

浅析Unipol气相流化床工艺聚丙烯细粉

郑朝宁

浙江恒逸工程管理有限公司 浙江杭州 310000

摘要: 本文阐述了聚丙烯细粉过多对反应单元、造粒单元、风送单元以及尾气回收处理单元的影响, 并从催化剂单元操作及催化剂载体型式、反应单元工艺操作参数、丙烯原料质量等诸多因素分析了产生细粉的原因, 提出应对措施, 同时大幅度降低了细粉给工艺装置带来的危害, 保证工艺装置长周期安全稳定运行。

关键词: 聚丙烯; 细粉; 催化剂

引言:

Unipol聚丙烯工艺是目前国内主流气相法聚丙烯工艺, 该技术来源Grace公司, 具有流程简单、产品覆盖面丰富、能耗低等特点。Unipol聚丙烯工艺的开发首先是在40kt/a聚乙烯装置上进行聚丙烯的均聚和无规共聚实验, 然后借鉴Unipol聚乙烯的工程放大经验和Unipol反应器的生产经验, 使用SHAC系列催化剂, 几乎可以生产全系列的PP商业化产品, Unipol工艺工业化生产的均聚物熔融指数为0.5~100g/10min, 无规共聚产品中乙烯及其他共聚单体质量分数最高可达5.4%左右; 丙烯与1-丁烯的无规共聚物已经实现工业化, 其中橡胶的质量分数可高达14%左右; Unipol工艺生产的抗冲共聚物中共聚单体质量分数可达21%左右(橡胶质量分数为35%)。图1所示为Unipol聚丙烯工艺流程简图^{[1][4]}。

本文结合聚丙烯装置实际生产过程, 论述细粉对生产的影响, 并对细粉产生的原因进行了分析。

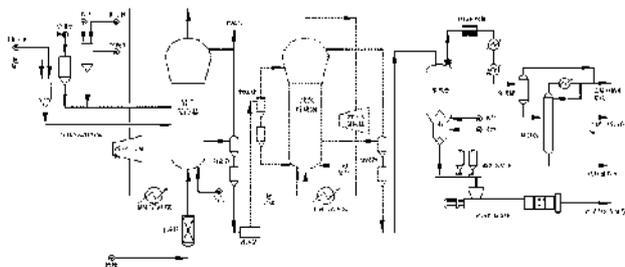


图1 Unipol聚丙烯工艺流程简图

1 细粉危害

对于聚丙烯粉料而言, 细粉是指粉料中小于120目

作者信息: 郑朝宁, 1989年6月生, 男, 汉族, 辽宁盘锦人, 工程师, 2011年毕业于沈阳航空航天大学材料成型及控制工程专业, 现就职于浙江恒逸工程管理有限公司, 负责恒逸石化文莱二期工程项目HDPE装置, 从事聚丙烯、合成橡胶技术研究、生产管理工作, 已发表论文3篇。邮箱: zhengchaoning@foxmail.com

(125微米)的那一部分树脂。综合分析, 细粉来自于反应单元, 随回收气进入到脱气单元、回收单元, 最后进入挤压造粒单元, 对装置生产造成诸多不稳定因素。另一类源头是来自风送单元, 粒料风送单元大多采用稀相输送, 粒料与管线的摩擦会产生很多细粉, 这些细粉处理相对容易, 在包装仓上游安装淘析器或除粉器即可, 但也不可避免产生静电, 对下游包装带来一些困扰。

1.1 对反应单元的影响

细粉含量增加, 在反应器中随着循环气的流化过程, 会将这些细粉带出反应器, 堵塞循环气压缩机入口过滤器、循环气换热器、有时甚至会堵住反应器分布板, 进而影响聚合反应温度, 容易造成飞温, 反应器的流化效果不好, 甚至出现结块现象, 影响装置长周期稳定运转。

1.2 对树脂脱气单元的影响

细粉从反应单元进入树脂脱气单元, 在脱气仓中被工艺气气流夹带造成过滤器压差高, 堵塞过滤器滤芯, 影响过滤器的分离效果, 进而有可能导致回收气压力波动, 影响回收单元稳定运行; 细粉过多, 也会进入脱气仓侧面的底部过滤器(Y-5019), 导致该过滤器堵塞, 影响失活工艺气的抽出, 残存的催化剂处理不彻底, 更容易造成脱气单元结块。

1.3 对尾气回收单元的影响

聚丙烯细粉由脱气单元进入尾气回收单元, 引起尾气迷宫压缩机入口过滤器堵塞, 进而导致吸入压力不足而导致联锁停车, 甚至会导致压缩机机体温度升高, 尾气中丙烯回收率降低, 丙烯单耗上升。

1.4 对挤压造粒及风送单元的影响

造粒单元的细粉主要来自于造粒机处理时留下的聚合物废料。细粉会在切粒水中积聚进而影响干燥器的性能, 除以上问题外, 聚丙烯细粉还会影响造粒机的填充度, 容易造成过熔融。过滤出的聚丙烯细粉无法自动化处理, 需人工处理, 并且由于无法进入造粒机只能按照废品的价格处理, 不但影响产能, 也给操作人员增加了

大量的工作,同时也污染了环境。

2 细粉产生的原因

2.1 催化剂粒径分布不均匀或受到破坏

聚丙烯催化剂的的粒径分布对聚丙烯产品有非常大的影响,可以认为一个催化剂颗粒产生对应大小的聚丙烯颗粒,所以如何催化剂中粒径分布不均匀,颗粒过细,那产生细粉的量自然升高,所以在催化剂单元操作过程中,需尽量避免机械破碎,搅拌器的转速也要适宜,避免因外部因素导致催化剂颗粒破碎影响催化剂的粒径分布。

将催化剂颗粒混合于白油之中,形成均相的催化剂淤浆。但如果放置时间过长,不可避免会产生不均匀的现象。在使用前,为了达到均匀的效果,需要提前将催化剂滚桶摇匀。在这个过程中,如果滚桶时间太长,也容易破坏催化剂,进而产生细粉^[2]。

催化剂泵是螺杆泵,分转子和定子,两者的过度磨损也会破坏催化剂,从而产生大量的细粉。

2.2 催化剂载体

在Unipol聚丙烯工艺中,一般采用高压氮气作为输送催化剂浆液的载体,由于压力过高,在输送过程中催化剂会与管线产生高速运动并且碰撞破碎,进而导致细粉增多,为避免此类问题,有时也会使用液相丙烯作为载体来输送催化剂。

2.3 原料

聚丙烯生产的原料包括丙烯、乙烯、氢气、氮气等,原料中含有诸多杂质如水、氧、一氧化碳、醇类以及其他极性组分都属于催化剂的毒物。当这些杂质含量高时,会发生一定概率的链转移反应,进而生成许多小分子,进而形成聚丙烯细粉。

3 改进措施

3.1 优化反应操作

(1) 调节循环气压缩机的入口导叶,控制反应器循环气表观流速在一个合理的范围内,既能够保证反应器内的良好流化,又不至于让细粉从顶部带出反应器,以致堵塞冷却器或分布板。

(2) 操作人员严禁敲击催化剂桶,并且催化剂储存更要悉心处理,避免震动等。将催化剂滚桶的时间控制在6~8小时,尽可能去避免破坏催化剂的形态。

(3) 使用高压氮气作为催化剂载体比使用液相丙烯做载体时所生产出来的粉料中细粉要少。但是高压氮气会占据反应器内的体积,最终导致催化剂的活性降低,因此一般还是选用液相丙烯作为催化剂的载体。载体流量越大,产生的细粉就越多,所以要合理控制催化剂的流量。

3.2 优化负荷调整操作

优化负荷调整操作,避免野蛮操作,进料及催化剂

的调整幅度要小,先调整催化剂的流量,再调整丙烯及单体的进料量,避免反应器出现较大的波动,在调整的同时,要密切关注温度、压力、反应器的床层密度、重量。同时注意助催化剂以及给电子体供料是否稳定,当反应器压力或供料异常时,要及时调整,避免长时间中断供料。另外,根据聚丙烯粉料熔融指数分析结果,及时调节终止剂进料量,避免出现大幅度调节^[3]。

3.3 控制铝钛比

在聚丙烯生产中,催化剂铝钛比是一个非常重要的参数。钛系催化剂的特点就是需要使用助催化剂将钛键还原,同时助催化剂也可消除系统内的极性组分,起除杂的作用。因此铝钛比会影响催化剂的收率和活性,也会影响聚丙烯产品的粒径分布,因此铝钛比为工艺重点参数。根据实际生产情况,铝钛比一般控制在40~50之间。

3.4 控制铝硅比

铝硅比指的是三乙基铝和给电子体(硅烷)的摩尔比,在反应时加入给电子体主要是用来调整产品的等规度。给电子体作为等规度调节剂需与催化剂配合使用,降低给电子体流量,聚丙烯产品的等规度降低、不易结晶、韧性好、不易产生粉末。

3.5 控制好原料质量

严格控制原料的杂质含量,尤其是原料丙烯和共聚单体,要密切关注原料罐取样分析结果,若分析结果显示杂质超标过多,严禁向装置供料,需调和到杂质含量降至允许的指标以下时才可以供料;严格按照周期性对各个精制床进行再生操作,发现有穿床风险的需提前预估,确保精制床的吸附效果达到最佳。

4 结语

无论反应单元还是造粒单元,细粉含量过多不利于装置长周期稳定运行。

催化剂粒径分布均匀有利于提高催化剂活性和产品质量,可从源头上减少细粉含量。同时优化负荷调整操作、控制铝钛比及铝硅比、控制原料质量,这样可以尽可能减少细粉的产生。

通过上述改进措施的落实,目前聚丙烯装置产生的细粉含量较少,可确保装置长周期安全稳定运行。

参考文献:

- [1]洪定一.聚丙烯:原理、工艺与技术[M].北京市东城区安定门外大街58号:中国石化出版社,2002.
- [2]陈兴锋等:Unipol气相流化床工艺聚丙烯细粉的分析[J].化工技术与开发,2013,42(9):61-63.
- [3]陈陆军,刘伟利,王春华.Unipol气相法聚丙烯工艺如何实现节能减排
- [4]付义.气相法聚丙烯生产工艺技术研究进展[J].中国塑料,2012(1):1-6.