



李玉贵 陈宁观 等编著 程曾越 审校

液相本体法聚丙烯 生产及应用

中国石化出版社

液相本体法聚丙烯 生产及应用

李玉贵 陈宁观 等编著

程曾越 审校

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书结合我国间歇式液相本体法聚丙烯树脂的生产实际，系统地介绍了丙烯聚合生产聚丙烯的基本原理，原料来源路线及精制方法，生产操作过程，催化剂及关键设备，工艺与设备计算，安全生产与环境保护，产品质量控制，原材料、成品及中间控制分析测试方法，聚丙烯用途与加工应用以及聚丙烯生产技术的国内外概况和发展趋势。

本书是一本实用性生产技术读物，适合于从事液相本体法聚丙烯生产及加工应用的技术人员和工人阅读，也可作为有关聚丙烯的科研、设计和管理的科技人员参考

液相本体法聚丙烯生产及应用

李玉贵 陈宁观 等编著

程曾越 审核

中国石化出版社出版。

(北京朝阳区太阳宫路甲1号) 邮政编码：100029)

海王印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 16³/₈印张 1插页 368千字 印1—4000

1992年9月北京第1版 1992年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-225-4/TQ·115 定价：8.40元

序 言

当今时代是材料工业蓬勃发展的兴盛时期。近三十年来，我国石油化工生产技术突飞猛进，取得了令人振奋的进展，也为加快发展有机高分子合成材料提供了丰富价廉的原料，并奠定了技术进步的基础。标志着石化工业发展水平的乙烯，1990年生产能力已近210万吨，其下游主要衍生石化产品，如基础原料（即“三烯”、“三苯”）、基本有机原料（即醇、醛、酮、酸、酚、酐等）、合成橡胶、合成树脂、合成纤维等累计产量已逾千万吨。

人们熟悉并通称为三大合成材料之一的合成树脂及塑料，是现代原材料工业领域里发展较快、产量较大、品种较多、用途较广的一种新兴高分子合成材料。它性能优异，能与钢铁、有色金属等金属材料，棉、麻、毛、皮革、木材等天然纤维素材料以及玻璃、陶瓷等无机硅酸盐材料并驾齐驱、相互媲美，是国民经济各行各业发展和科学技术进步不可缺少的基础材料与重要物资，更与人民日益增长的物质文化生活需要——衣、食、住、行、用的水平改善提高紧密相联。

我国合成树脂1990年生产能力已近330万吨，产量已达230万吨，其中聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等四大通用型热塑性树脂已占总产量的87%以上。目前聚丙烯1990年生产能力为87万吨，仅次于聚乙烯及聚氯乙烯，名列第三位。在全国聚丙烯生产装置能力中，除引进技术装置

外，采用我国自行研制开发建设投产的间歇式液相本体法聚丙烯的生产能力也近40万吨，已占聚丙烯总生产能力的45%，特别是近五年来，生产发展迅猛，数倍增长，引人注目。间歇式液相本体法聚丙烯生产确实是结合我国具体国情，在合成树脂大品种生产发展过程中，依靠自力更生精神，走国产化增产路子的一个可喜先例。

间歇式液相本体法聚丙烯生产发展如此之快，其因有三：一是原料丙烯丰富易得。我国目前石油炼制加工能力已近一亿二千多万吨。催化裂化装置能力有3000多万吨，大量的液化气中能产出50多万吨丙烯。由于全国炼油厂布局分散，如将这宝贵丰富的资源集中起来使用比较困难，而又要防止简单地作为一般燃料烧掉，造成浪费，为此就地就近合理利用炼厂气资源生产聚丙烯树脂，这是百利而无一害的。二是间歇式液相本体法聚丙烯工艺技术成熟，生产流程简短，所用机、电、仪设备与催化剂、助剂全部立足于国产。一般建设5~20kt/a生产装置，也能与炼厂气丙烯资源相匹配；而且建设周期短，只需一年左右时间即可建成投产；装置投资省，平均建成10kt/a生产装置约耗千万元，仅为同等产量引进装置投资的1/4；企业投资回收期快，经济效益好。三是缓解国内市场急需。由于国内合成树脂产需差距矛盾突出，国产树脂产量远远跟不上国内塑料加工制品消费量增长，每年需耗费大量外汇进口。合理利用炼厂丙烯生产聚丙烯树脂，既可就近供应给早已分散建成的各地区塑料加工企业使用，又能将所生产的一般塑料制品，部分满足国内市场短缺急需，一举多益，完全符合我国当前国情。若今后能重视生产现状，扬长补短，在加强管理，实现“安全、稳定、长周期、满负荷、优化生产”上狠下功夫，以提高质

量、增加品种、节能降耗、降低成本为主攻方向，坚持走内涵扩大再生产的发展路子，以立足技术进步、挖潜改造、成龙配套、完善提高为装置生存目标，坚持狠抓到底，肯定大有发展前途。

为了适应全国间歇式液相本体法聚丙烯生产发展形势的需要，李玉贵等4位同志紧密结合亲自参加生产实践的经验与体会，认真总结，编写了“液相本体法聚丙烯生产及应用”一书。该书系统地介绍了该生产方法的技术路线、工艺过程、生产操作、分析测试、安全环保、以及聚丙烯性能用途和加工应用等。该书理论与实际紧密结合，结构完整系统，内容翔实，有一定的深度和广度，确是一本很有实用价值的生产技术参考读物。若本书能为从事聚丙烯行业的工人、干部及科技人员等读者有点帮助的话，这就是我们的共同宿愿。

程曾越

一九九〇年金秋

编 者 前 言

聚丙烯树脂是通用合成树脂的重要品种之一，在国民经济发展和人民物质文化生活中占有重要地位。丙烯聚合生产聚丙烯的工艺技术中，近年来国外发展最快的是液相本体法，我国自行研制开发的间歇式液相本体法聚丙烯工艺技术的发展也很迅速，几年来已建起六十多套总生产能力达40万吨的生产装置，目前仍在稳步持续发展。

本书是为适应我国间歇式液相本体法聚丙烯生产发展的形势，满足广大从事聚丙烯生产及应用的技术人员和工人的需要而编写的。

本书以生产实践为主要依据，系统地介绍了以炼厂气为原料的间歇式液相本体法聚丙烯生产工艺和加工应用技术。主要内容包括：液相本体法聚丙烯国内外生产发展概述、原料路线、聚合反应机理及催化剂、工艺过程与原理、生产操作和工艺控制、工艺计算及设计计算、聚丙烯脱氯、产品质量及其控制方法、分析测试方法、安全生产与环境保护、聚丙烯加工与应用实例等，并扼要介绍了该生产方法今后主要发展趋势。

全书共分十三章。第一、七、八、九、十一、十三章由李玉贵编写，第二、三、十二章由陈宁观编写，第四、五、六章由刘志洪编写，第十章及附录由陈桂英编写。全书由程曾越进行审校。本书在编写过程中，得到有关同志指导帮助，参考和引用了文献资料，在此表示衷心感谢。

由于编写者水平有限，书中定有不少不妥乃至错误之处，敬请读者批评指正。

编者

1990年9月

目 录

第一章 液相本体法聚丙烯概述	1
第一节 液相本体法聚丙烯发展概况.....	1
第二节 液相本体法在聚丙烯生产中的地位.....	9
第三节 液相本体法聚丙烯工艺的特点.....	13
第四节 聚丙烯的结构、性能和用途.....	26
第二章 液相本体法聚丙烯原料路线	38
第一节 炼厂气制丙烯.....	38
第二节 石油裂解制丙烯.....	55
第三章 丙烯聚合催化剂与聚合反应机理	62
第一节 丙烯聚合催化剂.....	62
第二节 丙烯聚合的反应机理.....	75
第四章 液相本体法聚丙烯工艺	84
第一节 工艺流程.....	84
第二节 原料精制.....	90
第三节 丙烯聚合.....	100
第四节 闪蒸去活与风送粉料.....	116
第五节 原辅材料规格、动力指标及原材料动力 消耗.....	122
第五章 液相本体法聚丙烯的生产操作	126
第一节 开车前的准备工作.....	126
第二节 操作要点.....	134
第三节 异常现象及紧急事故处理.....	149
第四节 主要工艺控制指标.....	155

第六章 液相本体法聚丙烯工艺计算	157
第一节 工艺操作计算.....	157
第二节 吸附与除氧的计算.....	164
第三节 风送设计计算.....	178
第七章 液相本体法聚丙烯装置设计计算	184
第一节 聚合釜的工艺设计计算.....	184
第二节 闪蒸釜与挤出机.....	218
第三节 阀门与管道的选用.....	224
第四节 主要设备、投资估算及装置定员.....	226
第八章 液相本体法聚丙烯脱氯	240
第一节 液相本体法聚丙烯树脂中氯离子的来源 及对树脂质量的影响.....	240
第二节 聚丙烯脱氯的方法原理.....	242
第三节 液相本体法聚丙烯脱氯的影响因素与 操作.....	252
第九章 液相本体法聚丙烯产品质量及其控制	270
第一节 聚丙烯质量指标的概念和意义.....	270
第二节 聚丙烯产品质量的控制.....	283
第三节 提高聚丙烯质量的发展方向.....	311
第四节 聚丙烯产品技术标准.....	313
第十章 液相本体法聚丙烯的分析测试	319
第一节 分析控制一览表.....	319
第二节 原料丙烯、氮、氢的分析.....	323
第三节 催化剂和活化剂的分析.....	336
第四节 小试和中试鉴定.....	342
第五节 生产中间控制分析.....	348
第六节 成品分析.....	350

第十一章	液相本体法聚丙烯安全生产与环境保护	377
第一节	聚丙烯安全生产与环境保护的重要性.....	377
第二节	聚丙烯生产用物料的性质.....	378
第三节	安全设计、安全操作和安全检修技术.....	382
第四节	聚丙烯生产的环境保护.....	398
第十二章	聚丙烯的加工与应用	408
第一节	聚丙烯加工用添加剂.....	409
第二节	聚丙烯粉料的造粒.....	432
第三节	聚丙烯树脂的加工成型.....	435
第四节	聚丙烯树脂的共混改性.....	451
第五节	聚丙烯加工应用实例.....	460
第十三章	间歇式液相本体法聚丙烯技术的发展	
	方向	471
附录		496
附表1.	常见有机铝化合物物理常数表	496
附表2.	不同生产方法用原料丙烯的规格	498
附表3.	国外液相本体法聚丙烯产品的主要技术 指标举例	499
附表4.	石油化工水污染物最高容许排放浓度	500
附表5.	空气污染物三级标准浓度限值	501
附表6.	十三类有害物质的排放标准	502
附表7.	丙烯分析中常用物质的主要物化数据	504
附表8.	水含量与露点的近似关系	508
附表9.	不同温度下空气中饱和水蒸气的压力及水 蒸气的含量	509
附表10.	常用气体的主要物化数据	510
参考文献		511

第一章 液相本体法聚丙烯概述

第一节 液相本体法聚丙烯发展概况

一、国外液相本体法聚丙烯生产发展概况

液相本体法聚丙烯生产工艺是聚丙烯生产中后期发展起来的新工艺。该生产工艺是聚丙烯1957年开始工业化生产七年之后问世的。1964年,美国达特(Dart)公司的雷克萨尔(Rexall)分公司首先采用第一代催化剂 $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3$ 及釜式反应器开创了本体法聚丙烯工艺。70年代以后,日本宇部兴产、三井东压、三井油化、昭和电工、德山曹达、美国的埃尔帕索公司(Elpaso)以及菲利浦石油公司(Phillips, 首先采用环管式反应器聚合方法)等也都实现了液相本体法聚丙烯的工业化。

采用液相本体法生产聚丙烯,是在反应体系中不加任何其他溶剂,将催化剂直接分散在液相丙烯中,进行丙烯液相本体聚合反应。聚合物从液相丙烯中不断析出,以细颗粒状悬浮在液相丙烯中。随着反应时间的增长,聚合物颗粒在液相丙烯中的浓度增高。当丙烯转化率达到一定程度时,经闪蒸回收来聚合的丙烯单体,即得到粉料聚丙烯产品。这是一种比较简单和先进的聚丙烯工业生产方法。

在此之前,溶液聚合法生产聚丙烯因生产过程复杂,经济效益差,产品用途不广,发展受限制,除个别生产厂(如柯达公司)采用外,大部分厂家基本上都采用溶剂法(又称浆液法

或泥浆法、淤浆法)工艺,即将原料丙烯溶解在大量溶剂(如己烷)中,丙烯单体在溶剂中受催化剂的作用发生聚合反应。生成的聚合物在溶剂中悬浮析出。聚合物体系呈“泥浆”状,故称“泥浆法”。浆液经过分解洗涤、脱灰,再经过滤除去溶剂和无规物,最后干燥便得到聚丙烯产品。由于该法有脱灰脱无规物和溶剂回收等后处理工序,工艺过程复杂。但因为它是世界上开发较早也是最为成熟的一种聚丙烯生产工艺,因而溶剂法仍然是当前生产聚丙烯的一种主要方法。

聚丙烯树脂是在五十年代初科研开发成功的。1953年,德国的齐格勒(Zigler)发明用金属卤化物四氯化钛和金属烷基化合物作催化剂,以乙烯为原料进行聚合得到聚乙烯。1954年,意大利的纳塔(Natta)教授在齐格勒发明的催化剂基础上,发展了烯烃聚合催化剂,用具有定向能力的三氯化钛($TiCl_3$)为催化剂,以丙烯为原料进行聚合,成功地制得了高结晶性高立构规整性(等规)的聚丙烯,并创立了定向聚合理论。齐格勒-纳塔的这一发明,特别是纳塔教授发明的等规聚丙烯,在大分子立体化学领域和聚丙烯树脂的发展中开创了一个新纪元,作出了独创性贡献,是高分子材料科学和技术上的一个划时代的里程碑。从此,聚丙烯树脂作为一种具有优良性能的热塑性塑料,逐渐成为发展迅速的重要高分子材料。

1957年,根据纳塔教授的研究成果,意大利蒙特卡蒂尼(Monte catini)公司在斐拉拉(Ferrara)首先建立了世界上第一套6000t/a间歇式聚丙烯工业生产装置。同年,美国大力神公司(Hercules)也建立了一套9000t/a的聚丙烯生产装置。1958~1962年,德国、英国、法国、日本等国先后都

实现聚丙烯工业化生产。

至此，虽然聚丙烯作为一种热塑性塑料问世并得到初步发展，但是由于使用的是以 $\text{TiCl}_3 \cdot 0.33\text{AlCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 为代表，现在通称常规催化剂的所谓“第一代”催化剂，这种催化剂的定向能力差，产品等规度低，使产品应用受到很大限制。尤其是第一代催化剂活性低，采用浆液法活性为 5000 gPP/gTi ，全等规度为 90% ，使本体法聚丙烯工艺难以实现。因此，在1964年以前，世界上聚丙烯生产均采用溶剂法工艺。

六十年代末，在本体法聚丙烯工艺开发的同时，聚丙烯催化剂的研究，特别是在提高催化剂活性和定向能力方面有了重大进展，出现了所谓“第二代”催化剂。以索尔维(Solvay)公司1971年开发的三氯化钛-异戊醚-四氯化钛-一氯二乙基铝($\text{TiCl}_3 \cdot \text{R}_2\text{O} \cdot \text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$)络合型催化剂为典型代表，称之为络合I型催化剂。第二代催化剂不但可以用于溶剂法聚丙烯生产工艺，而且由于它的高活性(采用浆液法催化剂活性约 $2 \times 10^4 \text{ gPP/gTi}$)、高定向能力，全等规度在 95% 以上，使得液相本体法聚丙烯工艺有了实现的可能。自1964年以来，世界上许多国家都建立起了液相本体聚丙烯生产装置，并已显示出它的效益和优越性。

从此以后，本体法聚丙烯工艺发展更加活跃，除了新开发的液相本体法聚丙烯生产工艺以外，联邦德国巴斯夫(BASF)公司和美国联合碳化物(UCC)公司还开发了气相本体法工艺。1969年巴斯夫公司首先采用立式搅拌床气相聚合Novolen工艺，实现了气相法聚丙烯生产工业化，建立了 24000 t/a 的气相法聚丙烯工业生产装置。1980年，美国阿莫科(Amoco)公司采用自己的高效催化剂，选用卧式搅拌

床，也开发了新的气相聚合工艺，并建成世界上最大的气相法聚丙烯生产装置——135000t/a装置，结束了气相法独家经营的局面。1983年，日本三井石油化学公司和1984年住友化学公司分别在千叶建成60000t/a气相本体法聚丙烯装置。1983年，美国联合碳化物公司借鉴流化床聚乙烯的工程放大的生产经验，和成功开发超高活性聚丙烯催化剂（SHAC）的壳牌化学公司，共同开发了“Unipol”聚丙烯气相流化床聚合工艺。于1985年在得克萨斯(Texas)州建立了80000t/a装置，这是世界上第一个把高效催化剂与气相流化床结合的新工艺。同年，意大利的蒙特卡蒂尼公司（即现在的蒙埃公司）也开发了“Spheripol”本体聚合新工艺。在意大利的布林迪西（Brindisi）建成投产80000t/a生产装置。该公司于同年11月与美国大力神公司合营，改称海蒙（Himont）公司。

在液相本体法和气相本体法工艺竞相发展的同时，本体法又向液相、气相组合式的新本体法工艺发展，如日本三井油化公司开发的“Hypol”工艺，就是采用前两釜为液相本体聚合，后两釜为气相本体聚合的新工艺技术。装置能力达到每条生产线70000t/a。

一般生产均聚物是在串联的两个带搅拌器的液相反应釜和一个带搅拌刮板的气相流化床反应器中进行。生产嵌段共聚产品时，从第三反应器（即气相均聚反应器）出来的聚丙烯粉料，送到带搅拌刮板的第四反应器（即气相共聚反应器）中，与添加的一定配比的乙烯和丙烯进行嵌段共聚反应。而海蒙公司开发的“Spheripol”工艺，虽然采用的是液相气相结合的聚合工艺，但所用反应器是不同的。海蒙公司均聚反应采用液相法环管式反应器，而嵌段共聚反应采用气相法密

相流化床反应器。八十年代以来,世界聚丙烯生产已逐步向本体法发展,今后对本体法、气相法或液相本体气相组合式工艺的选择,要根据各自的优势综合考虑,才能以最佳经济技术指标在竞争中取胜。

二、国内液相本体法聚丙烯生产发展概况

我国从六十年代就开始进行聚丙烯催化剂和生产工艺的研究,二十多年来取得了很大进展。特别是国内自行研究开发的间歇式液相本体法聚丙烯生产技术和研制成功的络合Ⅱ型催化剂,已被国内普遍采用,成为独具特点的成熟的聚丙烯生产工艺。

我国聚丙烯工业化生产最先也是从溶剂法开始的。六十年代末,兰州化学工业公司石油化工厂从英国引进了采用维克-吉玛(Vickers Zimmer)工艺技术及常规催化剂体系的一套5000t/a溶剂法聚丙烯生产装置,自1970年投产以后,通过几年的技术攻关与改造,生产能力达到7000t/a。后来北京燕山石油化工公司向阳化工厂利用国内研制的催化剂和溶剂法工艺,于1973年建成投产了一套5000t/a的国产溶剂法聚丙烯生产装置。同年,该厂又从日本三井油化公司引进一套80000t/a常规催化剂(B-1)溶剂法聚丙烯生产装置,于1976年投产,经改用高效催化剂(TK-Ⅱ)后,生产能力已达到115000t/a。此外,辽阳石油化纤公司化工三厂从美国阿莫科公司引进一套35000t/a常规溶剂法装置(意大利斯拉姆公司设计),已于1979年投产。目前,我国采用引进技术溶剂法工艺的聚丙烯生产能力已达155000t/a。

国内间歇式液相本体法聚丙烯生产工艺和催化剂研究于七十年代有了突破。1970年复旦大学、科学院大连物化所等单位研制催化剂和本体法聚丙烯生产工艺取得了成果。北京

化工研究院等单位在络合 I 型催化剂的基础上于 1979 年研制成活性和定向能力更好的络合 II 型催化剂，即三氯化钛-正丁醚-一氯二乙基铝催化剂。络合 II 型催化剂不但可以用于溶剂法聚丙烯工艺，而且由于它的高活性和高定向能力，也为用于液相本体法聚丙烯工艺打下了良好的基础。

在液相本体法聚丙烯工艺和催化剂研制成果的基础上，辽宁省瓦房店纺织厂与大连化物所协作，于 1975 年建立了一套 300t/a (1.5m³ 聚合釜) 的间歇式液相本体聚丙烯中间试验装置。随后，江苏省丹阳化肥厂于 1978 年首先建成一套 4 m³ 聚合釜的千吨级液相本体法聚丙烯装置，采用重油裂解气中丙烯为原料，同年试车成功，在我国首先实现了液相本体法聚丙烯生产工业化。

由于国内小型重油裂解装置很少，原料丙烯来源有限，加之刚刚开发的液相本体法工艺尚不完善和成熟，产品质量较差，牌号单一，应用存在一些问题，因此未能大量发展。

我国炼油厂遍布全国，炼厂气资源十分丰富，而这些宝贵的资源尚未加以充分利用。为了合理利用炼厂丙烯资源，发展我国聚丙烯生产，巴陵石化公司橡胶厂与北京化工研究院合作，于 1981 年对以炼厂气丙烯为原料的液相本体法聚丙烯生产工艺进行了小试 (5L 聚合釜) 和中试 (130L 聚合釜) 研究，巴陵石化公司橡胶厂于 1982 年首先建起一套 2000t/a 以炼厂气为原料的千吨级液相本体法聚丙烯生产装置，实现了以炼厂气丙烯为原料的间歇式液相本体法聚丙烯工业化生产。接着于 1983~1984 年进行了以提高产品质量为中心内容的技术攻关和开发，进一步改进和完善了工艺，使我国间歇式液相本体法聚丙烯的产品质量的主要指标达到或接近引进