煤基丙烯中杂质对聚丙烯气相法聚合反应的影响研究

董光斌
宁夏煤基新材料有限公司　宁夏　银川　750409

摘　要：针对聚丙烯气相法工艺中高效催化剂对原料纯度要求苛刻的问题，本文研究了煤基丙烯中CO、氧气、水分、硫/砷/磷化合物、甲醇、二甲醚、不饱和烯烃及丙烷等杂质对催化剂活性及聚合反应的影响。基于宁夏煤基新材料有限公司PP装置2024—2025年生产数据与实验室对比实验，量化了各杂质的危害阈值。随着催化剂性能提升，原料纯度要求显著提高，须针对性调整脱CO、脱水、脱氧、脱硫、脱醇、二甲醚含量等精制工序。

关键词：聚丙烯；煤基丙烯；原料杂质；催化剂活性；一氧化碳

引言：虽然聚丙烯生产已经持续了几十年，但煤基烯烃作为近几年的新生技术，呈现出井喷式的发展，煤基烯烃作为新的丙烯原料的替代，正影响着烯烃行业的发展，针对这一新兴产业生产过程中存在的问题进行研究，旨在为同类装置的原料精制工艺优化和故障诊断提供可操作的参考依据，有利于提升本装置及行业内相同装置的生产稳定。

1 研究背景

1.1 聚丙烯（PP）是当前全球产量最大的通用热塑性塑料之一，广泛应用于注塑、薄膜、纤维、管材等领域。PP的生产工艺主要包括淤浆法、本体法和气相法三大类，本装置采用目前国际上最先进的多区反应器工艺路线，采用第五代高效载体的Z-N催化剂体系及先进的添加剂体系，采用气相循环技术，可生产保证韧性和加工性能的同时又具有高结晶度和刚性的更加均一的聚合物。

1.2 在PP生产中，催化剂是决定聚合反应效率与产品质量的核心要素。自20世纪50年代Natta催化剂问世以来，PP催化剂经历了从第一代$TiCl_3$催化剂到第二代$MgCl_2$载体型催化剂、再到第四代和第五代给电子体改性高效催化剂的持续迭代[2]。催化剂活性的大幅提升使得装置生产能力显著提高，但同时也带来了一个不可忽视的问题——高效催化剂对原料中微量杂质极为敏感，即使是ppb（10^{-9}）级别的毒物也可能导致催化剂活性中心的永久失活，造成生产成本大幅上升和产品质量波动[3]。

1.3 宁夏煤基新材料有限公司PP装置采用Lyondellbasell公司Spherizone聚丙烯工艺技术，该工艺技术采用提升管的多区反应器，催化剂在聚合反应器内实现多次循环聚合，使用高效钛系催化剂（$TiCl_4/MgCl_2$体系）和三乙基铝（$Al(C_2H_5)_3$）助催化剂。该装置原料丙烯主要来源于MTO装置，另有SCU、OCC装置生产的丙烯，丙烯的来源决定了杂质成分复杂且含量不稳定。在实际生产中，曾多次出现因原料杂质波动导致催化剂消耗量异常升高、产品指标劣化的问题，严重影响装置的经济效益和运行稳定性。

2 研究目的与贡献

已有文献对Spherizone聚丙烯工艺技术中煤基丙烯杂质对生产过程的影响报道有限，缺乏基于工业装置长时间运行数据的系统性分析[4-5]，本研究以宁夏煤基新材料有限公司PP装置2024年至2025年的实际生产数据为基础，结合宝丰能源实验室检测数据，考察CO、氧气、水分、硫/砷/磷化合物、甲醇、二甲醚、丙烷等杂质对催化剂活性及聚合反应结果的影响，量化各杂质的危害阈值和影响程度，旨在为同类装置的原料精制工艺优化和故障诊断提供可操作的参考依据。

3 研究方法

3.1 数据来源

本研究数据来源于宁夏煤基新材料有限公司PP装置2024年至2025年的实际生产数据，包括：

原料丙烯数据由宝丰能源质量检验中心出具，分析方法执行GB/T 3392《工业用丙烯中烃类杂质的测定 气相色谱法》等相关标准）；

反应器运行参数（催化剂消耗量、反应温度、反应压力、氢气加入量等）；

产品质量分析数据（等规指数、无规物含量、粉末粒度分布、熔体流动速率等）；

3.2 分析方法

采用对比分析法，在装置设备状态正常、其他工艺参数基本稳定的前提下，分别考察单一杂质含量变化对催化剂消耗量和产品指标的影响。通过关联分析杂质浓度与催化剂消耗量之间的定量关系，确定各杂质的危害阈值。催化剂消耗量以单位时间催化剂进料体积（kg/h）表示，产品等规指数采用低频核磁检测仪测定，无规物含量采用二甲苯溶解法测定，粉末粒度采用标准筛分法测定。

4 研究结果与相关数据分析

4.1 一氧化碳（CO）的影响

CO是丙烯原料中危害性最大的杂质之一。CO分子具有孤对电子，极易与预聚合后形成的催化剂活性中心（Ti^{3+}）发生配位结合，形成稳定的Ti-CO络合物，导致活性中心被永久封闭而失去催化能力，具有瞬间阻聚作用[3]。如表1

表1 CO含量对催化剂消耗量及聚合反应结果的影响

CO含量(ppm)	催化剂消耗量/(kg·h^{-1})	无规物含量/%	细粉（＜70目）比例/%	高压袋滤器F-810运行情况
0.54	6.77	0.94	正常	运行稳定
2.24	6.97	1.12	略有增加	正常
3.54	7.24	1.33	明显增加	压力开始升高
5.87	8.96	1.56	大幅增加	压力大幅增加

由表1可知，当丙烯中CO含量从0.54ppm上升至5.87ppm时，催化剂消耗量从6.77kg·h^{-1}激增至8.96kg·h^{-1}，增幅达132%；同时无规物含量从0.94%升至1.56%，细粉比例大幅增加，导致装置高压袋滤器F-810压力大幅升高，严重影响装置长周期运行。如表2

表2 CO含量对产品等规度的影响

CO (ppm)	I.I (%)
0.54	98.4
2.24	98.1
3.54	97.9
5.87	94.6

由表可知，当丙烯中CO含量从0.54ppm上升至5.87ppm时，产品等规度下降幅度较大。

2024年9-12月的生产数据显示，催化剂消耗量在10-12月出现明显峰值。确认杀死剂系统无泄漏，确认系原料丙烯中CO含量超标所致。这一现象表明，CO对催化剂的影响具有累积效应——当CO持续进入反应器时，活性中心被逐步消耗，催化剂活性持续下降，表现为消耗量的阶梯式上升。如表3

表3 北化院关于CO对催化剂活性的影响数据

CO (ppb)	RAc (%)		
	DQ	N	ND
25	100	100	100
25.6	89.3	88.4	96.8
31	83.6	83.5	87.7
40	/	70.5	79.9
55	76.4	62.1	73.4
85	51	48.1	60.2
115	/	36.1	/

北京化工研究院的实验数据进一步证实了CO的高危害性。实验表明，不同品牌的催化剂对CO的耐受性有所差异，但整体的趋势是随着CO浓度的增加，催化剂的活性都呈下降趋势。

4.2 丙烯中微量杂质O_2对催化剂性能的影响

O_2对聚合反应的影响机理与CO类似但有所不同。氧分子将催化剂中的Ti^{3+}活性中心氧化为无活性的Ti^{4+}，同时与助催化剂$Al(C_2H_5)_3$反应生成烷氧基铝化合物，消耗有效的助催化剂组分[5]。如表4

表4 微量杂质O_2对催化剂活性的影响

O_2 (ppm)	RAc (%)
2	100
2.5	94.7
3.4	88.4
5	85
8.1	75.5
13.8	58.4

生产数据表明，当氧的体积分数达到13.8以上时，随着氧含量的增加，催化剂消耗明显增加，催化剂活性大幅降低，在实际生产中，氧的主要来源并非原料丙烯本身，而是系统泄漏引入的空气。开停车或临时检修设备（如压缩机换阀）时，只要有空气进入系统，就会对聚合反应造成非正常影响。因此，操作上必须确保系统与空气隔离，避免将空气中的氧等杂质带入系统。

4.3 水分的影响

在其他杂质含量合格且不变的情况下，丙烯中水含量对聚合的影响十分显著。微量水会与主催化剂$TiCl_4$和助催化剂$Al(C_2H_5)_3$发生化学反应，使催化剂组分失去活性。相关反应方程式如下：

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

$$Al(C_2H_5)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3C_2H_6$$

上述反应不仅直接消耗催化剂的有效组分，反应产物TiO_2和$Al(OH)_3$还会以固体颗粒形式存在于聚合体系中，干扰正常的聚合反应过程。如表5

表5 丙烯含水量对催化剂活性的影响

H_2O (ppm)	RAc(%)
2	100
3	100
7	91.1
10	89.1
20	78.3
34	59.1
42	25.7

宁夏煤基新材料有限公司PP装置采用采用Lyondellbasell公司Spherizone聚丙烯工艺技术，丙烯中含水量与催化剂消耗量之间存在明确的对应关系：当丙烯含水

量小于2 mg/kg时，高效催化剂的活性基本不受影响；当水含量超过20 mg/kg时，催化剂活性已明显下降，同时烷基铝用量增大，容易在聚合釜内产生塑化料，造成堵泵或堵塞出料管线的情况。因此，当丙烯中含水超过10 mg/kg时即需及时处置，防止水进入聚合反应器内。[1]

4.4 硫、砷、磷化合物的影响

硫、砷、磷均为电负性较强的元素，当其处于低化合价状态（即以H_2S、AsH_3、PH_3形式存在）时，对催化剂具有强烈的毒化作用。这些化合物分子中的孤对电子可与催化剂活性中心的空轨道配位，形成极其稳定的配位键，导致活性中心被不可逆地封闭[4]。在长期的生产中煤基丙烯中此类毒物因一直未能检出，且未出现因此导致的生产波动，在我单位对此类毒物不列入检测项目。

4.5 甲醇对催化剂活性的影响

本装置所用丙烯来自MTO装置甲醇制丙烯，原料气中可能存在有未反应的甲醇一起进入分离装置，同时分离装置在解决精馏塔冻堵的问题，会通过注入甲醇的方式来进行解冻，故将甲醇带入丙烯系统，因此甲醇作为聚合反应的有毒物质也应引起高度重视。[2] 如表6

表6 甲醇对催化剂活性的影响

CH_3OH(ppm)	RAc (%)
0	100
5	91.5
25	90.2
45	80.3
60	75.3

由图可看出，当对于聚合催化剂，聚合活性随甲醇量的增加而减小，当甲醇浓度达60ppm时催化剂聚合活性在本装置上下降了大约25%。

4.6 二甲醚对催化剂活性的影响

本装置的丙烯来自MTO装置，在MTO装置的生产过程中，二甲醚作为反副产物随着原料气进入分离装置，大部分在脱丙烷塔中进入丙烷中，但在操作不稳定或装置波动时会有微量的二甲醚进入丙烯中进入下游装置，成为聚合反应的有毒物质，影响整个反应过程。如表7

表7 二甲醚对催化剂活性的影响

CH_3OCH_3 ppm	RAc (%)
0	100
1.6	97
3	90
6	83
10	84

从本装置收集的二甲醚的数据可以看出，原料丙烯中的二甲醚含量发生变化时，聚丙烯催化剂的活性也发生了变化，作为煤基丙烯生产的装置，在生产装置波动时，除对常规的毒害物质进行检测时，也要注意二甲醚的含量是否发生变化。[3]

4.7 丙烷及其他杂质的影响

丙烷的影响：丙烷等烷烃杂质本身不会对催化剂活性造成直接影响，属惰性稀释组分。但若其含量过高，会占据反应器中大量的反应空间，造成催化剂在反应器中的停留时间过短，从而导致催化剂单耗大幅上升。此外，丙烷在聚合釜内累积过多还会影响釜内氢气的分压，改变氢气在气相和液相中的分配比例，进而影响产品的熔体流动速率（MFR），造成产品牌号切换困难或产品质量波动。

5 研究结论

（1）随着PP催化剂展到第五代高效催化剂，催化剂活性大幅提升的同时，对原料丙烯原料质量的要求也显著提高。微量杂质即可导致催化剂永久失活，造成生产成本大幅上升和产品质量波动。（2）CO是丙烯原料中危害最大的杂质，在本次实验中CO含量从0.54ppm升至5.87ppm时，催化剂消耗量增幅达132%，同时无规物含量和细粉比例显著恶化。精丙烯中CO含量应控制在0.5ppm以下。[4]（3）水分通过与$TiCl_4$和$Al(C_2H_5)_3$发生化学反应导致催化剂失活。丙烯中含水量超过10 mg/kg时催化剂活性明显下降，超过34 mg/kg时催化剂活性降至59.1%，建议丙烯含水量超过10 mg/kg时要及时采取处置措施。（4）氧气、硫化物、砷化物和磷化物均通过与催化剂活性中心配位或反应导致不可逆失活。其中砷化物在ppb级即可终止聚合反应，本装置因长期生产过程中未检出此类毒害物质，也未因此出现影响生产的事件，故本装置不做需重点监控。不饱和烯烃通过参与反应干扰催化剂定向能力，应控制总量小于5 mL/m³。丙烷虽不直接致毒，但高含量时由于占据反应空间，影响反应速率，最终影响催化剂停留时间和产品熔体流动速率。（5）在原料丙烯的精制工艺中，应根据丙烯杂质的日常分析数据，有针对性地对脱CO、脱水、脱氧、脱硫等工序做出及时调整。同时，应关注氢气等辅料纯度，建立完善的原料质量预警机制，以满足高效催化剂对原料纯度的严苛要求，保障装置的高效稳定运行。

参考文献

[1] 洪定一. 聚丙烯——原理、工艺与技术[J]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 1-450.

[2] 王强, 万涛. 我国聚乙烯和聚丙烯树脂品种牌号分析(Ⅰ)[J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17(4): 4-7.

[3] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学[J]. 北京: 科学出版社, 2001: 120-135.

[4] 黄葆同, 沈之荃. 烯烃双烯烃配位聚合进展[J]. 北京: 科学出版社, 1998: 88-102.