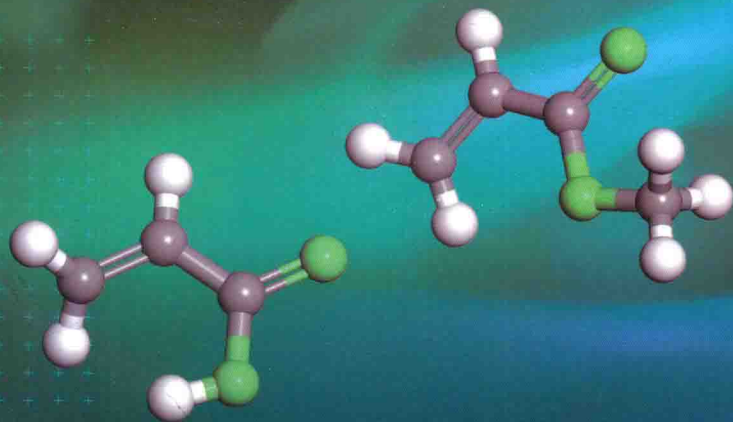


丙烯酸 生产与应用

陶子斌 郑承旺 编著



BINGXISUAN
SHENGCHAN YU YINGYONG



化学工业出版社



丙烯酸 生产与应用

陶子斌 郑承旺 编著



化学工业出版社

·北京·

本书对丙烯酸及酯的结构和类型、生产技术发展现状和应用情况进行了简单介绍,重点阐述了丙烯酸、通用丙烯酸酯和特种丙烯酸酯的性能、合成原理、生产方法、工艺过程、加工应用等内容。另外,书中囊括了近年来丙烯酸及酯的技术和应用领域的最新进展。

本书可供从事丙烯酸及酯生产和应用的相关工程技术人员和科研人员阅读,也可供化工、材料等相关专业高等院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

丙烯酸生产与应用/陶子斌,郑承旺编著. —北京:化学工业出版社,2017.8
ISBN 978-7-122-29996-3

I. ①丙… II. ①陶…②郑… III. ①丙烯酸-生产工艺
②丙烯酸-应用 IV. ①TQ225.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 145384 号

责任编辑:张艳 刘军

文字编辑:冉海滢

责任校对:王静

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:三河市航远印刷有限公司

装订:三河市嫩发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张22 $\frac{1}{2}$ 字数450千字 2018年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00 元

版权所有 违者必究

前言

丙烯酸及其酯类是一类重要的化工原料，作为聚合单体可以经均聚和共聚合成成千上万的聚合物。随着生产和技术的发展，产品品种和数量逐年增加，应用领域不断拓展。尤其是在近三十年来，取得了很大的发展，在卫生用品、洗涤剂、涂料、胶黏剂、纤维、织物、造纸、皮革、橡胶和塑料加工等方面得到了广泛的应用。同时人们也对丙烯酸工业提出了更多和更高的要求。

我国丙烯酸工业始于 20 世纪 70 年代，初期装置的生产规模只有几百吨。1984 年 5 月，北京东方化工厂从国外引进的 3 万吨/年丙烯酸装置建成投产，标志着我国丙烯酸工业进入现代化发展的时期。自 2005 年起，我国丙烯酸工业进入快速发展的时期，至 2015 年 12 月，装置总生产能力已达到 324 万吨/年，极大地满足了国内应用市场的广泛需求，为我国国民经济的发展做出了应有的贡献。

北京东方化工厂是国内第一家现代化丙烯酸及其酯类产品生产厂家，为我国丙烯酸行业的发展做出了重要贡献。东方化工厂许多员工从事丙烯酸生产工作几十年，工作之中深有体会，希冀能看到更多描述技术新进展的专业书籍。因此凭借长期生产实践的经验，似有必要整理一本介绍丙烯酸生产发展和应用的书籍。通过对国内外科研开发、生产发展、技术进步和产品应用等的分析介绍，希望能对丙烯酸行业的发展和技术的进步有所裨益，这或许是编写此书的初衷。

本书以丙烯酸及酯类的生产和应用为主线，注意理论，着重实践，简单阐述了化学反应和基本原理。由于涉及的相关领域本身范围颇大，本书只侧重丙烯酸及其酯类生产工艺的叙述，摘取典型应用实例，尽力收集有关素材，进一步提升内容的可操作性，以启发读者。书中涉及的丙烯酸及酯主要应用领域包括涂料、胶黏剂、纺织、纤维、造纸、皮革、橡胶、油田化学品、塑料加工助剂、超吸水性树脂等。

本次出版得到了浙江卫星石化股份有限公司的支持，在此表示感谢。

限于业务水平以及阅历，选用素材和阐述内容恐有许多疏漏和不足之处，恳切地祈望读者赐教。

编著者
2017 年 10 月

目 录

第1章 概 论	1
1.1 丙烯酸和丙烯酸酯的结构和类型	1
1.2 丙烯酸及酯类生产技术发展	2
1.3 生产状况	6
1.3.1 装置产能	6
1.3.2 产品产量及消费	10
1.3.3 进出口贸易	11
1.4 丙烯酸及其酯的应用	13
1.4.1 丙烯酸的应用领域	14
1.4.2 丙烯酸酯的应用领域	15
参考文献	16
第2章 丙烯酸及酯类物性	18
2.1 物理性质	18
2.2 化学性质	29
2.2.1 丙烯酸的化合反应	29
2.2.2 丙烯酸的成盐性	30
2.2.3 丙烯酸的聚合反应	31
2.2.4 丙烯酸酯的化合反应	33
2.2.5 丙烯酸酯的均聚反应	35
2.2.6 丙烯酸酯的共聚反应	38
参考文献	39
第3章 丙烯氧化制丙烯酸生产技术	40
3.1 丙烯氧化制丙烯酸方法概述	40
3.2 丙烯氧化催化剂	40

3.2.1	简述	40
3.2.2	反应条件	41
3.2.3	催化剂使用寿命	43
3.3	丙烯氧化反应器及反应温度控制	44
3.4	丙烯氧化反应工艺流程	45
3.5	丙烯氧化装置的安全运行	46
3.6	丙烯酸气体吸收与汽提	47
3.6.1	吸收塔釜的丙烯酸浓度	47
3.6.2	汽提	48
3.6.3	流程设置及工艺条件	48
3.7	丙烯酸的提纯	49
3.7.1	丙烯酸与水、醋酸的分离	49
3.7.2	丙烯酸二聚体的分解	51
3.7.3	马来酸的分离	52
3.8	丙烯酸生产过程的聚合与防聚	52
3.8.1	生产中发生严重聚合的原因	53
3.8.2	生产过程的防聚	53
3.8.3	出现聚合情况的处理	54
3.9	原料要求	54
3.9.1	主要原料	54
3.9.2	辅助原料	55
3.10	丙烯酸生产装置的设备特点	55
3.10.1	设备结构	55
3.10.2	设备材质	55
3.11	装置运行参数控制	56
3.11.1	参数测量	56
3.11.2	参数控制方式	56
3.12	生产过程的组成控制和分析	57
3.12.1	生产过程的组成控制内容及要求	57
3.12.2	分析手段	57
3.13	三废处理	59
3.13.1	废酸的处理	59
3.13.2	废油的处理	59
3.13.3	废气的处理	59
3.13.4	废水的处理	59
3.13.5	铜等金属离子的脱除	60

3.14	安全与储运	61
3.14.1	装置及人身安全	61
3.14.2	包装与储存	61
3.15	丙烯酸脱除阻聚剂的方法	64
3.16	主要专利商及工艺技术介绍	65
3.16.1	日本触媒技术	65
3.16.2	BASF 技术	76
3.16.3	三菱化学技术	81
	参考文献	84

第4章 丙烯酸酯生产技术

86

4.1	基本原理	86
4.1.1	化学反应	86
4.1.2	工艺条件对酯化反应的影响	88
4.2	丙烯酸酯生产工艺概述	91
4.2.1	丙烯酸甲酯	91
4.2.2	丙烯酸乙酯	92
4.2.3	丙烯酸丁酯	93
4.2.4	丙烯酸 2-乙基己酯	94
	参考文献	95

第5章 丙烯酸的应用

96

5.1	超吸水性聚合物	96
5.1.1	超吸水性聚合物的类型	97
5.1.2	超吸水性聚合物的特点	98
5.1.3	超吸水性聚合物生产状况	98
5.1.4	超吸水性聚合物技术发展趋向	103
5.1.5	水溶液聚合生产工艺	103
5.1.6	反相悬浮聚合生产工艺	119
5.1.7	超吸水性聚合物的应用	123
5.2	丙烯酸的其他应用	129
5.2.1	减水剂	129
5.2.2	助洗剂	131
5.2.3	分散剂	140

5.2.4	防垢剂	142
5.2.5	絮凝剂	143
5.2.6	增稠剂	144
参考文献		145

第6章 丙烯酸酯的应用

148

6.1	丙烯酸酯胶黏剂	148
6.1.1	丙烯酸酯压敏胶黏剂	149
6.1.2	其他各类丙烯酸酯胶黏剂介绍	173
6.2	丙烯酸酯涂料	180
6.2.1	概述	180
6.2.2	水性丙烯酸酯涂料	182
6.2.3	溶剂型丙烯酸酯涂料	190
6.2.4	高固体分丙烯酸酯涂料	192
6.2.5	丙烯酸酯粉末涂料	193
6.2.6	丙烯酸酯辐射固化涂料	197
6.3	丙烯酸酯聚合物在织物和纤维中的应用	202
6.3.1	织物整理剂	202
6.3.2	纺织经纱上浆浆料	204
6.3.3	织物涂层剂	207
6.3.4	织物防水剂	211
6.3.5	织物柔软剂	214
6.3.6	对纤维的改性	215
6.3.7	对真丝的改性	216
6.3.8	丙烯酸甲酯对丙烯腈纤维的改性	217
6.3.9	纺织用胶黏剂的工业合成	217
6.4	聚丙烯酸酯塑料助剂	218
6.4.1	概述	218
6.4.2	ACR 产品的开发	220
6.4.3	ACR 的作用机理和功能	223
6.4.4	ACR 加工助剂的生产工艺	226
6.4.5	ACR 改性剂的应用	231
6.5	皮革化学品	234
6.5.1	皮革用表面活性剂	234
6.5.2	制革填充剂	235

6.5.3	皮革防霉剂	237
6.5.4	皮革防污剂	237
6.5.5	丙烯酸树脂皮革鞣剂	237
6.5.6	皮革涂饰剂	239
6.6	丙烯酸酯聚合物在纸制品中的应用	244
6.6.1	纸张增强剂	244
6.6.2	纸浆添加剂	245
6.6.3	纸张浸渍剂	246
6.6.4	纸张表面施胶剂	246
6.6.5	纸张涂布胶黏剂	247
6.6.6	纸张上光胶黏剂	249
6.6.7	纸塑复合胶黏剂	249
6.6.8	无纺布胶黏剂	250
6.6.9	水性油墨	251
6.6.10	纸餐盒制作	251
6.6.11	彩色喷墨打印纸	252
6.6.12	纸张光油	253
6.7	油田化学品	254
6.7.1	降凝降黏剂	255
6.7.2	阻垢剂	259
6.7.3	油田水质稳定剂	261
6.7.4	油田用高吸水性树脂	262
6.7.5	原油破乳剂	264
6.7.6	油田降滤失剂	266
6.7.7	驱油剂	267
6.7.8	钻井泥浆改性剂	268
6.8	丙烯酸酯橡胶	270
6.8.1	丙烯酸酯橡胶概述	270
6.8.2	丙烯酸酯橡胶的性能	271
6.8.3	丙烯酸酯橡胶的组成及其特性	274
6.8.4	丙烯酸酯橡胶生胶的合成方法	276
6.8.5	丙烯酸酯橡胶的加工改性	277
6.8.6	丙烯酸酯橡胶的工业生产	288
	参考文献	289

第7章 特种丙烯酸酯生产和应用

293

7.1	特种丙烯酸酯生产概况	294
-----	------------------	-----

7.2	单官能团特种丙烯酸酯	295
7.2.1	(甲基)丙烯酸羟基酯	295
7.2.2	其他重要单官能团特种丙烯酸酯	302
7.3	双官能团丙烯酸酯	320
7.4	多官能团丙烯酸酯	327
7.5	特种丙烯酸酯的应用	335
7.5.1	在微电子领域中的应用	335
7.5.2	在表面涂层材料中的应用	336
7.5.3	在胶黏剂中的应用	339
7.5.4	在丙烯酸热熔型压敏胶中的应用	340
7.5.5	在液晶配向层材料中的应用	342
7.5.6	在水性光引发剂中的应用	344
7.5.7	在合成含螯合基团的聚合物中的应用	344
	参考文献	346

第1章

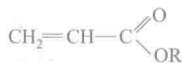
概 论

1.1 丙烯酸和丙烯酸酯的结构和类型

丙烯酸及其酯类系列单体是易燃、性质活泼和具有挥发性的液体。因其羰基 α 与 β 位置有不饱和的双键结构，可经乳液聚合、溶液聚合及交联生成成千上万的各具特性的稳定的聚合物。主链的碳链和各种各样的酯键，为聚合物提供多种优良性能，如化学稳定性、耐候性、耐久性、硬度、柔韧性、溶解性和混溶性等。丙烯酸及酯聚合物已在许多领域得到了广泛的应用。

丙烯酸主要用于合成丙烯酸酯和聚丙烯酸，丙烯酸酯可用于合成涂料、胶黏剂、纺织、造纸、皮革和塑料助剂等。聚丙烯酸则用于卫生材料、洗涤剂、分散剂、絮凝剂和增稠剂等。

丙烯酸及酯的分子结构如下。



式中 $\text{R}=\text{H}$ 时，即为丙烯酸。

R 可以是 1~18 个碳原子的烷基，也可以为带有各种官能团的结构，统称为丙烯酸酯。

$\text{R}=\text{—CH}_3$ （甲基），则为丙烯酸甲酯（MA）；

$\text{R}=\text{—CH}_2\text{CH}_3$ （乙基），则为丙烯酸乙酯（EA）；

$\text{R}=\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （正丁基），则为丙烯酸正丁酯（BA）；

$\text{R}=\text{—CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （2-乙基己基），则为丙烯酸 2-乙基己酯（2-EHA）。

丙烯酸酯类按分子结构与应用可分为通用丙烯酸酯和特种丙烯酸酯。

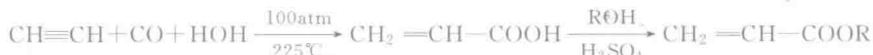
上述丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯，四种丙

(2) 氰乙醇法 此法是由氯乙醇法发展而来的。随着石油化学工业的发展,改用环氧乙烷和氢氰酸生产氰乙醇。



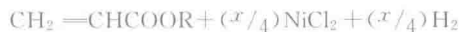
此法丙烯酸收率较低(60%~70%),反应过程生成聚合物,氰化物毒性大,投资和生产成本均较高。Rohm & Haas 公司和 UCC 公司等都有生产装置,并先后于 1954 年和 1957 年改用 Reppe 法和丙烯直接氧化法生产丙烯酸。

(3) 高压 Reppe 法 Reppe 法最早于 20 世纪 30 年代由 Dr. Walter 在德国开发成功。该法为乙炔和一氧化碳的碳基合成法。先由乙炔、一氧化碳和水在催化剂镍盐的催化作用下生成酯化级丙烯酸,再与醇反应生成丙烯酸酯。



1956 年 BASF 公司以此法生产丙烯酸,使生产能力达到 30 万吨/年。但是在 1977 年, BASF 公司用丙烯直接氧化生产丙烯酸后,此法不再上新装置,以此法生产的德国路德维希工厂装置于 1995 年停止生产。

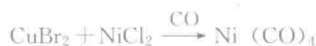
(4) 改良 Reppe 法 该法是在 Reppe 法的基础上经改进而形成的。



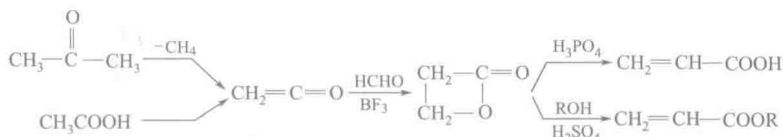
$x=1$, 即为 Reppe 法; $x<1$, 即为改良 Reppe 法,通常 x 可取 0.2。

Rohm & Haas 公司曾于 20 世纪 50 年代中期用此法进行工业化生产,并扩大生产能力至 20 万吨/年。但是,该公司 1978 年建设了丙烯直接氧化法生产装置后,改进 Reppe 法生产装置逐步停产。

BASF 公司改进 Reppe 法的催化体系:



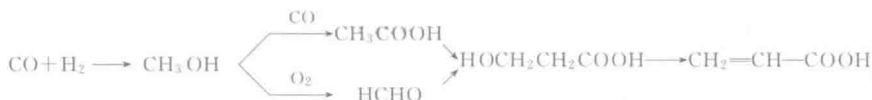
(5) 烯酮法 乙烯酮(由丙酮和醋酸为原料制得)与无水甲醛反应生成 β -丙内酯, β -丙内酯与热磷酸接触异构化生成丙烯酸,与醇和硫酸反应则生成丙烯酸酯。



烯酮法生产的产品纯度高、产品收率高,但原料价格高。 β -丙内酯为致癌物质,当今工业上已不用此法生产。

(6) 乙酸-甲醛法 20 世纪 70 年代因石油价格高涨,人们寻找以非石油原料路线合成丙烯酸,乙酸-甲醛法应运而生。

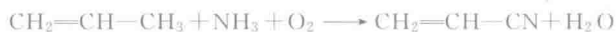
乙酸和甲醛皆可由甲醇生产,甲醇来自合成气。



乙酸-甲醛法因工艺比较复杂，且投资高，多年来难以被工业界所接受。但是，附着煤化工技术的发展，仍然可以重新考虑此法的价值。因为，在煤化工工艺中，煤可以气化制得甲醇，甲醇再进一步转化成烯烃、乙酸和甲醛。Celanese 公司便开发出了一种羰基化制取乙酸工艺和乙酸制取丙烯酸相结合的组合工艺（US 20140073812），工艺流程如下：在羰基化工艺中，加入蒸馏塔，提纯乙酸，产品含 0.15%（质量分数）的水，将提纯后的乙酸冷凝，在催化剂作用下，乙酸和烷化剂（如甲醛）反应，得到粗丙烯酸产品。该工艺优势在于烷化剂很容易从粗丙烯酸中脱除。在具体实施例中，乙酸转化率可达 50%，丙烯酸选择性可达 70%。

也可以乙醇和甲醇为原料，因为乙醇可以氧化成乙酸，巴斯夫公司已有这方面的专利（CN 104817450A）。

(7) 丙烯腈水解法 此法间接地还是丙烯路线，因丙烯腈是由丙烯制得的。20 世纪 60 年代，丙烯氨氧化生产丙烯腈得到了发展，丙烯腈来源丰富。因此，在一定的条件下，可由丙烯腈路线来合成丙烯酸。

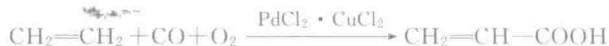


丙烯腈在一定温度（200~300℃）下，可水解生成丙烯酸。



丙烯腈水解法工艺比较简单、易行，其投资也较少，目前在世界范围内，尽管没有大规模的工业生产，但仍有小规模装置用此法生产少量的丙烯酸及丙烯酸酯。在日本、英国、中国和墨西哥都建有工厂，规模都在 2 万吨/年以下。日本旭化成公司的 1.8 万吨/年的装置于 1990 年中期终止该法生产。Ciba Specialty Chemicals 公司在英国 Bradford 的 1.5 万吨/年装置也于 1999 年停产。Celanese 公司的墨西哥装置也于 1993 年转为丙烯氧化法生产。

(8) 乙烯法 用乙烯等为原料，以钯为催化剂合成丙烯酸的反应式如下。



美国联合石油公司于 1973 年在加利福尼亚州建立了工业化装置。但此法丙烯酸选择性只有 75%~85%。

此法目前尚处于开发之中，工艺尚不够成熟。

(9) 生物合成法 较早从事丙烯酸生物合成研究的是嘉吉（Cargill）公司和诺维信（Novozymes）公司，这两家公司自 2008 年即开始此项研究合作了。诺维信是一家丹麦公司，专门从事工业用酶的研究与生产。嘉吉是一家美国公司，从事农业和食品方面的研究。

巴斯夫公司是 2012 年加入三家联合研究团队进行生物丙烯酸产品开发研究工作的。2013 年 7 月，联合团队展示了可生产丙烯酸的 3-羟基丙酸（3-HP）并进行了中试。

巴斯夫、嘉吉和诺维 2014 年 9 月 15 日联合宣布，三家公司联合开发的、以可再生资源生产丙烯酸技术获得突破，研发人员成功地将 3-HP 转换成冰晶级丙烯酸和超吸水性聚合物（SAP），三方决定进一步扩大实验规模。

此外，位于美国科罗拉多州的 OPX 生物技术公司，已于 2013 年完成了商业化规模生物基丙烯酸装置的投产。

(10) 丙烷氧化法 最近有若干专利提出以丙烷为原料、金属氧化物为催化剂（例如 Mo-Sb-V-Nb-K 等金属氧化物混合物），丙烷气相氧化制备丙烯酸。



丙烷直接氧化工艺只在丙烯价格足够高，且丙烯与丙烷价格差足够大，以及有足够的丙烷资源时，才有应用的价值。

目前，业内认为丙烷直接氧化制丙烯酸的工艺路线较少，而主要考虑丙烷先行脱氢制成丙烯，然后由丙烯氧化制丙烯酸的工艺路线。

(11) 环氧乙烷法 壳牌公司宣称，以环氧乙烷与一氧化碳为原料合成丙烯酸，丙烯酸的选择性可达 90%。



上述 11 种方法中的氯乙醇法、氰乙醇法、Reppe 法和烯酮法因效率低、消耗大、成本高，已经逐步被淘汰。乙烯法、丙烷法和环氧乙烷法也只在近几年有人在开发，工艺尚不够成熟，尚未有大规模的生产装置，唯有丙烯氧化法独占大规模丙烯酸生产工厂。时至今日，世界上所有丙烯酸大型生产装置均采用丙烯氧化法。

(12) 丙烯直接氧化法 分为一步法和二步法两种。

一步法的反应如下：



二步法的反应如下：

第一步，丙烯氧化生成丙烯醛。



第二步，丙烯醛进一步氧化生成丙烯酸。



丙烯氧化法最早由 UCC 公司于 1969 年在美国建成第一套生产装置，接着日本触媒化学公司（1970 年）、三菱化学公司（1973 年）以及美国塞拉尼斯公司（1973 年）相继建厂。

拥有丙烯氧化工艺技术的公司有日本触媒化学公司、三菱化学公司、巴斯夫公司和 Sohio 公司等。

目前,日本触媒化学公司的丙烯氧化技术已在世界上广泛应用。三菱化学公司的技术也在多套生产装置中应用。巴斯夫公司的技术不输出,仅在本公司装置中使用。

1.3 生产状况

1.3.1 装置产能

据资料统计,至 2015 年年底,全世界已建成的丙烯酸(CAA)和丙烯酸酯(AE)装置的生产能力分别为 822 万吨/年和 685 万吨/年。2015 年各大公司的装置生产能力列于表 1-1。表中所列生产装置已全部采用丙烯氧化技术。

表 1-1 2015 年世界丙烯酸及其酯类生产能力

公司名称	装置地址	CAA 产能 /(万吨/ 年)	AE 产能 /(万吨/ 年)	备注
American Acryl	美国(得克萨斯州帕萨迪纳)	12	6	2002 年投产
阿科玛	美国(得克萨斯州克利尔莱克)	32	19.5	1973 年投产
陶氏化学	美国(得克萨斯州迪尔帕克)	57.5	41	1977 年投产
陶氏化学	美国(路易斯安那州塔夫特)	11	18	1969 年投产
巴斯夫	美国(得克萨斯州弗里波特)	23	18	1982 年投产
陶氏化学	墨西哥	4.5	5.5	1993 年投产
巴斯夫	巴西(Guaratingueta,瓜拉廷格塔)	0	5	BA,2016 年改产 2-EHA
巴斯夫	巴西(Camacari,卡马萨里)	16	12	2015 年 6 月投产,12 万吨 BA,并有 6 万吨 SAP
Proquigel	巴西	0	3	—
巴斯夫	德国(路德维希港)	27	38	1977 年投产
StoHaas Monomer	德国(马尔)	26.5	6	—
陶氏化学	德国(伯伦)	8	6	2000 年投产
阿科玛	法国(卡林)	27.5	27	1980 年投产
巴斯夫	比利时(安特卫普)	32	15	1996 年投产
Hexion	捷克(索科洛夫)	5.5	6	2002 年投产
西布尔(Sibur)	俄罗斯(捷尔任斯克)	2.5	4.6	—
Sasol Acrylates	南非(萨索尔堡)	8	11.5	2004 年投产
日本触媒	新加坡	7.5	8	1999 年投产

公司名称	装置地址	CAA 产能 /(万吨/ 年)	AE 产能 /(万吨/ 年)	备注
日本触媒	印尼(芝勒贡)	14	10	1998 年投产
BASF Petronas	马来西亚(关丹)	16	16	2000 年投产
台塑集团	中国台湾林园	6	10	1984 年投产
台塑集团	中国台湾麦寮	10	10	1984 年投产
出光石化	日本爱知县	5	5	1992 年投产
三菱化学	日本(三重县)	11	11.5	1973 年投产
日本触媒	日本(姬路)	54	13	1970 年投产
大分化学	日本(大分县)	6	0	1973 年投产
LG 化学	韩国(丽珠)	6.5	0	—
LG 化学	韩国(丽川)	20.8	23	1997 年投产
LG 化学	韩国(丽水)	16	0	2015 年 8 月投产
沙特丙烯酸单体公司	沙特(朱拜勒)	16	10	—
北京东方	北京通州	8	8	1984 年 5 月投产
吉林石化	吉林市	2.7	3	1993 年 1 月投产
上海华谊	上海市	19	27	1994 年 10 月投产
南京扬巴	江苏南京	35	27	2004 年 12 月投产
江苏裕廊	江苏盐城	36.5	15	2005 年 1 月投产
泰兴昇科	江苏泰兴	32	18	2015 年 1 月投产
宁波台塑	浙江宁波	16	20	2006 年 4 月投产
宁波台塑	浙江宁波	32	35	2006 年 4 月投产 16 万吨 CAA;2015 年 6 月再投产 16 万吨 CAA
浙江卫星	浙江嘉兴	48	47	2006 年 7 月投产
沈阳蜡化	辽宁沈阳	8	12	2006 年 10 月投产
山东开泰	山东淄博	11	8.6	2006 年 11 月投产
山东正和	山东广饶	4	6	2007 年 12 月投产
兰州石化	甘肃兰州	8	10	2008 年 6 月投产
江苏三木	江苏泰州	14	6	2012 年 1 月投产
中海惠州	广东惠州	14	16	2012 年 9 月投产
山东宏信	山东淄博	8	10	2014 年 6 月投产
万洲石化	江苏南通	8	8	2014 年 7 月投产
福建滨海	福建莆田	6	6	2014 年 9 月投产
烟台万华	山东烟台	30	44	2015 年 8 月投产
合计		822	685.2	