

聚烯烃技术与 产品手册



陶 宏◎编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

非
外
借

聚烯烃技术与产品手册

陶 宏 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书涵盖了国内外聚烯烃生产企业的工艺技术、产品牌号、产品标准、加工技术、应用和近年来中国市场情况,经过作者实地考察,同时邀请了相关工业协会具有三四十多年经验的专家,收集了相关企业工艺手册、工艺技术规程、企业产品标准汇编而成。书中的各企业牌号都是企业引进或正在生产的牌号,有的是在2010年以后投产的牌号。

本书可供投资者、研究机构、开发商、企业新产品开发与技术服务部门、贸易商以及政策制定、研究咨询、市场分析等专业人士参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚烯烃技术与产品手册 / 陶宏编著. —北京:
中国石化出版社, 2017. 8
ISBN 978-7-5114-4501-8

I. ①聚… II. ①陶… III. ①聚烯烃-化工产品-手册
IV. ①TQ325.1-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 208451 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号
邮编:100020 电话:(010)59964500
发行部电话:(010)59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail:press@sinopec.com
北京柏力行彩印有限公司印刷
全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 27.5 印张 669 千字
2018 年 1 月第 1 版 2018 年 1 月第 1 次印刷
定价:85.00 元

前 言

《聚烯烃技术与产品手册》(以下简称手册)得到了国内外同行的关注,有些生产企业与供应商、销售商提出要求增加在中国市场国外企业聚烯烃技术与产品,为此我们选择了在中国市场具有竞争力的主要企业聚烯烃技术与产品编入“手册”。

“手册”不仅是一般数理统计,或流通领域相关内容的汇总,而是生产企业、供货商、后加工企业、咨询单位共同需要的技术资料和信息。

“手册”中工艺技术和催化剂也是国内外最新进展,可以提供给工艺生产厂和研究单位研发时参考。

“手册”中的最大亮点是产品应用图和产品命名方法,可以使读者清楚地看到企业生产的牌号基本性能与加工应用方法,并可以指导选择所要求的树脂牌号。

本手册中聚乙烯与聚丙烯生产装置截止2015年,2016年(包括2016年)后中国聚烯装置扩能情况将在再版时加以补充。

陶宏

目 录

第 1 章 聚烯烃工业的发展	(1)
1.1 世界聚烯烃工艺技术的发展	(1)
1.2 中国聚烯烃工业的发展历程	(4)
第 2 章 聚烯烃树脂的性能变量及其对产品性能的影响	(7)
2.1 聚烯烃树脂的几个基本变量	(7)
2.2 MFR 与 SG 对树脂性能的影响	(7)
2.3 树脂性能变量与中间变量的关系	(8)
第 3 章 聚烯烃树脂原料的选用	(10)
3.1 聚烯烃树脂的性能与产品的功能	(10)
3.2 聚烯烃树脂原料选择方法与指南	(11)
第 4 章 中国聚丙烯树脂技术与牌号的性能和用途	(13)
4.1 我国聚丙烯的发展	(13)
4.2 聚丙烯的生产方法和生产工艺	(16)
4.3 聚丙烯的分类、特性与加工应用	(23)
4.4 国内 Basell 球型(Spheripol)PP 生产企业工艺技术与产品	(25)
4.5 淤浆法 PP 工艺生产企业产能与产品应用	(62)
4.6 国内采用三井油化 HypolPP 工艺的生产企业与产品	(64)
4.7 采用气相法 PP 工艺生产企业产能与产品应用	(75)
4.8 采用 Univation 气相法 PP 工艺生产企业产能与产品应用	(93)
第 5 章 中国市场国外企业聚丙烯树脂产业技术与牌号	(96)
5.1 美国 ExxonMobilPP 树脂牌号与应用	(96)
5.2 亚太地区美国陶氏化学 PP 树脂牌号与应用	(98)
5.3 大韩油化工业株式会社 YUHWA POLYPRO HPP 牌号	(102)
5.4 韩国 SK 化学 HPP 产品牌号与应用	(109)
5.5 韩国大林集团 PP 牌号与性能应用	(112)
5.6 韩国三星道达尔 PP 牌号与性能应用	(116)
5.7 韩国现代集团 PP 牌号与性能应用	(117)
5.8 沙特阿拉伯 NATPET 石化工业公司聚丙烯牌号与应用	(120)
5.9 博禄(Borouge)PP 产品牌号与应用	(127)
5.10 道达尔石化公司聚丙烯产品牌号与应用	(131)
5.11 沙特基础工业公司 PP 牌号与应用	(135)
5.12 利安德巴赛尔 PP 产品牌号与应用	(136)

5.13	新加坡 ExxonMobil™ Asia Pacific Pte Ltd PP 产品与应用	(144)
5.14	伊朗石化公司(PCC)PP 产品牌号与应用	(148)
5.15	印度信诚工业有限公司 PP 产品牌号与应用	(150)
5.16	Basell 公司 PP 产品牌号与应用	(151)
5.17	北欧 Borealis 公司 PP 牌号与性能应用	(154)
第6章	中国低密度聚乙烯产业技术与产品	(158)
6.1	聚乙烯的分类	(158)
6.2	中国低密度聚乙烯的发展	(159)
6.3	低密度聚乙烯生产企业产能与产品	(159)
第7章	中国市场国外 LDPE 生产企业产品牌号与应用	(184)
7.1	ExxonMobil™ LDPE 产品牌号与应用	(184)
7.2	荷兰 DSM 公司 LDPE 树脂牌号与应用	(185)
7.3	日本三井石油化学公司 LDPE 产品与应用	(187)
7.4	日本三菱石油化学公司 LDPE 产品与应用	(188)
7.5	日本旭化成公司 LDPE 牌号与应用	(191)
7.6	日本住友化学有限公司 LDPE 产品与应用	(191)
7.7	美国 Dow Chemical DOW™低密度聚乙烯树脂的加工与应用	(193)
7.8	美国 DuPont 产品与应用	(197)
7.9	韩国大林 LDPE 牌号与应用	(198)
7.10	韩国三星道达尔 LDPE 产品牌号与应用	(199)
7.11	韩国现代石化集团 LDPE 牌号	(200)
7.12	LG 化学 LUTENE LDPE 树脂牌号与应用	(201)
7.13	沙特基础工业公司 LDPE 牌号与应用	(203)
7.14	博禄(Borouge)LDPE 产品牌号与应用	(204)
7.15	利安德巴塞尔 LDPE 产品牌号与性能应用	(205)
7.16	新加坡私人有限公司 LDPE 产品牌号与应用	(208)
7.17	新加坡 ExxonMobil Chemical Asia Pacific Pte Ltd LDPE 产品与应用	(208)
7.18	陶氏化学太平洋新加坡私人有限公司 LDPE 牌号与应用	(210)
7.19	伊朗国际石化公司(NPC)LDPE 产品牌号与应用	(211)
第8章	中国线型低密度聚乙烯产业技术与产品	(214)
8.1	中国线型低密度聚乙烯产业与产能	(214)
8.2	线型低密度聚乙烯生产工艺	(215)
8.3	线型低密度聚乙烯特性与加工应用	(216)
8.4	产品命名方法	(217)
8.5	齐鲁石化 LLDPE 工艺技术与产品应用	(219)
8.6	大庆石化 LLDPE 牌号	(220)
8.7	扬子石化 LLDPE 工艺技术与产品应用	(222)
8.8	兰化公司 LLDPE 工艺技术与产品应用	(224)

8.9	中原石化 LLDPE 工艺技术与产品应用	(226)
8.10	天津石化 LLDPE 工艺技术与产品应用	(227)
8.11	茂名石化 LLDPE 工艺技术与产品应用	(228)
8.12	广州分公司 LLDPE 工艺技术与产品应用	(228)
8.13	吉林石化公司 LLDPE 工艺技术与产品应用	(229)
8.14	独山子石化 LLDPE(老装置)工艺技术与产品应用	(230)
8.15	上海赛科 LLDPE 工艺技术与产品应用	(231)
8.16	上海石化 LLDPE 工艺技术与产品应用	(233)
8.17	镇海乙烯 LLDPE 工艺技术与产品应用	(234)
8.18	最近试生产企业	(237)
第9章	中国市场国外 LLDPE 生产企业产品牌号与应用	(238)
9.1	马来西亚大藤石化 NusantaraTitanvene™ LLDPE 产品性能与应用	(238)
9.2	INEOS LLDPE 牌号与应用	(239)
9.3	北欧 Borealis 公司 LLDPE 牌号与性能应用	(243)
9.4	新加坡 ExxonMobil™ LLDPE 树脂牌号与应用	(244)
9.5	伊朗国际石化公司(NPC)LLDPE 产品牌号与应用	(248)
9.6	英国 BP 公司 LLDPE 产品牌号与应用	(249)
9.7	Dow Chemical DowLEX™ LLDPE 树脂加工与应用	(250)
9.8	美国 ExxonMobil™ LLDPE 薄膜树脂牌号与应用	(255)
9.9	韩国 SK 化学 LLDPE 树脂牌号特性与应用	(257)
9.10	韩国三星道达尔 LLDPE 产品牌号与应用	(258)
9.11	韩国现代石化集团 LLDPE 牌号与应用	(258)
9.12	沙特基础工业公司 LLDPE 牌号与应用	(262)
9.13	博禄(Borouge) LLDPE 产品牌号与应用	(264)
9.14	利安德巴塞尔(Lyondell Basell)LLDPE 产品牌号与典型值	(265)
第10章	中国高密度聚乙烯产业技术与产品	(270)
10.1	高密度聚乙烯生产方法	(270)
10.2	高密度聚乙烯生产工艺	(270)
10.3	高密度聚乙烯特性与加工应用	(274)
10.4	淤浆法高密度聚乙烯产业与产能	(275)
10.5	Univation 气相法高密度聚乙烯产业与产品	(281)
10.6	BP Innoven 气相法高密度聚乙烯产业与产品	(285)
10.7	Philipps 环管淤浆法高密度聚乙烯产业与产品	(289)
10.8	环管淤浆和气相法流化床组合法 HDPE 产业与产品	(295)
10.9	巴塞尔聚烯烃公司 Hostalen HDPE 产业与产品	(304)
10.10	Sclartech 溶液法 HDPE 产业与产品	(310)
10.11	中沙石化 BPIneos 环管工艺 HDPE 工艺技术与产品应用	(312)
第11章	中国市场国外 HDPE 生产企业产品牌号与应用	(315)
11.1	SHARQ 东方石油化工公司 HDPE 树脂牌号与应用	(315)

11.2	INEOS HDPE 牌号与应用	(316)
11.3	博禄(Borouge) HDPE 产品牌号与应用	(319)
11.4	伊朗国际石化公司(NPC)HDPE 产品牌号与应用	(320)
11.5	印度信诚工业有限公司 HDPE 产品牌号与应用	(324)
11.6	英国 BP 公司 HDPE 产品牌号与应用	(324)
11.7	Dow Chemical HDPE 树脂牌号特性与应用	(326)
11.8	亚太地区 DOW Chemical 双峰 HDPE 产品	(328)
11.9	美国 Exxon Mobil™ HDPE 薄膜树脂牌号与应用	(331)
11.10	美国雪佛龙菲利普斯化学 MarFlex® HDPE 产品牌号与应用	(333)
11.11	美国雪佛龙菲利普斯化学 MarFlex® MDPE 产品牌号与应用	(339)
11.12	韩国 SK 聚合物事业部 HDPE 产品牌号与应用	(341)
11.13	韩国大林 HDPE 牌号特性与应用	(343)
11.14	三星道达尔产品牌号特性与应用	(346)
11.15	韩国 LG 化学 LUTENE-HHDPE 树脂牌号	(347)
11.16	沙特基础工业公司 HDPE 牌号与应用	(350)
第 12 章	中国市场茂金属 PO 国外生产企业产品牌应用	(353)
12.1	INEOS mLLDPE 树脂	(353)
12.2	三星道达尔 mLLDPE 牌号与应用	(355)
12.3	日本普瑞曼(Prime PolyMer)株式会社茂金属聚乙烯	(355)
12.4	美国 Exxon Mobil 化学茂金属 PE (mPE)树脂牌号与应用	(363)
第 13 章	PO 工艺技术路线的选择	(367)
13.1	PE 概述	(367)
13.2	中国聚乙烯工艺技术的主要特点	(370)
13.3	PE 工艺技术路线的选择	(370)
13.4	PP 工艺技术路线的选择	(372)
第 14 章	中国聚丙烯下游产业与专用树脂分析	(373)
14.1	中国聚丙烯供需情况	(373)
14.2	聚丙烯下游拉丝产业与专用树脂分析	(374)
14.3	聚丙烯下游薄膜产业与专用树脂分析	(377)
14.4	聚丙烯下游注塑制品产业与专用树脂分析	(384)
14.5	聚丙烯下游产品管材产业与专用树脂分析	(390)
14.6	聚丙烯下游产品纤维产业与专用树脂分析	(395)
14.7	聚丙烯下游透明料制品产业与专用树脂分析	(396)
14.8	聚丙烯下游其他产业与专用树脂分析	(399)
第 15 章	聚乙烯下游产业与专用树脂的应用	(402)
15.1	概况	(402)
15.2	聚乙烯高强度薄膜产业与专用树脂分析	(404)
15.3	高密度聚乙烯注塑产业与树脂分析	(405)

15.4	高密度聚乙烯中空吹塑产业与专用树脂分析	(407)
15.5	高密度聚乙烯下游管材产业与专用树脂分析	(408)
15.6	高密度聚乙烯下游拉丝产业与树脂分析	(414)
15.7	LLDPE/LDPE 薄膜产业与树脂分析	(415)
15.8	聚乙烯电线电缆产业与专用树脂分析	(417)
15.9	聚乙烯涂层产业与专用树脂分析	(420)
15.10	LLPE/LDPE 特种薄膜产业与树脂分析	(421)
15.11	线性低密度聚乙烯“滚塑”产业与专用树脂分析	(424)
15.12	茂金属 m-LLDPE 产业与专用树脂分析	(425)

第 1 章 聚烯烃工业的发展

聚烯烃(Polyolefin, 简称 PO)是烯烃(主要是乙烯、丙烯)的均聚物和共聚物的总称, 包括聚乙烯、聚丙烯和聚 1-丁烯及其他烯烃类聚合物。本文主要是指聚乙烯(下称 PE)和聚丙烯(下称 PP)。

聚烯烃树脂作为重要的合成材料之一, 直接影响到国民经济的发展及国民消费水平的提高, 尤其是与包装、农业、建筑、汽车、电气和电子等下游行业紧密相关。目前, 世界聚烯烃消费量约占合成树脂总量的 45%。我国是世界上合成树脂消费增长最快的国家, 也是世界上最大的合成树脂进口国, 目前聚烯烃产量所占比例接近 70%。

20 世纪 30 年代英国 ICI 公司和德国早期发现和工业化聚乙烯, 即高压低密度聚乙烯(下称 LDPE)。

40 年代初 ICI 公司釜式法高压聚乙烯生产装置与德国的管式法高压聚乙烯生产装置相继开车, 从而开创了聚乙烯生产的新局面。

50 年代初由 K. 齐格勒和 G. 纳塔教授开发了一种新的有机金属催化剂, 于是产生了一种新的技术, 低压法聚乙烯问世, 这个时代聚烯烃工艺有了新的发展, 新产品在电器与汽车工业有新的应用。

到 60 年代末, 70 年代初低压气相法 PE 和环管淤浆法 PE 与 PP 有了新的发展。

中国聚烯烃工业应该与世界聚烯烃工业同步发展, 但由于历史的原因, 中国聚烯烃的研发和产业化比欧美日起步晚了 10 年左右, 技术基础相对薄弱, 高性能产品牌号的开发能力不强。

1.1 世界聚烯烃工艺技术的发展

世界聚烯烃工业化时间要比聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯等聚合物要晚。19 世纪 30 年代才发现乙烯在高温高压(大于 100MPa)下可得到高聚物, 后来 20 世纪 50 年代开发了齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂和 Phillips 铬催化剂以后, 聚乙烯、聚丙烯树脂得到了高速的发展。

1928 年, 英国帝国化学工业(ICI)公司在英国建立了一家实验厂, 1933 年由于在生产中没将反应器中的空气完全置换干净, 结果意外地发现氧气具有引发作用, 在 ICI 公司内搞研究工作的化学工作者试探高压下与乙烯的反应结果时, 在高压釜内观察到一种白色蜡状物, 这就是聚乙烯。后来在 1936 年建成了第一个高压聚乙烯生产装置。就在 ICI 公司研究发现的同时, 德国也建立了一个实验厂和高压聚乙烯生产装置。

聚乙烯树脂工业化生产已有 80 多年历史, 其中低密度聚乙烯(LDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)分别在 20 世纪 30 年代末和 50 年代实现工业化, 而线型低密度聚乙烯(LLDPE)的大规模生产是在 20 世纪 70 年代末。

1977 年美国 UCC 开发了低压气相流化床新工艺, 于是 PE 和 PP 的技术又前进了一大步。

20世纪90年代初,第二代球型(Sclairtech)工艺完成了高活性Z-N催化剂和工程开发工作(现称Sclairtech工艺),1998年完成了工艺设计,同年开始建设工业装置。

聚烯烃工业的生产经历了五个发展阶段;

第一阶段,即20世纪30年代英国ICI公司和德国公司的聚乙烯早期发现和工业化,即高压低密度聚乙烯(LDPE),称为第一代聚乙烯。LDPE透明性好,有一定韧性,但比较软,力学强度低,使用范围有限。

第二阶段,20世纪50年代,由于Z-N催化剂的开发,人类获得了全新的合成材料,这就是低压高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)。

第三阶段,70年代UCC开发了在低压、催化剂作用下气相法生产线型低密度聚乙烯(LLDPE),这种新型聚乙烯以乙烯单体与少量 α -烯烃共聚,形成在线型乙烯主链上,带有少量短支链的分子结构。LLDPE既具有LDPE的低密度、透明度和韧性,又有接近HDPE的高力学强度。而且,LLDPE的(抗张强度、抗撕裂强度、耐穿刺性)、环境应力开裂性、耐低温性、耐热性、尤为优越。LLDPE的出现,大大扩展了聚乙烯塑料的应用范围,如高温肉制品保鲜膜,低温冰箱食品保鲜膜,很薄的包装膜,耐油、耐化学品容器等特殊应用领域。这种生产工艺后来扩大到PP生产领域。

第四阶段是聚烯烃生产工艺的不断改进,气相流化床法、环管淤浆法、本体法相互竞争,同时并存,后来发展到互相渗透,例如PE和PP工艺专利商采用环管淤浆法——气相流化床组合法生产PE和PP。

第五阶段,茂金属催化剂的发现使聚烯烃工业生产有了新的应用领域。

近年来聚烯烃生产技术和产品的应用开发不断进步,使PE和PP市场不断增长,茂金属和双峰聚烯烃树脂的性能得到改进。

早期的聚烯烃生产过程包括复杂的后处理工序,到了20世纪80年代以后,随着高活性、高性能催化剂的成功开发,取消了后处理工序。

90年代,以UCC与Exxon公司的冷凝气相流化床工艺和北欧Borealis公司的超临界浆液法聚烯烃工艺的相继出现,这极大地推动了现有生产能力的提高和树脂性能的多样化。

50年来聚烯烃装置出现大型化的趋势,装置能力不断提高,例如世界著名聚烯烃生产公司——Univation公司Unipol聚乙烯装置最大的单线能力目前是530kt/a,甚至于出现单线能力为600kt/a的装置,但可能不只用一台挤出造粒机。北欧Borealis公司Borstor聚乙烯工艺的单线最大能力目前已达到350kt/a,最大能力受造粒系统的限制。该公司正在计划将单线生产能力放大到540kt/a,但要采用两台造粒挤出机造粒。

另一个趋势是催化剂技术不断改进,使得催化剂活性和聚烯烃产品质量不断提高,产品用途也不断扩大,例如PO薄膜品种不断增加,促使世界包装工业新的发展,又如各种PE和PP管道,家用电器、汽车工业用的聚烯烃树脂的开发。

聚烯烃树脂主要生产过程的的发展:

聚烯烃中除LDPE采用高压乙烯自由基聚合(主要是管式和釜式)外,其他均由配位催化聚合得到。聚烯烃聚合催化剂的进步促使聚烯烃生产工艺不断简化,从而节能降耗,不仅降低生产成本且提高了产品质量和性能。生产工艺从20世纪60~70年代的低活性、需脱灰(溶液法、浆液法),发展到80~90年代的高活性、无后处理工序的阶段。

到20世纪80年代以来,传统的浆液法工艺在聚烯烃生产中所占比例明显下降,气相法

工艺则迅速增长，PP 本体法工艺仍然保持优势。

气相法以其工艺流程简单、单线生产能力大、投资省而倍受青睐。除一些特种用途外，淤浆和溶液工艺的装置正在被淘汰。目前，世界上比较先进的 PE 生产工艺主要是气相法工艺，PP 生产工艺主要是本体-气相组合工艺和气相法工艺。

BASF 的 Novolen 气相工艺是气相搅拌床工艺的代表，采用立式搅拌床反应器，内装双螺旋带式搅拌器，可以生产均聚物、无规共聚物、三元共聚物和分散橡胶颗粒高达 50% 的抗冲共聚物及高刚性产品。

Amoco 的 Innovene 工艺是气相搅拌床工艺的另一典型代表，该工艺能耗低、乙烯丙烯抗冲共聚物性能好、过渡料极少、聚合物产量高且开工率高，由于工艺流程简短，因而投资和生产成本低，产品均匀，质量控制程度高。

20 世纪 90 年代以来，聚合工艺又有新的进展和成果。特别是 UCC1993 年开发成功 Unipol II 工艺，采用两个气相流化床反应器生产双峰 LLDPE；1995 年 UCC，BP 和 Exxon 公司发明了提高气相流化床生产能力的冷凝态气相流化床工艺，大大提高了反应器的生产能力；北欧 Borealis 公司于 1995 年开发了超临界浆液法聚烯烃工艺，采用该工艺后反应器壁结垢减少，同时超临界下对于调节分子量大小的 H_2 含量没有限制，可生产熔融指数非常高的聚乙烯牌号，用此技术与气相反应器串联，相继开发了双峰 LLDPE 和双峰 PP。

20 世纪 90 年代聚烯烃生产工艺有两个主要新突破，一是包括茂金属催化剂在内的单中心催化剂的开发；另一个是精密控制分子量分布 (MWD) 的双峰聚乙烯树脂。

Univation 公司也可以提供全范围的齐格勒-纳塔催化剂、铬系催化剂和茂金属催化剂。其中一项重大的研发工作就是 Prodigy 催化剂的开发，首次可在一个反应器中生产双峰树脂。

早期 Phillips 公司开发的环管连续管式聚合工艺的典型代表，也是最早的 PP 本体聚合工艺之一，环管工艺具有单位反应容积所占用的传热面积大、传热系数高、生产强度高且环管内物料流速快、凝胶少、切换牌号时间短等特点，采用双环管反应器可得到双峰型 LLDPE；Montell 公司的 Spherilene 工艺技术采用一个小环管两个流化床反应器生产易于加工的 LLDPE，同时也生产加工性能较好的乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物。

Basell 的 Spheripol 工艺是目前世界上应用最广泛的 PP 工艺，采用一个或多个环管本体反应器和一个或多个串联的气相流化床反应器，在环管中进行均聚和无规共聚，在气相流化床中进行抗冲共聚物的生产，可以生产包括 PP 均聚物、无规共聚物和三元共聚物，多相抗冲和专用抗冲共聚物。

关于聚烯烃领域重大技术成就详见表 1-1。

表 1-1 世界聚烯烃树脂研究开发历程一览表

年份	研究开发企业	开发项目	备注
1936	英国帝国化学工业公司 (ICI)	200MPa、170℃ 下得到高分子量 PE	1937 年获专利权
1938	德国 Farben 公司	研究成功管式高压 PE	获得专利权
20 世纪 40 年代	BAFE	获得 ICI 许可	实现工业化
1942	英国帝国化学工业公司 (ICI)	高压釜式法 PE	实现工业化
1943	杜邦公司	高压釜式法 PE	实现工业化
1953	美国 Phillips	Cr_2O_3 载在 Al_2O_3/SiO_2 上在低压下得 HDPE	

续表

年份	研究开发企业	开发项目	备注
1954	德国	发现 PP 催化剂制得 HDPE, 称为 Z-N 催化剂	
1954	Mobil 美孚公司	用 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 6~7MPa 下制得 HDPE	1965 年实现工业化
1957	意大利 Montecatini 公司/ Herbst/HERCULES	PP 装置	实现工业化
1961	Phillips 公司	开发环管反应器生产 PP	
1965	美国 UCC 公司	开发三苯基甲基烷基铬催化剂	
1967	BAFE 公司	开发立式搅拌反应器生产 HDPE 和 PP	
1967	Solvay 公司	开发 $\text{TiCl}_3+\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}/\text{AlEt}_3$ 高效催化剂	1969 年实现工业化
1972	BAFE 公司	改进立式搅拌反应器	称为 Novolen 工艺
1973	Solvay 公司	开发第二代 PP 催化剂	
1975	美国 UCC 公司	用气相流化床生产 LLDPE	
1977	Dow/Dupont	开发溶液法生产 LLDPE	
1978	Amoco 公司/奎素公司	合作开发卧式反应器, 用于生产 PE 和 PP.	
1981	Montecatini 公司和日本三井	合作开发第四代 PP 催化剂	
1983	Montecatini 公司	开发 PP 球型催化剂 (Spheripol) 新工艺	
1985	美国 UCC 公司	开发冷凝态技术, 提高反应器的散热能力	BP 和 Exxon 也提出相似技术
1989	BP 公司	开发气相流化床 PE 技术	称为 Innovolen 工艺
1991	Montecatini 公司	开发环管和气相流化床组合 Spheripol 新工艺	
1992	Dow Chemical 公司	开发茂金属催化剂	
1995	Borealis 公司	开发超临界反应器加气相反应器 双峰 PE Borstar 工艺	

1.2 中国聚烯烃工业的发展历程

中国聚烯烃工业应该与世界聚烯烃工业同步发展的, 由于历史原因, 中国聚烯烃的研发和产业化比欧美日起步晚了 10 年左右, 技术基础相对薄弱, 高性能产品牌号的开发能力不强, 具有自主知识产权的聚烯烃工艺技术还不多, 亟待进行深入地研究与开发。

中国聚烯烃工业的发展, 归纳为如下几个阶段。

50~60 年代自主研究开发初级发展阶段:

早在 20 世纪 50~60 年代, 化工部、中国科学院的科研院所和一些高校相继进行了聚烯烃的研究开发工作, 如 50 年代末, 沈阳化工研究院开始低压法乙烯聚合的实验室及中试工作, 经化工部组织, 在广州塑料厂、上海化工厂及北京、合肥等地建成小型生产装置。所用原料乙烯为酒精脱水而得, 成本无法过关, 但此技术为后来高桥石化(现在的中国石化高桥公司化工厂)、北京助剂二厂、大连石化的千吨级聚乙烯装置提供了技术支持。

60 年代后期, 北京化工研究院又进行了丙烯连续聚合的中间实验, 并在此基础上完成

了 5kt/a 半生产装置的设计，70 年代在北京化工总厂向阳化工厂建成投产。

在 50~60 年代自主研究开发的技术，在当时与西方发达国家同时起步，由于受历史环境原因的影响，我们的技术只开花，没有结果。

70 年代以引进技术为主的发展阶段：

70 年代初期，兰州石化公司(现在为中国石油兰化分公司)最早从英国帝国化学公司引进第一套高压釜式法 LDPE 装置，同时在兰化公司引进吉马公司 5kt/a 聚丙烯生产装置，从此开创了我国聚烯烃工业的发展。

当时为了发展我国的石油化工技术，先引进 100~150kt 乙烯装置，先后在燕山石化、上海石化、大庆石化、抚顺石化、盘锦(现称北方华锦)引进 60~80kt/a LDPE 和 LLDPE 生产装置，边生产边摸索生产经验，为 70 年代和 80 年代和以后的大发展奠定了基础。

70 年代初中期中央决策引进 4 套 300kt/a 乙烯装置，先后在北京燕山、大庆石化、扬子石化、上海石化引进更大的乙烯装置，1976 年北京燕山石化从日本引进住友 180kt/a(三条生产线)高压釜式法 LDPE 装置；同年上海石化从日本三菱油化公司引进 60kt/a(二条生产线)高压管式法 LDPE 装置，并先后投产。

80 年代开始继续引进聚烯烃生产工艺与国内小本体法同时并举阶段：

大庆石化从德国 BASF 公司引进高压管式多点进料技术 LDPE 生产装置，齐鲁石化从荷兰 STAMICARBON 公司引进无脉冲高压管式 LDPE 生产装置。扬子石化、大庆石化开始从日本三井化学引进低压淤浆法 CX 工艺，生产 HDPE 树脂。

在这个阶段齐鲁石化、大庆石化、中原乙烯、天津石化分别从 UCC 引进低压气相法 Unipol(现称 Univation)工艺生产 LLDPE 树脂。

在华北的燕山石化和洛阳石化、西北的兰化公司和兰港石化、东北的华锦乙烯和前郭石化、华南的广州石化分公司、华东的扬子石化引进建设了 10 套 Hypol PP 工艺生产装置。

我国上海石化、大庆石化等生产企业引进 Basell 公司的 Spheripol 工艺，生产聚丙烯树脂。

在此同时，国内配合炼油装置的发展开发了间歇法数十万吨液相 PP 生产技术和 100kt 淤浆法 PE 生产装置。

90 年代开始中国的聚烯烃工业形成中西体系同时发展的局面：

随着国内大庆油田、甘肃石油玉门油矿、山东胜利油田的开发，各省市出现炼油生产企业，于是 2000~5000t 小本体 PP 和 HDPE 粉料不断发展，大的生产企业主要是现在的中国海洋石油、中国石化和中国石油的三足鼎立的局面，于是形成了大的石油化工和塑料加工企业。

90 年代中期茂名石化则采用美国匡藤公司(Quantum)技术，引进一套 100kt/a 高压聚乙烯装置，于 1996 年投产。

在这期间，北京燕山石化、上海石化在消化吸收技术的基础上采用自己的技术成功地进行生产装置的改造和扩产，例如燕山石化 LDPE 产能从 180kt/a，扩大到 220kt/a；上海石化从 60kt/a 扩大到 78kt/a，并在高压聚乙烯装置上成功生产 EVA 树脂。吉林石化公司、扬子石化、中原石化将 LLDPE 生产装置的产能扩大 10%~20%。

20 世纪末至今是中国聚烯烃工业高速发展时期

随着乙烯工业的发展，在中国出现了大庆石化、新疆独山子石化、兰州石化、燕山石化、辽阳化纤、抚顺石化、北方华锦、大连石化、齐鲁石化、天津石化、扬子石化、上海石

化、福建炼化、镇海石化、茂名石化等聚烯烃树脂的生产和石油炼制基地。

2000年以后，为了发展中国塑料加工工业，大庆石化、兰州石化、茂名石化又引进了Basell 高压 Lupolen 工艺 LDPE 生产工艺，加上中海壳牌、扬子-巴斯夫公司三套 LDPE(其中1套 EVA 装置)，共引进6套(包括合资)世界上先进的 LDPE 生产工艺。

在 HDPE 方面有三井化学低压淤液法 CX 工艺、BP 气相法 Innovene 生产工艺、Chevron-Phillips-Chemical 公司双环管反应器 LPE 工艺、北欧化工北星(Bastar)双峰工艺、巴塞尔聚烯烃公司 Hostalen 工艺、Univation 等6种工艺。

在 LLDPE 方面有低压气相法 Unipol(现称 Univation)工艺、巴塞尔聚烯烃公司 Hostalen 工艺、Sclartech 溶液法生产工艺、BP 气相法 Innovene 和北欧化工环管淤浆与气相组合等5种生产工艺。

在 PP 方面有采用三井化学公司 Hypol 工艺、采用 Basell 公司的 Spheripol 工艺、BP 气相法(Innovene)工艺、ABB-Lummus 的 Novolen 气相法工艺。最近几年还引进 Univation 生产 PP 工艺。

尤其是在最近几年，在中国煤化工方面出现了 MTP(煤制丙烯)和 MTO(煤制烯烃)技术，于是在产煤企业出现了 550kt/aPP 和 300kt/aPP 与 300kt/aPE 和 PP 装置。这是一个新的飞跃发展。

更令人可喜的是中国石化工程公司开发的国产化 PP 环管技术生产 PP 树脂的工艺包，采用该技术的企业有上海石化 3PP200kt/a 生产装置、镇海炼化 200kt/a、福建炼化 100kt/a、天津石化 200kt/a、青岛石化 200kt/a、济南炼化 100kt/a、浙江绍兴三圆 200kt/a、陕西延炼 100kt/a、大庆石化 100kt/a、大连石化 200kt/a、荆门石化 100kt/a、九江石化 100kt/a、武汉石化 100kt/a、长岭炼化长盛 100kt/a 以及海南炼化 200kt/a、大港石化 200kt/aPP。

催化剂方面也进行国产化的研究，近十年来，我国聚烯烃技术取得了长足的进展，Z-N 催化剂的国产化率已达到 90%。

在聚烯烃生产产业发展的同时，开发了多种下游专用树脂牌号的产品，于是薄膜、中空容器、管材、汽车和电子用注塑件、拉丝产品、日用工业产品、透明聚丙烯产品、建筑用品遍地开花。

由于低碳工业原料(例如乙烯、丙烯、丁二烯)的高速发展，我国的聚烯烃工业必将取得更快更好的发展。

第2章 聚烯烃树脂的性能变量 及其对产品性能的影响

2.1 聚烯烃树脂的几个基本变量

1) 熔体流动速率(MFR)

熔体流动速率是聚烯烃树脂加工性能的一个表征,它可以用 MFR 来表征其可加工性。通常 MFR 越大,树脂大分子链较短,加工性越好。各个地区(或各个生产厂)可以用 HLMI (高负载)、L5MI 和 MFR 来表征它的加工性。

2) 密度(SG)

密度是每立方厘米材料的质量(g),即单位容积的质量。它一般用密度-梯度柱来测定。该方法用观察测试样品在一个液柱中下降的值与已知浓度的标准进行比较显示密度梯度。

密度反映了树脂的分子结构。密度越高树脂分子支化度越少,它的刚性降低。

3) 耐环境应力开裂(ESCR)。

ESCR 是一种确定热塑性物件在一定化学或应力的作用下形成的开裂或裂纹的灵敏度。

4) 冲击强度

它是指试样受冲击破断时单位面积上所消耗的功($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$),对某些冲击强度高的材料,常在试样中间开有规定尺寸之缺口,这样可降低它在断裂时所需要的功,称为缺口冲击强度,通常用单位缺口强度所消耗的功来表示($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)。

可用不同试验方法来表示冲击强度,如落球式拉伸冲击试验,高速拉伸冲击试验,最普遍采用摆锤式冲击弯曲试验,它又可以分为悬臂梁型(即 Izod 型)和简支梁型(即 Charpy 型)二种。

5) 分子量与结晶度

分子量是表示构成聚合物的所有分子链的平均长度。为了方便起见,用聚合物熔体流动速率(MFR)表征树脂分子量的大小。MFR 的单位是: $\text{g}/10\text{min}$,它与分子量的大小成反比。

MFR 反映了树脂的流动性质。降低 MFR(增大分子量)在增加大部分强度性能的同时,降低了树脂 FR 的流动性,这就在加工过程中降低了树脂流向薄壁的能力。

2.2 MFR 与 SG 对树脂性能的影响

1) MFR 对树脂性能的影响

MFR 对树脂性能的影响参见图 2-1。

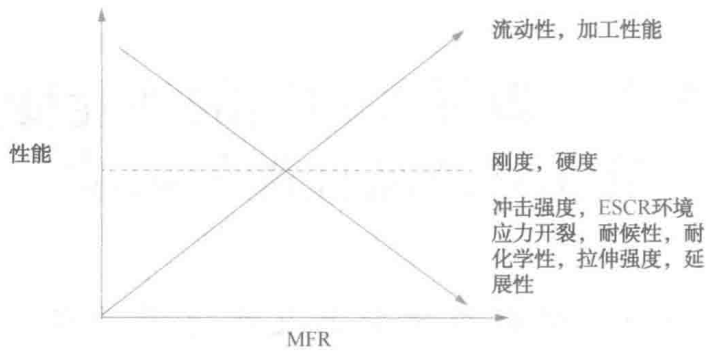


图 2-1 MFR 对树脂性能的影响

由图 2-1 显示，MFR 升高，树脂的流动性会提高，加工性变好，但产品的冲击强度、耐环境应力开裂性和耐候性变差。

2) 密度的影响

密度对树脂性能的影响参见图 2-2。

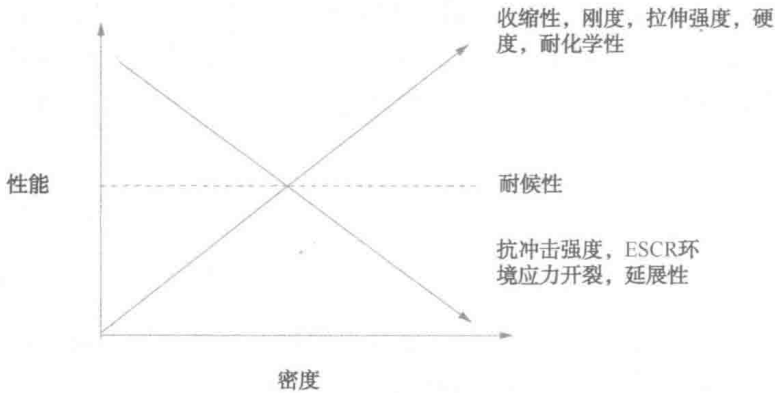


图 2-2 密度对树脂性能的影响

由图 2-2 显示，树脂随着密度的提高，其刚度、拉伸强度、硬度与耐化学性会提高。但冲击强度，耐环境应力开裂性变差。

2.3 树脂性能变量与中间变量的关系

树脂的性能由于树脂结构(SG、MFR 和分子量分布)发生变化，参见表 2-1。

表 2-1 树脂的性能与结构的关系

产品性能	PO 树脂的结构				
	支化度	SG	分子量	MI	分子量分布
刚性	-	+	0	0	0
硬度	-	+	0	0	0
屈服拉伸强度	-	+	+	-	0
伸长率	+	-			0
断裂伸长	+	-	+	-	