

聚丙烯

——年产八万吨装置生产技术资料

北京石油化工总厂 编

化学工业出版社

聚 丙 烯

——年产八万吨装置生产技术资料

北京石油化工总厂 编

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书根据北京石油化工总厂引进日本三井油化公司聚丙烯装置的技术资料汇编而成。主要包括整个装置的概况、工艺流程、工艺设计、工艺技术、自动控制、化工设备、给排水、动力、电气、安全技术、配管工程及三氯化钛装置的工艺技术资料等内容。书中以较大篇幅介绍各种牌号聚丙烯的组成、配方、性能及加工成型等方面的资料。

本书可供从事石油化工的设计、生产、施工和塑料加工应用人员阅读，也可供有关大专院校师生参考。

聚 丙 烯

——年产八万吨装置生产技术资料

北京石油化工总厂 编

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

中国科学技术情报研究所印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₁₆，印张30¹/₄，插页3 字数768千字印数1—2,050

1980年10月北京第1版1980年10月北京第1次印刷

科技新书目 173-96 统一书号15063·3174 定价3.50元

限国内发行

目 录

第一章 总论	(1)
第一节 概述.....	(1)
第二节 聚丙烯装置简介.....	(6)
第三节 原料及产品规格.....	(13)
第四节 催化剂、添加剂及化学药品.....	(16)
第五节 公用工程.....	(24)
第六节 原材料及动力消耗定额.....	(26)
第七节 丙烯贮罐及成品仓库.....	(28)
第八节 三废及其处理.....	(28)
第九节 安全技术.....	(31)
第二章 工艺流程说明	(33)
第一节 概述.....	(33)
第二节 催化剂制备.....	(34)
第三节 丙烯的聚合.....	(35)
第四节 分解与洗涤.....	(44)
第五节 干燥.....	(47)
第六节 造粒和包装.....	(49)
第七节 甲醇回收.....	(52)
第八节 己烷回收.....	(52)
第九节 无规聚合物的焚烧.....	(54)
第十节 公用工程及其它.....	(55)
第三章 工艺参数	(58)
第一节 工艺计算基础.....	(58)
第二节 操作条件表.....	(71)
附录：有关聚丙烯生产的物性图表.....	(82)
第四章 工艺技术	(110)
第一节 概述.....	(110)
第二节 催化剂的配制和 Z- 固渣的处理.....	(135)
第三节 丙烯的聚合.....	(151)
第四节 分解、水洗与离心分离.....	(191)
第五节 干燥.....	(209)
第六节 造粒与包装.....	(236)
第七节 甲醇和己烷的回收.....	(265)
第八节 火炬.....	(279)
第九节 聚丙烯的测试、物性与加工条件的研究.....	(284)
第五章 自动控制	(300)
第一节 总论.....	(300)

第二节	设计标准与选型原则	(301)
第三节	控制室	(311)
第四节	聚合釜的控制	(312)
第五节	蒸馏塔的控制	(317)
第六节	分程控制系统	(320)
第七节	串级控制系统	(322)
第八节	Z-合成控制系统	(324)
第九节	生产过程的联锁及报警系统	(333)
第十节	颗粒贮斗时序控制系统	(343)
第六章	化工设备	(361)
第一节	概述	(361)
第二节	聚合釜	(369)
第三节	分解槽和闪蒸槽	(378)
第四节	水洗塔	(382)
第五节	离心机	(386)
第六节	沸腾床干燥器	(389)
第七节	CIM-320 型混炼机	(394)
第八节	P305-18SW 型造粒机	(398)
第九节	薄膜蒸发器	(403)
第十节	丙烯球罐	(406)
第十一节	塔类设备	(412)
第十二节	火炬	(415)
第七章	给排水	(417)
第一节	概述	(417)
第二节	循环水、二次复用循环水及冷却塔	(417)
第三节	废水及其处理	(418)
第四节	消防	(418)
第八章	动力	(420)
第一节	概述	(420)
第二节	无规物锅炉的性能及结构	(420)
第三节	燃烧器	(423)
第四节	无规物锅炉的过剩空气及热效率	(426)
第五节	聚丙烯装置用汽	(428)
第九章	电气	(429)
第一节	概述	(429)
第二节	主接线及运行方式	(430)
第三节	动力及照明配电	(432)
第四节	防雷接地	(432)
第五节	电气主要设备表	(433)
第十章	安全技术	(436)

第一节	概述.....	(436)
第二节	静电和其它着火原因.....	(440)
第三节	催化剂的处理.....	(443)
第四节	可燃物的处理.....	(446)
第五节	安全操作与灭火方法.....	(452)
第六节	粉尘爆炸.....	(457)
第七节	腐蚀性物质的处理.....	(459)
第十一章	配管工程.....	(460)
第一节	概述.....	(460)
第二节	配管设计的一般原则.....	(460)
第三节	管道的清扫.....	(467)
第四节	管道的试压.....	(468)
第五节	管道的综合气密试验.....	(470)
第十二章	年产 220 吨三氯化钛装置.....	(471)
第一节	概述.....	(471)
第二节	三氯化钛装置介绍.....	(472)
第三节	原料及产品规格.....	(476)
第四节	设备.....	(477)
第五节	公用工程.....	(479)
第六节	三废及其处理.....	(479)

第一章 总 论

第一节 概 述

一、聚丙烯生产简史

1954年纳塔发明等规聚丙烯以后，意大利蒙埃 (Montedison) 公司用其研究成果于1957年9月在斐拉拉 (Farrara) 首先建成间歇式年产6000吨聚丙烯装置。同年，美国赫尔克里士 (Hercules) 公司采用西德赫希斯特 (Höchst) 公司技术建成年产9000吨工厂；美国阿威逊 (Avisun) 公司在判决为该公司自创技术之后，又于1959年建成年产9000吨工厂。自此，资本主义世界的一些国家相继引入别国技术或采用自创技术，先后建成规模不等的聚丙烯工厂。截至1976年为止，世界聚丙烯的年产量已超过三百万吨 (表1-1)，据不完全统计，生产厂家已有55家之多，正建或计划建造的有11家 (表1-2)。这些厂家中以赫尔克里士公司最大，其年产为50万吨，美国壳牌 (Shell) 公司次之，西德赫希斯特公司居第三位。

世界各聚丙烯厂家采用的生产方法，迄今绝大多数为浆液聚合法，其中三分之一为蒙埃公司技术。使用非浆液聚合法的有美国雷克萨尔 (Rexall) 公司、菲利普石油公司 (Phillips Petroleum Co.)，日本昭和油化、德山曹达和宇部兴产，印尼珀塔明拉公司 (PN Pertamina) 等的无溶剂 (本体) 聚合法；西德巴登苯胺纯碱公司和正在建厂的美国北方石油化学公司 (North Petrochemical Co.) 的气相聚合法。聚合产物有均聚物与共聚物，主要用于制造注塑制品、纤维和薄膜 (参看表1-3~1-5)。

二、聚丙烯工业发展近况

聚丙烯在发展初期，由于其分子量高，加工成型困难，制品的耐热老化性、耐寒性与染色性均差，生产成本又比聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等通用型热塑性塑料高，因而认为难于发展为通用型塑料。随着石油化学工业的发展，在裂解石脑油以制取乙烯的副产物中，丙烯含量较其他副产物为高，因而提出如何合理利用丙烯的问题，这就迫使对丙烯的聚合工艺、聚合物的性能与用途等进行广泛的研究。自从丙烯与乙烯共聚以改进其聚合物的低温脆性、用氢气调节聚丙烯的分子量以及对聚丙烯的各种稳定剂的研究陆续成功以后，在1960至

表 1-1 各国聚丙烯历年产量^[1,2,3]

单位：万吨/年

国 别	1960年	1965年	1970年	1972年	1974年	1976年
美 国			54.55	77.7	101.2	118
日 本	0.25	5.75	58.11	61.8	79.2	67.9
西 德			6.5	12.0	20.0	} 81.6 ^①
英 国			6.6	11.5	22.0	
法 国		0.6	2.0	3.9	7.4	
意大利	1.8		8.8	11.3	17.7	
世界聚丙烯总产量	6.1	31	168			
世界塑料总产量	690	1435	3000	3700	4484	
聚丙烯占塑料量，%	0.9	2.2	5.6			

① 不包括西欧经济共同体的其他国家。

表 1-2 各国正建或计划建造的聚丙烯厂^{〔3〕}

国 别 及 公 司	地 点	生产能力, 万吨/年	采用技术
美 国 北方石油化学公司	Texas	9.0 (1977年)	BASF
西 德 ROW公司	Wesseling	5.0 (1977年)	BASF
CdF化学公司 (CdF Chimie)	Besh	6.0 (1978年)	
法 国 ATO公司	Gonfreville	7.0 (1978年)	
荷 兰 DSM公司	Beek	{ 5.0 (1977年初) 10.0 (1980年)	
英国帝国化学公司 (ICI)	Razenberg	10.0 (1980年)	
比 利 时 阿莫科化学公司 (Amoco)	Geel	11.0 (1976年底)	Avisun
赫尔克里斯公司	Paal	10.0 (1977年初)	Hercules
蒙埃/石油烯烃公司 (Montedison/Petrofina)	Feluy	15.0 (1978年底)	
挪 威 挪威烯烃公司 (Norpolefin)	Bamble	5.0 (1977年底)	
西 班 牙 Paular公司	Tarragona	5.0 (1978年)	
TAQ公司	Tarragona	2.5 (1977年)	

表 1-3 世界聚丙烯与其它塑料的消耗量比^{〔3〕}

单位: 万吨/年

项 目	1970年		1975年			1980年		
	数 量	%	数 量	%	70~75 增长率%	数 量	%	75~80 增长率%
聚丙烯	115	13.7	260	19.2	17.8	500	23.25	14.0
高压聚乙烯	545	64.9	770	57.0	7.1	1150	53.5	8.3
低压聚乙烯	180	21.4	320	23.8	12.2	500	23.25	9.4
聚烯烃总耗量	840	100	1350	100	10.0	2150	100	9.7
世界塑料总耗量	2300	—	4300	—	9.0	6700	—	9.3

1970的十年间聚丙烯的世界年产量便由6万吨/年一跃而为168万吨/年, 1964至1974的平均年增长率比其它塑料品种高一倍, 约为23%。据推测, 至1980年聚丙烯的年增长率仍将维持在15% (其它塑料仅为8~10%), 至1990年还可能维持在12%。目前世界聚丙烯的年产量已接近低压聚乙烯, 估计还将跃居于五种通用热塑性塑料的首位。

六十年代初期, 聚丙烯之所以发展迅速, 主要原因是: 与通用热塑性塑料相比, 它具有良好的综合性能, 习用加工工艺均可实施, 所得制品的耐热性、透明度或光泽均为其它塑料制品所不及; 丙烯为炼油厂与石油裂解的副产品, 因而来源充足, 价格低廉; 聚合物的合成工艺简单, 生产设备要求不高, 同一套设备可转用于生产低压聚乙烯, 因而设备利用率高;

表 1-4 美国聚丙烯消耗量分配^{〔4〕}

单位：万吨/年

项 目	1973年	1976年	1980年 (预)
各类器具制品	3.10	3.86	7.73
日用消费品	5.30	8.17	17.00
交通运输用品	4.40	14.90	31.80
重包装用品	4.30	7.95	19.50
薄 膜	5.71	7.71	15.90
纤 维	28.10	29.50	45.40
中空成型制品	1.13	1.82	3.40
挤压成型制品(包括板材, 管材与电线、电缆等)	5.88	7.71	18.20
其 它	19.40	20.40	54.60
出 口	13.75	15.89	22.70
总 计	101.06	17.91	236.23

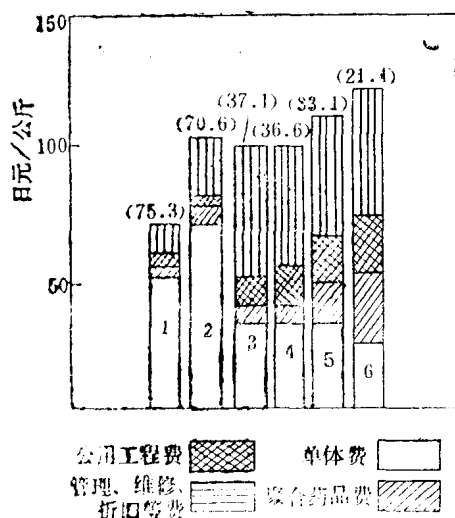
表 1-5 日本聚丙烯消耗量分配^{〔5〕}

单位：万吨/年

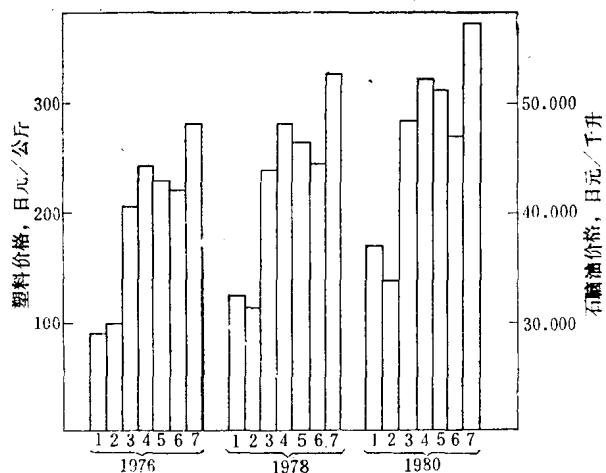
项 目	1970年	1973年	1975年
注塑成型制品	16.95	25.58	24.85
薄 膜	8.77	11.66	11.83
窄 带	4.78	7.74	6.65
纤 维	4.21	5.07	4.07
中空成型制品	0.67	1.18	0.97
挤压成型制品	4.57	6.38	5.68
合 计	39.95	57.60	54.04
出 口	12.96	14.68	11.08
总 计	52.91	72.28	65.13

品种范围广，满足市场需要的适应性大。因此，至今聚丙烯的年产量增长率仍比其它塑料为高。

目前石油化工的裂解原料已逐渐由石脑油转向轻柴油或重质油，裂解物中丙烯的含量随着也比以石脑油为裂解原料的多，若用化学法或其它方法将丙烯转变为乙烯，仍无助于降低乙烯的生产成本，因此可以预期，丙烯单体的价格将会进一步降低，从而更有利于聚丙烯工业的发展。

图 1-1 通用型热塑性塑料的生产成本价格比较 (1968)^{〔6〕}

①图中数字：1—聚氯乙烯；2—聚苯乙烯；3—高压聚乙烯；4—中压聚乙烯；5—低压聚乙烯；6—聚丙烯；②括号中的数字为单体费占生产成本的%

图 1-2 通用型热塑性塑料及其原料的预测价格比较 (1976)^{〔7〕}

1—石脑油；2—乙烷；3—高压聚乙烯；4—低压聚乙烯；5—聚丙烯；6—聚氯乙烯；7—聚苯乙烯

表 1-6 聚丙烯的生产工艺, 聚合物性能及其制品用途的发展近况

项 目	内 容	效 果
生产工艺	①生产规模大型化, 工艺流程连续化, 采用串联釜组进行连续聚合, 仅多品种的小批量生产仍采用间歇式的单釜生产; 聚合釜的容积多数已在几十立方米以上, 最大者已达100米³。 ②采用无溶剂(本体)聚合法, 让丙烯在丙烯-丙烷混合液中聚合, 原材料耗量低, 原料丙烯的纯度要求低, 使用的催化剂效率高, 产品的等规指数高, 性能易于控制。 采用气相聚合法, 取消对催化剂残渣的分解, 只需将未反应的丙烯进行一步法的回收。 提高聚合物的表现密度, 并用粉料直接成型加工。 ③采用高效催化剂 在保证聚合物性能条件下: 采用多孔性催化剂; 催化体系中加入第三或第四组分; 采用新催化体系, 如 Mg-Ti 体系可将催化效率提高到 30 万克聚合物/克钛。 ④采取有效措施控制聚合反应热和聚合物的分子量与分布。 聚合热的撤除可采用: 对低沸点溶剂用回流冷却式; 对高沸点溶剂用浆料循环冷却式。 用氢或有机金属化合物一类的分子量调节剂控制聚丙烯的分子量与分布。 ⑤改进对聚合物中催化剂残渣的分解与洗涤方法。	产品质量稳定, 生产成本逐渐降低, 生产过程已全部自动化。 简化工艺流程。 效果同前, 但产品质量较差。 取消造粒操作, 但经济效益有待研讨。 聚合釜的单位容积、产率显著提高。 可按生产要求控制聚合物的物理-机械性能。 保证产品质量。
聚合物的性能	①研制出最新的各种稳定剂: 例如使用新型的受阻胺类紫外线吸收剂取代现用的二甲苯酮类与苯并三唑类紫外线吸收剂, 可以使产品在大气中暴晒13个月后仍保持90%的原有抗冲击强度, 制品表面无龟裂, 不发雾, 表面光泽也未变坏。 又如使用新型防水剂, 使玻璃纤维增强聚丙烯制品(FRPP)在沸水中煮沸14日后仍保持原有物性。 ②使用新型填料: 在增强工艺中使用化石粉、碳酸钙、滑石粉-云母, 云母-玻璃纤维等新型填料。 ③在玻璃纤维增强工艺中使用化学偶联剂, 如硅烷或钛酸盐复合物进行玻璃纤维表面处理, 使玻璃纤维增强制品(FRPP)的抗张强度与弯曲强度比原有强度提高33%。	聚合物防紫外线的能力延长至4~6年, 因而聚丙烯的用途扩大至能制造户外用品如座椅、家俱与邮筒等。 聚合物的防水性能大大提高, 因而能用于制造水中使用设备的各种大型零、部构件。 制品的弹性模量与挠曲模量、热变形温度、收缩率都达到作为工程塑料的要求。 使聚丙烯进一步广泛地应用于汽车工业与器具工业, 特别是用于制造耐高温制品。

续表 1-6

项 目	内 容	效 果
制品用途	①包装与食品工业：由于聚丙烯的高度透明性热变形温度高、延展性好、耐磨性、抗剪切力以及耐环境应力开裂性都好，而且高流动性品级的产品又易于加工，因而可采用定向吹塑、注塑成型、高速成型和快速拉伸及注、拉、吹成型等加工工艺。 ②医药工业：近年已制出高纯度、无嗅、低透水汽与低透氧性、不变色、防辐射、耐热，能快速成型等不同性能的各种聚丙烯品级。 ③薄膜与纤维工业：由于缺乏纸浆和玻璃纸的价格高，而聚丙烯薄膜的耐应力龟裂性好，聚丙烯与聚乙烯复合薄膜的透明性，强度与热合性好，因此聚丙烯薄膜已逐渐取代玻璃纸。 此外，聚丙烯纤维的染色性已大有改进，染色后仍保持其原有光泽。 ④结构泡沫制品：由于聚丙烯的成本低，综合性能良好，因而能制成十分坚实的结构泡沫制品。 ⑤汽车工业。 ⑥镀金属板材与涂料：现已研制出聚丙烯板的镀金属新工艺。	包装与食品工业能广泛使用聚丙烯薄膜，容器与瓶子等。 聚丙烯已用于制造医用注射器、胶囊、消毒包装品和医用实验室制品。 聚丙烯薄膜已广泛用于日用品与工业用品。 聚丙烯纤维已开始用于工业织物、绳索、双股线、无纺布、压花、扁条、地毯衬料、家具框架。 汽车工业已广泛使用低发泡聚丙烯。 聚丙烯镀金属板可取代ABS镀金属板、聚丙烯镀金属制件已使用于制造洗衣机零、部件，并已取代镀铝的零、部件。
无规物的利用	已广泛开展对无规物的工业用途的研究。	无规物已用于纸张加工、粘合剂、涂料、绝缘材料、铺路材料、乳化剂等。

自六十年代末期以来，新型高效催化剂已不断出现，因而聚合釜的单位容积产率显著提高，不用扩大已有装置就能大大提高聚丙烯的产量。例如蒙埃与三井油化两公司于1976年共同研制出烷基镁卤化物与三氯化钛或四氯化钛组成的催化体系，在50~100℃，稍高于大气压下进行丙烯的气相或液相聚合，结果都很满意，催化效率为30万克聚合物/克钛，聚合物的等规指数高（93~95%），密度大，加工性好，无需精制即可直接使用，现正在美国得克萨斯州（Texas）建厂，将于1979年建成。由于采用多孔性催化剂或高效催化剂，不仅能免去或缩短脱灰过程的时间，相应也缩短聚合物的生产周期。由于使用新型稳定剂与新的增强工艺，聚丙烯塑料的物理-机械性能现已超过其它聚烯烃塑料。例如聚丙烯树脂的抗张强度为340公斤/厘米²（低压聚乙烯为292公斤/厘米²），抗压强度为442公斤/厘米²（低压聚乙烯为218公斤/厘米²），揉曲模量为 1.36×10^4 公斤/厘米²（低压聚乙烯为 1.09×10^4 公斤/厘米²），用玻璃纤维增强的聚丙烯塑料，其机械强度已能与玻璃纤维增强的聚酰胺塑料等相抗衡。为

此，价廉物美的聚丙烯塑料除作为通用塑料使用外，现已成为工程塑料，且广泛用于汽车工业与其它工业。

目前国外聚丙烯的售价已低于低压聚乙烯（图 1-2），用途也很广泛（表 1-6），这些都促使聚丙烯至1980年仍将维持较高的年产量增长率。

尽管聚丙烯有着极其广阔的发展前途，但从丙烯单体的价格低与树脂生产成本高的情况来看（图 1-1），说明现有的生产工艺存在着问题，必须积极进行研究，用以简化工艺流程，降低生产成本并大力开展聚丙烯加工技术和制品的应用推广的研究，让聚丙烯在我国的工农业生产中充分发挥其应有的作用。

北京石油化工总厂向阳化工厂引进的年产八万吨聚丙烯生产装置系采用日本三井石油化学公司（以下简称三井油化）的自创技术，催化体系为 $TiCl_3 + (C_2H_5)AlCl_{0.45}F_{1.55}$ + 第三组分，活性为1500~2500克聚合物/克 $TiCl_3$ ，生产技术仅为六十年代水平，但较为成熟。

此项装置由三井油化和三井造船公司设计，总体设计及土建工程完全由我国自行承担。

第二节 聚丙烯装置简介

一、生产能力

本装置能生产四十种牌号的产品（参看表1-8）。生产B200 或 J200牌号时，每年只能得到80,000吨粉料，由于其MI小，造粒速度低，只能生产64,000吨本色颗粒产品，生产其余牌号时，每年都能得到80,000吨本色颗粒产品。

本装置的年操作时间为330天(7900小时)。若以48小时为单位时间计，则生产各种牌号本色颗粒的保证值为：对B200或J200，A-线或B-线只能生产194吨；对其他牌号，A-线或B-线都能生产248吨。

聚丙烯（包括均聚物和共聚物）的四十种产品按用途分，各占比例如下：

注塑成型制品.....50%	薄膜.....10%
纤维.....10%	单丝及绳索.....15%
窄带.....15%	

二、生产工艺过程

本装置与其它生产厂及本厂其它装置的关系见图 1-3。

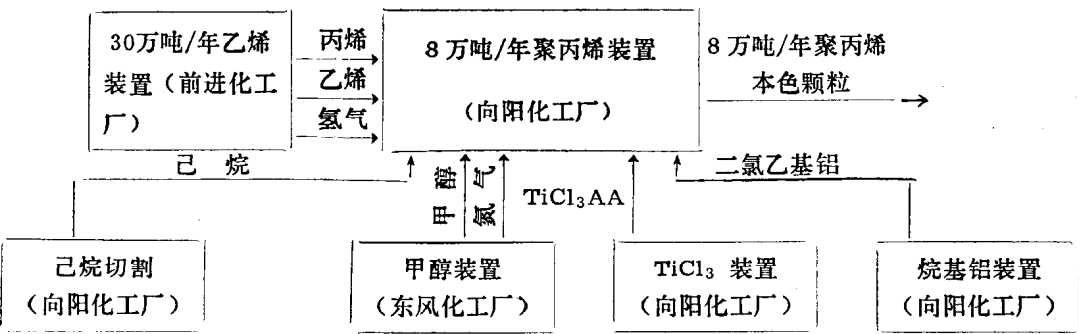


图 1-3 聚丙烯装置与其它装置的关系

本装置的生产工艺过程包括催化剂配制、聚合、分解洗涤、干燥、造粒及包装等部分。

由前进化工厂来的高纯度丙烯和乙烯，以己烷为溶剂在B-1催化剂的作用下进行连续聚合并用氢气来调节聚合物的分子量。聚合条件为：温度60~70℃，压力10~2.5公斤/厘米²，聚合时间7~7.5小时。聚合物浆液（以下简称聚合浆液）经闪蒸除去未聚合的丙烯并加以回收，再用泵将聚合浆液送入后处理各工段。

聚合浆液进入分解洗涤工段后，则用甲醇将聚合物中包含的催化剂分解，使之成为可溶于甲醇的分解产物，用工艺水从聚合浆液中洗去，以提高产品的质量。水洗是在偏心搅拌的水洗塔中进行，由塔顶溢流出的脱灰聚合浆液，用泵送入沉降离心分离机将聚合物与废己烷液分离；由塔底排出的废甲醇水溶液则送甲醇回收工段回收甲醇。溶有无规聚合物的废己烷液送己烷回收工段回收己烷；聚合物滤饼送入过热溶剂气流干燥器和用氮气为干燥气的沸腾床干燥器中进行干燥。

干燥后的粉料用氮气风送到造粒工段，在此加入稳定剂等添加剂，经混炼、造粒后则得聚丙烯颗粒，再用空气输送至包装工段进行包装与入库。

本工艺的主要部分由生产能力相同的A、B两条生产线组成。A-线能生产均聚物和无规共聚物；B-线除能生产A-线所能生产的产品外，还能生产嵌段共聚物。甲醇和己烷的回收、无规物锅炉和公用工程等为两条生产线共用设施。生产工艺过程的详细说明参看第二章工艺流程说明。

三、生 产 技 术

1. 催化剂

日本三井油化聚丙烯生产用的催化剂系自创技术。按蒙埃的技术，催化体系中的烷基铝并不包括 RAlCl_2 ，如采用 RAlCl_2 则该催化体系对丙烯无聚合活性。1967年三井油化发现 RAlCl_2 与 K_2TiF_6 反应后，加入 TiCl_3 则具有与 $\text{TiCl}_3 + \text{R}_2\text{AlCl}$ 体系相同的催化活性，三井油化称此为B-催化剂并用于该公司的第一套聚丙烯装置进行生产。之后，又发现加入醚类有提高产品等规指数1~2%的作用，即使将原有反应温度提高10℃，仍能保持聚合物原有的等规指数与收率，这就更有利于撤除聚合反应热。

催化剂的制备分三步，即Z-催化剂*的合成、B-催化剂的制备和A-催化剂的制备。

(1) Z-催化剂的合成（即Z-合成）

①原料 D-催化剂（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ ）、F-催化剂（ K_2TiF_6 ）、溶剂（己烷）。

②混合比例 D-催化剂/F-催化剂=6克分子/克分子，D-催化剂浓度=0.5克分子/升溶液。

③反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 + \text{K}_2\text{TiF}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_{0.55}\text{F}_{1.45} + \text{沉淀物}$
(Z-催化剂溶液)

④合成条件 反应温度60℃，加热时间为1小时，反应和陈化时间约为14小时，冷却时间为1小时，静置沉淀时间为24小时，最终Cl/Al比为0.55克分子比。

⑤收率 Z-合成的收率为58.5%（即制得的Z-液克分子数×100/反应用的D-催化剂克分子数）。

(2) B-催化剂的制备 B-催化剂是Z-液和T-催化剂的混合物，呈淤浆状。

①原料 Z-液（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_{0.55}\text{F}_{1.45}$ ）·T-催化剂（ $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ ）和溶剂（己烷）。

* Z-催化剂系指三井油化自创技术合成的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_{0.55}\text{F}_{1.45}$

②混合比例 Z-液/T-催化剂=1.0克分子比, B-催化剂浓度=0.2克分子/升溶液。

(3) A-催化剂的制备 将纯烯丙基正丁基醚用己烷配制成0.3克分子/升溶液, 即为A-催化剂。

当A-催化剂与B-催化剂的用量按0.15:1(克分子比)使用时, 则配制成B-1催化剂, 但二者并不预先混合而是分别加入到第一聚合釜。

使用B-1催化剂有如下优点:

- ①活性高, 为1500~2500克聚合物/克 TiCl_3 ; 表观密度适当, 为0.4。
- ②聚合物的等规指数高, 易于脱灰。
- ③可用于均聚或共聚, 聚合温度可提高至70°C, 这对撤除聚合反应热很有利。

2. 聚合

本装置系以丙烯、乙烯为原料, 己烷为溶剂, 氢气为分子量调节剂, B-1络合物为催化剂的串联釜组连续聚合工艺。反应压力: 生产均聚物和无规共聚物时, A、B两线的第一釜为10公斤/厘米²(表), 第二釜为7公斤/厘米²(表), B线的第三釜为5.5公斤/厘米²(表), 第四釜为4.5公斤/厘米²(表); B-线生产嵌段共聚物时, 第一釜为7公斤/厘米²(表), 第二釜为4.7公斤/厘米²(表), 第三釜对J330为3.0公斤/厘米²(表), 对J430为6.5公斤/厘米²(表), 第四釜对J330为1.2公斤/厘米²(表), 对J430为2.0公斤/厘米²(表)。反应温度: 生产均聚物时, A、B两线都为70°C; 生产无规共聚物或嵌段共聚物时, A、B两线都为60°C; 各釜的浆液浓度均保持在400克聚合物/升溶液。

丙烯的聚合反应是放热反应, 反应热为500千卡/公斤。在连续聚合过程中, 第一聚合釜的聚合量大, 放出的热量多, 所以釜的容积最大为102米³, 而且必须用气相带走热量, 即利用溶剂和丙烯气化将热量带出, 蒸出的气体冷凝后再返回聚合釜或采用浆液循环冷却, 第二种方法在生产上至今尚未见有使用。

各釜带走热量的方式依釜内单体的聚合量而异。本装置A、B两线各釜撤热方式的特殊组合如表2-9所示。

聚合开始时, 丙烯即在悬浮于己烷溶剂中的催化剂晶体颗粒的表面进行聚合, 随着聚合链的增长, 催化剂晶体逐渐崩裂为细小晶体并为聚合物包裹, 待聚合物分子量增长至不溶于溶剂时, 催化剂又与聚合物颗粒一起悬浮在溶剂中, 直至进入分解洗涤工段被分解剂分解(即醇解)而失去活性。

3. 分解(去活)

由闪蒸槽来的聚合浆液在未进行沉降离心分离聚合物之前, 由于聚合物中包裹有催化剂, 对后处理各工段设备的腐蚀与对产品的质量, 如色泽、防老化性与电气性能等都有影响, 因此聚合浆液必须用分解剂进行处理, 将聚合物中的催化剂除去。除去催化剂的必要条件为: ①使用的分解剂易于透入聚合物中而与催化剂充分接触; ②分解产物应为可溶于分解剂的化合物, 而且能及时从聚合物中除去。

本装置的分解工段采用甲醇-己烷混合液为分解萃取剂。其用量、与浆液接触的时间以及分解温度等对分解剂的去活效果都有很大的影响。

本装置用的分解槽容积为40米³, 系带搅拌器的搪瓷设备, 槽内温度由甲醇蒸气调节至80~100°C, 总的甲醇进料量则由甲醇来控制, 分解时间约30~60分钟。

4. 洗涤

经分解剂处理过的浆液，必须用水或其它方法将已丧失活性并溶于分解剂中的催化剂分解产物从浆液中洗去。在洗涤过程中，为了让浆液与水充分接触，本装置采用一种偏心搅拌塔，以工艺水为连续相，浆液为分散相进行逆流萃取而将失活的分解产物自浆液中洗去，然后让洗涤过的浆液进入沉降离心分离机中将聚合物分出，滤饼用螺旋输送机送去干燥。

5. 干燥

对聚丙烯滤饼的干燥也有恒速和降速两个阶段，产品中的挥发分 (V_m) 在降速阶段即被控制在0.1% (湿基) 以下。在降速阶段， V_m 值决定于产品的出料温度和干燥气体的露点。从处理热敏性树脂的要求和经济效果来考虑，本装置采用的干燥方式为气流干燥与沸腾干燥相结合的双级式。气流干燥适用于处理湿含量高的滤饼，仅在数秒钟内即将大部分湿组分除去，且能经得起波动较大的干燥负荷；沸腾干燥适用于不易粘结架桥。湿含量低的物料，由于干燥气和物料接触时间较前者为长，因而干燥彻底。

为了提高干燥效率和缩小干燥设备，本装置的气流干燥采用过热溶剂气流干燥器，沸腾干燥采用卧式连续多段设备。干燥后的粉料即用氮气风送至混炼与造粒工段。

6. 混炼与造粒

混炼与造粒的主要作用是将聚丙烯粉料掺入各种添加剂，以便贮藏、运输和提高其成型加工与使用性能。对于不同用途的牌号，加入添加剂的种类和量均不相同。

本装置采用的混炼与造粒机是双螺杆连续混炼机和单螺杆水下切割式造粒机。

添加剂及其用量配方

(1) 添加剂的化学名称及用途 (参看表 1-7)

表 1-7 聚丙烯用的添加剂

代 号	化 学 名 称	作 用
A	四-[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯	抗氧剂
B	2,6-二叔丁基对甲苯酚	抗氧剂
C	硫代二丙酸二月桂酯	协同抗氧剂
D	硫代二丙酸双十八酯	协同抗氧剂
E	β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八碳酸酯	抗氧剂
F	硫代二丙酸十八烷基十二酯	协同抗氧剂
G	硬脂酸钙	卤素吸收剂
H	亚磷酸一月桂酯二月桂硫酯	分子量分布调节剂
I	油酸酰胺	爽滑剂
J	二氧化硅	开口剂
K	芥酸酰胺	爽滑剂
L	N,N-二丁基二代硫氨基甲酸镍	紫外线吸收剂
M	2-羟基-4-正辛氧基-二苯甲酮	紫外线吸收剂
N	2-(2'-羟基-3',5'-二特丁基苯)-5-氯代苯并三唑	紫外线吸收剂
O	(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯甲酸)2,4-二叔丁基苯酯	紫外线吸收剂
P	烷基胺，高级醇和二氧化硅的混合物	抗静电剂
Q	氮-(2,3,5-三偶氮)水杨酸酰胺	铜抑制剂

(2) 添加剂配方 (参见表 1-8)

表1-8 添加剂用量配方表

聚合物牌号	添 加 剂	配比 (10吨聚丙烯粉料中的加入量),公斤	聚合物牌号	添 加 剂	配比 (10吨聚丙烯粉料中的加入量),公斤
F 400	A/B/G	10/10/10	J 402 A	E/C/G/N/O	10/20/10/20/20
F 600	A/B/G/I/J	5/6/10/20/11	J 402 C	E/C/G/N	10/20/10/30
F 630	A/B/G/I/J	5/6/10/30/35	J 403	A/B/G/P	3/10/10/50
F 635	A/B/G/K/J	6/8/5/10/12	J 406 A	A/F/G/Q	35/25/10/50
F 705	A/B/G/K/J	6/9/5/9/6	J 406 C	A/D/G/Q	15/15/10/50
S 400	A/B/G	5/11/10	J 430	E/C/G	10/20/10
S 401	A/C/G/H	10/20/10/21	J 600	A/B/G	3/10/10
S 402	A/B/G/L	10/10/10/30	J 601 C	A/D/G	15/15/10
S 600	A/B/G	5/10/10	J 603	A/B/G/P	3/10/10/50
S 701	A/F/G	30/25/10	J 606 C	A/D/G/Q	15/15/10/50
S 702	A/B/G	5/10/10	J 630	A/B/G	5/10/10
J 200	A/B/G	5/6/10	J 700	A/B/G	5/10/10
J 300	A/B/G	3/10/10	J 730	A/B/G	5/10/10
J 301 A	A/F/G	35/25/10	F 301	A/B/G	5/11/10
J 301 C	A/D/G	15/15/10	F 302	A/B/G/L	10/10/10/30
J 330	E/C/G/M	10/20/10/10	F 401	A/B/G	5/11/10
J 333	E/C/G/M	10/20/10/30	F 402	A/B/G/L	10/10/10/30
J 400	A/B/G	3/10/10	F 601	A/B/G	5/10/10
J 401 A	A/F/G	35/25/10	F 602	A/B/G/L	10/10/10/30
J 401 C	A/D/G	15/15/10	B 200	A/B/G	5/6/10

注：表中产品牌号符号与数字的定义。

字 头	第二位字	第三位字	第 四 位 字	第 五 位 字
J 注塑成型制品	2 MI < 1	0 均聚物	0 标准品	A 高质量产品
F 薄膜、窄带、单丝等	3 = 1 ~ 3	3 共聚物	1 耐热级	B 质量稍差的产品
S 纤维	4 = 3 ~ 5		2 耐气候级	C 稳定剂用量少
B 中空成型制品	6 = 5 ~ 9		3 防静电级	
	7 = 9 ~ 15		5 挤压浇注 (流涎) 级	
			6 耐铜害级	

目前向阳化工厂产品牌号的数字定义

第 一 位 数	第二位数	第三位数	第 四 位 数	级 别 标 志
1	2 MI < 0.7	0 均聚物	0 标准级	A 高质量产品
2	3 = 0.7 ~ 2.0	3 共聚物	1 耐热级	B 质量稍差
3	4 = 2.0 ~ 5		2 耐气候级	C 质量较低
4	6 = 5 ~ 12		3 防静电级	
	7 = 9 ~ 15		5 挤压、浇注 (流涎) 级	
			6 耐铜害级	

7. 溶剂回收

从离心机分离出的己烷母液系酸性，必须中和后才能进行己烷的回收，以免腐蚀设备；在己烷的回收过程中，为了减轻薄膜蒸发器的热负荷，还须将己烷母液进行预浓缩，使母液中大部分己烷蒸去并将其中带有的未分离净的聚合物熔融，以免浓缩母液在预热时将预热器堵塞。因此，从离心分离机来的己烷母液先进行中和预浓缩，然后在预热器中预热到 220℃ 后才送到薄膜蒸发器进行闪蒸和蒸发。由薄膜蒸发器排出的是含己烷在 2 % 以下的熔融无规聚合物，可送无规物锅炉焚烧或作他用；从薄膜蒸发器上部蒸出的己烷，经蒸馏提纯后则返回各工段循环使用。

8. 无规物锅炉

为了利用废物，本装置特配置一台无规物锅炉，将无规聚丙烯作为燃料来发生压力为 60 公斤/厘米²（表）的蒸汽，供混炼造粒机使用。

在正常情况下，无规聚丙烯为粘稠状物质不便输送和燃烧。三井油化设计了一种特殊烧嘴，将无规物加热熔融，然后用喷入的高速蒸汽使其雾化。为了不使炉管烧坏，还将炉膛与锅炉分开，在炉膛内又合理地用空气走向改善高温对耐火墙的危害。

四、装置的组成及布置

聚丙烯装置各生产线由下列工段组成：

工 段 号			工 段 名 称	工 段 号			工 段 名 称
A 线	A、B 线共用	B 线		A 线	A、B 线共用	B 线	
100		2100	催化剂配制工段		700		己烷回收工段
200		2200	聚合工段		800		无规聚合物锅炉工段
300		2300	分解、洗涤工段		900		公用工程系统
400		2400	干燥工段	1000		2000	装料包装工段
500		2500	造粒工段		1400		丙烯贮罐区
	600		甲醇回收工段		1500		火炬

按建筑特点可分为：

五个框架（回收框架、聚合框架、分解洗涤框架、干燥框架和颗粒贮斗框架）。

六个厂房（催化剂配制厂房、D-催化剂室、造粒厂房、控制配电室、包装厂房和工业色谱室）。

二个罐区（中间罐区和原料丙烯罐区）。

聚丙烯装置总平面布置图参看图 1-4。

根据原料及生产过程的特点，本装置的防爆区和非防爆区的分类如下：

催化剂配制厂房内和油水沉降分离器为 1 类防爆区域；

催化剂配制、聚合、后处理、回收、冷冻、中间罐区及丙烯贮罐区等为 2 类防爆区域；

其余地区如造粒、包装、分析化验、控制和配电室以及仓库等为非防爆区域。