

新型气相法聚乙烯催化剂制备工艺的优化研究

郭宁^{1*}, 于芙娣², 余世炯¹, 肖明威¹, 叶晓峰¹

(1. 上海化工研究院, 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062;

2. 德泊亭(上海)工程设计有限公司, 上海 200021)

摘要:介绍了新型气相法聚乙烯催化剂 SLC-S 的配置过程, 对进料方式和进料管材质进行了优化, 并在制备装置的淤浆回路循环喷雾系统上增加了旋风分离器、电预热器和过滤器等设备。研究了聚乙烯催化剂 SLC-S 工业化生产过程中影响其产品性能的各种因素, 研究表明, 母液的固含量、雾化器转速、干燥室温度和干粉搅拌时间等因素会影响催化剂产品性能。

关键词:聚乙烯; 催化剂; 生产工艺优化

中图分类号: TQ32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0146-03

Process optimization of new catalysts used for gas phase polymerization of ethylene

GUO Ning^{1*}, YU Fu-di², YU Shi-jiong¹, XIAO Ming-wei¹, YE Xiao-feng¹

(1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China; 2. Tebodoin (Shanghai) Engineering & Design Co., Ltd., Shanghai 200021, China)

Abstract: The industrial preparation procedure of new polyethylene catalysts SLC-S is introduced. The optimization of feeding tube pass and tube material are performed. The additional cyclone, electrical pre-heater and filter are also applied on slurry circulation loop. Various influencing factors on the product properties during the industrial production of SLC-S are studied. The results show that the solid content of mother solution, atomizer revolving speed, temperature in drying chamber and agitating time are the important conditions to control the catalyst quality.

Key words: polyethylene; catalyst; optimization of production process

石化工业是我国国民经济的支柱产业之一, 合成树脂则是石化行业最重要的下游产品, 而聚乙烯(PE)产品是最大的树脂品种, 可广泛应用于工业、农业、包装及日常生活中, 在聚烯烃工业中占有举足轻重的地位。聚乙烯气相聚合以其工艺流程短、操作简单、不用溶剂、投资和操作费用低、切换牌号容易、过渡料少、适合生产全密度聚乙烯等特点, 在世界上发展最为迅速。目前世界 70% 以上的新建聚乙烯生产装置都采用气相工艺, 典型代表有 UCC 的 Unipol 工艺、BP 的 Innovene 工艺等。针对气相法工艺散热能力较差因而影响其生产能力的这一主要缺点, UCC 公司提出了冷凝态工艺^[1] 以及与 EXXON 公司合作后推出的超冷凝态工艺^[2], 主要是通过将循环气体冷却到露点以下再进入反应器, 从而通过冷凝液的挥发提高散热能力以达到提高生产能力的目的。针对这一新工艺开发了新型 Ziegler-Natta 淤浆加料气相法聚乙烯催化剂, 对这种新型催化剂的

生产工艺进行研究及优化就变得很有意义。

1 SLC-S 催化剂的配制

1.1 SLC-S 催化剂的配制过程

采取旋转喷雾干燥法制备新型淤浆聚乙烯催化剂 SLC-S^[3], 以镁粉为原料与卤代烷烃反应制备新生态镁化合物, 然后再在给电子体的作用下, 将形成的新生态镁化合物与钛化合物、烷基铝化合物反应形成一配合物, 再将该配合物与事先经过处理的气相二氧化硅混合形成一均匀的黏稠态物质(以下称为母液); 对母液进行喷雾干燥, 得到的催化剂粉料进行后处理, 最后加入矿物油混合得到最终产品。

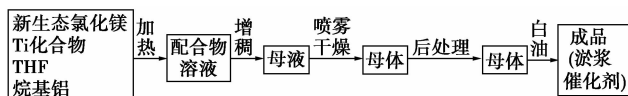
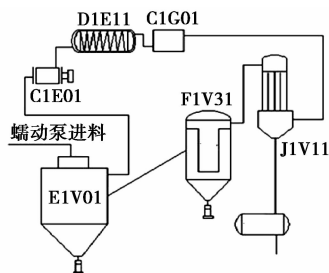


图1 “喷雾干燥”法 SLC-S 催化剂简易配制过程

1.2 喷雾干燥的流程

图2所示为淤浆闭路循环喷雾系统工作过程^[4],淤浆浆液从淤浆打浆罐底部过滤器出来,进入喷雾头,然后在闭路循环喷雾干燥系统中进行喷雾干燥,通过喷雾干燥成形的方法得到催化剂颗粒,催化剂粒型和尺寸可以通过喷雾干燥工艺进行调节,给电子体四氢呋喃(THF)含量的多少决定于喷雾干燥过程的操作条件。通过喷雾干燥得到10~30 μm的干粉颗粒。



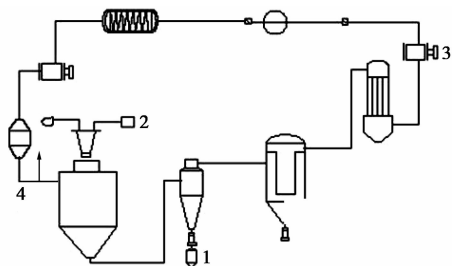
E1V01—干燥塔;F1V31—布袋除尘器;J1V11—冷凝器;
C1G01—风机;D1E11—蒸汽加热器;C1E01—电加热器

图2 优化前淤浆闭路循环喷雾系统

SLC-S催化剂颗粒经过分离后收集在喷雾干燥器下方的干粉收集罐,没有分离的淤浆干粉随循环气体进入布袋除尘器,经布袋除尘器彻底分离后被留在布袋除尘器底部并同样被收集在干粉收集罐中;从布袋除尘器出来的含有THF及微量细粉的工艺气体经过冷凝器,大量的THF被冷凝下来送到溶剂回收单元,脱除了溶剂和细粉的工艺气则继续在闭路循环系统中循环使用。风机提供循环气循环流动的动力。

1.3 淤浆闭路循环喷雾系统的优化

优化后淤浆闭路循环喷雾系统结构见图3。



1—旋风分离器;2—进料管;3—电预热器;4—过滤器

图3 优化后淤浆闭路循环喷雾系统

(1)在喷雾干燥塔和布袋除尘器之间增加了1台旋风分离器

改造前,淤浆催化剂干粉卸料口在喷雾干燥塔下部和布袋除尘器下部(布袋除尘器带有旋风分离

功能),2个口下料的比例为1:2。改造后,淤浆催化剂干粉卸料口在旋风分离器下部和布袋除尘器下部,而且最主要的下料口是在旋风分离器下部,占下料总量90%以上。

(2)改变了蠕动泵的进料方式和进料管材质

优化前蠕动泵的进料方式为单程单管进料,优化后进料方式为单程双管进料。优化前蠕动泵进料管由于材质问题,使用寿命只有48 h,优化后更换了特殊材质的进料管,使用寿命延长至500 h,这样,既可以减少停车次数,延长淤浆系统的运转周期,减少能耗、物耗,又可以杜绝频繁停车造成的物料被污染而导致影响产品品质。

(3)在冷凝器后增加1台电预热器

从冷凝器出来的工艺气体中夹带了微量溶剂液滴,这些液滴会停留在风机内的叶轮上,这样残留在工艺气体中的微量细粉就会黏在风机叶轮上,随着时间的增加,黏结的细粉越来越多,越来越厚,最终导致增加风机的运行负荷。在冷凝器后增加1台电预热器,将冷凝器中产生的液滴气化,大大减轻了风机黏粉现象,提高了风机的正常使用周期,减少了风机检修次数,风机的正常检修周期由改造前每8批检修1次延长至每24批检修1次。

(4)在喷雾干燥塔入口增加了1台过滤器

系统经过长期运转后,系统中的设备、管道都会黏结细粉,当达到一定厚度后,就开始脱落,这些粉料也会进入后系统;这2种粉料通过循环可以再回到喷雾干燥塔,会造成产品品质波动,在喷雾干燥塔入口处增加1台入口过滤器,可以将上述粉料拦截,避免粉料进入喷雾干燥塔,从而保证产品的品质。

2 SLC-S催化剂配制过程中的影响因素

2.1 SLC-S催化剂母液中的固含量

在制备新型淤浆加料聚乙烯催化剂SLC-S过程中^[5],固含量的质量分数一般控制在5%~18%。当催化剂母液中固含量增加时,干燥产品的颗粒尺寸也随之增加,在蒸发能力不变的情况下,随着固含量的升高,喷雾出来的液滴中的溶剂蒸发后,由于形成的固体中溶剂含量太低,容易生成干燥的空心颗粒和松密度较低的产品,当固含量达到一个临界点时,甚至会导致颗粒破碎,这时候颗粒尺寸会降低,催化剂形态变差。图4和图5显示了部分干燥产品在部分破碎和完全破碎后的颗粒形态。

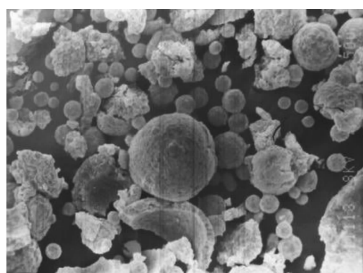


图 4 部分破碎的颗粒

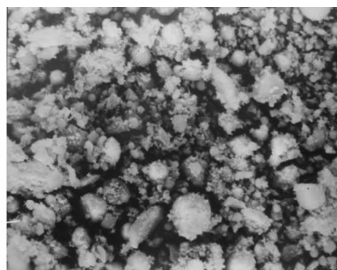


图 5 完全破碎的颗粒

2.2 旋转雾化器的转速

过低的雾化器转速会使产品颗粒增大,并且容易破碎;过高的雾化器转速会使颗粒变小,并且容易黏壁破碎,最终得到的产品颗粒较小。从图 6 可以看出,进料速率和雾化轮直径一定的情况下,颗粒尺寸与雾化器转速呈反比,在 12 000 ~ 24 000 r/min 转速下可以获得颗粒尺寸为 10 ~ 25 μm 的母体。

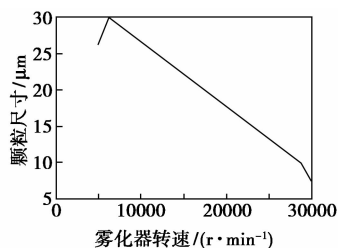


图 6 雾化器转速与颗粒尺寸关系图

2.3 干燥室温度的控制

雾滴进入干燥过程以后,大部分溶剂在恒速阶段就已经蒸发掉,在降速干燥阶段,随着溶剂不断地蒸发,溶剂移向表面的速率开始小于表面气化速率,表面不再保持湿润,干燥速率不断下降,直到完成干燥为止。但是如果干燥温度过高,液滴很少经历恒速干燥阶段,在液滴表面上瞬间形成干燥的固体,对液滴内部起到了保存的作用,将产生松密度较低的大颗粒。然而,如果温度过高使蒸发速率太高,溶剂会从已干燥的外壳的薄弱处喷出,从而使液滴膨胀、破碎或分裂,进而形成中空的颗粒。雾化器出来的

雾滴在离开干燥室前,应该被完全干燥,但是如果被过度干燥,就会发生热生老化的问题,从而降低 SLC-S 催化剂的活性。从表 1 可以看出风温度过高使催化剂的聚合活性大大降低,说明 SLC-S 催化剂已受到老化。

表 1 喷雾出风温度与催化剂活性

批次	出风温度/ $^{\circ}\text{C}$	THF 含量/%	聚合活性/($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
SLC-S-1	140	25.3	8639
SLC-S-2	130	26.5	14042
SLC-S-3	120	27.0	18754
SLC-S-4	110	29.3	23675
SLC-S-5	100	29.7	26613

因此,根据 SLC-S 催化剂溶剂的特性及产品的特性,一般将干燥室进风温度控制在 120 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$,出风温度一般控制在 80 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 时间的控制

在 SLC-S 催化剂颗粒加入油的过程中,采取的是机械搅拌的形式。既要达到搅拌均匀,又要保证颗粒不因外力的撞击而破碎,搅拌过程控制不好,颗粒容易产生破碎或不均匀。搅拌时间太长会引起颗粒破碎,搅拌时间太短 SLC-S 催化剂会呈现集聚状态,在油中没有完全分散。

3 结语

通过对淤浆加料聚乙烯催化剂 SLC-S 生产工艺中闭路循环喷雾系统进行优化,延长了系统运转周期,减少了能耗、物耗,减少了检修次数,提升了产品质量。母液的固含量、雾化器转速、干燥室温度和干粉搅拌时间等因素在 SLC-S 聚乙烯催化剂的工业化生产过程中会影响催化剂的产品性能。

参考文献

- [1] Jenkins John M, Jones Russell L, Jones Thomas M, et al. Fluidized bed reaction system; US, 4543399 [P]. 1985-09-24.
- [2] DeChellis Marc L, Griffin John R. Process for polymerizing monomers in fluidized beds; US, 5352749 [P]. 1994-10-04.
- [3] 杨平身, 曾芳勇. 新型浆液催化剂在高密度聚乙烯生产中的应用 [J]. 石油化工, 2004, 33(2): 152-155.
- [4] 王喜忠, 于才渊. 喷雾干燥 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 肖明威, 余世炯, 叶晓峰, 等. 一种用于乙烯聚合的固体催化剂组分、其制备方法及其包含该组分的催化剂: WO, 2004101630 [P]. 2004-11-25. ■