

聚丙烯薄壁注塑料的开发与生产

尹健

中国石油化工股份有限公司天津分公司

摘要:旨在丰富聚丙烯产品结构,大力推进高附加值产品生产,为企业创造更大效益。本文介绍了以20万吨/年聚丙烯装置为载体,聚丙烯薄壁注塑产品前期市场调研、中期开发准备以及实际生产情况,为今后开发更多更有价值的聚丙烯新产品打下坚实基础。

关键词:聚丙烯;产品开发;薄壁注塑;高流动性

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2022.07.075

中国石油化工股份有限公司天津分公司20万吨/年聚丙烯装置采用中国石化第三代环管法聚丙烯工艺技术,年操作时间为8000小时。装置设计有两个串联的环管反应器和一个气相反应器,可生产均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物三大类聚丙烯产品,涵盖各类通用牌号和特殊用途的产品,包括宽分子量分布的产品。产品牌号共70个,其中均聚物32个,丙烯/乙烯无规共聚物12个,丙烯/丁烯无规共聚物4个,抗冲共聚物22个。

一、国内聚丙烯行业现状

近些年,不仅天津石化公司投产一套20万吨/年的聚丙烯装置,全国各地企业都在陆续投产聚丙烯装置。2015-2020年我国聚丙烯新增产能分别是236万吨/年、140万吨/年、100万吨/年、217万吨/年和380万吨/年,5年共增加1073万吨。2021年计划新增产能560万吨/年,到2021年底全国聚丙烯总产能将达到3824万吨/年。由此可见,国内聚丙烯产能增速越来越快,远大于国内市场需求量的增长,聚丙烯市场很快会出现饱和状态。原材料供应饱和带来的是产品价格下跌。各企业整体利润收窄,拼成本、拼质量、拼性能成为当代聚丙烯行业的主流。各企业所生产的聚丙烯产品集中在大宗通用拉丝料和低融抗冲共聚料等方面。因此,大力开发新型用途、功能差异化聚丙烯产品成为企业发展的必然要求。天津石化6万吨/年聚丙烯装置受工艺条件所限,无法生产高熔融指数聚丙烯产品,在新建20万吨/年聚丙烯装置上,开发高熔融指数薄壁注塑产品成为天津石化聚丙烯产品多元化、差异化的主要方向。

二、国内薄壁注塑行业发展状况

基于国内聚丙烯市场日益饱和的状况,天津石化公司20万吨/年聚丙烯装置投产后,必将面临极其激烈的市场竞争,为此在装置投产之前积极开展下游市场调研。

2017年国内薄壁注塑行业取得快速发展,许多国内石化企业开始批量生产熔融指数30-60g/10min的均聚注塑产品,以满足下游加工企业越来越短的生产周期和越来越薄的制品壁厚。薄壁注塑行业与热成型加工行业共享一次性快餐盒、打包盒等消费市场,两者并没有呈现明显的产业优势差异。2017-2020年期间,热成型加工行业由于国内原料供应商较少、价格较高等因素,产品的产销量增长较慢。反观薄壁注塑行业,因部分国内石化企业的批量生产,市场原料供应充足,且能满足下

游加工机械技术不断创新的速度,有力支撑了薄壁注塑行业的发展。至2020年国内薄壁注塑产品年消费量已达125万吨,预计2021年将至少达到150万吨。

(一) 国际橡塑展薄壁注塑原料及产品

2021年4月举办的国际橡塑展从机械企业的最终产品、原料企业的生产牌号两方面展示了薄壁注塑料市场的情况。此次展会,26家机械企业进行现场展示,最终产品分别为冷食杯、快餐饭盒、饮料杯及医疗用注射器等,表明薄壁注塑制品在多数领域都有广泛应用。

表1 2021年国际橡塑展薄壁注塑原料及产品

序号	机械企业	最终产品	原料企业	生产牌号	熔融指数 (g/10min)
1	承德精密	冷食杯	中沙石化	FPC70T	70
2	扬森	冷食杯	中沙石化	FPC70T	70
3	伊之密	冷食杯	中沙石化	FPC70T	70
4	广东佳明	冷食杯、盖	联泓新材料	PPR-M600	60
5	广东佳明	奶茶杯	联泓新材料	PPR-M700	70
6	申达机器	塑料勺	联泓新材料	PPH-M600X	60
7	川一精密	餐具叉子	兰州石化	H9018H	60
8	科仕精密	勺	兰州石化	H9018H	60
9	华美达	饮料杯盖	兰州石化	RPE60I	60
10	富强鑫	冷食盒	兰州石化	H9068	100
11	富强鑫	洗发水瓶翻盖	兰州石化	RPE16I	16
12	LS	一次性注射器	台塑宁波	5090T	15
13	三顺	一次性餐盒	台塑宁波	1450T	65
14	海态	轻型蔬菜篮	台塑宁波	1120	15
15	井贝科技	一次性试剂瓶	中韩武汉	GA260R	16
16	金鹰塑机	自紧带	榆林能源	K1870B	70
17	可为精密	饮料杯	茂名石化	PPD-MT60	60
18	京琼集团	小花盆	中安联合	PPH-Y26	25
19	东华机械	餐盒、盖	大连恒力	PPH-MM70X	70
20	海天	奶茶杯	大连恒力	PPH-MM70X	70
21	海天	医疗取样器	中原石化	PPR-MT75	75
22	威士达	冷食杯	中原石化	PPR-MT45	45
23	海达塑机	冷食杯	镇海炼化	PPH-M26ET	25
24	海星机械	快餐饭盒	镇海炼化	PPH-M60ET	60
25	力维	折叠仪器盒	北海炼化	PPH-MN60B	60
26	力松	汽车部件	洛阳石化	PPH-MN15	15

由表1可知,国内批量生产中高熔融指数薄壁注塑料的企业已经很多,熔融指数大多为60-70g/10min的高熔指,也有少量15-25g/10min的中融指产品以及无规共聚透明料。在2019年国际橡塑展会上,山东联泓新材料已经推广其薄壁注塑系列产品PPH-M600/M600X,随后两年该系列产品在华北地区成为最受欢迎的薄壁注塑原料。而在2021年展会上,该公司已经从PPH-M600/600X扩展到无规共聚透明料PPR-M600/700,覆盖均聚、无规共聚物产品,形成了薄壁注塑产品的系列化、差异化。中沙石化生产的薄壁注塑料FPC70T,得到承德精密、扬森、伊之密三家机械生产企业的应用,发展势头良好。中沙石化是我们的近邻,且中沙石化聚丙烯装置已经开工超过十年,运行经验丰富,工艺先进、产能大,给我们开发生产薄壁注塑料带来了很大的压力和挑战。兰州石化推出的高熔融指数均聚料H9018H和H9068、无规透明料RPE60I和RPE16I,产品结构丰富,产能不断上升,应用范围广,覆盖快餐饭盒到透明盒盖。宁波台塑生产的多个牌号参与此次展示,产品熔融指数在15-60g/10min之间,应用领域为一次性餐盒及医用注射器等。大连恒力新建聚丙烯装置于2020年正式投产,高熔融指数薄壁注塑料PPH-MM70X即是其产品布局的一部分,已经得到薄壁注塑加工企业华东机械的应用。中原石化的无规透明薄壁注塑料PPR-MT45/MT75,是在均聚料PPH-M60T基础上改进的,与山东联泓、兰州石化的开发路线一致,形成产品系列化、差异化。镇海炼化的两种均聚产品M26ET和M60ET,可以根据下游用户的不同需求,实现平稳快速切换。榆林能源、中韩武汉石化、中安联合等企业也都相继进军薄壁注塑领域。薄壁注塑加工机械企业几乎占据此次国际橡塑展的半壁江山,从原料需求表明了薄壁注塑行业的发展势头及广阔空间。所以薄壁注塑料在天津石化新建聚丙烯装置开发生产是十分必要的。

(二) 天津周边薄壁注塑行业市场现状

通过调研天津静海的一些薄壁注塑料加工企业,各企业设备数量大,且都处于满负荷生产状态。仅仅是静海地区即有800台左右成套的注塑成型设备,周边的武清、沧州、滨州、德州等地也有较为集中的薄壁注塑加工企业。主要原料来源于山东联泓新材料公司,该公司年产量为20万吨,几乎全部生产薄壁注塑料,牌号切换次数少,产品质量相对稳定,具备持续供货能力。其次有神华宁煤、石家庄炼化、洛阳石化的产品,但这几家产品的运输路途较远。用户对于天津本地企业一天津石化的薄壁注塑产品十分期待,使用天津当地企业的原料不仅可以节省大笔运费,而且路途较近,受疫情因素影响相对较小。因此天津周边100公里范围内存在一个的薄壁注塑产品加工基地,市场地域较集中,薄壁注塑原料需求量大,超过20万吨/年。目前薄壁注塑原料平均价格较高,相比通用拉丝料售价高出不少,二者存在明显价差,并且运输成本优势明显,因此薄壁注塑产品适合成为了新建20万吨/年聚丙烯装置的主力产品。

三、天津石化公司20万吨/年聚丙烯装置的优势

本装置采用改进的国产化第三代环管聚丙烯工艺技术,此工艺已成为中国最主要、最成熟可靠的聚丙烯工艺技术。相对6万吨/年聚丙烯装置,20万吨/年聚丙烯装置有如下优势:

(1) 双环管设计,通过不同反应器氢气加入量的灵活调整,实现非对称加氢操作,可生产宽分子量分布的产品,提高产品的加工性能。

(2) 工艺上流程上优化了预聚合系统的出料模式,反应系统的设计压力由4.7MPa提高到了5.5MPa,使反应器压力的操作弹性大幅增加,能够生产高流动性的均聚产品以及高乙烯含量的无规共聚产品,为产品多元化提供了坚实基础。

(3) 增加中间粉末料仓,有利于聚合单元稳定操作和产品牌号转换。

20万吨/年聚丙烯装置的技术优势给薄壁注塑料的生产提供了有力保障。

四、薄壁注塑料的生产方案

(一) 产品性能指标

通过对比分析其他企业薄壁注塑料的性能,结合天津石化20万吨/年聚丙烯装置的工艺特点,确定了天津石化薄壁注塑料的产品性能指标。

表2 薄壁注塑产品性能指标

分析项目	单位	指标	检验频次	
		合格品		
熔体流动速率(MFR)	g/10min	70.0±10.0	1次/批	
拉伸屈服应力	MPa	≥30		
拉伸断裂应力	MPa	报告		
拉伸断裂标称应变	%	报告		
弯曲模量	MPa	≥1300		
简支梁缺口冲击强度	23℃ kJ/m ²	报告		
等规指数	%	报告		
模塑收缩率(S _M)	S _{Mp}	%		报告
	S _{Mn}	%		报告

(二) 三剂指标

(1) 主催化剂采用: 国产催化剂, 计量罐液位≥5%。

(2) 外给电子体: C-DONOR(环己基甲基二甲氧基硅烷), 计量罐液位≥50%。

(3) 三乙基铝: 国产三乙基铝, 计量罐液位>55%。

(4) 抗静电剂: 国产Atm163, 计量罐液位>25%。

(三) 生产要点及注意事项

(1) 要控制好氢气的加入量, 稳定好AC25熔融指数范围, 控制好环管反应器的反应程度。装置负荷控制不超过80%左右。

(2) 稳定后环管反应器的温度尽量控制在69.0~69.5℃。

(3) 反应器的密度尽量保持在540±5kg/m³。

(4) 按产品质量要求, 加入相应比例的添加剂。
 (5) 密切注视环管反应器轴流泵功率不要波动太大。

(6) 控制好界区低压蒸汽温度在155℃。

(7) 试生产期间, 操作人员监控切粒机各主要转矩、电流和功率, 一旦发生较大波动立即降低造粒工段生产负荷, 无法维持生产时, 直接停止造粒机运转。

(8) 牌号的切换过程是一个缓慢的过程, 要时刻注意环管的温度、密度、轴流泵功率和产品熔融指数的变化情况。

(9) 控制好产品粒子形态, 当切粒效果不好时, 及时调整切粒机油压及刀速。

(10) 生产过程中C502粉料增多时, 应在第一时间拆清CY502, 以免粉料在CY502中堆积过多, 形成大的块料, 给清通带来困难。

(11) 生产过程中C501粉料增多时, 应在第一时间拆清CY501, 以免粉料在CY501中堆积过多, 形成大的块料, 给清通带来困难。

(四) 薄壁注塑料的生产调整过程

装置在试生产薄壁注塑料, 主要对环管压力、氢气进料量、催化剂进料量进行调整。具体调整情况如下。

(1) 造粒内操将薄壁注塑添加剂倒入添加剂罐中备用, 准备将生产牌号由通用料切换至薄壁注塑料。

(2) 聚合内操将为防止氢气析出, 提高环管反应器压力。

(3) 聚合内操开始调整氢气加入量, 准备切牌号。为了防止氢气加入量过大, 反应波动大, 提前降低催化剂加入量。因首次生产该产品, 根据实际测得熔融指数及时调整氢气进料量。

(4) 通过化验分析产品质量, 加入薄壁注塑添加剂, 加完添加剂后, 继续取样分析, 粒料合格后切正品料仓, 薄壁注塑料试生产成功。

五、通用料与薄壁注塑料数据对比

(一) 工艺参数情况

表3 通用料与薄壁注塑聚合工艺参数对比表

项 目	通用料	薄壁注塑
R201反应器密度DC241 kg/m ³	530~535	530~535
R202反应器密度DC251 kg/m ³	530~540	530~540
R201反应器温度TC241 ℃	69.5~70.0	68.50~69.50
R202反应器温度TC251 ℃	69.5~70.0	68.50~69.50
D201预接触罐温度TC211 ℃	10.25~11.15	10.48~10.55
R200温度TC221 ℃	18.00~20.00	17.50~19.00
P201功率JI241 kW	260.0~295.0	260.0~295.0
P202功率JI251 kW	235.0~255.0	235.0~255.0
P200功率JI221 kW	7.450~7.579	7.450~7.579
催化剂冲程HC141 %	38~43	38~40
粉料熔融指数 g/10min	3.05~3.20	65.0~75.0

从聚合工艺参数对比表可以看出, 在生产薄壁注塑牌号期间, 由于薄壁注塑的粒料熔融指数比较高, 为防止氢气在环管内析出, 采取降低环管温度设定值、提高环管压力设定值的措施。

表4 通用料与薄壁注塑造粒工艺参数对比表

项目	通用料		薄壁注塑
主机转矩 (%)	52	55	41
齿轮泵转矩 (%)	38	40	13
切粒机转矩 (%)	33-36	39-41	27-32
大小粒 (切地取样)	30	26	20

由通用料切薄壁注塑时, 随着熔融指数的升高, PP熔体流动速度加快, 挤压机主机转矩和齿轮泵转矩会降低, 尤其是齿轮泵转矩会有明显的降低, 因此可依据齿轮泵转矩及每半小时的熔融指数数值来调整挤压造粒系统的参数。

(二) 产品质量

表6 通用料与薄壁注塑产品质量对比表

产品	熔体质量流动速率 g/10min	拉伸屈服应力 MPa	拉伸断裂应力 MPa	弯曲模量 MPa	拉伸断裂标称 应变%	简支梁缺口冲击强度 (23℃) kJ/m ²	等规指数 %
通用料	3.22	34.0	20.5	/	466	/	97.6
薄壁注塑	69.7	39.2	32.2	2101	12	2.3	96.3

根据质量检验中心的产品分析数据可以看出, 薄壁注塑产品质量指标合格, 全部达到要求。

六、结语

在天津石化新建20万吨/年聚丙烯装置上, 成功开发出高熔融指数薄壁注塑料, 产品质量优异, 满足客户需求, 填补了天津石化该类型产品的空白。自产品投放市场以来, 受到了下游客户的一致好评, 逐渐成为20万吨/年聚丙烯装置的主力产品。在丰富天津石化产品结构的同时, 也取得了良好的经济效益。结合国内薄壁注塑行业良好的发展势头和空间广阔, 今后在装置上将进一步优化, 提升产品性能, 为天津石化创造更大的效

益。

参考文献

- [1] 洪定一. 聚丙烯-原理、工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2022.
- [2] 高明智, 刘海涛, 杨菊秀等. 1, 3-二醚为内给电子体的丙烯聚合催化剂的研究[J]. 石油化工, 2004, (8).
- [3] 杨君豪. 国外聚烯烃催化剂的进展[J], 合成树脂塑料, 1991, (1).
- [4] 崔小明. 我国聚丙烯的供需现状及发展前景[J]. 化学工业, 2010, 28 (1).