

美] L.F. 奥尔布赖特 著

通用塑料和单体的生产



化学工业出版社

通用塑料和单体的生产

〔美〕L. F. 奥尔布赖特 著

苏家齐 睦启敏 徐昌运 译

化学工业出版社

FB80 22

本书介绍并讨论了主要加成型塑料及其单体，——包括乙烯、丙烯、氯乙烯、苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯及其共聚物的生产工艺过程和技术经济，而且进行了分析和评论，指出其特点以及关键所在。此外，还讨论了包括聚合过程在内的重要步骤的化学问题和基础、不同工艺的比较、有发展前途的工艺方法以及市场趋势。

本书内容除取材于公开发表的技术资料、专利文献外，还有相当一部分材料系作者参观一些公司的生产装置以及与部分公司工作人员接触所获得的资料。

本书可供从事石油化工、合成树脂和塑料生产、科研、设计及有关部门的工程技术人员、工人和管理干部使用，也可作为高等院校、中等专业学校教学参考资料。

本书由苏家齐（第1~5章）、徐昌运（第6章）、陆启敏（第7、8章）分别译出，并相互进行了校订。

Lyle F. Albright

**PROCESSES FOR MAJOR ADDITION-TYPE
PLASTICS AND THEIR MONOMERS**

Mcgraw-Hill, Inc New York etc 1974

通用塑料和单体的生产

苏家齐 陆启敏 徐昌运 译

*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

•

开本787×1092¹/₃₂印张12⁷/₈字数295千字印数1—3,950

1981年10月北京第1版1981年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3283定价1.35元

序 言

本书叙述和讨论了采用加成聚合技术生产的主要塑料及其所用单体的生产方法。这些塑料是指聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯及其共聚物。由于作者在1966和1967年应《化学工程》杂志邀请发表的一系列以生产方法为重点的论文对规划和编写该书有很大帮助。在编写上述连载文章时，该杂志的卡尔文·克罗南 (Calvin Cronan) 和史蒂文·达纳托斯 (Steven Danatos) 提供了宝贵的意见和帮助。本书所包括的聚烯烃在美国估计约占全部塑料重量产量的70%。书中所述方法与其他塑料所用方法相似。

作者认为在以生产方法为重点的书中，除了叙述生产方法之外，还应包括背景情况和经济情报；关键性的分析和评述；指明关键特征和生产薄弱环节；讨论要了解包括聚合在内的关键步骤所需的化学和基础知识；比较各种生产过程，预料开发的生产方法和销售的趋势。

希望本书比《化学工程》杂志的文章更加有用。此书可作为要取得化学工程师称号的大学生和研究生的设计课程的参考资料；为各工厂新雇员的培训教材；可作塑料和设备推销人员所用的说明材料；可作为企业经理、工厂和研究人员以及政府计划人员的普通读物。外国代理人用连载文章为他们国家规划了工业装置。高年级化工学生借助于本书内容，能做好书中所述特定工艺的工程设计和成本估算。

本书讨论的所有聚烯烃和单体，在最近五年内工艺改进很

大。因此对过去连载文章中包括的生产方法的叙述都作了很大的修改和补充。

作者的目的是要提供所有的重要的非专利材料，但不包括规定为专利的材料。在少数情况下，由于有些资料某一公司认为是专利，但另一些公司却并不这样认为，且可进行公开讨论，为此必须由作者来进行判断。

下面介绍一下关于本书资料是如何获得的。

1. 对技术报告、专利和其他文章已进行关键性的和批判性的评述来获得许多资料。

2. 一些公司邀请作者去参观他们的装置并和有关人员会晤，每次都可获得大量情报资料和展望远景的材料。作者诚挚地感谢他们。

3. 各章的第一稿和有些部分的第二稿曾送交重要权威人士审阅和提意见。

作者非常感谢提供资料，介绍文献，审阅草稿或给予鼓励的许多人士。

作者将十分感谢读者告知任何方面的错误。希望这本书会对发展甚至改善塑料工业有所裨益。

L.F. 奥尔布赖特

目 录

序言

第一章 绪论	1
参考文献	5
第二章 裂解法生产乙烯和丙烯	6
第一节 引言和发展趋势	6
生产趋势	6
裂解法的原料	9
第二节 裂解原理	13
裂解机理	13
裂解反应动力学	18
重要操作参数	21
影响反应器壁的因素	23
结论	26
第三节 生产方法详述	27
裂解装置和辅助设备	29
能量回收操作	40
补充蒸汽的发生	43
产品气流的补充冷却	44
产品气体压缩机	45
产品气流的精制	47
烃类分离	52
同时生产乙烯和乙炔的方法	60
经济问题	65
结论	69
参考文献	69

第三章 聚乙烯的生产	76
第一节 聚合物结构和生产方法概述	76
聚乙烯分子结构特性	80
化学改性	82
分子的物理构型	84
聚乙烯混炼	85
质量控制检验	85
第二节 高压法	86
高压聚合化学	87
工业生产的聚合条件	89
工程概述	91
工艺详述	93
聚乙烯加工	107
高压法的经济问题	109
第三节 低压法	110
固体催化剂聚合化学和机理	111
用含铬和含钼催化剂的聚合作用	113
用齐格勒催化剂聚合	132
聚乙烯生产经济性	139
参考文献	142
第四章 聚丙烯的生产	147
结构和分子量	149
聚合概述	153
聚丙烯工业生产方法	156
聚丙烯的远景	178
参考文献	180
第五章 氯乙烯的生产	183
氯乙烯的综合工艺	184
乙炔氢氯化法	188
乙烯氯化法	195

氧氯化法	202
1,2-二氯乙烷裂解	211
精制	215
用乙烷作原料的方法	216
氯乙烯工艺的选择	218
参考文献	221
第六章 聚氯乙烯聚合物的生产	225
第一节 引言和聚合原理	225
聚合化学	227
多相聚合	229
PVC分子特性	235
PVC聚合物的混料	238
共聚物	241
第二节 生产方法详述	243
悬浮聚合	243
乳液聚合	267
本体聚合	276
溶液聚合	283
气相聚合	285
PVC树脂的氯化	287
PVC聚合物的远景	288
参考文献	288
第七章 苯乙烯的生产方法	293
从苯和乙烯生产乙苯	294
从炼厂馏份分离乙苯	309
乙苯催化脱氢	310
乙苯氧化脱氢	330
结论	331
参考文献	332
第八章 聚苯乙烯及苯乙烯共聚物的生产	335

IV

第一节 引言及生产方法概述	335
苯乙烯聚合的化学	336
聚苯乙烯分子的结构特征	340
聚合动力学	343
聚合时存在的迁移现象	345
第二节 聚苯乙烯工业生产方法	346
本体聚合和溶剂聚合方法	346
悬浮聚合法	365
乳液聚合法	372
生产方法的选择	374
第三节 苯乙烯共聚物工业生产方法	376
抗冲聚苯乙烯的生产	378
SAN共聚物和ABS塑料的生产	386
苯乙烯-丁二烯共聚物的生产	396
特种苯乙烯共聚物的生产	397
参考文献	398

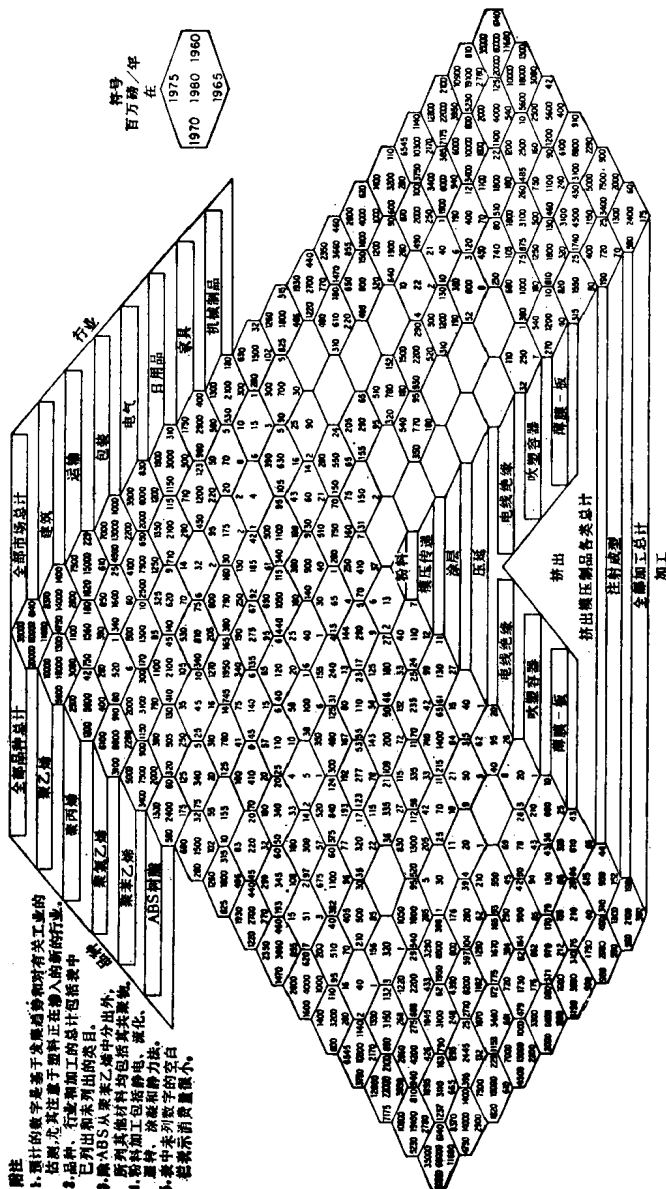
第一章 绪 论

近十年来，以烯烃或不饱和烃为原料，采用加成聚合技术所生产的主要塑料，在工业生产上已实现了许多工艺改进。此处主要塑料是指聚乙烯，聚丙烯，聚氯乙烯，聚苯乙烯及有关共聚物（包括ABS塑料）。正如表1-1所示，这些塑料在美国估计约占塑料生产总重量的70%。近来工艺流程的改进，在降低成本和（或）改进塑料质量上已取得成效。改进的工艺在其他塑料生产中已得到不同程度的应用。

合成高聚物中非常重要的一族或一大类就是塑料，而这些塑料常常是以不饱和烃为原料来进行生产的。其他大类是合成橡胶或弹性体、合成纤维、粘接剂以及表面涂层（调和漆和清漆）。重要的天然高分子有天然橡胶、天然纤维（棉、毛、丝、麻等）和木材。某些用化学改性的天然高分子有纸、粘胶纤维和各种纤维素塑料。合成高聚物一般以石油化学品为原料进行生产。

美国1971年生产的聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯以及有关共聚物超过 140 亿磅^[1]。1970年每一类产品总量超过十亿磅，每类都有许多用途和市场，正如表 1-1 所示。即使这些聚合物在美国市场上估计已占70%，但其所占份额还在稳定地增加。世界其他各国的聚烯烃产量几倍于美国。以美国市场销售而论，它们被列为许多重要销售化学品中的一类。目前全部聚乙烯销售额已高于其他任一种化学品。在本书中所讨论的聚烯烃显然不再是特殊化学品，但现在必须当作石油化学工业

表 1-1 美国塑料消费量 1960~1980



附注: 1. 图上的数字是基于美国塑料协会有关工业的统计, 它着重于塑料正在输入的行业。
2. 品种、行业和在加工中的总计包括表中已列出和未列出的项目。
3. 除ABS从聚苯乙烯中分出外, 所列其他材料均包括在本类中。
4. 塑料加工包括静电、蒸发、热、机械、除油和静力除。
5. 表中未列数字的空白。
6. 图中未列数字的空白。

塑料在行业、加工和品种中所占百分比^(%)

以 行 业 计						以 加 工 计						以 品 种 计					
	1960	1965	1970	1975	1980		1960	1965	1970	1975	1980		1960	1965	1970	1975	1980
建 筑	22.8	24.8	23.8	23.9	23.3	注 射	13.2	23.8	26.2	31.1	31.8	聚乙烯	21.2	26.4	28.0	28.6	30.0
运 输	3.7	5.2	9.1	21.4	25.0	挤 出						聚丙烯	0.7	3.4	6.0	7.1	9.3
包 装	16.3	18.8	22.5	20.0	21.7	薄膜和板	18.5	18.6	18.8	18.7	17.2	聚氯乙烯	14.8	19.6	15.5	17.4	14.7
电 器	13.5	10.3	10.0	9.4	10.0	吹塑制 品	1.8	2.4	3.0	4.0	5.3	聚苯乙烯	14.7	17.1	17.0	14.3	12.5
日 用 品	5.0	5.1	5.8	5.4	5.0	电 线 绝 缘	10.1	8.6	8.0	7.4	6.7	ABS	1.0	1.5	2.9	3.7	4.0
家 俱	6.5	5.0	4.8	5.0	4.8	其 他	3.8	4.2	6.1	6.5	7.5	酚 醛	8.8	7.8	6.5	5.7	5.0
机 械 制 品	2.9	2.6	2.9	3.7	3.5	压 延	7.5	7.3	7.4	6.7	6.1	聚 酯	2.5	3.4	3.5	4.0	3.5
其 他	29.3	28.2	21.1	11.2	6.7	涂 层	7.2	6.6	6.1	5.5	4.5	其 他	36.3	20.8	20.6	19.2	21.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	模 压 传 递	5.1	4.2	4.1	3.6	3.0		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
						粉 料	0.5	0.9	1.4	2.0	2.5						
						其 他	32.3	23.4	18.9	14.5	15.4						
							100.0	100.0	100.0	100.0	100.0						

4

的“重化学品”来考虑。

虽然各种聚合方法，包括本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合和溶剂聚合工艺在生产主要聚烯烃上广泛应用多年，由于较好地掌握和应用聚合机理，近来工艺流程的重大改进已见成效。此外，发展了一些新的聚合工艺，如应用反应器新概念的工艺，象气-固相聚合装置以及改进催化体系。目前聚烯烃能够用现代装置较好地“定制”特殊用途的产品和改进特定性能。

因为全部重要聚烯烃的主要生产成本取决于单体费用（乙烯、丙烯、氯乙烯或苯乙烯），又因单体用量很大，所以近几年来，大部分的精力集中于寻找改进这些单体的生产工艺。必须看到，乙烯和丙烯除用于生产聚乙烯和聚丙烯外，还用于生产许多石油化学产品。在研制改进单体生产流程方面已取得重大进步，将在下一章中加以叙述。总的说来，新的单体工厂生产能力比老的工厂要大得多，从而降低了操作费用。工厂规模的扩大有时需要新的设计和操作工艺。

在需要计划和控制利用美国天然资源方面，公众已增加了兴趣和注意。就石油和天然气的供应问题，烃类用于石油化学还是用作燃料的竞争已经很严重，且有愈演愈烈之势。因为塑料（和其他合成高聚物）正在同其他结构材料（金属、木材、玻璃、水泥等）相竞争，塑料的用量影响矿床和森林资源等的开采量。塑料（和其他高聚物）生产水平目前已相当高，以致在美国经济和资源规划中成为一个重要因素。

本书以下各章讨论各种聚烯烃和单体时，着重放在工业生产方法上，此外还注意提供背景材料和经济情报并研究化学反应和主要聚合作用。

参 考 文 献

- [1] *Chem. Eng. News*, June 5, 1972, pp. 12-14.
- [2] U.S. Plastic Consumption, 1960 to 1980, *Plastics World*, 1971.

第二章 裂解法生产乙烯和丙烯

第一节 引言和发展趋势

无论在美国或世界上其他国家，乙烯和丙烯都是分别占第一位和第二位的极为重要的石油化学产品。它们以各种烃类（经常是天然烷烃）为原料，主要采用高温裂解（或分解）法来生产。裂解法的主要副产物有丁二烯、芳香烃，汽油调合料以及其他单烯烃和二烯烃。仅有热分解（或裂化）反应的工艺中，几乎无例外地采用操作条件相当稳定的管式反应器。然而，兼有分解和氧化反应的一些工艺则采用其他类型的反应器^[19,22]。

生产趋势

表 2-1 列出过去、现在和不久的将来乙烯和丙烯的生产情报资料。虽然美国这两种烯烃增长速度是相当大的^[6,7,15,18,26,27,29]，而在西欧和日本的增长速度还要高一些，估计今后几年仍将如此^[3,8,9,12,24]。据经验估计，不包括在表 2-1 中的世界上其他国家增长速度也较高，但未获得关于这方面的详细资料。

乙烯和丙烯是许多石油化学产品的原料，包括用作塑料、合成纤维和合成弹性体的聚烯烃高聚物。表 2-2 列出美国乙烯的主要用途或销路。因乙烯用于生产聚乙烯、氯乙烯（用于生产聚氯乙烯高聚物）、苯乙烯（用于生产聚苯乙烯），故约 50% 的乙烯直接或间接用于生产塑料。每一种产品的生产方法将在

表 2-1 资本主义国家乙烯和丙烯产量 (百万吨/年)
和每个地区占总数的百分比⁽⁴⁾

	1960		1965		1970		1975		1980	
	数量	%	数量	%	数量	%	数量	%	数量	%
乙 烯										
美国	2.6	75	4.6	61	7.5	45	12.0	40	18.0	37
西欧	0.7	21	2.0	26	6.0	36	12.0	40	19.0	38
日本	0.1	3	0.8	11	2.4	15	4.4	14	7.0	14
其他	少量	1	0.1	2	0.7	4	2.1	6	5.0~6.0	11
总计	3.4		7.5		16.6		30.5		49.0~50	
丙 烯										
美国和加拿大	1.2	67	2.3	47	3.6	39	5.6	36	8.2	35
西欧	0.5	28	1.8	37	3.6	39	5.6	36	8.7	37
日本	0.1	5	0.6	12	1.6	17	3.0	20	4.5	18
其他	少量	...	0.2	4	0.5	5	1.2	8	2.4	10
总计	1.8		4.9		9.3		15.4		23.8	

表 2-2 乙烯用途⁽²¹⁾

直接用途	乙烯消耗, %	塑料用, %
乙醇	12	
环氧乙烷	20	少量, 但在增长中
聚乙烯	35	100
苯乙烯	9	60
氯乙烯	10	100
氯化溶剂		
和其他化合物	14	少 量
总 计	100	

以后几章中加以叙述。

纯度范围约为91~99.5%的丙烯，大量用于生产许多石油化学产品，如表2-3所示。聚合级丙烯纯度经常高达99~99.5%，用于生产聚丙烯塑料和乙烯-丙烯（EP）弹性体共聚物。丙烯是生产丙烯腈和异戊二烯的原料，这两者大量用于聚合。聚丙烯增长速度快，1980年用于这种产品的丙烯需要量可能成为最大的一项。

炼油厂的催化裂化装置产生大量丙烯。所得烃类馏份有时精馏得到高纯度丙烯，但多数情况仅进行部分分离。炼厂级丙烯（纯度较低）大量用于生产质量较高的汽油。异丁烷用含大量丙烯的烯烃混合物进行烷基化和聚合（主要生成二聚体和三聚体），这些是炼厂的重要操作。在这种炼厂生产过程中所用炼厂级丙烯超过200亿磅/年，估计今后增加很小⁽⁷⁾。因为高质量汽油可用其他方法生产，预计这种用途的增长速度不会太大。

表 2-3 1968年丙烯需要量⁽⁶⁾

产 品	丙烯需要量 百万磅	产 品	丙烯需要量 百万磅
异丙醇	1550	壬 烯	300
丙烯腈	1300	甘 油	130
聚丙烯	900	环氧氯丙烷	100
环氧丙烷	800	异戊二烯	100
庚 烯	750	乙丙橡胶	30
异丙苯	500	丙烯酸类	10
丁 醛	450	其 他	50
十二碳烯	350	总 计	7320

在过去几年中，随着乙烯和丙烯生产的快速增长，在生产中出现了几个趋向可使操作费用降低和（或）质量提高。