

我国聚丙烯技术的现状及发展

中国石油化工股份有限公司科技开发部 王玉庆 黄帆

聚丙烯（PP）是最重要的合成树脂之一。近年来，其生产能力和市场需求一直以令人瞩目的速度发展，已成为产量增长最快、品种牌号最多、用途最广的合成树脂。世界经济的稳定增长带动了PP工业生产和需求的不断增加。2005年，世界PP生产能力为43.70Mt/a，产量为40.10Mt，消费量为39.88Mt。预计未来5年，世界PP的生产能力和需求量的年增长速率分别为7.3%和6.1%；2010年，世界PP生产能力和需求分别为60.98Mt/a和53.57Mt。我国的PP一直在以远高于世界平均发展速度增长，1995年，我国的PP产量仅为1.02Mt，到2006年，产量达到了6.13Mt，年均增幅达12%；但自给率只有64%，仍需进口约2.95Mt。未来几年，中国的PP仍将保持高速发展，预计2010年消费总量将达到12.60Mt，生产能力将达到10.66Mt/a。

不断增长的市场需求加快了PP装置的投资建设，也推动了我国PP技术，包括催化剂、生产工艺和新产品技术的不断进步。

1 催化剂技术

PP之所以能够得到迅速的发展、很大程度上得益于催化剂性能的不断进步。1954年，Natta教授在实验室中首次发现用氯化钛作为催化剂可合成PP树脂^[1]，采用四氯化钛和结晶三氯化钛作主催化剂，用氯代二烷基铝为助催化剂，制备出了立体规整结构的PP。此后的50多年里，PP催化剂的性能一直在不断改进和提高。当前，世界上生产的PP催化剂基本上都是以邻苯二甲酸酯为内给电子体的高效催化剂，主要代表有意大利Montell公司的GF2A, MCML和MC100系列；日本三井公司的TK及RK系列、东邦钛的THC-A及THC-C；美国NHT公司的PTK-4w；Englehard公司的Lynx100系列；BP公司的CD。我国PP催化剂主要有中国石化催化剂北京奥达分公司的N/DQ系列及营口市向阳催化剂有限责任公司的CS系列等。催化剂的多品种和系列化主要是为了适应不同聚合工艺和不同产品的生产需要。20世纪80年代的后

半期开始, Montell 公司发明了一种新的给电子体 1, 3-二醚类化合物^[2,3], 以此为内给电子体的催化剂具有极高活性、立构规整性和氢调敏感性, 适宜生产相对分子质量分布窄的树脂, 特别适合生产纤维和注塑级 PP 产品。2003 年, 意大利 Basell 公司又工业化了以琥珀酸酯为内给电子体的催化剂。该催化剂是一种可改善刚性和抗冲击平衡性的高活性催化剂^[4], 适合于生产相对分子质量分布宽的树脂, 特别适用于生产薄膜和注塑级 PP 产品, 近些年, 茂金属催化剂等多种类型的单活性中心催化体系也逐步应用到 PP 生产中, 并取得了有应用价值的研究成果。

我国从 20 世纪 60 年代初开始进行 PP 催化剂的研究和开发。中国石油化工股份有限公司(简称中石化)北京化工研究院(简称北化院)1962 年 9 月开始三氯化钛催化剂的实验室研究, 1964 年开始中试研究, 1970 年用于兰州化学工业公司引进的第 1 套 5kt/a 淤浆法 PP 装置, 1974 年应用到中石化北京燕山分公司(简称燕山分公司)聚丙烯事业部建成的我国第 1 套 5kt/a 连续工艺 PP 生产装置。20 世纪 70 年代中期开始, 北化院开展络合型催化剂的研究, 并逐步应用于间歇式液相本体法 PP 装置。1984 年又开发成功 N 系列催化剂, 先后获得国内外专利授权, 并成功应用于国内外多种 PP 装置。该技术还以专利许可的方式向美国 Phillips 公司进行了转让, 并逐步发展为现在的 Lynx 系列催化剂。20 世纪 90 年代初, 北化院开始研究 PP 球形高效催化剂, 开发成功 DQ 系列催化剂, 广泛应用于国内环管 PP 装置。从 1998 年开始, 开发的以二醇酯为新型内给电子体的 ND 系列催化剂具有超高活性、高氢调敏感性, 所得聚合物的相对分子质量分布宽, 产品机械强度大、加工性能好。该催化剂已在间歇式液相本体法和单环管 PP 生产装置上成功地进行了应用试验, 目前正在国内双环管, 釜式和气相 PP 装置上试用。

除北化院外, 国内还有原北京燕化高新技术股份有限公司开发的 YS-841 和 YS-842 催化剂, 已先后实现了工业化应用; 中石化石油科学研究院研制了 HDC 高效球形催化剂, 并在淤浆法、间歇式液相本体法和双环管 PP 装置上成功应用。中国科学院化学研究所研制成功的 CS 系列催化剂在辽宁营口市向阳催化剂有限责任公司规模化生产, 在国内各种工艺的 PP 工业生产装置上进行了推广应用, 近年来, 该研究所也在积极开发和推广新型内给电子体的 PP 催化剂。

40 多年来, 我国对 PP 催化剂的开发研究从未间断, 相继开发成功了各个 PP 发展阶段的具有代表性的催化剂并实现了工业应用, 成功地替代了进口催化剂, 为我国 PP 产业的快速发展做出了重要贡献。

2 工艺技术

PP 生产工艺主要分为溶液法、液相本体法、气相法及液相本体与气相相结合的工艺等。目前，世界范围内 PP 的生产主要采用气相和液相本体工艺。全球气相和液相本体环管工艺树脂的增长正强烈地挑战溶剂工艺的产品，20 世纪 90 年代，淤浆工艺逐渐被淘汰。全球 PP 生产工艺中，Basell 公司的 Spheripol 工艺（液相环管和气相流化床）占主导地位，目前，该工艺占全球 PP 生产装置的 50%左右；其次是美国 Dow 公司的 Unipol 气相工艺、美国 BP-Amoco 公司的 Innovene 气相工艺、美国 ABB Lummus 公司的 Novolen 气相工艺、日本 Chisso 气相工艺、日本三井公司的 Hypol 釜式工艺和芬兰 Borealis 公司的 Borstar 环管/气相工艺等。

我国的 PP 工业也在引进与国产化工艺技术的并存中加快自主开发 PP 工艺技术。至 2006 年底，我国共有连续法 PP 生产装置 46 套，包括环管聚合工艺，釜式本体聚合工艺及釜式气相聚合工艺等，装置规模最小为 40kt/a，最大已达到 300kt/a，总生产能力超过 5.4Mt/a；但同时仍有 30 多套间歇式液相本体法 PP 生产装置，总生产能力超过 1Mt/a。PP 国产化技术的开发领先于其他树脂，先后开发了釜式本体法、环管本体法、釜式本体与卧式搅拌釜串联以及环管反应器与气相流化床串联的国产化工艺。

20 世纪 60 年代末，我国兰州化学工业公司引进第 1 套 5kt/a 的淤浆法连续聚合 PP 装置。随着 20 世纪 70 年代引进装置的陆续建成投产，国内技术人员结合国内外经验自行开发研究的第 1 套国产化万吨级 PP 工业装置于 1973 年建成投产。在 20 世纪 70~80 年代，曾结合国情先后开发出丙烯汽化散热的三釜连续聚合工艺技术和间歇式液相本体丙烯聚合工艺技术，建成了几十套工业化装置，大多采用炼油厂的丙烯为原料。这些具有我国自己技术特色的工艺技术实现工业化应用，在一段时间内解决了我国炼油厂数量多、规模小、布局分散和不能集中建设 PP 生产装置的困难。1980 年，中石化上海工程有限公司（原上海医药设计院）提出了“丙烯液相本体聚合+卧式釜气相聚合”（SPG）的连续聚合工艺^[5,6]。经过几年的工艺改进和完善，于 1999 年在辽河油田石化总厂建成了 20kt/a 工业装置，全部采用国产化设备，具有投资低、工艺技术简单、实用等特点。20 世纪 90 年代，继 4 套 40kt/a 国产化釜式本体法 PP 装置建成后，采用中石化国产化第 1 代环管法 PP 工艺技术，又建成了 7 套 70kt/a 和 1 套 100kt/a 的 PP 装置，2005 年在延炼实业集团公司建成 1 套 100kt/a 的 PP 装置，2006 年在绍兴三园石化有限公司建成 1 套 200kt/a 的 PP 装置。目前，延炼实业集团公司拟采用环管 PP 技术再建 1 套 200kt/a 的 PP 装置。在国产化第 1 代环管法 PP 工艺技术实现工业化应用的基础上，中石化组织工程建设公司和北化院等单位开展技术攻关，重点开发大型气相共聚合

技术，又开发出能够生产相对分子质量双峰分布的产品及高性能抗冲共聚物的第 2 代环管 PP 技术。2002 年，在中石化上海石油化工股份有限公司建成了 200kt/a 的 PP 装置。第 2 代环管 PP 工艺技术采用国产催化剂，使产品质量和牌号均能满足市场需求，达到同时期同类装置的国际先进水平。此外，镇海炼化化工股份有限公司、海南炼化化工有限公司也采用国产化技术建成 200kt/a 大型 PP 装置（只包含均聚合部分）。在此基础上，中石化还开发成功了 300kt/a 的 PP 成套技术，并于 2006 年在中石化茂名分公司建成投产，标志着中石化已经具备了环管法 PP 工艺技术大型化及工程化的开发、设计和建设装置的能力，成为国际上为数不多的几家掌握了 300kt/a 以上规模 PP 技术的公司。国产化 PP 工艺技术的不断发展和进步，有力地推动了我国 PP 工业的发展，创造了良好的经济效益。

在立足自有技术发展 PP 工业的同时，我国也积极引进国外先进 PP 工艺技术，不断促进我国 PP 技术整体水平的提高。20 世纪 90 年代末，中石化引进 Amoco 气相工艺，先后在燕山分公司和中国石化扬子石油化工股份有限公司（简称扬子石化）建成 200kt/a PP 装置，中石化与 BP 公司合资的上海赛科石油化工有限公司 250kt/a PP 装置（Amoco 气相工艺）也于 2005 年建成投产。中石化还将在福建乙烯项目中引进美国 ABB Lummus 公司的 Novolen 技术建设 400kt/a 的 PP 装置。中国石油天然气集团公司近年来引进 Basell 公司的 Spheripol 工艺，先后在大庆、大连和兰州建成了 200~300kt/a 的大型 PP 装置。

2006 年，中石化与 Basell 公司签订技术许可协议，引进最新的 Spherizone 工艺，在中石化天津分公司建设 450kt/a 大型 PP 装置。Spherizone 技术是近年来 PP 工艺技术发展的重要标志之一。该工艺技术的开发是以对聚合物分子结构、颗粒结构与性能的关系以及高温操作下催化剂的聚合性能的研究为基础的。Spherizone 工艺与传统的 Spheripol 工艺的主要区别在于所采用的聚合反应器不同^[7-8]，Spherizone 工艺采用多区循环反应器（MZCR）。MZCR 的原理是在 1 个反应器中形成 2 个反应环境，聚合物颗粒在这 2 个环境中快速循环，使丙烯在 2 个反应环境中经历不同的反应条件，分别生成不同性能的聚合物，并能均匀分散。在该反应器中有 2 个流体动力学行为完全不同的区域：一是上升段，为快速流化或稀相输送；二是下行段，为密相输送或有轻度膨胀，靠重力向下流动。在上升段和下行段中，气相组成可不同，粒子以远高于总产率的流量连续在不同环境之间循环，从而可在单个反应器中生产出性能均一的聚合物。应用该技术可生产宽相对分子质量分布的聚合物，甚至相对分子质量呈双峰分布的产品。另一方面，与通常的环管反应器相比，MZCR 可在较高的温度下操作（80~95℃），进一步提高聚合物的等规指数，使相对分子质量分布进一步变窄；还可在多区反应器的不同部位加入共聚单体，进而生产很高透明度的无规 PP 产品。

3 新产品开发

PP 产业的快速发展和技术进步还集中体现在新产品的开发和用途拓展方面。近年来,随着我国汽车、家电和化学建材等相关产业的不断发展,PP 树脂的市场需求不断变化,对树脂性能的要求不断提高,需要 PP 生产商不断开发和生产高性能的产品^[9]。对 PP 生产企业来说,新产品的开发历来是 PP 技术研究开发的重中之重,也是企业占领高端产品市场、增加企业经济效益的重要途径。由于合成树脂高性能化的技术发展与聚合催化剂、聚合工艺、工程技术的创新及树脂微观结构的分析和表征密切相关,所以,PP 树脂的新产品开发是诸多技术集成的结果,是一项涉及多学科领域的系统工程。

要开发和生产高性能的 PP 产品,必须了解和认识 PP 的微观结构,掌握结构与性能的关系,以结构和性能的关系为研究主线,对聚烯烃材料的高性能化深入研究,找到 PP 材料高性能化的基本规律,然后通过工艺条件、催化剂、产品加工工艺的相应调整和改变,才能开发出高性能和高附加价值的产品。2002 年以前,我国的 PP 新产品开发主要是对国外引进牌号消化吸收后的改进创新,如中石化先后开发出高流动性的洗衣机专用料、流延膜专用料和汽车专用抗冲共聚料等,其中一些牌号已成为市场上炙手可热的产品。在这些产品的开发过程中,主要从分析和表征同类进口产品的一般表现性能入手,以此为目标,适当调整工艺参数,实现工业化生产,这种开发基本上属于模仿改进型。

随着对 PP 产品微观结构认识的不断深化和分析表征手段的不断更新和进步,已逐步具备了创新开发的基础和条件。2002 年后,中石化以高速拉伸的双向拉伸 PP (BOPP) 薄膜专用料为突破口,借助国家“973”项目相关专家的力量,组织复旦大学、北化院、中国科学院长春应用化学研究所和中石化上海石油化工股份有限公司(简称上海石化)等单位,对高速 BOPP 薄膜专用料的成膜机理及树脂的微观结构进行系统表征,取得突破性进展。通过攻关,掌握了此类产品分子结构与性能的关系以及聚合工艺的调整规律,该成果成功应用于上海石化等 PP 生产企业,生产出了高速 BOPP 产品,受到用户的好评,也引起国外同行的关注。在此基础上,中石化组织北化院等有关研究单位,集中了在材料表征、催化剂研发、工艺研究及产品加工研究等方面的优势力量,结合 PP 生产企业多年积累的生产及开发经验,又开发了许多高性能、高附加值的 PP 新产品,如近几年高档次的 BOPP 系列产品(包括中石化镇海炼化化工股份有限公司的均聚 BOPP;中石化茂名分公司的高速拉伸、高挺度 BOPP),扬子石化的汽车专用 PP 牌号 K9015(该产品可直接用于制备汽车保险杠,并已与德国大众公司合作)等。此外,还在中高流动性汽车专用牌号、无规共聚 PP (PPR) 管材专用牌号、高光泽小家电专

用牌号、高结晶 PP 等多个牌号开发方面取得了一系列新的突破和进展。

4 技术发展趋势

虽然以茂金属催化剂为代表的单活性中心催化剂的研究十分活跃，并已开始取得工业化应用，但 Z-N 催化剂 ($MgCl_2/TiCl_4$ /内给电子体+ AlR_3 /外给电子体) 的使用和改进在今后相当长的一段时间内仍占 PP 催化剂的主导地位。因此，催化剂的研究将主要集中在两方面：一是载体 $MgCl_2$ 的制备技术，即催化剂制备工艺的改进。主要为提高催化剂的综合水平，或开发生产特定 PP 产品的催化剂，或为适应某些工艺进行的特定改进等，但这方面的成果大多作为各公司的专有技术，很少公开。二是给电子体方面的研究。主要集中在寻找新型的内/外给电子体或尝试各种不同给电子体的搭配，以期开发综合性能优越的新一代催化剂，但这方面的研究难度很大。

生产装置规模的大型化和最大限度生产高性能化的产品，一直是 PP 成套工艺技术的发展方向。近 10 年来，由于工程化开发的手段和计算机模拟技术的快速发展，使得 PP 装置大型化的开发呈跨越式速度发展。与大型乙烯装置配套的 PP 装置规模已从 10 前的 100~200kt/a 扩大到 300~500kt/a。装置的大型化进一步降低了 PP 的生产成本，提高了 PP 产品的市场竞争力。在工艺技术进步的另一方面，是适应于生产高性能的新产品，为产品的高性能化提供了更大的发展空间，如 Basell 公司推出的 Spherizone 工艺，其工艺流程、生产成本均没有显著变化，但在产品的高性能化方面搭建了更加宽大的技术平台。

PP 产品的应用领域在不断扩大，新产品的开发也在向“软”和“硬”2 个方向发展。所谓“软”的方向，就是开发高橡胶含量的高抗冲 PP，甚至是丙烯基的热塑性弹性体，用于传统的橡胶领域。“硬”的方向就是开发高结晶、高模量的 PP，用作工程材料。随着国内 PP 产需逐渐趋于平衡，供求关系矛盾的进一步缓和，国内外行业间的竞争也将日趋激烈。今后 PP 新产品的开发将成为 PP 技术进步的一个重要方面。从某种意义上讲，谁占领了日益增长的 PP 高端产品市场，谁就将拥有 PP 发展的未来。

5 发展建议

目前，国产 PP 催化剂已形成多品种、系列化，基本能够满足国内各种工艺 PP 装置的生产要求。今后，除继续改进和提高现有催化剂的性能，满足企业的生产要求外，催化剂的研

究开发方向应进一步调整,从单纯重视追求催化剂的高活性,降低催化剂在 PP 树脂中的成本,逐步转到更加重视改进和提高催化剂的性能,更好的适合于生产不同类型和高附加值的新产品方向上来。经过 40 多年的技术积累,已基本具备了创新开发 PP 催化剂的基本和条件,下一步应加快开发具有自主知识产权的新一代 PP 催化剂,包括新型内/外给电子体的催化剂,茂金属催化剂以及复合载体的催化剂等,最大限度地满足不同工艺装置的需求,满足开发 PP 新产品的需求。

近年来,除 Basell 公司推出的 Spherizone 工艺外,世界 PP 的生产工艺技术变化不大。国产化环管 PP 工艺技术已实现 300kt/a 装置的工业化应用,规模和技术指标均达到世界先进水平。下一步应加快组织开发 400kt/a 及更大规模的环管 PP 成套技术,重点开发大型化共聚合技术,以适应百万吨级乙烯项目的发展要求。此外,还应加快开发 SPG 等工艺,形成具有中石化自主工艺特点的 PP 技术。在工艺技术开发过程中,应重点研究如何利用新工艺并结合新的催化剂,开发 PP 新产品,以形成有竞争力的成套 PP 技术。

作为用途十分广泛的合成树脂,直接面对客户的是产品,而不是工艺技术和催化剂。因此,应更加重视 PP 新产品的开发,进一步发挥已有的技术优势,坚持以树脂微观结构表征分析为基础,创新开发具有高附加值和高性能的新产品。

新产品的开发包括生产技术开发和市场开发等多个方面,产品的加工应用和技术服务是一项十分重要的内容。要加快建设塑料技术中心,开展 PP 产品的加工应用技术研究,为下游加工客户提供快捷、周到的技术服务,为提高 PP 产品的市场竞争力提供更加有力的技术支撑。

参考文献

- 1 洪定一,聚丙烯——原理,工艺与技术[M]北京:中国石化出版社,2002.15~448。
- 2 Himont ING, Components and catalysts for the polymerization of olefins[P].USA. US 4971937. 1990。
- 3 Montell North America INC. Components and catalysts for the polymerization of olefins [P].Eur Pat Appl, EP0728769, 1996
- 4 Basell Polyolefins, Components and catalysts for the polymerization of olefins [P].PCT Int Appl. WO 00/63261. 2000
- 5 国家医药管理局上海医药设计院, 烯炔多段聚合方法[P]中国, CN87100218. 3. 1988
- 6 国家医药管理局上海医药设计院, 上海高桥石油化工公司化工厂, 丙烯聚合方法及聚合

反应器[P]中国, CN91107364. 7, 1992.

7 Covezzi M、Mei G.The multizone circulating reactor technology [J].Chem Eng Sci, 2001. 56(13):4059-4067。

8 Calli P, Vecelio G.Technology; Driving force behind innovation and growth of polyolefins [J] Prog Polym Sci .2001, 26(8);1287-1336。

9 王玉庆, 加快塑料技术中心建设提高新产品开发水平[J], 合成树脂与塑料, 2003. 20(4):6~10。

转载《合成树脂及塑料》2007年第3期