

清洁型聚丙烯 Ziegler-Natta 催化剂中试产品性能及工业试用研究

吴海平

宁夏煤业烯烃二分公司

DOI: 10.12238/jpm.v6i10.8475

[摘要] 本文聚焦清洁型聚丙烯 Ziegler-Natta 催化剂中试产品, 详细阐述其性能分析过程, 并介绍在大型连续工业生产装置上的试用情况。通过对中试产品活性、等规度、比表面积等性能指标的测试, 以及在工业试用中对装置工艺操作、三剂消耗、产品质量的监测, 结果表明该中试催化剂产品性能好, 工业应用性能与市场同类催化剂相当, 为其进一步工业化推广提供了有力依据。

[关键词] 清洁型催化剂; 中试产品; 性能分析; 工业试用

Study on the Performance and Industrial Trial of Clean Polypropylene Ziegler Natta Catalyst Pilot Products

Wu Haiping

Ningxia Coal Industry Olefin Second Branch

[Abstract] This article focuses on the pilot product of clean polypropylene Ziegler Natta catalyst, elaborates on its performance analysis process, and introduces its trial use in large-scale continuous industrial production equipment. Through testing of performance indicators such as activity, isotropy, and specific surface area of the pilot product, as well as monitoring of device process operation, three agent consumption, and product quality in industrial trials, the results show that the performance of the pilot catalyst product is good, and its industrial application performance is comparable to similar catalysts in the market, providing a strong basis for its further industrial promotion.

[Key words] clean catalyst; Pilot product; Performance analysis; Industrial trial

一、引言

聚丙烯作为一种重要的合成树脂, 在工业生产中应用广泛。Ziegler-Natta 催化剂是生产聚丙烯的关键材料, 其性能优劣直接影响聚丙烯的质量和生产效率。开发高性能、清洁型的聚丙烯 Ziegler-Natta 催化剂具有重要意义。本研究成功制备出两种清洁型催化剂中试产品, 并对其性能进行深入分析, 同时在大型工业装置上开展试用, 以评估其实际应用效果。

二、清洁型催化剂中试产品性能分析

2.1 制备与性能指标

采用复配型内给电子体进行清洁型催化剂中试制备, 成功获得两种合格产品。从性能数据(表 1)来看, 中试清洁型催化剂 1 的活性为 38.0kgPP/gCat, 中试清洁型催化剂 2 的活性为 37.3kgPP/gCat, 二者制备的聚丙烯粉料等规度分别达 97.08%和 96.80%, 且均未检出邻苯二甲酸二酯类化合物, 满足项目考核指标要求。中试清洁型催化剂 1 氢调敏感性更佳, 更适合高熔融指数聚丙烯产品的生产。

表 1 清洁型催化剂中试产品性能

催化剂	钛含量 wt%	活性 gPP/gCat	等规度 wt%	聚丙烯粉料熔指 g/10min	DIBP 含量
中试清洁型催化剂 1	3.19	38000	97.08	16.6	未检出
	3.96	37900	97.27	16.8	
中试清洁型催化剂 2	5.63	36800	96.5	11.9	未检出
	5.80	37300	96.8	11.2	

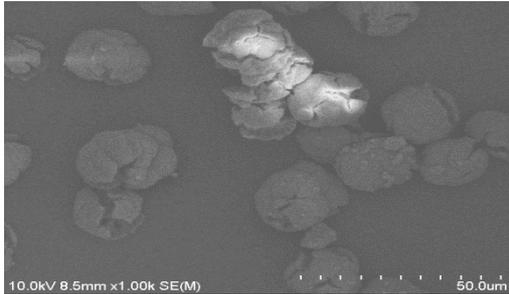
2.2 结构表征与对比

对中试清洁型催化剂产品的比表面积、孔容和平均孔径进行表征, 并与市售催化剂对比(表 2)。结果显示, 三种催化剂的孔容、孔径和比表面积相近, 表明中试开发的清洁催化剂在结构上达到了市售催化剂的同等水平。

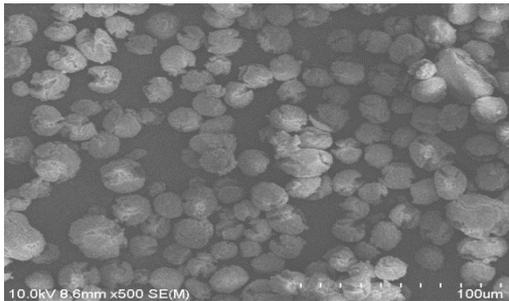
利用扫描电镜(SEM)观察发现, 两种中试清洁型催化剂产品均呈类球形结构, 分散均匀, 与市售催化剂基本相同。这种良好的颗粒形态和分散性, 有助于降低聚丙烯粉料结块风险, 对聚丙烯生产具有积极意义。

表2 催化剂的粒径分布、孔容、平均孔径及比表面积

催化剂	孔容 cm^3/g	平均孔径 nm	比表面积 m^2/g
中试清洁型催化剂 1	0.28	3.68	152.9
中试清洁型催化剂 2	0.32	3.84	169.9
市售催化剂	0.31	3.82	166.1



(1) 中试清洁型催化剂 1



(2) 中试清洁型催化剂 2

三、催化剂的工业试用

3.1 试用装置与工艺

3.1.1 装置概况

在国家能源集团宁夏煤业有限责任公司 60 万吨/年气相聚丙烯装置上开展工业试用。该装置由烯烃二分公司负责运行，

表3 中控工艺控制指标对比一览表

项目	单位	工艺参数		备注	
		DJD-Z-5	中试催化剂		
R-34101	压力	MPa	3.0 ± 0.2	3.0 ± 0.2	
	温度	$^{\circ}\text{C}$	81 ± 2	81 ± 2	
	搅拌器速度	rpm	26	26	
	新鲜丙烯进料	t/h	19-22	19-22	按生产负荷调整
	TEA/丙烯	g/t Py	250 ± 10	250 ± 10	
	硅烷/丙烯	g/t Py	110 ± 10	110 ± 10	按反应器实际工况调整
	氢气/丙烯	g/t Py	120 ± 30	120 ± 30	按 MFR 调整
R-34201	催化剂用量	kg/t Py	0.85	0.85	按反应器实际工况调整
	压力	MPa	3.0 ± 0.2	3.0 ± 0.2	
	温度	$^{\circ}\text{C}$	81 ± 2	81 ± 2	
	搅拌器速度	rpm	26	26	
	新鲜丙烯进料	t/h	19-22	19-22	按生产情况调整
	TEA/丙烯	g/t Py	250 ± 10	250 ± 10	
	硅烷/丙烯	g/t Py	110 ± 10	110 ± 10	按反应器实际工况调整
氢气/丙烯	g/t Py	120 ± 30	120 ± 30	按 MFR 调整	
	催化剂用量	kg/t Py	0.85	0.85	按反应器实际工况调整

3.2.3 质量指标控制

制定反应单元和产品质量指标 (表 4、表 5), 涵盖 MFR、等规度、热负荷变形温度、色粒、黑粒等多个关键指标, 确保试用期间产品质量符合要求。

3.2.4 试用前准备工作

对中试催化剂干粉进行严格称量和预处理, 确保催化剂质量和性能稳定。检查相关设备和阀门, 保证其正常运行, 同时确认反应器活性和冷凝器液位等关键参数满足试用条件。

3.2.5 催化剂切换操作

按照既定流程进行催化剂切换操作, 密切监控反应器压

包含两条生产线, 设计生产能力为 60 万吨/年聚丙烯颗粒。装置采用 Lummus Novolen 公司的气相法聚合工艺技术, 具有独特的工艺特点和优势。

3.1.2 工艺特点

Novolen 气相搅拌床反应器是该工艺的核心设备, 采用立式搅拌床结构, 内装双螺带式搅拌器。该工艺可生产多种类型的聚丙烯产品, 且具有无需预聚合、连续运行时间长、聚合物颗粒形态好、紧急排放量小等优点。本装置在此基础上, 进一步优化工艺过程, 如采用 NTH 公司的 Novolen 气相法聚合工艺技术, 合理设计生产线布局和设备参数, 以提高生产效率和产品质量。

3.1.3 主要工艺过程

原料精制环节对丙烯、乙烯、氢气等原料进行严格净化处理, 确保原料纯度满足聚合反应要求。主催化剂和助催化剂的进料流程设计科学合理, 通过精确控制进料量和比例, 保证聚合反应的顺利进行。气相搅拌床反应器聚合反应根据不同产品类型, 严格控制反应条件, 如温度、压力、进料组成等。聚合物脱气、添加剂和挤压造粒、产品掺混和包装等环节紧密配合, 确保最终产品质量稳定。

3.2 中试催化剂工业化试用方案

3.2.1 试用策略

选择在聚丙烯二线试用中试催化剂, 设定反应器单釜负荷为 19-22t/h, 试用 1 桶 (80kg) 中试干粉催化剂产品。试用期间, 保持硅烷、三乙基铝进料比例及反应器温度、料位设定一致, 合理切换催化剂进料, 同时制定应对突发问题的措施, 以确保试用过程安全、稳定。

3.2.2 中控工艺指标控制

明确中控工艺控制指标 (表 3), 对反应器压力、温度、搅拌器速度、各原料进料量等参数进行严格控制, 确保中试催化剂试用过程与原催化剂操作条件尽可能一致, 便于对比分析。

力、活性等变化情况, 及时调整催化剂进料量。同时, 安排专人检测粉料输送线, 若出现异常情况, 迅速采取相应措施, 保障试用顺利进行。

3.2.6 重点参数指标控制

对反应器温度、压力、循环气冷凝器液位、反应活性、粉料熔指、排放仓和净化仓料位、挤压机进料旋阀转速等重点参数设定严格控制指标, 并制定详细控制措施。例如, 当反应器温度波动超过规定范围时, 通过手动调节穹顶循环丙烯量进行控制, 确保装置稳定运行。

表4 反应单元质量指标

项目	单位	指标
反应器 R-34101	MFR	g/10min
	等规度	% (wt)
反应器 R-34201	MFR	g/10min
	等规度	% (wt)
最终产品	MFR	g/10min
	等规度	% (wt)

表5 产品质量指标

名称	项目	单位	指标	
1100N	MFR	g/10min	10-15.6	
	热负荷变形温度		℃	≥75
		色粒	个/kg	≤5
	黑粒	个/kg	0	
	大小粒	个/kg	≤20	
	拉伸屈服应力	MPa	≥31	
	弯曲模量	MPa	≥1000	
	灰分	mg/kg	≤300	
	黄色指数		≤0	
	简支梁缺口冲击强度 (23℃)		KJ/m ²	≥2
		等规度	%	≥95

表6 产品质量统计结果

批号	MFR g/10min	等规指数 %	灰分 mg/kg	拉伸屈服 应力 MPa	弯曲模量 MPa	简支梁缺口 冲击强度 (23 ℃) kJ/m ²	负荷变形 温度 (0.45) °C	模塑收缩 率 Smp%	模塑收缩 率 Smn%	黄色指数
20241021C6	12.0	97.8	206	37.9	1480	2.6	93	1.3	1.4	-2.6
20241021G6	12.2	97.8	206	36.2	1400	2.8	91	1.3	1.4	-2.8
20241021F6	13.3	97.6	198	33.9	1430	2.8	92	1.3	1.4	-2.4
20241022H6	11.9	97.9	204	34.9	1440	2.5	91	1.3	1.4	-3.0
20241022B6	11.5	97.7	198	34.8	1450	2.7	90	1.3	1.4	-2.5
20241022D6	11.5	97.8	209	38.8	1490	2.8	92	1.3	1.4	-2.6
20241022A6	12.1	97.8	206	36.7	1430	2.5	91	1.3	1.4	-2.9
20241023C6	13.4	97.3	208	32.9	1530	2.6	92	1.3	1.4	-2.4
20241023F6	13.9	97.5	203	34.9	1430	2.2	90	1.3	1.4	-2.8
20241023G6	14.4	97.8	204	35.9	1380	2.3	84	1.3	1.4	-2.2
20241024H6	11.2	97.5	199	37.3	1510	2.3	92	1.3	1.4	-2.4
20241024B6	13.6	97.3	195	35.3	1290	3.2	92	1.3	1.4	-2.7
20241024C6	13.1	97.5	197	37	1430	2.8	91	1.3	1.4	-2.8
20241025D6	10.7	97.4	203	37.2	1550	2.5	92	1.3	1.4	-2.9
20241025F6	12.1	97.5	199	35.9	1380	3.3	91	1.3	1.4	-2.4
20241025G6	13.9	97.6	181	34.6	1400	3.2	92	1.3	1.4	-3.0
20241025H6	13.6	97.5	248	34	1380	2.5	90	1.3	1.4	-2.8
20241026B6	14.8	97.6	197	36.1	1500	2.3	89	1.3	1.4	-2.4
20241026C6	13.0	97.6	195	36.3	1450	2.7	90	1.3	1.4	-2.5
20241026D6	12.0	97.8	204	36.8	1470	2.5	90	1.3	1.4	-2.8
20241027F6	11.8	97.1	201	36.1	1470	2.6	91	1.3	1.4	-2.1
20241027G6	11.5	97.2	203	36.9	1570	2.4	90	1.3	1.4	-2.8
20241027H6	11.1	97.6	199	36.5	1510	2.7	93	1.3	1.4	-2.7
20241028B6	12.8	97.5	194	36	1430	2.8	92	1.3	1.4	-2.8
20241028C6	12.3	97.7	194	35.5	1510	2.8	93	1.3	1.4	-3.5

四、结论

中试催化剂产品在烯烃二分公司聚丙烯装置二线的工业试用取得成功。试用期间,聚丙烯装置运行平稳,产品质量稳定,聚合反应活性虽较 DJD-Z-5 催化剂略有降低,但工业应用性能与市场同类催化剂相当。中试催化剂在工艺操作稳定性、产品质量一致性方面表现良好,具备进一步工业化推广的潜力。后续研究可在此基础上,优化催化剂配方和生产工艺,提高催化剂活性,降低生产成本,推动清洁型催化剂在聚丙烯生产行业的广泛应用。

[参考文献]

[1]刘晓明. Ziegler-Natta 催化剂活性影响因素研究[J].

3.2.7 试用过程中注意事项

针对反应器结块、飞温、排放仓下料不畅、催化剂进料中断等可能出现的问题,制定详细现象描述和事故预案。一旦出现异常情况,操作人员可迅速采取有效措施,降低损失,保障装置安全。

3.3 中试催化剂工业化试用情况

3.3.1 装置工艺操作情况

试用期间,装置工艺操作稳定。从卸料阀开度、反应器料位、反应器温度、反应器压力等参数趋势图可以判断,中试催化剂试用期间,这些参数波动情况与使用 DJD-Z-5 催化剂时相当,且均在控制范围内,表明聚合反应平稳,未出现结块等异常现象。但反应器活性略有下降趋势,较装置在用市售催化剂活性有所降低。

3.3.2 试用期间的产品质量

试用中试催化剂生产均聚聚丙烯 1100N 产品 10 批次,产品质量稳定,均为合格品。聚丙烯产品的各项质量指标,如熔融指数、等规度、力学性能等,均在控制范围内,与使用 DJD-Z-5 催化剂生产的产品质量无明显差别(表 6)。

化工学报, 2023, 74 (5): 1234-1240.

[2]陈伟. 工艺条件对 Ziegler-Natta 催化性能的影响[J]. 催化学报, 2022, 43 (3): 456-462.

[3]孟永智 1, 殷志宝 2, 李磊 B CND-II 催化剂在 Novolen 气相聚丙烯装置上的工业应用. 工业技术 (422~425)

[4]王宇. 工艺优化提升 Ziegler-Natta 催化剂活性的实践 [J]. 化工进展, 2023, 42 (6): 890-896.

[5]孟永智, 李磊, 田广华: Novolen 气相聚丙烯装置概况及特点. 塑料工业 2013.12.13-15