

聚合车间聚丙烯催化剂单耗降低项目及催化剂选择的建议

戴明

身份证号码: 6401031989****001X

【摘要】 国家能源集团宁夏煤业 100 万吨 / 年煤基烯烃的聚丙烯工业化装置, 主要使用的催化剂是进口主催化剂 Lynx1010 (BASF 公司), 国产主催化剂使用 CS-I-G (营口向阳), BCND-II (北京奥达), PG (任丘利和) 和 C-MAX325 (上海世德)。通过分析 5 种主催化剂的结构和组成, 内给电子体结构对催化剂的氢调敏感性、活性和等规向性, 不同主催化剂和不同外给电子体的匹配性, 优化不同牌号催化剂的选择以及给电子体的配比, 达到降低催化剂单耗的目的。

【关键词】 聚合车间; 聚丙烯; 催化剂

1 聚合车间聚丙烯装置催化剂单耗高的原因

2019 年聚合车间聚丙烯装置催化剂实际单耗高达 0.056kg/t, 造成单耗高的原因主要包括以下几点:

(1) 聚丙烯装置催化剂活性低, 反应器存在结片问题, 聚丙烯装置一线活性 20000g/g 左右, 二线活性 16000g/g 左右, 催化剂活性低, 加入量大, 分散不好, 反应器存在结片问题;

(2) 反应器卸料线堵塞, 反应器被迫停车;

(3) 反应器结块严重, 粉料下料旋阀损坏, 反应器停车。

(4) 排放旋阀卡停, 导致反应器频繁快速升降负荷, 导致产品质量不稳定。

(5) 粉料中块料太多, 导致挤压机停车。

以上原因造成反应器负荷波动大, 催化剂加入量大, 最终导致催化剂单耗增加。

2 针对反应器出现的问题提出处理的措施

(1) 丙烯精制干燥塔再生周期由 30 天缩短为 15 天。保证原料中杂质的脱除效果。

(2) 加快丙烯中催化剂毒物排查工作。

(3) 使用抗静电剂 Atmer163, 解决反应器结块的问题。

(4) CS-G 催化剂和 PG 催化剂按一定比例互掺使用。

其中, 措施 1 未取得明显效果。措施 2 未发现催化剂毒物。措施 3 使反应器结块问题有所改善。措施 4 使催化剂结块问题明显改善, 并使催化剂活性得到提高。

3 实施效果

2020 年全年催化剂单耗降低至 0.043kg/t, 相比 2019 年催化剂单耗 0.056kg/t 下降 0.013kg/t, 按每吨催化剂 80 万元计算, 2020 年总产量 540272.9 万吨聚丙烯, 全年节省 0.013kg/t*540272.9 万吨聚丙烯=561.88 万元。

整个过程中, 不光降低了催化剂单耗和成本, 在催化剂互掺使用和选择过程中, 分析了 5

种主催化剂的结构 (粒度分布及形貌、比表面积、孔容和平均孔径等) 和组成 (钛含量、镁含量、氯含量和内给电子体结构与含量等) 氢调敏感性。为进一步开发适合工业化生产的高等规、高流动性聚丙烯新牌号, 实现用氢调法生产出高熔指聚丙烯牌号产品, 并满足产品考核指标要求, 打下了基础。

测试样品中的五种国产主催化剂取自国能宁夏煤业

集团 Novolen 聚丙烯装置。分别对 5 种主催化剂的组成 (钛含量、内给电子含量、镁含量和氯含量) 进行了分析表征, 结果如表 1 所示。

表 1 不同主催化剂组成分析

催化剂	Ti 含量 %	内给电子体含量 %	镁含量 %	氯含量 %
Lynx1010	1.35	8.6	18.3	52.9
CS-I-G	3.56	6.2	19.5	54.6
BCND-II	2.37	12.5	17.6	58.4
PG	1.54	10.8	19.1	52.7
C-MAX325	1.06	8.9	13.8	56.7

对五种主催化剂的微观结构 (比表面积、孔容和平均孔径等) 进行了表征, 结果列于表 2。可以看出, 五种催化剂的比表面积相接近, 其中 PG 催化剂的孔容较大, 这有利于抗冲共聚聚丙烯的生产, 可以容纳更多的橡胶相。我们得到的催化剂比表面积、孔容孔径等数据和催化剂生产商提供的自测数据有一定出入, 这可能和催化剂存放时间、测试条件、测试仪器型号和参数有关, 但是趋势是相同的。

表 2 催化剂的孔容、平均孔径及比表面积

项目 催化剂	孔容 cm ³ /g	平均孔径 nm	比表面积 m ² /g
Lynx1010	0.18	4.48	162.6
CS-I-G	0.25	3.68	152.9
BCND-II	0.34	2.94	169.9
PG	0.45	4.30	176.1
C-MAX325	0.16	4.29	147.7

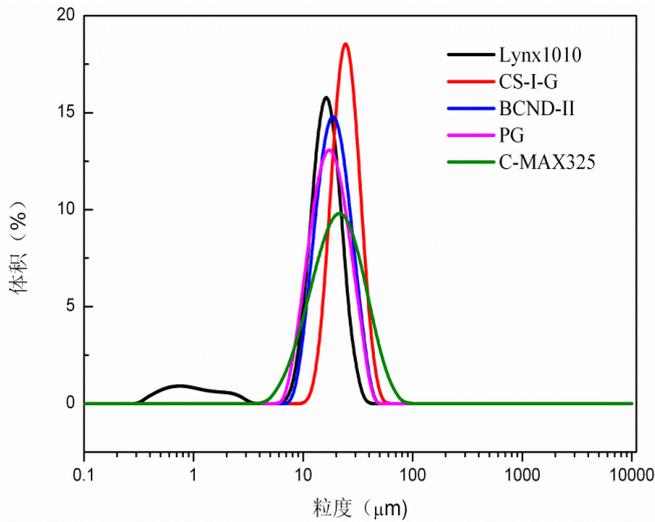


图 3 不同主催化剂粒径分布

以催化剂的粒度对其所占的体积比例作图，得到不同主催化剂的粒径分布结果如图 2.3 所示。从图 3 中可以明显看出催化剂 CS-I-G 粒径较大，C-MAX325 催化剂的粒径分布较宽。国产四种催化剂在小粒径部分都没有拖尾，说明催化剂细粉少，这将有利于减少聚丙烯产品的细粉含量。

在聚丙烯制备中，催化剂的形态是决定粉料形态的关键因素。位于催化剂表面的活性中心与丙烯单体接触，引发聚合，聚丙烯分子链在催化剂表面生长，得到的聚丙烯具有与催化剂相似的颗粒形貌，因此，丙烯聚合催化剂的形态至关重要。

利用扫描电镜（SEM）观察了不同主催化剂的颗粒及其表面形态，如图 4 所示，可以看出，所有催化剂都呈现类球形结构，球度好。催化剂的形态对聚丙烯粉料有重要影响，良好的催化剂颗粒形态和分散性有助于降低粉料结块的风险。

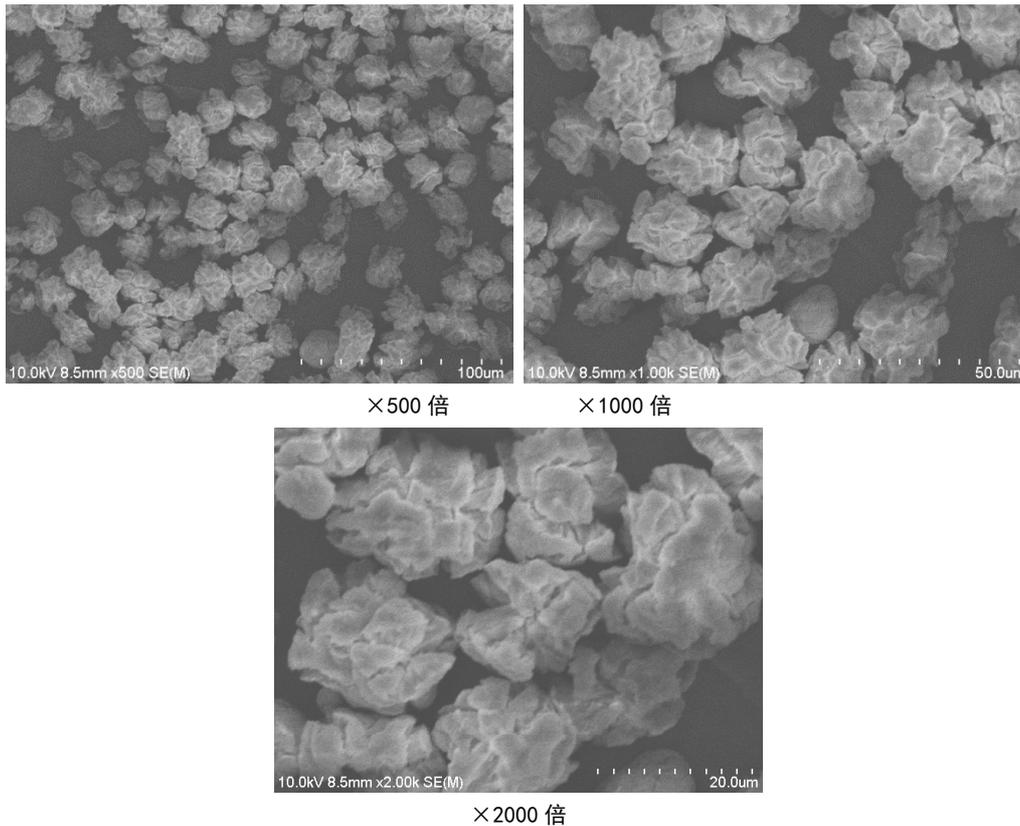
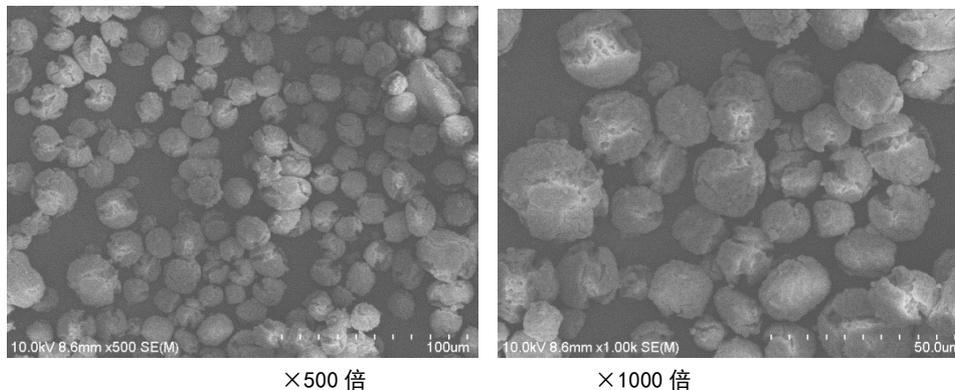
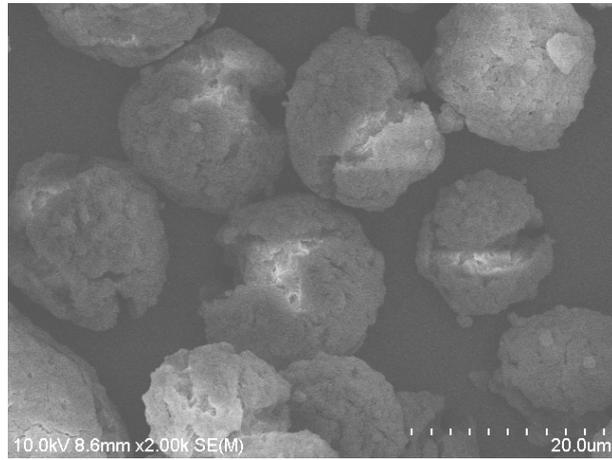


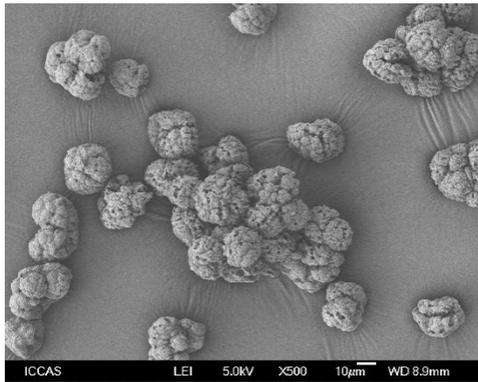
图 4a 催化剂 Lynx1010 的 SEM 照片



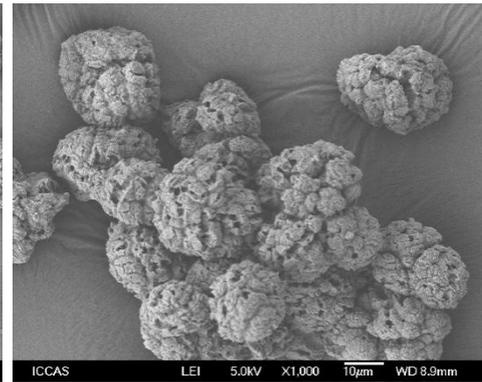


×2000 倍

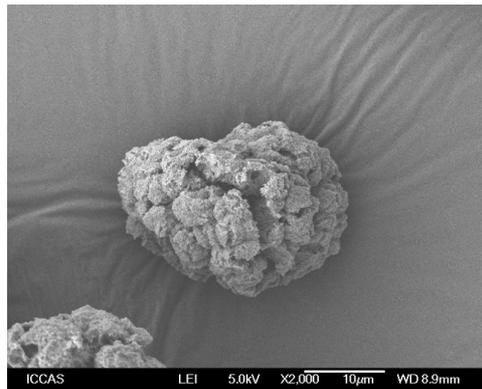
图 4b 催化剂 PG 的 SEM 照片



×500 倍

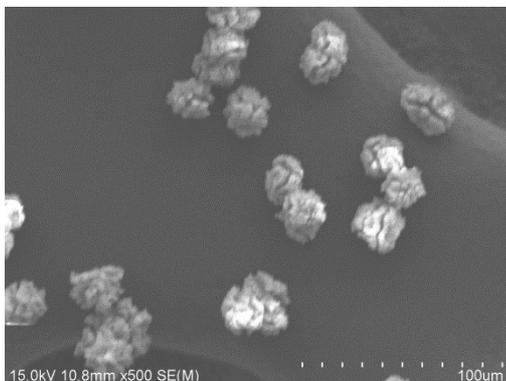


×1000 倍

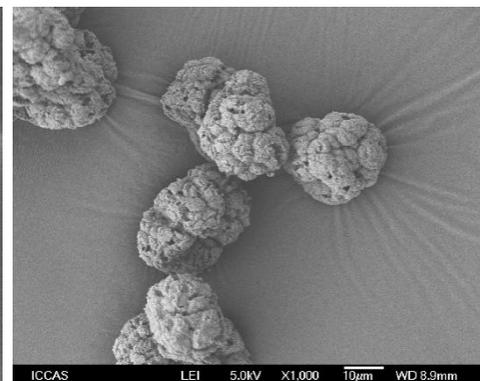


×2000 倍

图 4c 催化剂 CS- I -G 的 SEM 照片



×500 倍

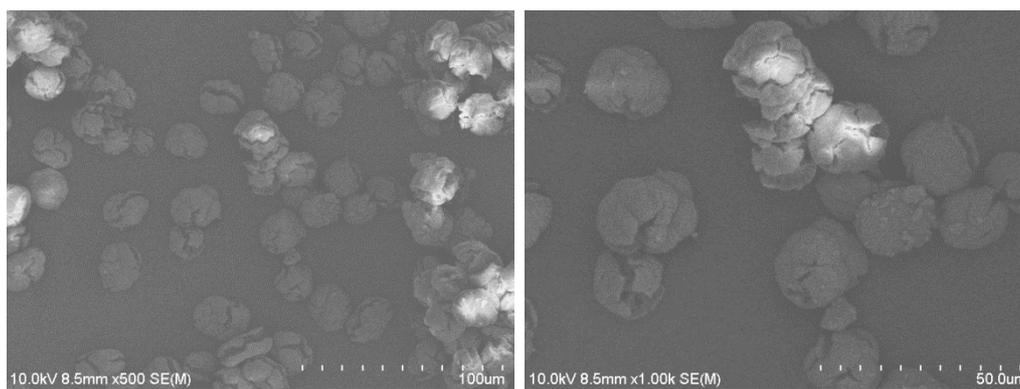


×1000 倍



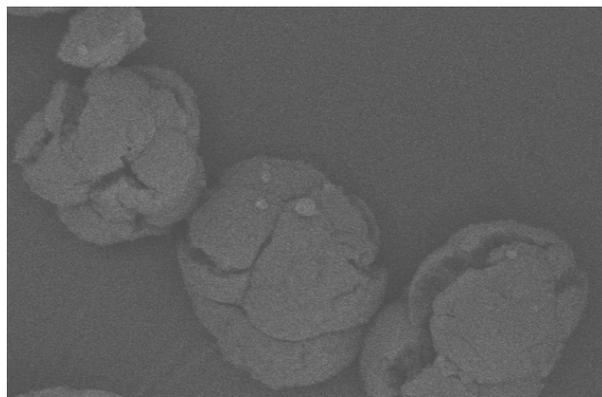
×2000 倍

图 4d 催化剂 C-MAX325 的 SEM 照片



×500 倍

×1000 倍



×2000 倍

图 4e 催化剂 BCND-II 的 SEM 照片

图 4. 催化剂不同放大倍数下的 SEM

4 五种催化剂的氢调敏感性

在本体聚合实验中，改变链转移剂氢气的加入量，研究了五种主催化剂的氢调敏感性，不同加氢条件下的丙烯聚合结果列于表 3.1-3.5 中。

表 3.1 加氢量对 Lynx1010 催化剂催化丙烯聚合的影响

加氢量 MPa	活性 g PP/g Cat	等规度 %	熔融指数 g/10min	堆积密度 g/cm ³
0.1	36000	97.8	10.4	0.45
0.4	43000	97.5	25.6	0.45
0.7	40500	97.8	39.3	0.46
1.0	36500	97.4	61.7	0.44

聚合反应条件: 催化剂 20mg, TEA 12ml*0.88mmol/ml, Si/Ti=45, 丙烯 1200g, Donor C.

表 3.2 加氢量对 CS-I-G 催化剂催化丙烯聚合的影响

加氢量 MPa	活性 g PP/g Cat	等规度 %	熔融指数 g/10min	堆积密度 g/cm ³
0.1	38000	98.1	6.0	0.43
0.4	41500	97.9	18.4	0.43
0.7	52500	97.3	53.8	0.44
1.0	50000	96.5	88.9	0.42

聚合反应条件: 催化剂 20mg, TEA 12ml*0.88mmol/ml, Si/Ti=45, 丙烯 1200g, Donor C.

表 3.3 加氢量对 BCND-II 催化剂催化丙烯聚合的影响

加氢量 MPa	活性 g PP/g Cat	等规度 %	熔融指数 g/10min	堆积密度 g/cm ³
0.1	29500	97.4	3.45	0.43
0.4	35000	97.1	11.6	0.43
0.7	39500	95.8	27.2	0.43
1.0	43000	95.6	41.5	0.44

聚合反应条件: 催化剂 20mg, TEA 12ml*0.88mmol/ml, Si/Ti=45, 丙烯 1200g, Donor C.

表 3.4 加氢量对 PG 催化剂催化丙烯聚合的影响

加氢量 MPa	活性 g PP/g Cat	等规度 %	熔融指数 g/10min	堆积密度 g/cm ³
0.1	34000	98.0	6.2	0.44
0.4	43000	98.0	13.7	0.45
0.7	48500	96.0	33.8	0.44
1.0	45000	96.3	41.2	0.45

聚合反应条件: 催化剂 20mg, TEA 12ml*0.88mmol/ml, Si/Ti=45, 丙烯 1200g, Donor C.

表 3.5 加氢量对 C-MAX325 催化剂催化丙烯聚合的影响

加氢量 MPa	活性 g PP/g Cat	等规度 %	熔融指数 g/10min	堆积密度 g/cm ³
0.1	25000	97.8	5.4	0.44
0.4	31000	97.5	13.6	0.44
0.7	34500	96.8	36.8	0.45
1.0	30100	96.4	45.7	0.44

聚合反应条件: 催化剂 20mg, TEA 12ml*0.88mmol/ml,

Si/Ti=45, 丙烯 1200g, Donor C.

根据表 3.1 到表 3.5 中的数据, 分别以氢气加入量分别对催化剂的活性、所制备聚合物的等规度和熔融指数作图, 结果见图 3.1 到 3.2。从加氢量对催化剂活性的影响 (图 3.3) 可以看出, 在实验条件下的加氢范围内, Lynx1010, CS-I-G、PG 和 C-MAX325 催化剂的活性随加氢量增加先升高后降低, BCND-II 催化剂的活性在实验的加氢范围内随加氢量的增加持续升高的趋势。

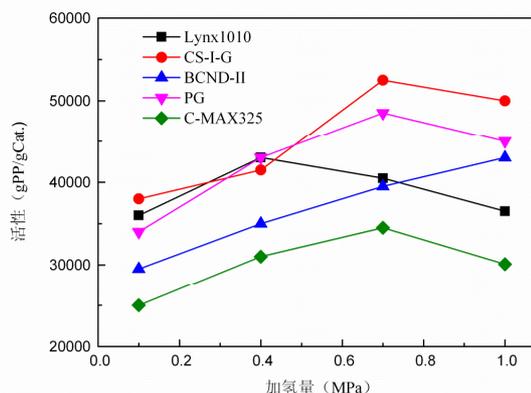


图 3.1 加氢量对催化剂活性的影响

这是因为在丙烯聚合过程中, 会发生不规则的 [2, 1] 插入, 使活性链活性降低, 甚至是休眠。当加入氢气后, 该活性链发生向氢气的链转移而被活化, 使活性中心数目增加, 催化剂活性升高。而在氢气浓度较高时, 尽管活性中心数目增加, 但是链转移反应存在, 使得动力学链长缩短, 催化剂的活性反而略有降低, 链转移反应同时造成聚丙烯分子量降低。

CS-I-G、PG 和 C-MAX325 催化剂的活性在氢气加入量为 0.7MPa 时, 达到最大值; 而 Lynx1010 催化剂的活性最大值出现在氢气加入量为 0.4MPa。

从活性数据来说, 在低加氢量 (0.1MPa、0.4MPa) 条件下, Lynx1010、CS-I-G 和 PG 催化剂的活性基本相当, 且明显高于 BCND-II 催化剂, 催化剂 C-MAX325 的活性最低; 而在氢气加入量 0.7MPa 时, Lynx1010 和 BCND-II 催化剂的活性接近, 且明显低于 CS-I-G 和 PG 催化剂的活性, 催化剂 C-MAX325 的活性最低; 在高加氢量 1.0MPa 下, 五种催化剂的活性高低顺序为: CS-I-G > PG > BCND-II > Lynx1010 > C-MAX325。

图 3.2 是五种催化剂得到的聚丙烯的熔体流动速率随氢气加入量的变化趋势图。可以看出, 采用 Donor C (Donor-C) 作为外给电子体时, Lynx1010、BCND-II、PG 和 C-MAX325 催化剂的氢调敏感性曲线趋势基本相同, 聚合物的 MFR 随氢气加入量变化相对平缓, 但是在相同氢气加入量下, BCND-II、PG 和 C-MAX325 催化剂得到的聚合物的 MFR 均低于 Lynx1010 催化剂; 对于 CS-I-G 催化剂, 聚合物的 MFR 随着氢气加入量的增大而急剧升高, 在氢气加入量较高的情况下, CS-I-G 催化剂的氢调敏感性最好。

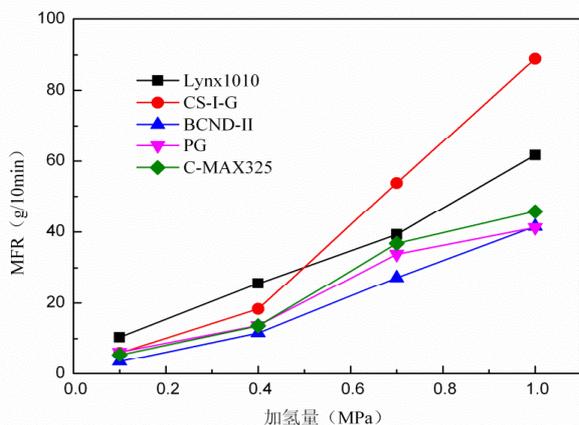


图 3.2 不同加氢量下五种催化剂氢调敏感性对比

聚丙烯的熔融指数随着加氢量增加而增加, 根据熔融指数的增长斜率来判断催化剂的敏感性, 可以看出, 催化剂的氢调敏感性顺序为 CS-I-G>Lynx1010>BCND-II>PG ≈ C-MAX325。

五种催化剂中, Lynx1010 催化剂制备的聚合物堆积密度最大 (0.45g/cm³), 其次是 PG 和 C-MAX325 催化剂 (0.44g/cm³), CS-I-G、BCND-II 催化剂最小 (0.43g/cm³)。

5 总结

从催化剂应用角度讲, 在催化活性、等规度、氢

调敏感性三个参数中, 需要达到平衡。从聚丙烯均聚物制备角度讲, CS-I-G, Lynx1010, BCND-II, PG, C-MAX325 CS-I-G 和 BCND-II 都可以使用, 从共聚聚丙烯制备的角度讲, PG 催化剂具有更高的孔隙率, 更适合制备抗冲共聚聚丙烯。因此, 建议优选 PG 催化剂用于聚丙烯共聚物开发。对于均聚物, 考虑综合性能以及国能宁煤使用的熟练程度, 建议选择 Lynx1010 催化剂用于均聚丙烯开发。

【参考文献】

[1] 姜柏羽, 傅智盛, 范志强. 聚丙烯催化剂的给电子体作用机理研究进展 [J]. 高分子通报, 2021(06):61-72.

[2] 董金勇, 秦亚伟, 赵松美. 基于功能催化剂体系技术制备高橡胶含量抗冲共聚聚丙烯 [J]. 石油化工, 2021, 50(05):465-471.

[3] 刘顺凯, 张立海, 杨玉东, 姜文歌, 张凯. HR 催化剂在单环管聚丙烯装置上的应用 [J]. 化学工程与装备, 2020(12):29-32.