

# CS-2-G催化剂在Spherizone聚丙烯工艺上的工业应用

米海田, 冯松, 曹馨予, 崔莉程

中国石油辽阳石化分公司, 辽宁 辽阳

收稿日期: 2023年4月24日; 录用日期: 2023年7月18日; 发布日期: 2023年7月25日

## 摘要

用CS-2-G/ZN118混合催化剂替代ZN118催化剂, 在300 kt/a的Spherizone工艺气相聚丙烯装置上进行工业试生产, 生产拉丝料聚丙烯LHP456J, 考察了CS-2-G型催化剂在该装置上掺混使用的可行性。结果表明: CS-2-G/ZN118混合催化剂在Spherizone工艺气相聚丙烯装置上具有较强的适应性, 整个试用过程装置安全平稳运行, 产品质量合格。

## 关键词

聚丙烯, CS-2-G催化剂, Spherizone工艺, 工业应用

# Industrial Application of CS-2-G Catalyst in Spherizone Gas Phase PP Plant

Haitian Mi, Song Feng, Xinyu Cao, Licheng Cui

Liaoyang Petrochemical Company, CNPC, Liaoyang Liaoning

Received: Apr. 24<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jul. 18<sup>th</sup>, 2023; published: Jul. 25<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

LHP456J was produced in 300 kt/a Spherizone gas-phase polypropylene plant using CS-2-G/ZN118 as a substitute catalyst for ZN118. The feasibility of mixing CS-2-G catalyst in the Spherizone gas-phase polypropylene plant was investigated. The results show that the mixed catalyst CS-2-G/ZN118 has strong adaptability to the Spherizone process in the gaseous polypropylene plant. The whole trial process of the plant runs safely and stably, and the product quality is qualified.

## Keywords

Polypropylene, CS-2-G Catalyst, Spherizone Process, Industrial Application

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

中国石油天然气集团有限公司辽阳石化分公司聚丙烯装置采用 Lyondell-Basell 公司的 Spherizone 专利技术,寰球设计院设计,2021年8月18日一次开车成功。该工艺的特点是主聚合反应器为两区循环的气相“大”环管反应器[1] [2] [3],在两个不同的反应区内,温度、氢气浓度和共聚单体组成可任意调节,通过多区循环可生产组成和结构精准设计的丙烯均聚和无规共聚物。装置投产后一直使用进口 ZN118 催化剂,该催化剂为通用型催化剂,适合所有产品,包括高刚性特种料的生产,具有活性平稳,产品粒径分布均匀等特点,但其价格较高。为降低生产成本,打破进口催化剂的供应瓶颈,在保证生产平稳和产品质量的前提下,催化剂的国产化是国内每套 Spherizone 聚丙烯装置急需解决的问题,国内已经开车的大庆炼化公司和中沙石化公司对 Spherizone 聚丙烯工艺催化剂的国产化进行了应用研究[4] [5]。

本工作主要研究了 CS-2-G 型聚丙烯催化剂和进口 ZN118 催化剂在不同掺混比例下,在 30 万 t/a Spherizone 聚丙烯工艺上的应用,考察不同掺混比例下对生产运行情况和产品质量的影响,以考核国产 CS-2-G 催化剂在 Spherizone 聚丙烯装置上的适用性。

## 2. CS-2-G 和 ZN118 两种催化剂对比

营口市向阳催化剂有限责任公司生产的 CS-2-G 催化剂,为大球型催化剂,主要应用于 Spheripol 和 Spherizone 工艺。在生产上替代 ZN118 或 ZN101-1 催化剂。目前在国内 Spherizone 工艺聚丙烯装置上还是混合 ZN118 催化剂使用[4] [5]。

ZN118 催化剂是 BASSELL 公司开发的催化剂,该催化剂具有聚合平稳、寿命长、聚合产物形态良好、催化剂及聚合产物的粒径分布窄、细粉少、均聚 PP 的等规度可调性强(可调范围为 95%~99%)氢调性能良好、聚合产物的相对分子质量分布较宽等特性。

### 2.1. 物性对比

CS-2-G 和 ZN118 催化剂的物性对比结果如表 1 所示。由表 1 可以看出两种催化剂的组成相近,ZN118 粒径大于 CS-2-G 粒径,CS-2-G 活性高于 ZN118。

Table 1. Comparison of physical properties between CS-2-G and ZN118 catalysts

表 1. CS-2-G 和 ZN118 催化剂物性对比

名称	ZN-118	CS-2-G
Ti 含量(w), %	2.48	2.85
Mg 含量(w), %	19.26	17.58
酯含量(w), %	7.58	7.37

Continued

催化剂活性(kg/g), 本体聚合评价(T/D 比为 20 mol)	38.5	43.5
PP 等规指数, %	97.2	97.7
粒径/ $\mu\text{m}$	70	50
外观	黄褐色	深褐色

## 2.2. 外观对比

从外观来看, ZN118 为浅黄褐色, CS-2-G 为深褐色, 两种的流动性均较好。从图 1 扫描电子显微镜图可以看出: ZN118 催化剂颗粒较大, CS-2-G 催化剂粒径略小; 两种催化剂微观形态均为球形粒子, 但是 ZN118 更规整, 破碎和细小颗粒较少; CS-2-G 催化剂有不规则形态颗粒和细小碎片。造成催化剂形成细小碎片主要有两个原因, 一个是母液合成阶段异辛醇的用量, 高的醇镁比会使催化剂破碎产生细粉, 另外一个因素是四氯化钛用量, 随着四氯化钛的量增加, 会阻碍氯化镁在催化剂上的堆积, 所制备的催化剂的粒度就小[6] [7]。

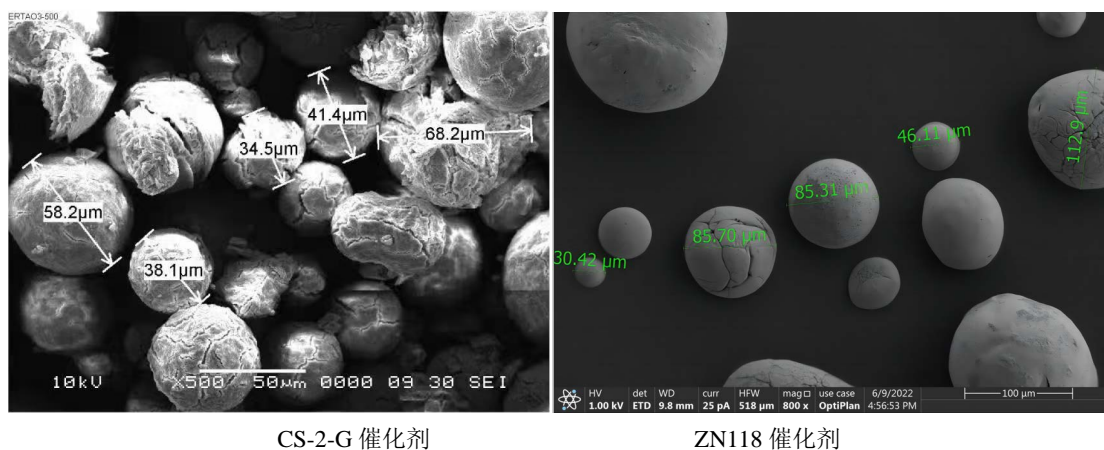


Figure 1. SEM photos of CS-2-G and ZN118

图 1. CS-2-G 与 ZN118 的扫描电子显微镜照片

## 3. 装置运行情况对比

为减小在试用国产催化剂期间生产的波动, CS-2-G 的试用采用与 ZN118 按比例从小到大逐步提高的方式进行试用。试用期间, 固定以下操作参数: 操作压力 2.8 MPa, 上升段温度(气相) 73℃, 顶部操作密度 150 kg/m<sup>3</sup>, 底部 195 kg/m<sup>3</sup>, 下降段起始端温度 75℃, 终端温度 90℃, 操作密度 450 kg/m<sup>3</sup>。Teal 与催化剂的比值、Teal 与给电子体 C 的比值、各掺混比例催化剂浆液浓度均是固定值。

### 3.1. 活性对比

不同掺混比例的催化剂活性对比见表 2。

从表 2 对比数据看, 使用纯进口 ZN118 催化剂、混配 10 kg:80 kg 催化剂与混配 20 kg:80 kg 催化剂的活性无明显变化。混配比达到 30 kg:80 kg 时, 催化剂的活性有一定幅度的上升趋势, 混配比达到 60 kg:80 kg 以上时的活性上升明显, 混配比 80 kg:80 kg 时, 活性比使用纯进口 ZN118 的活性提高约 22%。催化剂活性提高有利于降低催化剂单耗, 以及 PP 产品的灰分、雾度等指标, 从而减少生产运行成本, 提高产

品质量。

**Table 2.** Catalytic activity comparison of catalyst  
**表 2.** 催化剂活性对比

催化剂类型	催化剂平均活性, gpp/gcat	
ZN118	1 月 28 日	31855
混配 10:80	2 月 11 日	32320
混配 20:80	2 月 23 日	33325
混配 30:80	3 月 7 日	33969
混配 60:80	8 月 16 日	36069
混配 80:80	8 月 30 日	38818

### 3.2. 氢调敏感性对比

氢调敏感性好的催化剂,可在较窄范围的氢气调整下得到所需熔融指数的聚丙烯粉末,在生产高流动抗冲共聚物时,因均聚段的氢气不可避免地会带入到共聚气相釜内,氢调敏感性差的催化剂,会将高浓度氢气的粉末带入共聚气相釜内,给共聚反应釜氢气浓度的调控带来一定的困难,会造成生产上的波动,严重时可能造成装置停车,给生产带来很大的损失。所以高氢调敏感性的催化剂一直是 PP 催化剂领域研发的重点,也是工业生产上理想的产品。

经试用对比,在生产熔融指数在 2.5~4.0 g/10 min 的拉丝料时,随着 CS-2-G 催化剂掺混比例的增加,氢调敏感性略有下降,变化不大。催化剂氢调敏感性与内给电子体有关[8] [9] [10],CS-2-G 催化剂厂家也证实了这点,可以通过优化内给电子体,使 CS-2-G 催化剂的氢调敏感性更优异。

### 3.3. 反应器参数变化

不同掺混比例的催化剂对反应系统重要控制参数的影响见表 3。

**Table 3.** Key parameters comparison of reactor for industrial production  
**表 3.** 工业生产反应器关键参数对比

多区循环反应器参数	CS-2-G 与 ZN118 掺混比(w)					
	0:80	10:80	20:80	30:80	60:80	80:80
底部温度 TI2309℃	83.2	83.3	83.2	83.1	83.2	83.0
底部壁温 TI2333℃	88.5	88.4	88.6	88.5	88.7	88.7
反应器压力, MPa	2.81	2.79	2.80	2.81	2.81	2.80
下降段密度 kg/m <sup>3</sup>	451.3	450.3	452.5	452.4	450.9	453.2
下降段固体流速 m/s	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39	0.40
下降段压差	0.067	0.066	0.066	0.064	0.063	0.062
上升段密度 kg/m <sup>3</sup>	194.9	194.9	195.0	195.1	195.2	195.5
上升段气速 m/s	2.23	2.24	2.24	2.23	2.25	2.28
上升段压差	0.056	0.056	0.055	0.054	0.053	0.053

从表中数据看,随着 CS-2-G 与 ZN118 掺混比的增加,反应器的温度、压力没有变化,反应器上升段压差、下降段压差、上升段气速和下降段固体流速略有增加,上升段密度和下降段密度略有下降。以上微小变动,可以通过微调控制气流量和循环量得到改善,不影响聚合反应系统的控制。

## 4. 产品质量对比

### 4.1. 粉料筛分对比

生产中, 聚丙烯细粉含量是重点监控数据, 细粉含量对聚合系统能否长周期平稳运行和粉末输送影响很大, 细粉含量高, 高负荷生产过程中, 细粉摩擦会导致反应器静电产生块料。不同掺混比例的催化剂对 PP 粉末筛分(LHP456J)的影响如表 4。

**Table 4.** Sieving data comparison of polypropylene resin powder

**表 4.** 粉料筛分数据对比

筛分分布	掺混比例(w)					
	0:80	10:80	20:80	30:80	60:80	80:80
4 mm	1.14	1.24	2.65	3.71	7.32	7.74
2.8 mm	31.36	29.53	27.2	28.81	40.11	33.11
2 mm	45.86	51.4	48.43	47.57	38.59	39.51
1 mm	21.49	17.69	21.4	19.48	13.53	19.15
0.5 mm	0.13	0.13	0.31	0.41	0.43	0.45
0.075 mm	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04
细粉含量	0.15	0.14	0.32	0.43	0.45	0.49

从表中数据看, 随着 CS-2-G 与 ZN118 掺混比的增加, 大粒径(4.0 mm)和小粒(0.5 mm 和 0.075 mm)均略有增加趋势, 结合图 1 国产和进口催化剂的扫描电子显微镜照片分析, CS-2-G 催化剂有不规则形态颗粒和细小碎片, 所以随国产催化剂加入量的增加 PP 粉末的细粉量也会增加, 细粉量的增加影响了少部分 PP 粉末在多区反应器内的停留时间, 致使少量 PP 粉末停留时间加长, 从而导致大粒料粉末略有增加, 但对反应釜 PP 粉末的循环和风送系统 PP 粉末的输送没有影响。

### 4.2. 产品灰分对比

不同掺混比例的催化剂对反应系统重要控制参数的影响见表 5。

**Table 5.** Ash content comparison of PP product

**表 5.** PP 产品灰分对比

掺混比例(w)	pp粉末灰分, (质量分数)%	pp粒料灰分, (质量分数)%
0:80	0.00325	0.0223
10:80	0.00322	0.0219
20:80	0.00321	0.0216
30:80	0.00319	0.0210
60:80	0.00316	0.0203
80:80	0.00315	0.0201

从表 5 数据可以看出随着 CS-2-G 与 ZN118 掺混比的增加, PP 粉末和 PP 粒料产品的灰分均有下降趋势, 这与催化剂活性对比分析是一致的, 国产催化剂 CS-2-G 活性高于进口催化剂 ZN118, 相同生产负荷下, 催化剂活性高用量就少, 使用的烷基铝用量也会少, 所以影响灰分的镁、钛和铝的量也会少, 从而 PP 粉末的灰分也就小, 有利于提高产品质量。

### 4.3. 产品性能对比

在其他条件相同的情况下,不同掺混比例的催化剂对拉丝料 LHP456J 产品性能的影响见表 6。

**Table 6.** Comparison of physical properties of PP products

**表 6.** PP 产品物性对比

掺混比例	MFR, g/10 min	等规指数, %	拉伸屈服应力, MPa	弯曲模量, MPa	23℃简支梁冲击强度, kJ/m <sup>2</sup>	黄色指数
0:80	3.25	97.24	33.40	1247.00	6.70	-3.50
10:80	3.32	97.34	33.30	1238.00	6.00	-3.60
20:80	3.24	97.32	33.50	1256.00	5.70	-4.10
30:80	3.36	97.71	33.30	1265.00	5.50	-3.90
60:80	3.29	97.78	32.10	1289.00	4.90	-3.50
80:80	3.30	97.77	32.90	1339.00	4.60	-4.00

从表 6 数据可以看出,随着 CS-2-G 与 ZN118 掺混比的增加,熔融指数、黄色指数和拉伸屈服应力均在控制范围波动。等规指数和弯曲模量呈上升趋势,常温简支梁冲击强度呈下降趋势,这是由于 CS-2-G 与 ZN118 的内给电子体有差异,CS-2-G 内给电子体的立构选择性要优于 ZN118,内给电子可以在生产催化剂的过程中进行调整,当然在生产过程中等规指数更多的是通过外给电子体进行调整,以满足不同牌号的需求。

### 5. 结语

a) ZN118 催化剂颗粒较大,规整性好,CS-2-G 催化剂粒径略小,有不规则形态颗粒和细小碎片。

b) CS-2-G 催化剂与 ZN118 催化剂相比,氢调敏感性较略差,活性优于 ZN118 催化剂。

c) 掺混使用 CS-2-G 催化剂时,粉末大粒径和小粒径均略有增加,但对反应釜 PP 粉末的循环和风送系统 PP 粉末的输送没有影响。

CS-2-G 与 ZN118 掺混比 1:1 生产时,生产运行平稳,各参数可控,产品质量合格,灰分含量、弯曲模量较用 ZN118 生产的产品略优。

### 参考文献

- [1] 刘江,董少永,曹杰,等.气相法聚丙烯生产工艺进展[J].化学工程与装备,2022(12):40-42.
- [2] 刘毓敏.气相法聚丙烯工艺研究进展[J].合成纤维,2022,51(8):2-3.
- [3] 冯松,徐险峰,李姝,等.气相法工艺生产“三高一低”聚丙烯要点及国内开发情况[J].能源化工,2018,39(4):11-12.
- [4] 吴世奇,杨敏,郑国彤.CS-2-G 型催化剂在 SPHERIZONE 工艺上的应用[J].石化技术,2018,25(11):27-29.
- [5] 甄赫南,刘成,郭保磊.Sphreizone 工艺聚丙烯装置主催化剂国产化的应用研究[J].黑龙江科技信息,2014(26):39-40.
- [6] Barbé, P.C., Cecchin, G. and Noristi, L. (2006) The Catalytic System Ti-Complex/MgCl<sub>2</sub>. *Catalytical and Radical Polymerization*, Springer, Heidelberg, 1-81. <https://doi.org/10.1007/BFb0037612>
- [7] 吴岩松.高活性高定向度丙烯聚合催化剂性能及聚丙烯脱灰工艺研究[D]:[博士学位论文].大庆:东北石油大学,2022:45-47.
- [8] 李红明.Ziegler-natt 催化剂氢调敏感性的调控与作用机理研究[D]:[博士学位论文].北京:北京化工大学,2019:4-6.
- [9] 王军,刘海涛,刘月祥,等.二醇酯类内给电子体丙烯聚合反应催化剂的研究进展[J].化工进展,2015(7):1809-1810.
- [10] 姜柏羽,傅智盛,范志强.聚丙烯催化剂的给电子体作用机理研究进展[J].高分子通报,2021(6):61.