

国外 聚烯烃生产技术的发展

5.1

上海科学技术文献出版社

国外聚烯烃生产 技术进展

戈锋慧星 编

上海禾

社

国外聚烯烃生产技术进展

戈 锋 慧 星 编

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

浙江洛舍印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 7.75 字数 183,000

1982年5月第1版 1982年5月第1次印刷

印数: 1—2,300

书号: 15192·203 定价 0.96 元

《科技新书目》22-124

前 言

聚烯烃主要包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯和聚丙烯等三种树脂。随着世界石油化工的发展,这三种树脂的生产能力也不断扩大。1979年底,这三种树脂国外合计生产能力约为2788.3万吨/年,加上正在建设的装置能力,合计约达到3683.6万吨/年,约占国外合成树脂总生产能力的三分之一左右。

这三种聚烯烃之所以有这样大的发展,除原料来源丰富、用途广泛外,它们的生产技术成熟,便于大规模生产也是一个重要因素。国外几家大化学公司,对生产技术的研究和开发都很重视,因而促进聚烯烃生产技术不断向前发展,应用领域不断扩大。如低密度聚乙烯单程转化率的提高一直是重点研究课题,现在已从六十年代的15%左右提高到34%;用低压法生产低密度聚乙烯技术的研究正在突破,并已进入市场评价阶段;高密度聚乙烯采用了高效催化剂,大大简化了流程,取得显著的经济效果,现在正向不经造粒而直接加工成型的方向发展;聚丙烯高效催化剂已经突破技术关,现正在工业装置上推广使用;本体聚合聚丙烯也取得重大进展;气相法聚丙烯突破了质量关,陆续开始建厂。这些聚烯烃生产技术上的进展,预示在同一装置上同时生产高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯树脂的可能性已经为期不远了。

国外聚烯烃的生产技术流程较多,据不完全统计,低密度聚乙烯有22种,高密度聚乙烯有23种,聚丙烯有20种。一些传统流程,过去已有过一些报道。本书仅根据近几年收集到的一

些国外新的生产技术,重点介绍较有前途的先进技术,同时也介绍一些技术经济指标和产品牌号、性能和用途。

本书承陈柏松同志审阅,谨致谢意。

由于我们水平所限,书中错误之处在所难免,请读者指正,并提出宝贵意见。

编者

1981年12月

目 录

前言	1
第一章 低密度聚乙烯	1
一、低密度聚乙烯发展简史	1
二、低密度聚乙烯生产方法	2
三、高压法低密度聚乙烯生产流程	5
(一) 管式法流程	5
(二) 釜式法流程	23
四、低压法线型低密度聚乙烯	40
五、低密度聚乙烯的性能和应用	49
(一) 高压法低密度聚乙烯的分子结构	49
(二) 低密度聚乙烯的应用	51
第二章 高密度聚乙烯	60
一、高密度聚乙烯发展概况及趋势	60
二、高密度聚乙烯生产工艺及流程	65
(一) 比利时索尔维公司淤浆法生产技术	65
(二) 意大利蒙埃公司淤浆法生产技术	72
(三) 美国飞利浦公司新淤浆法生产技术	76
(四) 日本三菱化成公司淤浆法生产技术	81
(五) 日本三井石油化学公司技术	86
(六) 日本日产化学工业公司淤浆法生产技术	95
(七) 西德赫希斯特公司淤浆法生产技术	99
(八) 荷兰国家矿山公司溶液法生产技术	105

(九) 美国联合碳化物公司(UCC)气相法生产技术	109
(十) 法国石脑油化学公司气相法生产技术	118
(十一) 美国标准油公司(Standard Oil)气相法生产技术	123
三、高密度聚乙烯的加工应用	128
第三章 聚丙烯	133
一、聚丙烯发展概况	133
二、聚丙烯生产方法和聚合机理	136
三、溶剂法生产技术	144
(一) 意大利蒙埃公司生产技术	145
(二) 比利时索尔维公司生产技术	147
(三) 意大利蒙埃-日本三井石油化学公司生产技术	151
(四) 日本三井东压化学公司生产技术	160
(五) 美国赫尔克里斯公司生产技术	165
(六) 美国阿莫柯化学公司生产技术	170
四、本体法生产技术	176
(一) 美国达特公司生产技术	178
(二) 美国依斯特曼-日本昭和油化公司生产技术	186
(三) 美国菲利浦石油化学公司生产技术	194
(四) 日本德山曹达公司生产技术	200
(五) 其它生产技术	204
五、BASF 气相法生产技术	205
六、聚丙烯改性	210
七、聚丙烯加工工艺	221
八、聚丙烯应用	229
九、聚丙烯发展趋势	232

第一章 低密度聚乙烯

一、低密度聚乙烯发展简史^[1~9]

低密度聚乙烯 (Low Density Polyethylene), 是密度为 $0.910 \sim 0.935$ 克/厘米³ 的聚乙烯。工业上生产低密度聚乙烯, 通常是在 $1500 \sim 3000$ 大气压、 $150 \sim 330^{\circ}\text{C}$ 的高压高温条件下, 乙烯经游离基引发聚合而成, 所以过去又把用这样方法生产的聚乙烯叫做高压聚乙烯。但现在这种聚乙烯也能在较低压力条件下合成, 所以高压聚乙烯的叫法已不够确切, 因此, 本文采用低密度聚乙烯的叫法, 简称 LDPE。

LDPE 是偶然发现的。1933 年英国帝国化学工业公司 (ICI) 超高压基础研究小组, 在 2000 大气压、 170°C 条件下, 进行乙烯和苯乙醛反应, 在反应器壁上, 发现少量的白色蜡状物, 这就是聚乙烯。荷兰阿姆斯特丹大学的 Michels 教授发明了 3000 大气压的压缩机, 使上述高压聚合技术得以在工业上实现。1934 年 Fawcett 和 Gibson 首次对该技术作了报道, 1937 年发表了聚乙烯生产的专利, 尔后 ICI 公司研究了使用微量氧作引发剂以制备低密度聚乙烯的方法, 并对其产品用途也着手进行研究, 1937 年 ICI 公司连续生产低密度聚乙烯的中试装置开始运转, 1938~1939 年全负荷运转, 在此期间, 对中试装置的数据进行了评价, 并对 LDPE 制造的一英里长的海底电缆的绝缘性能进行了试验, 证明 LDPE 符合电能损耗较低的要求。于是 ICI 公司于 1939 年完成了年产百吨规模 LDPE 的工业生产装置, 并开始运转。从而开发了 LDPE 生产工艺, 并用

作电缆和雷达的绝缘材料等。

1941年, LDPE作为重要军需物资, 根据同盟国间专利共同协定, ICI公司把LDPE的制造技术和应用技术交给美国, 美国首先引进ICI公司LDPE技术的是杜邦公司(Du Pont), 尔后, 美国联合碳化物公司(UCC)也通过技术转让形式引进了ICI公司的LDPE技术。1943年这两家公司开始生产LDPE。第二次世界大战结束后, 在1952年, 因违反托拉斯法, 取消了ICI、Du Pont和UCC三家公司对LDPE产品的垄断权。ICI专利陆续卖给美国的Eastmen、National Distillers、Dow Chem. Spencer公司; 意大利的Montecatini公司; 法国的Ethyleno Plastique公司; 荷兰的DSM公司和日本的住友公司等。

在英国IOI公司研究LDPE的同时, 1938年德国法本公司也对LDPE进行了研究, 1942年建成了月产10~20吨规模的LDPE生产装置, 生产低分子量蜡状LDPE产品。二次大战后(1945年5月), 月产5吨高分子量LDPE厂很快建成, 以管式法生产, 这就是BASF的LDPE生产工艺。后来BASF专利卖给了美国的Monsanto、Koppers公司、意大利的ABCD公司和日本的三菱油化公司等。

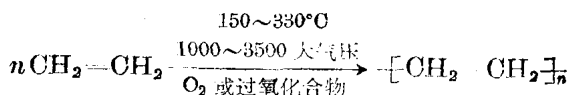
目前世界上约有38个国家135家公司建有164个LDPE装置, 总生产能力约为1461.2万吨/年~1894.8万吨/年。共有二十多种生产流程。

高压聚乙烯增长如此迅速, 是与它的流程短、工艺成熟、成本低、用途广分不开的。

二、低密度聚乙烯生产方法^[1~9]

高纯度乙烯, 以微量氧(或空气)、有机过氧化物或无机过

氧化合物等作引发剂,于 1000~3500 大气压和 150~330°C 下,进行游离基聚合,生成 LDPE,其反应式如下:



产物聚乙烯密度约为 0.910~0.935 克/厘米³。调节聚合温度、引发剂的种类、乙烯和调节剂的进料量比例,可生产出各种规格、不同用途的 LDPE。

对生成 LDPE 聚合反应机理分析证明,乙烯高压聚合属于游离基型加聚反应,包括以下四步:链引发、链增长、链终止和链转移。但乙烯在高温高压下发生的游离基型聚合反应,生成高分子量聚合物的反应机理还有它自身的特点:

(i) 乙烯聚合反应过程是一个强烈放热过程。乙烯的聚合热约为 30 千卡/克分子(即 810 千卡/公斤)。在 2400 公斤/厘米² 压力下,乙烯在 150~300°C 范围内的比热为 0.60~0.68 卡/克·度,反应热如不能及时移去,则在聚合反应过程中,每 1% 乙烯发生聚合,将使温度升高 12~13°C。如果温度过高,还会导致乙烯分解。

(ii) 在高压下,乙烯已被压缩到密度为 0.5 克/毫升的气密相状态,近似于不能再压缩的液体,此时乙烯分子间的距离显著缩短,从而增加了游离基与乙烯分子的碰撞几率,所以容易发生聚合反应。

(iii) 由于高温下增长链的自由基活性大,容易发生链转移反应,但在高压聚合反应系统中,通常没有反应介质或链转移剂存在,仅有呈气密相的乙烯和所生成的聚乙烯大分子存在。因此向聚乙烯大分子或增长链进行链转移的反应将占重要地位。同时还可能由于分子内部链转移等其它反应,使聚乙烯分子含

有多种不同形式的长短支链,因此,所得到的聚合物呈带有较多支链的线型结构。

由于聚乙烯生产是在高温高压下进行,所以它的生产工艺流程也有如下特点:

(i) 围绕聚合装置的一系列设备,如压缩机、反应器、分离器、管道、泵等设备,都要求能在 1000 大气压以上的超高压下使用,即使是分离工序和回收工序的设备,有的也要求在 100~350 大气压下操作,因此不论从设备上,还是从操作上来看,整个工艺过程都存在着很多难点。

(ii) 乙烯聚合热比其它单体聚合热高得多。在聚合反应中,一瞬间(数秒钟)聚合率就达到 10~20%,甚至 30~40%,因此在工艺上,如何去除聚合热,成为工艺流程中的重要课题。也是提高单程转化率、降低能耗的关键之一。

(iii) 反应体系内的聚合产物粘度很大,釜式法工艺中的釜式反应器和管式法工艺中的管式反应器内壁容易积附聚合物。怎样防止粘壁也是工程上要解决的问题之一。

(iv) 如何输送熔融状态的聚合物也有一定困难。反应压力和温度都影响产物的粘度。这就需要十分注意控制好温度和压力。从高压分离器出来的循环乙烯中所含低分子量聚乙烯蜡状物如何很好地除去也是个问题。

各公司围绕解决上述问题,进行了不少研究工作,创造了二十多种生产 LDPE 的流程。但按反应器类型可分为釜式法流程和管式法流程两大类。

釜式法流程

用带搅拌器的高压反应釜生产 LDPE 的流程,通称为釜式反应流程,也叫釜式法。如何安装反应釜搅拌器是个技术上复杂问题。一般是将带动搅拌器的电动机安装在釜内,以减少搅

拌轴的轴封在设计上的困难。机械密封发展后,有的已将电动机装在釜外。聚合反应大都采用有机过氧化物为引发剂;聚合反应压力通常比管式法流程低,约在 1000~2500 公斤/厘米²;温度为 150~300°C;单程转化率为 20~25%,单线生产能力最大达 18 万吨/年。

管式法流程

高压反应器为中空长管状的,称为管式反应流程,也叫管式法。聚合反应压力约为 2000~3500 公斤/厘米²,温度为 250~330°C,流体速度 10~15 米/秒,单程转化率 20~34%。单线生产能力最大达 10 万吨/年,反应器长约 1300 米左右。

三、高压法低密度聚乙烯生产流程

(一) 管式法流程

1. BASF 法^[10~12]

(1) 简况

西德巴登苯胺纯碱(BASF)公司战后研究成功 LDPE 管式法流程,并建厂投产。以后又作了很多改进工作,譬如发明了管式法 S 流程,它的优点是能生产高透明薄膜;后来又发明了双管串联的管式法流程;为提高单线生产能力,采用大管径反应器(50 毫米);在高压分离器上采用切线入口等项重大技术措施,使 BASF 的 LDPE 流程成为世界管式法主要流程。目前世界上采用此法装置总生产能力约为 180 万吨/年,单线生产能力为 6 万吨/年。

BASF 法用空气中的氧作为引发剂使乙烯聚合,生产低密度聚乙烯和特殊规格的乙烯共聚物,其生产流程见图 1-1。

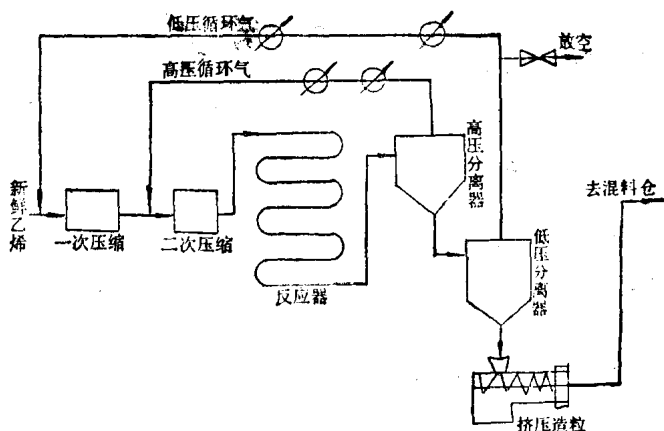


图 1-1 BASF 法生产 LDPE 流程简图

(2) 流程说明

用多段的一次压缩机将新鲜乙烯和低压循环气一起压缩至 250~300 巴。引发剂和调节剂注入到一次压缩机一段入口管线上，反应物经一次压缩机压缩后，与高压循环气混合，再经二次压缩机压缩到反应压力（最大为 3200 巴），进入管式反应器，反应管带有冷却和加热用套管，反应开始时需加热，反应温度达 160~180°C 时则需要冷却。根据牌号不同，反应温度也不同，最高可达 300°C，乙烯单程转化率约为 25~30%。反应产物从反应器脉冲阀出料，经高压分离器（300 巴）和低压分离器（1~3 巴）进行分离，未反应乙烯分别返回二次和一次压缩机入口。从系统中定期排放少量乙烯气，以排除一定量的惰性气。熔融的聚乙烯料经挤压、切粒、干燥、混合送出厂区。

(3) 消耗定额

生产 1000 公斤 LDPE 约消耗 1030 公斤乙烯。

2. 三菱油化法^[1, 11~12]

(1) 简况

日本三菱油化公司于 1956 年引进西德 BASF 法 LDPE 生产技术(S 流程), 1959 年投产。1961 年与 BASF 公司缔结情报交换合同, 1963 年又从 BASF 公司引进管式 E 法 LDPE 技术专利, 1964 年采用大管径反应器, 使用改性剂生产高透明级产品。1965 年 E 流程投产。1966 年开始研究超高压法 LDPE 工艺, 建立实验装置, 独自开发生产高透明级产品的超高压流程(1969 年), 1966 年开发高气体流速流程, 研制了模拟模型(直到 1968 年), 1967 年发展计算机控制系统(直到 1969 年), 1968 年研制新流程、新共聚物。1969 年配备计算机控制系统的超高压流程的工业规模中试厂开始运转。1970 年开始新流程中间试验, 超高压 S 流程投产。

(2) 工艺流程

① 原料规格

乙烯: 纯度	>99.9 克分子 %
乙烷、甲烷	平衡量
丙烷、丙烯	平衡量
乙炔	<10 ppm (克分子)
氢	痕量
氧	<5 ppm (克分子)
一氧化碳	<10 ppm (克分子)
二氧化碳	<5 ppm (克分子)
水	<5 ppm (克分子)
硫	<2 ppm (克分子)
甲醇:	痕量

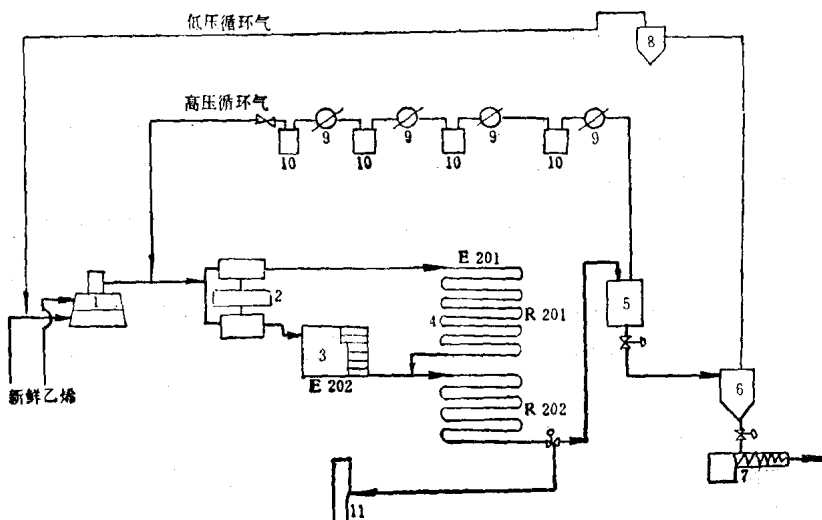


图 1-2 三菱油化管式 E 流程简图

1—一次压缩机；2—超高压压缩机；3—热交换器；4—串联管式双管釜反应器；5—高压分离器；6—低压分离器；7—熔融挤压造粒机；8—超低温分离器；9—冷却器；10—高压循环气体分离器；11—紧急排气塔

② 流程说明

三菱油化法 LDPE 流程的管式 E 流程如图 1-2 所示。

压力 1 公斤/厘米² 的新鲜乙烯和一定量的低压循环乙烯及调节剂进入一次压缩机(五段往复式)的第一段压缩, 再与 15~20 公斤/厘米² 的另一股新鲜乙烯一起通入第三段, 压缩到 200~300 公斤/厘米²。然后与高压循环乙烯混合进入超高压压缩机(它装有段间冷却器的双头、两段卧式往复压缩机), 压缩到聚合压力, 将液体调节剂或共聚物注入吸入口。超高压压缩机出来两股反应气流: 主气流 A 和侧气流 B。主气流 A 直接进入预热器 E201, 以加热介质把乙烯加热到 150~200°C, 再进入第一聚合反应器 R201, 进行聚合反应。侧气流 B 则进入热交换器

E202。气流 A 和 B 在第一反应器出口处(叫混合点)混合, 进入第二反应器 R202, 再生成聚乙烯。反应器夹套通以传热介质除去反应热, 以保持所希望的反应温度。当温度或压力超出规定值发生分解反应时, 自动紧急控制系统便将反应器管道隔绝, 将反应器中的反应混合物排放到紧急排气塔, 放入大气。

反应器中生成的聚合物与未反应乙烯的混合物, 经过反应器排出物阀进入高压分离器。分离出未反应乙烯在高压循环气

表 1-1 三菱油化法 LDPE 产品典型性能

性能	熔融 指数	密度	软化点	熔点	脆点	抗张强度		伸长率	挠曲 强度
						屈服	断裂		
ASTM 测试法	D-1238	D1505	D1525	D.S.C	D-746	D-628	D 638	D-638	D-747
测试 条件 (°C)	190 ($\frac{\text{克}}{10 \text{ 分}}$)	20 ($\frac{\text{克}}{\text{厘米}^3}$)	— (°C)	— (°C)	— (°C)	20 ($\frac{\text{公斤}}{\text{厘米}^2}$)	20 ($\frac{\text{公斤}}{\text{厘米}^2}$)	20 (%)	20 ($\frac{\text{公斤}}{\text{厘米}^2}$)
HE-30	0.5	0.920	90	114	< -70	110	190	800	1250
HE-60	0.5	0.927	82	97	< -70	85	230	750	800
YF-30	1	0.920	90	114	< -70	110	165	750	1250
YH-40	2	0.922	90	115	< -70	115	145	700	1450
YH-50	2	0.924	92	118	< -70	125	150	650	1700
YK-30	4	0.920	87	114	< -70	110	125	700	1250
YK-40	4	0.922	88	115	< -70	115	130	700	1450
YK-50	4	0.924	91	116	< -70	125	135	650	1700
YK-60	4	0.927	96	117	< -70	140	140	600	2050
YM-60	7	0.927	94	117	< -70	140	140	550	2050
LK-30	4	0.918	81	113	< -70	90	120	700	1100
LK-50	4	0.924	91	116	< -70	125	135	650	1700
MS-30	20	0.918	81	112	-25	90	100	600	1100
MS-70	20	0.930	95	118	-25	155	140	200	2300
MV-30	35	0.918	80	112	-25	90	90	400	1100

[注] 本试验采用的试片厚度为 2 毫米。

冷却器多次冷却,分出低聚物后,进入超高压压缩机循环使用。熔融的聚乙烯从高压分离器底部出来,进入低压分离器,其操作压力为2~5公斤/厘米²,分出少量剩余乙烯气,经冷却除去蜡状物返回一次压缩机吸入管线。循环气流中累积的惰性气体等杂质,靠放掉一部分低压循环气而除之。

从低压分离器底部出来的熔融聚乙烯加入有关助剂,在挤出造粒机中挤出造粒,然后经混合、均化、包装出厂。

③ 产品规格和用途

表 1-2 三菱油化法 LDPE 用途

		HE-30	YE-60	YF-30	YH-40	YH-50	YK-30	YK-40	YK-50	YK-60	YM-60	LK-30	LK-50	MS-30	MS-70	MV-30
薄膜	重 包 装	○	○		○											
	农 业			○	○											
	果汁和蔬菜	○		○												
	通用包装					○	○	○	○							
	轻 包 装					○		○	○	○	○					
建 筑		○	○	○												
挤 出 涂 层												○	○			
吹塑 制品	小 件 制 品			○	○	○	○	○	○			○	○			
	大 件 制 品	○	○	○												
板 材		○	○	○												
管 材		○	○	○												
注射 制品	盖 子			○	○	○	○	○			○	○		○	○	
	假 花															○
	小 件 制 品			○	○	○	○							○	○	○
	大 件 制 品			○	○											
与 HDPE 混炼				○	○					○	○					

[注] 也可生产作电缆、电线和地毯用的 LDPE, 但量很少