

液相本体法聚丙烯纤维级树脂的 工业生产与纺丝应用

10-14

张挹方

712325.14

(大庆林源炼油厂, 163813)

介绍了液相本体法聚丙烯装置生产纤维级树脂的研制, 采用高效催化剂、氢调、配混、造粒等手段, 实现了工业化生产, 并分析了工业性抽丝试验的结果与经济效益。

关键词: 液相本体法 聚丙烯 纤维级 高效催化剂

以炼厂气为原料的液相本体法聚丙烯(简称小本体 PP)工业生产近几年得到迅速的发展, 其产品主要用于塑料制品和包装用编织袋等, 由于其质量与连续法生产的引进装置存在一定差距, 使其在应用上受到限制。高效催化剂的开发和应用, 使小本体 PP 的产品质量得到提高, 有利于进一步拓宽其应用范围。

用聚丙烯纤维级树脂生产的丙纶纤维, 可用于工业织物、装饰布、地毯等。目前我国纤维级聚丙烯树脂只有引进装置生产, 一部分靠进口。研制与开发小本体 PP 纤维级树脂, 既可补充我国的丙纶原料, 又促进了小本体聚丙烯的技术进步。我厂在液相本体法 PP 装置应用高效催化剂的基础上, 进行了纤维级树脂的研制开发, 实现了工业化生产, 用 12m³ 聚合釜生产粉料, SHT₂-150 造粒机组进行配混造粒, 并且在 STM-16 丙纶纺丝机上进行了 BCF 长丝的工业性试纺, 取得了一定的成果。

1 改进小本体 PP 生产技术满足纤维级树脂的质量要求

小本体 PP 由于采用络合-Ⅱ型催化剂和间歇式的生产工艺, 产品的质量与纤维级

树脂的要求存在一定差距, 见表 1。

表 1 小本体 PP 树脂性能指标

项 目	纤维级	燕山 3702	辽化 70218	小本体 PP
等规指数 (% >)	96			92 ~ 96
MFR(g/10min)	10 ~ 30	12 ~ 15	19.5	0.9 ~ 15
粉末灰分 (% <)	0.025		0.015	0.02 ~ 0.05
拉伸屈服 强度 (MPa >)	30	33	34.1	27.0 ~ 31.0
氯含量 (% <)	0.005			0.01 ~ 0.025
挥发分 (% <)	0.3			0.2 ~ 0.4
表观密度 (g/cm ³ >)	0.45			0.40 ~ 0.45

小本体 PP 树脂与纤维级树脂质量上主要差距:

- a. MFR 较低, 不能满足纺丝温度要求。
- b. 灰分含量高, 会造成喷丝板堵塞, 使部件使用周期缩短, 并易使纤维断丝。
- c. 氯含量高, 对纺丝设备腐蚀严重。
- d. 分子量分布较宽, 增加了纤度不均匀率, 影响可纺性。

为了使小本体 PP 树脂达到纤维级要求, 在生产工艺上需采取如下措施:

- a. 使用高效催化剂, 以达到降低灰分含量、氯含量及分子量分布指数的目的。

b. 采用氢调手段, 提高 MFR, 并对氢调工艺作技术改进, 以保证氢调的准确性, 减少 MFR 的偏差。

c. 对粉料进行加剂、均混、造粒, 以便改善树脂性能。

2 高效催化剂的应用

适用于小本体 PP 生产的高效催化剂,

国内已投入生产的有中国科学院化学所的 CS-1 型, 北京化工研究院的 N 型。我厂自 1992 年 5 月采用 CS-1 型高效催化剂在 12m³ 聚合釜上进行了工业化生产。

2.1 丙烯的精制

为了适应高效催化剂的要求, 我厂改造了丙烯精制系统, 使精丙烯质量得到提高。见表 2。

表 2 丙烯质量指标

项目	丙烯(V%)	H ₂ O (ppm)	S _a (ppm)	CO(ppm)	CO ₂ (ppm)	O ₂ (ppm)
范围	99.5 ~ 99.9	2 ~ 10	<1.0	<10	<5	<5

2.2 原材料

催化剂, CS-1 型高效载体催化剂, 由营口向阳化工厂生产。活化剂, 三乙基铝, 由南京长江化学厂生产。第三组分, 二苯基二甲氧基硅烷 (DDS), 由上海威尔公司生产。氢气, 电解氢, 纯度大于 99.99%, 露点小于 -60℃, 由本厂电解制氢装置生产。

2.3 实验

2.3.1 工艺操作条件

反应温度为 77 ~ 79℃, 反应压力为 3.6 ~ 3.8MPa, 反应时间 2.5 ~ 4h, 升温时间 25 ~ 40min。

2.3.2 原料配比 (见表 3)

2.4 产品质量与产量 (见表 4)

表 3 原料配比

项目	丙烯 (m ³)	CS-1(g)	AlEt ₃ (L)	DDS (ml)	H ₂ (MPa)
数量	8.0	60 ~ 70	10	180	1.5 ~ 1.7

表 4 小本体 PP 纤维级树脂质量及产量

项目	等规度 (%)	MFR (g/10min)	灰分 (ppm)	氮含量 (ppm)	挥发分 (%)	表观密度 (g/ml)	单釜产量 (t)	催化剂活性 (10gPP/gCat)	单程转化率 (%)
范围	96 ~ 98	14 ~ 21	84 ~ 348	21 ~ 55	0.04 ~ 0.10	0.42 ~ 0.45	2.2 ~ 2.8	2.5 ~ 4.1	49 ~ 70
均值	97.74	18.6	188.6	35.14	0.07	0.43	2.48	3.05	60.32

2.5 技术要点

2.5.1 活化剂加料系统需对原使用一氯二乙基铝的系统进行清洗。为此增加了一套加料系统, 专用于三乙基铝加料, 以防两种活化剂互相影响。

2.5.2 高效催化剂颗粒度小, 活性组分只占 2% ~ 4%, 极易失活。在分装及加料过程中, 要注意精氮质量及严格精 N₂ 保护, 催化剂加料时要仔细操作, 保证全部加入到釜中。

2.5.3 高效催化剂的初活性较高, 升温速度不宜太快, 控制在 30 ~ 40min 较为理想。升温过快, 反应激烈, 釜压控制不住, 靠回收丙烯来控制釜压, 将使产量下降, 影响氢调准确度。

2.5.4 要注意反应终点的控制, 如反应过于激烈, 撤热能力不足, 靠回收丙烯来控制釜压, 有时 1 ~ 2h 就出现反应终点现象, 即釜温上升釜压不变, 此时应立即终止反应, 否则会出现釜温急剧上升达 100℃ 以

上,发生爆聚。

3 MFR的调节

BCF长丝的生产要求PP原料MFR在15~20g/10min,且要求MFR波动范围小,偏差为±1g/10min。为满足其要求,调节方法有两种,可以加入一定比例的降温母粒,也可以在聚合时控制氢气加入量,直接调节粉料的MFR,我厂采用氢调方案。

3.1 工艺技术改进

3.1.1 从制氢来的氢气充入一个固定的氢气罐至一定压力,用精密压力表计量压差,往聚合釜充氢气,严格操作,保证加氢量的准确性。

3.1.2 对聚合釜轴封的润滑油供给系统进行改造,加强润滑与盘根的维护管理,减少丙烯泄漏。

3.2 氢调规律

高效催化剂氢调敏感性高,随加氢量的增大,MFR有规律地相应增大,见图1。

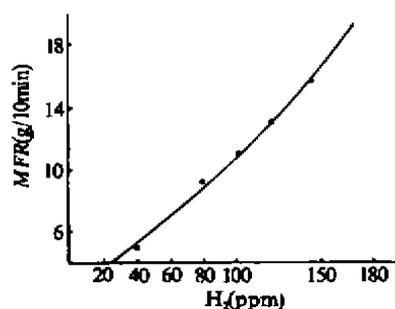


图1 MFR与加氢量的关系

3.3 技术要点

3.3.1 高效催化剂所需加氢量较少,生产同样MFR的PP产品,高效催化剂所需加氢量约为络合-Ⅱ型催化剂的0.4倍左右。

3.3.2 随着加氢量的增加,CS-1活性增加,聚合反应速度明显加快,要注意调整两剂加入量,以防反应过激,难以控制釜压。

3.3.3 采用氢调来控制MFR,必须避免反应

过于激烈,而不得不用回收丙烯来控制釜压。因为回收时,氢气随之放走,氢气浓度变化,PP产品不能保证所要求的MFR。因此必须控制好升温速度,避免反应过激。

4 纤维级PP树脂的配混及造粒

4.1 聚丙烯粉料为了提高抗老化性能及其它纺丝性能,需加入各类添加剂,制成纤维级PP粒料。添加剂加入量为:主抗氧剂1010为3%;辅抗氧剂DSTP 2.5%;卤素吸收剂Cast 1%;紫外线吸收剂适量;染色助剂适量。

4.2 小本体PP生产由于是间歇釜式,各釜的MFR会有一定差异,为了满足纺丝的要求,使MFR的偏差在允许范围内,在粉料造粒前进行了批量均混,以保证每批料MFR达到要求值。

4.3 造粒生产线采用航天部十一所研制的SHT₂-150聚丙烯造粒机组。该机组具有真空排气装置,并采用水下热切粒工艺,生产的粒料质量较好,所用造粒机主要性能:额定产量700kg/h,粒料规格Φ3×3mm,双螺杆,螺杆长径比(L/D)25:1,螺杆直径为150mm。纤维级PP树脂造粒主要工艺参数见表5。

4.4 技术要点

纤维级PP树脂MFR较大,挤出模板后易膨化,使颗粒变大,可适当降低水室温度,注意调节各工艺参数,以保证颗粒均匀。

5 纺丝应用

用液相本体法生产的纤维级PP粒料,在引进西德Barmag公司的STM-16丙纶生产线上进行了BCF长丝(膨化变形丝)工业性试纺。制得产品纤度为1800~2890旦,每束纱根数108、162。试生产BCF长丝产品的性能见表6。

从表6中可见本厂纤维级树脂生产的

表5 纤维级PP树脂造粒主要工艺参数

机筒温度(℃)								熔体温度(℃)	机头温度(℃)				切粒水温(℃)	熔体压力(MPa)	转速(r/min)
T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13			
220	220	240	240	240	240	230	230	225	240	240	240	250	55~60	7.1	随产量调整

表6 试生产BCF丝产品的性能

项目	厂标	本厂料	辽化料
纤度(dtex)		2837	2542
纤度不匀率(%)	< 3.5	2.26	1.05
相对强度(CN/dtex)	> 1.35	1.48	1.79
断裂伸长率(%)	M± 30	68.7	102.78
紧缩伸长率(%)	13~20	17.84	13.58
沸水收缩率(%)	< 8	3.70	4.56
网络度(个/m)	> 23	27.3	25

BCF丝基本符合厂标要求, 可以作为地毯原料。与辽化公司生产的BCF丝比较, 相对强度与断裂伸长率较低, 而沸水收缩率较小, 网络度较好, 耐老化性能相近, 仅外观松散性与回弹性比辽化公司的料略差。

6 经济效益分析

6.1 技术改造投资

精制系统改造投资40万元, 该系统填料投资20万元, 应用高效催化剂投资10万元, 以及其他费用10万元, 技术改造总投资共计80万元。这一投资的回收期为0.355年。

6.2 成本估算

PP粉料和PP粒料的单位成本估算见表7和表8。

本厂BCF丝生产装置使用自产料可获得经济效益225.6万元/a, 见表9。

7 小结

a. 间歇式液相本体法聚丙烯装置可以生产纤维级树脂。采用高效催化剂生产的粉料, 经过造粒后, 用于纺制BCF丝, 具有一定的可纺性, 物理性能可达到指标要求。

表7 PP粉料单位成本估算

项目	单耗	单价(元)	单位成本(元)
材料费			2557.87
聚丙烯(t)	1.21	2000.00	2420.00
催化剂(kg)	32.8	1500.00	49.20
活化剂(kg)	0.357	80.00	28.50
DDS(kg)	0.072	160.00	11.52
包装袋(条)	42	1.50	63.00
减回收料(kg)	5.74	2.50	-14.35
燃料动力费			57.44
新鲜水(t)	0.0783	0.89	0.07
循环水(t)	74.1	0.10	7.41
电(kW/h)	137.2	0.25	34.30
风(Hm ³)	6	0.04	0.24
蒸汽(t)	0.0978	23.00	2.25
N ₂ (Hm ³)	17.56	0.75	13.17
直接工资			217.43
制造费用			596.24
工厂成本			3442.15

表8 PP粒料单位成本估算

项目	单耗	单价(元)	单位成本(元)
材料费			3904.42
PP粉料(t)	1.01	3442.00	3476.42
1010(kg)	3	70.00	210.00
DSTP(kg)	2.5	60.00	150.00
cast(kg)	1	12.50	12.50
包装袋(条)	42	1.50	63.00
减机头料(kg)	5	1.50	-7.50
燃料动力费			214.49
新鲜水(t)	41.4	0.85	35.19
循环水(t)	28	0.10	2.80
电(kW/h)	652	0.25	163.00
蒸汽(t)	0.5	23.00	11.50
风(Hm ³)	50	0.04	2.00
直接工资			163.92
制造费			435.63
工厂成本			4718.46

表9 使用自产料的经济效益

项目	单价(元/t)	数量(t/a)	总价(万元/a)
国产料	6600	1200	792
自产料	4720	1200	566.4
节约资金	1880	1200	225.6

b.液相本体法纤维级树脂的研制开发和工业生产, 不仅能带来一定经济效益, 还将促进

小本体聚丙烯的技术进步, 拓宽其应用范围, 带来一定的社会效益。

c.液相本体法由于其间歇式生产工艺的特点, 使树脂有些性能与连续法树脂相比还有一定差距, 今后还需要进一步作改善性能的研究。

(收稿日期: 1993-05-17)

Development and Application of Liquid-Phase Bulk Polymerized Fiber-Grade PP

Zhang Yifang

(Linyuan Petroleum Processing Factory of SINOPEC)

Abstract

The small-scale liquid-phase bulk polymerized PP installation has been run for test production of fiber-grade PP. High efficiency catalyst, improving MFR by hydrogenation adjustment, homogenization and granulation of product resin have been used, and the production results and economical effect have been discussed.

Keywords: liquid-phase bulk process; polypropylene; fiber-grade; high efficiency catalyst

征集广告启事

《合成树脂及塑料》杂志经北京市工商行政管理局批准, 自1993年开始经营广告业务。

广告经营范围: 石油化工产品, 新工艺, 机械设备, 电子电器设备, 仪器仪表, 试剂, 催化剂, 助剂, 溶剂, 信息服务等。

本着用户至上, 严格把关, 确保广告质量, 让广告为产品开辟新市场, 使产品销路通达, 本广告

园地对中国聚烯烃树脂行业协会(筹)成员实行优惠, 请广为利用, 欲作广告者请来函联系。

邮政编码: 102549 联系人: 肖天亮

地址: 北京10041信箱

电话: 934 1924 电报: 8840

《合成树脂及塑料》编辑部