脱 COS、H₂S、H₂O、AsH₃ 后,进入丙烯原料罐,然后用泵送至反应器中。上述杂质都是对催化剂有害的毒

物,会严重影响催化剂的活性,使聚丙烯产品灰分增加。

1.1.2 主催化剂和助催化剂

聚丙烯产品中的灰分主要来源于主催化剂和助催化剂,主催化剂的活性越高,助催化剂三乙基铝和给电子体的加入量越少,则产品的灰分含量越低。

在聚丙烯的生产过程中,主催化剂的活性主要取决于它本身的性质,其次受三乙基铝和给电子体的影响。主催化剂中起催化作用的是钛(Ti)组分。在催化剂制造、运输和储存过程中,为了保证其性质稳定,催化剂中的 Ti 是以 Ti⁴⁺ 的形式出现的,但在实际生产中具有活性的是 Ti³⁺,因此,在主催化剂进入反应器之前需要用三乙基铝将 Ti⁴⁺ 还原为 Ti³⁺。其次,三乙基铝还能与丙烯中的某些催化剂毒物(如 H₂O、O₂ 等)发生反应,起到保护主催化剂的作用。加入给电子体的目的是为了提高聚丙烯的等规度。等规度是聚丙烯生产中需要严格控制的一个指标。如果没有给电子体,聚合反应会产生大量的无规物,它非常粘,可造成反应器出料管线和阀门的堵塞,严重影响正常生产,而且对聚丙烯产品质量和后续加工也有不良影响。但是,由于产品中少量的无规物可以减少脆性和提高抗冲击性能,因此,聚丙烯的等规度大于 96 % 即可。若过量地加入给电子体会降低主催化剂的活性。

1.1.3 主催化剂的配制与激活

由于主催化剂是一种粉末状的固体颗粒,为了保证计量的准确性,设置了主催化剂配制系统,即将

收稿日期:2001-12-18

作者简介:李清禄,男,1972 年出生,1992 年毕业于辽阳石油化工高等专科学校,本科学历,助理工程师,现从事聚丙烯生产技术工作。

催化剂均匀地分散到白油和凡士林脂(白油:凡士林脂按2:1混合)的混合物中,配成催化剂油膏。因为催化剂遇水或氧会发生分解反应,大大降低催化剂的活性,所以,在白油和凡士林脂混合时要通过搅拌和 N_2 鼓泡,除去其中的水分和氧,同时,在配制催化剂油膏时要防止空气进入。

配制好的催化剂油膏在进入反应器之前要激活,即将催化剂中的 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} 。催化剂的激活在预接触罐D201内进行,将主催化剂油膏、助催化剂三乙基铝和给电子体一起加入到D201内,在搅拌器的搅拌下混合均匀。如果混合不均匀,主催化剂不能充分激活,催化剂的活性就会降低,使产品的灰分偏高。造成混合不均匀的原因主要有二:一是冬季气温低,催化剂油膏粘度较大;二是D201的搅拌器因机械故障停止转动。

1.2 降低产品灰分的措施

表1 调整TEAL和DONOR加入量的试验结果

序号	FX111/g·kg ⁻¹	FX121/g·kg ⁻¹	催化剂活性/g·kg ⁻¹	产品等规度/%	产品灰分/μg·g ⁻¹
1	0.20	0.01	25.6	98.2	156
2	0.19	0.009	25.6	98.3	152
3	0.18	0.008	25.6	98.2	148
4	0.17	0.007	25.8	98.1	148
5	0.16	0.006	25.7	98.2	132
6	0.15	0.005	25.8	95.7	123
7	0.14	0.004	24.5	95.1	135

从表1的数据可以看出,在调整FX111(三乙基铝的加入量)的过程中,当FX111降至0.15 g/kg时,主催化剂仍保持了较高的活性;当FX111降至0.14 g/kg时,活性有了明显的下降。在调整FX121(给电子体的加入量)过程中,当FX121降至0.005 g/kg时,产品等规度明显降低。FX111=0.15 g/kg、FX121=0.006 g/kg时,催化剂的活性较高,产品的等规度满足要求,产品的灰分较低,说明通过降低三

通过上述分析可以看出,在导致聚丙烯产品灰分偏高的各项因素中,可以进行控制的因素有3种:一是原料丙烯的质量;二是助催化剂三乙基铝和给电子体的加入量;三是催化剂的配制与激活过程。其中,原料丙烯质量、催化剂的配制与激活过程在装置开工初期就给予了高度的重视,并制定了严格的操作规程以及准确、及时的化验分析,车间严细管理,使之得到了有效的控制。针对助催化剂三乙基铝和给电子体加入量偏高,我们从1999年6月2日开始,降低TEAL和DONOR的加入量,FX111每调整1次降0.01 g/kg,FX121每调整1次降0.001 g/kg,FX111与FX121每次都同时调整。FX111与FX121每调整1次后稳定1周时间,每次调整的数据变化及效果见表1(表1中的催化剂活性、产品等规度、产品灰分数据为1周内的平均值)。

乙基铝和给电子体加入量取得了理想的效果。

1.3 实际效果检查

1999年8月~11月,按FX111=0.15 g/kg、FX121=0.006 g/kg的助催化剂加入量进行生产,所生产的聚丙烯产品灰分下降,优级品率上升,与1999年1月~4月FX111=0.2 g/kg、FX121=0.01 g/kg时的产品对比数据见表2。

表2 降低TEAL和DONOR加入量前后聚丙烯产品质量对比

时间	1999-01	1999-02	1999-03	1999-04	1999-08	1999-09	1999-10	1999-11
灰分/μg·g ⁻¹	146	143	148	142	128	132	126	123
优级品率/%	79.2	84.5	76.7	81.8	93.6	93.6	93.3	96.7

从表2可以看出,降低助催化剂三乙基铝和给电子体的加入量使聚丙烯产品的灰分由原来的145 μg/g左右降至130 μg/g左右,产品的质量明显提高;聚丙烯纤维料的优级品率也由原来的80%左右提高到95%左右,为聚丙烯的销售提供了强有力的保障。

2 稳定聚丙烯纤维料的熔融指数

2.1 造成熔融指数波动范围较大的原因分析及应对措施

在生产过程中,产品熔融指数的高低是通过向反应器中加入 H_2 量的多少来控制的。加入 H_2 量越

多,产品的熔融指数就越大。生产同一种牌号的聚丙烯产品,其熔融指数波动范围越小越好。熔融指数相对稳定,则在下游加工过程中出现断丝、丝上有疵点的情况就减少,产品质量得以保证。

在实际操作过程中,影响熔融指数稳定性的原因主要有以下两点:

2.1.1 环管反应器温度

对丙烯聚合反应来说,反应过程中的各操作参数(如温度、压力、浆液密度、反应器进料丙烯流量)越稳定,则聚丙烯产品的熔融指数波动就越小,而主导因素则是反应温度,由于反应温度的波动,会引起环管密度、压力以及出料的波动,影响聚合反应的稳定性。因此,应按设定温度进行控制。

2.1.2 H₂ 进料流量波动较大

H₂ 进料流量波动是造成聚丙烯产品熔融指数不稳定的最直接因素。由于进料丙烯中 H₂ 浓度波动,造成环管反应器中 H₂ 浓度不均匀以及不同时间段环管中 H₂ 浓度大小不一。因此,应根据生产不同牌号聚丙烯产品的要求调节 H₂ 流量,并使 H₂ 流量波动减小。

2.2 实际效果检查

2.2.1 反应温度波动

在反应温度波动较大的情况下(最高温度与最低温度相差 2.9 ℃),产品熔融指数波动范围也较大(最大值与最小值相差 4.58 g/10 min),熔融指数控制目标合格率仅为 50%;在反应温度波动较小的情况下(最高温度与最低温度相差 0.4 ℃),产品熔融指数波动范围也较小(最大值与最小值相差 1.70 g/10 min),熔融指数控制目标合格率为 91.7%。

2.2.2 H₂ 进料流量波动

在 H₂ 浓度波动较大的情况下(最高浓度与最低浓度相差 370 mL/m³),产品熔融指数波动范围也较

大(最大值与最小值相差 4.34 g/10 min),熔融指数控制目标合格率仅为 50%;在 H₂ 浓度波动较小的情况下(最高浓度与最低浓度相差 101 mL/m³),产品熔融指数波动范围也较小(最大值与最小值相差 1.70 g/10 min),熔融指数控制目标合格率为 91.7%。

2.3 保证聚丙烯纤维料的等规度

对于纤维级聚丙烯来说,产品的等规度越高,其结晶度也越高,纺丝性能越好。产品等规度的高低主要取决于给电子体的加入量和主催化剂本身的性能。对于主催化剂,通过实际生产比较以及有关文献资料介绍,我们选择了产品等规度较高的国产 N 型催化剂。

3 结论

3.1 通过降低助催化剂三乙基铝和给电子体的加入量,使聚丙烯粉料的灰分由平均 145 μg/g 左右降低至平均 130 μg/g 左右。

3.2 通过调整反应器温度控制仪表的 PID 参数,稳定了反应器的各操作条件,同时通过更换高精度的 H₂ 控制阀,使产品的熔融指数波动范围明显减小,可以将纤维料 Z30S 熔融指数波动范围控制在 ±1 g/10 min。

3.3 通过对主催化剂的筛选,选择了适宜生产纤维料的国产 N 型催化剂,使聚丙烯纤维料 Z30S 的开发取得了成功。

目前该产品以其灰分低、熔融指数稳定、等规度高在同类产品中确立了优势,站稳了市场,取得了良好的经济效益。

参考文献

- 1 张旭之,陶志华. 丙烯衍生物工学. 北京:化学工业出版社,1995.

On Technological Operation on Improving the Quality of the Polypropylene Fiber Materials

Li Qinglu Zhang Xuejun

(SINOPEC Jinan Branch, Shandong Jinan 250101)

Abstract: By analysing the mechanisms of the quality index of the polypropylene fiber materials, this essay discusses that reducing the product ash, stabilizing the product melt index and increasing the product isotacticity can improve the quality of the polypropylene fiber materials, and it also shows that applying these methods to the practical operation has got the obvious effects.

Key words: polypropylene; fiber; quality; ash; melt index; isotacticity