

世界 PP 工业现状及生产技术新进展

中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司研究院 崔小明

摘要: 综述了世界聚丙烯 (PP) 工业的生产现状、生产工艺和催化剂的研究开发新进展。多区循环反应器技术和双峰 PP 技术将成为 PP 的主要生产工艺, Ziegler-Natta 催化剂将不断向系列化、高性能化方向发展, 茂金属催化剂的应用将进一步得到发展, 非茂单活性中心催化剂将成为研究开发的热点。

聚丙烯(PP)是一种性能优良的热塑性树脂, 具有密度小、无毒、易加工、抗冲击、抗挠曲以及电绝缘性好等优点, 在汽车工业、家用电器、电子、包装及建材家具等方面具有广泛的应用。近年来, 新型催化剂以及新工艺的不断出现推动了世界 PP 工业的发展。

一、世界 PP 的工业现状^[1, 2]

2004 年, 全球 PP 的总生产能力比 2003 年增长约 6.0%, 世界各地 PP 的生产能力见表 1。预计到 2010 年, 世界 PP 的总生产能力将达到约 54Mt/a, 其中亚洲(不包括日本)将是增长速度最快的地区, 年均增长率将达到 9.5%; 其次是南美洲, 年均增长率将达到 8.4%; 以下依次为中东 7.9%, 东欧 6.9%, 非洲 6.5%, 北美洲 5.8%, 西欧 5.4%, 日本 2.4%。中国是 PP 需求增长最快的国家, 年均增长率将达到 10%, 需求量将从 2004 年的 7.10Mt 增加到 2010 年的 10.80Mt, 而产量将从 4.70Mt 增加到 7.50Mt。中国仍将是世界 PP 最主要的消费国家之一。

2004 年, Basell 公司 PP 的总生产能力达到 4.46Mt/a。BP 公司兼并阿莫科公司、阿科公司和索尔维公司 PP 业务后, 也增强了其在 PP 领域的地位, PP 生产能力达到 2.70Mt/a。道达尔菲纳公司与埃尔夫阿奎坦公司实施联合, 属下的阿托菲纳公司在全球的 PP 总生产能力达到 2.10Mt/a。埃克森公司兼并美孚公司成为全球主要的 PP 生产商, 总生产能力达到 2.00Mt/a。

表 1 2004 年世界各地 PP 的生产能力

Tab.1 The production capacity of PP worldwide in 2004

国家和地区	生产能力/(Mt·a ⁻¹)	份额, %
亚太(除日本外)	13.85	32.9
西欧	9.47	22.5

北美	9.00	21.4
日本	3.20	7.6
南美	2.23	5.3
中东	2.21	5.3
中东欧	1.51	3.6
非洲	0.61	1.4
合计	42.08	100.0

未来几年,世界 PP 工业将发生重大的变化。巴斯夫公司和壳牌公司于 2004 年宣布剥离世界最大的 PP 生产商 Basell 公司;世界第二大 PP 生产商 BP 公司也将拆分其 PP 业务。

日本的 PP 行业也在进行重组。三井化学和出光石化已经宣布合并它们的聚烯烃业务,组建合资企业,从而成为日本最大的 PP 生产商,生产能力达到 1.36Mt/a。三菱化学的子公司——日本聚合化学公司和窒素公司在 2003 年 10 月合并了它们的 PP 业务,组建成日本 PP 公司,生产能力达到 1.10Mt/a。

阿托菲纳公司 2007 年将增加 400kt/a 的 PP 生产能力。该公司将建一套 300kt/a 的 PP 生产装置,把三星-阿托菲纳公司在蔚山的 PP 生产能力提高到 500kt/a 以上,还将对其他 4 套联合产能为 100kt/a 的生产装置脱瓶颈改造。阿托菲纳公司的 PP 总生产能力将从目前的 2.10Mt/a 提高到 2007 年的 2.50Mt/a,在世界 PP 生产能力中保持第 3 的位置。

印度信任实业公司和沙特萨比克(SABIC)公司正逐渐加入到 PP 行业中。2002 年,信任实业公司在收购并控股印度石化公司后就成为了世界第七大 PP 生产商,并计划在 2006 年上升到世界第 5 位,名列在 Basell 公司、BP 公司、中国石化集团公司和道达尔公司之后,届时信任实业公司的 PP 生产能力将超过 2.00Mt/a。SABIC 公司在 2002 年收购帝斯曼公司的石化业务后,使之由世界第 10 名提前到第 5 名。该项收购使 SABIC 公司的 PP 生产能力翻了一番,达到 1.70Mt/a。

二、催化剂技术新进展

目前,催化剂仍是推动 PP 技术发展的主要动力,Ziegler-Natta(Z-N)催化剂和单活性中心催化剂都将继续发展。Z-N 催化剂将在高活性、高定向性的基础上向系列化、高性能化发展,不断开发性能更好的新产品;茂金属和非茂单活性中心催化剂在 PP 领域的应用得到深入发展,其发展目标是进一步实现技术的工业化和启动需求量较大的通用产品市场。

(一)、Z-N 催化剂^[3-5]

高活性/高立体规整性载体催化剂是现代 PP 生产工艺的基础,也是目前 PP 生产工艺的核

心。自 20 世纪 90 年代以来,美国、日本和西欧等的主要 PP 生产商将大部分研究工作集中于该类催化剂体系的改进上。

Montell 公司(现 Basell 公司)在采用邻苯二甲酸酯作为给电子体的第 4 代催化剂基础上,开发了以二醚作为给电子体的第 5 代新型 Z-N 催化剂,催化活性高达 90kg/g(以 1g 催化剂生产的 PP 质量计)。在较高温度和压力下,用新催化剂可使丙烯抗冲共聚物中的 PP 段有较高的等规指数,提高了结晶度,即使熔体流动速率(MFR)很高时,PP 的刚性也很好,适合用作洗衣机内桶专用料的生产。目前,该公司正在开发一系列基于专利的二醚类内给电子体新催化剂。据称,该催化剂活性超过 100kg/g,聚合物等规指数大于 99%。用该催化剂生产的产品具有窄的相对分子质量分布,适用于纺黏和熔喷纤维,并可与新型茂金属催化剂相竞争。此外,它还具有极好的氢调敏感性,可控制反应器中 PP 的相对分子质量。另外,该公司还成功开发出用琥珀酸酯作为给电子体的新型 Z-N 负载催化剂(也属于第 5 代)。它与使用邻苯二甲酸盐为内给电子体的标准第 4 代 Z-N 催化剂相比,产率可提高 40%-50%。生产的低 MFR 多相共聚物具有更高的刚性和抗冲击性能。该新型催化剂可适用于本体(液相)法、气相(搅拌或流化)法、淤浆法和大部分本体-气相组合法工艺。近几年,韩国锦湖,日本的东邦钛、宇部兴产、三菱化学、出光、昭和电工、三井石化,美国联碳,芬兰北欧化工(Borealis),意大利 Basell 等公司公开了多项有关给电子体 PP 催化剂的专利技术及多个化合物品种。在这些技术和新的化合物品种中,有给电子体复合使用的,也有单独使用或在预聚合中使用的。

2003 年 9 月,Dow 化学公司推出一种新型改进 Z-N 催化剂 SHAC330,主要用于 Unipol PP 生产工艺。该催化剂可提高装置的生产能力,降低生产成本,生产高附加值的抗冲共聚 PP Impmax。在规模化生产 Impmax 时,可使昂贵的辅助原料消耗降低 80%,催化效率提高 25%;在无需其他投资的情况下,使聚合物的粒子密度提高 15%以上。目前,Dow 化学公司正在进一步将这种新型催化剂用于丙烯均聚物的生产中。

Borealis 公司开发出一种适用于其 Borstar 双峰工艺的专有 Z-N 催化剂 BCI。它以 Ti/Zr 为主体,具有 2 种或更多种类型活性点的载体催化剂体系,能够适应较高的聚合温度,催化剂活性和产品等规指数随聚合温度的提高而增大。采用 BCI,既能生产相对分子质量分布很窄的单峰产品,也能生产相对分子质量分布很宽的双峰产品(包括均聚物和无规共聚物)。目前,这种催化剂已经在 Borealis 公司现有的 PP 装置上得到工业应用。并且,该公司成功开发出第二代催化剂 BCI10。

北京化工研究院开发出 N 系列催化剂(已开发了 N-1、N-2、N-3),并在国内外分别建有 90, 80t/a 2 套生产装置。该催化剂的主要成分为钛、镁、氯和酯(邻苯二甲酸二异丁酯或邻苯

二甲酸二丁酯)等, 具有活性高、寿命长、氢调敏感、生产的聚合物等规指数高等特点。催化剂可以在间歇本体法、釜式本体法、环管本体法及气相法等聚合工艺装置上长周期稳定运转。该院还研制成功第 4 代 DQ 球形载体 Z-N 体系高效催化剂。该催化剂颗粒呈球形, 流动性好, 聚合物粒径分布集中, 表观密度高, 主要用于环管工艺, 活性比同类进口催化剂高。其均聚物产品 MFR 容易控制、等规指数可调性好; 生产无规共聚物产品时, 氢调能力、乙烯含量控制能力、二甲苯可溶物可控性与进口催化剂相当; 生产抗冲共聚物产品时, 气相聚合反应稳定, 氢调能力、乙烯含量、二甲苯可溶物含量、二甲苯可溶物中乙烯含量及特性黏数等均易控制。

中国科学院化学研究所成功研制了 CS 系列催化剂。其中, CS-1 为第 3 代 Z-N 体系催化剂, 其制备过程、聚合性能及产品质量基本与 N 催化剂相当。与络合 II 型催化剂相比, CS-1 的活性高约 25kg/g, 聚合产物性能大幅改善, 缩短了聚合时间, 提高了装置的生产能力, 拓宽了产品的应用领域, 主要应用于环管工艺、连续本体及间歇本体装置生产 PP。CS-2 属于第 4 代 Z-N 体系的球形催化剂, 具有较好的颗粒形状, 聚合物的等规指数容易调节。

北京燕化高新催化剂有限公司开发出 YS 系列催化剂(YS-841、YS-842)。该催化剂适宜于浆液法、间歇本体法等 PP 工艺流程, 能生产均聚、嵌段共聚 PP。其特点是树脂相对分子质量容易调节, 堆密度高, 粒度分布均匀。

中国石化股份有限公司石油化工科学研究院研制成功第 4 代丙烯合成用球形 Z-N 催化剂 HDC, 2000 年实现了工业化生产, 现已建成 10t/a 的生产装置。该催化剂制备工艺采用高剪切分散乳化、急冷成球法。将 $MgCl_2$ 醇合物在乳化剂中高剪切分散成乳化液, 经急冷后形成粒径均匀的球形载体, 然后载钛制成 HDC 催化剂。该催化剂载体粒径可调, 分布集中。目前, 该催化剂已在国内一些间歇本体法 PP 生产装置和一套环管装置上进行了工业试验。

今后, 传统 Z-N 催化剂和茂金属催化剂的混合催化剂体系也将有所发展。混合催化剂体系生产的 PP 产品综合了传统 PP 的可加工性和茂金属 PP 的性能特点。这种混合催化剂体系可以采用双重反应器或双重工艺, 2 种催化剂可以用在一个反应器中或者用在相互串联或并联的不同反应器中, 预计在生产之后进行共混也是可行的。目前的一个主要进展是在单个反应器中生产双峰分布 PP。Equistar 公司称用混合催化剂生产双峰或多峰树脂工艺更容易控制, 相对分子质量分布更稳定, 共聚产品的柔韧性更大。

(二)、茂金属催化剂^[6, 7]

茂金属催化剂具有单活性中心的特性, 可以更精确地控制相对分子质量及其分布、晶体结构以及共聚单体在聚合物分子链上的加入方式。采用茂金属催化剂生产的 PP 具有相对分子

质量分布窄、结晶度很低、微晶较小、透明性和光泽度优良、抗冲击性能和韧性优异等特点。

用茂金属催化剂生产共聚 PP 是最近一个重要的发展方向。采用茂金属催化剂可以合成出许多 Z-N 催化剂难于合成的新型丙烯共聚物,如丙烯-苯乙烯的无规和嵌段共聚物,丙烯与长链烯烃、环烯烃及二烯烃的共聚物等。用茂金属催化剂生产无规共聚物时,共聚单体的随机插入性很好,可以制备共聚单体含量很高的无规共聚物,有潜力开发出高性能的低温热封材料。

Exxon 公司采用双茂金属催化剂在单反应器中制备了双峰分布的丙烯-乙烯共聚物。其加工温度大约为 26℃,比常用的共聚 PP 的加工温度宽(约 15℃),克服了单峰茂金属 PP 树脂加工温度范围窄的缺点,在生产 PP 薄膜时拉伸更均匀且不易破裂,可以在低于传统 PP 的加工温度下生产性能良好的 PP 薄膜。

浙江大学合成了 3 种新型非桥联二茛葜茂催化剂,并研究了其催化丙烯聚合的规律。结果表明,所得聚合物的全同链段含量高,是一种接近于全同-无规多嵌段结构的 PP。

中山大学利用高对称性茂环上烷基取代的 $Cp \cdot Ti(OBz)_3$ /甲基铝氧烷(MAO)体系合成了高相对分子质量无规 PP。该催化剂体系通过茂环的取代及适当的配体,改善了中心金属电子和空间环境,从而抑制丙烯聚合过程中的链转移反应。该体系在氯苯或甲苯/己烷混合溶剂中聚合具有较高的活性,制得了高相对分子质量无规 PP。 $CpTi(O-n-Pr)_3$ /MAO 催化体系在 $n(Al)/n(Zr)$ 为 200 时催化活性最高,达到 220kg/(mol·h),并能得到中等相对分子质量的无规 PP 弹性体。

北京化工研究院与南开大学合作,合成了新型桥联钨茂催化剂。该催化剂体系用于丙烯本体 50℃ 聚合时,PP 等规指数为 99%,熔点达到 156℃,表观密度为 0.33g/cm³。当 $n(Al)/n(Zr)$ 大于 1000 时,催化剂活性达到 15Mg/(mol·h)。另外,还研究了以球形 $MsCl_2$ 为载体的茂金属等规 PP 催化剂,有效地降低了 MAO 的用量,在较低 $n(Al)/n(Zr)$ 的情况下实现了催化剂活性的大幅度提高。

中国石化股份有限公司石油化工科学研究院合成了二苯基甲撑桥-环戊二烯基-茛葜-二氯化钨茂金属加合物。该加合物以热处理的硅胶为载体进行负载化,负载后的催化剂体系保持了均相茂金属较好的间规选择性,在常压和高压聚合条件下,采用溶液和本体聚合均能获得合格的间规 PP,其三单元间规立构规整度达 80%-93%,聚合活性达到 4.0Mg/(mol·h),制备的 PP 呈类球形颗粒,颗粒分布窄,表观密度达到 0.35-0.45g/cm³。

目前,对于茂金属催化剂技术在 PP 生产中的应用,由于与之竞争的使用先进的 Z-N 催化剂生产的产品不断获得发展,因而茂金属 PP 的发展相对缓慢,对市场的渗透程度仍比较有限。

(三)、非茂单活性中心催化剂^[8, 9]

近年来,非茂单活性中心催化剂的开发也相当活跃。镍、钨等后过渡金属,镧系金属络合物,硼杂六元环和氮杂五元环等催化剂表现出和茂金属催化剂类似的特点,在聚合物的相对分子质量及其分布、支化度和组成等方面可以精密控制和预设计。

Sealed Air 公司以水杨醛-苯胺席夫碱为配体,镍和钨为中心原子,开发了一种新型单活性中心后过渡金属烯烃聚合催化剂。该催化剂通常呈酸性,具有较高的催化活性,且活性中心存活时间长,无取代基水杨醛亚胺-Ni(II)配合物的催化活性比有取代基的短。BP 公司近期的专利中披露了铁和钴非茂金属络合催化剂的使用方法以及包含吡啶配体的镍和钨化合物助催化剂用于 α -烯烃聚合的方法。使用非芳香族硼化合物作为茂金属催化剂体系的活化剂,不必再使用昂贵的烷基铝氧烷和芳香族氟化物,使用氨基苯共聚物树脂作为茂金属催化剂的载体。杜邦公司已经获得用镍和钨二亚胺络合物制备烯烃聚合物(包括乙烯、 α -烯烃、环烯烃)的专利,最近又获得了铁和钴二亚胺络合物催化剂的专利。

由于非茂单活性中心催化剂具有合成相对简单、产率较高、降低催化剂成本、可以生产多种聚烯烃产品的特点,预计在 21 世纪将成为烯烃聚合催化剂的又一发展热点,与传统 Z-N 催化剂和茂金属催化剂一起推动 PP 工业的发展。

三、生产工艺新进展

(一)、Spherizone 工艺^[10, 11]

Basell 公司新近开发的多区循环反应器(MZCR)技术(即 Spherizone 工艺)是目前 PP 生产工艺的关注热点。该工艺采用 Z-N 催化剂,可生产出既保持韧性和加工性能同时又具有高结晶度和刚性的更加均一的聚合物。它可在单一反应器中制得高度均一的多单体树脂或双峰均聚物。Spherizone 循环反应器有 2 个互通的区域,不同的区域起到由其他工艺的多个气相和淤浆环管反应器所起的作用。这 2 个区域能产生具有不同相对分子质量和/或单体组成分布的树脂,扩大了 PP 的性能范围。

Basell 公司称,与传统的多反应器工艺相比,用 Spherizone 工艺技术得到的聚合物更加均一且容易加工,树脂具有较少的凝胶,且挤出和造粒需要的能量减少。由于短链和长链能够更加紧密地结合到聚合物中,因此保持了树脂的均一性。这种独特的环管反应器能生产共聚 PP、三元共聚物、双峰均聚物和具有改进的刚性/韧性平衡、耐热、高熔体强度的共混物。该工艺反应器也可以在下游再连接 Basell 公司的气相反应器,生产与其他工艺相比具有更高抗冲击性能或较大柔性的多相共聚物。Spherizone 工艺技术的投资和运转费用与 Spheripol 工

艺相近，但是牌号切换较快、切换费用较低。该技术生产 PP 的利润是传统方法的 2 倍。

(二)、Borstar 工艺^[12, 13]

Borealis 公司的 Borstar 工艺来源于北星双峰聚乙烯生产工艺。工艺采用与其相同的环管和气相反应器，设计基于 Z-N 催化剂，也能使用正在中试实验中的单活性中心催化剂。采用环管反应器和气相反应器串联生产均聚物和无规共聚物，再串联 1 台或 2 台气相反应器生产抗冲共聚物。

Borstar 工艺技术的主要特点：催化剂技术先进，聚合反应条件宽，产品范围宽，产品性能优异。(1)采用更高活性 $MgCl_2$ 载体催化剂(BCI)。80℃时的催化剂活性为 60Mg/kg，产品中的催化剂残余量非常低。此外，采用一种催化剂体系就可以生产所有类型的产品。(2)采用环管反应器和气相流化床反应器组合工艺路线，可以灵活地控制产品的相对分子质量分布、等规指数和共聚单体含量。高温或超临界操作环管反应器不仅提高了催化剂活性，也提高了反应器的传热能力，使液体密度降低，固体浓度提高，提高了反应器的生产效率。环管反应器的出料直接进入气相反应器，通过气相聚合反应热使液相单体汽化，不需要用蒸汽汽化单体，减少了蒸汽消耗量。反应的单程转化率在 80%以上，单体循环量少。(3)由于环管反应器在超临界条件下操作，可以加入的氢气浓度几乎没有限制，气相反应器也适宜高氢气浓度的操作。这种反应器的组合具有直接在反应器中产生很高 MFR 和高共聚单体含量的产品的能力。目前，已经开发出 MFR 超过 1g/10min 的纤维级产品和乙烯质量分数为 6%的无规共聚物。(4)能够生产相对分子质量分布很窄的单峰产品，也能生产相对分子质量分布宽的双峰产品，使聚合物的相对分子质量分布加宽，改进产品的加工性能。

四、结语

世界各大 PP 公司为了提高产品在市场中的竞争力，都在致力于新生产工艺和新型催化剂的研究开发。未来 PP 技术的发展将更多地采用新的生产工艺和催化剂，MZCR 技术和双峰 PP 技术将成为的主要生产工艺，Z-N 催化剂将不断向系列化、高性能化方向发展，茂金属催化剂的应用将进一步得到发展，非茂单活性中心催化剂将成为研究开发的热点。

近年来，尽管我国 PP 工业发展迅速，但是产量仍不能满足实际生产的需求，每年都需大量进口。因此，我国应积极跟踪世界 PP 生产新工艺和新型催化剂的发展方向，加大符合国情的 PP 生产新工艺和新型催化剂的研究开发力度，以促进 PP 工业的快速发展。

参考文献:

- 1 孔继兰. 世界 PP 工业的发展趋势[J]. 当代石油石化, 2003, 11 (7): 20-22, 31-34
- 2 饶兴鹤. 聚丙烯工业的发展现状及新技术进展[J]. 中国石油和化工, 2005, (4): 79-82
- 3 于文秀. PP 技术新进展[J]. 石油化工, 2003, 32 (10): 913-917
- 4 王萍. 聚丙烯催化剂研究进展[J]. 上海化工, 2005, 30 (3): 25-28
- 5 彭金瑞, 张立红, 孟翠省. 国外 PP 生产技术及产品开发[J]. 石化技术, 2004, 11 (3): 50-54
- 6 童建颖, 王伟倩. 茂金属聚烯烃的进展[J]. 化工生产与技术, 2004, 11 (3): 29-31
- 7 艾娇艳, 刘朋生. 茂金属催化剂的发展及工业化[J]. 弹性体, 2003, 13 (3): 48-52
- 8 周歆, 刘东兵. 非茂过渡金属催化剂的研究进展[J]. 石油石化, 2003, 32 (增刊): 531-533
- 9 赵燕, 胡清, 李德旭. 国内外 PP 催化剂开发进展[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20 (5): 67-71
- 10 孙春燕, 刘伟, 费建奇等. 多区循环反应器技术及在烯烃聚合中的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21 (3): 3-75
- 11 Anno. Spherizone process[J]. Chemical Marker Report, 2002, 262 (14): 6
- 12 Andtsjo H, Pentti, Harlin A. Process for Making Propylene Home-or Copolymers[P]. USA US 6562914. 2003
- 13 安京燕, 陈伟, 纪卫民. 超临界烯烃聚合技术的新进展[J]. 石油化工, 2004, 33 (10): 992-995

(原载《合成树脂及塑料》2005 年第 6 期)