

# 聚丙烯技术进展

袁晴棠

(中国石油化工集团公司, 北京 100029)

**[摘要]** 简要回顾了聚丙烯技术近半个世纪的发展历程, 概述了国内外聚丙烯技术的主要进展, 对今后我国聚丙烯技术发展方向进行了初步探讨。

**[关键词]** 聚丙烯; 技术进展; 发展方向

## 1 引言

1954年意大利 Natta 教授在实验室首次合成出聚丙烯, 1957年聚丙烯即实现了工业化。在不到半个世纪的时间里, 聚丙烯已经成为发展速度最快、产量最大、牌号最多、用途最广的合成树脂品种之一。据统计, 1999年世界聚丙烯生产能力已经达到  $3\ 095 \times 10^4$  t/a<sup>[1]</sup>, 产量  $2\ 760.8 \times 10^4$  t。

1970年兰州化学工业公司 5 kt/a 聚丙烯装置投产, 我国的聚丙烯工业开始起步。70年代末, 燕山石化  $8 \times 10^4$  t/a 装置以及陆续引进的装置建成投产。80年代在继续引进技术建设装置的同时, 采用国内开发的间歇法液相本体聚丙烯技术, 先后建成  $40 \times 10^4$  t/a 的生产能力。90年代, 国内的聚丙烯产业获得空前的发展。采用国内开发的技术已经建成了 8套  $(7 \sim 10) \times 10^4$  t/a 环管聚丙烯生产装置。除了个别装置外, 几乎全部采用国产的催化剂。到 1999年, 我国聚丙烯生产能力已经达到  $305.6 \times 10^4$  t/a, 当年产量  $268.8 \times 10^4$  t。

40多年来, 聚丙烯领域的技术进步日新月异。从催化剂、聚合工艺、产品开发, 直到加工应用技术都有着长足的进步, 不仅直接推动了聚丙烯产业的发展, 而且也带动了整个聚烯烃工业的增长。伴随着技术的不断进步和生产规模的扩大, 聚丙烯成本明显下降, 为企业提供了显著的经济效益。1980年到 1998年, 每吨聚丙烯的固定成本平均以每年

7%的速度下降。1994年同 1960年相比, 相对生产成本由 100 减少到 8。聚丙烯的技术进步不仅对聚烯烃工业的发展起到巨大的推动作用, 而且对石油化工技术的发展也产生了重要影响。

## 2 主要技术进展

### 2.1 催化剂研究发挥先导作用

自合成出聚丙烯以来, 催化剂的研究发挥了先导作用, 引导着聚丙烯技术的发展。40多年来, 催化剂的发展至少经历了 5次重大变化(如表 1<sup>[2]</sup>)。

第一代催化剂主要组成是  $TiCl_3$  和  $AlCl_3$  的固熔体, 一般都用金属铝或烷基铝还原  $TiCl_4$  而得。该催化剂的活性低, 产品必须经洗涤除去残留在其中的催化剂, 且含有 10% 的无规物, 聚合物粒度分布宽。第二代催化剂以添加给电子体的 Solvay 催化剂为代表, 催化剂的活性仍不高, 聚合物中灰分的质量分数为  $300 \times 10^{-6}$ , 仍需脱灰和脱无规物。第三代催化剂是以  $MgCl_2$  为载体的载体型高效催化剂, 催化剂具有高活性, 基本上可以不脱灰的优点。第四代催化剂已发展到“超高活性”阶段, 其最突出的特点是向  $MgCl_2$  负载的  $TiCl_4$  型催化剂中加入给电子体。一般制法是将  $MgCl_2$  用醇溶解后, 再与  $TiCl_4$  反应, 用溶解析出法制得粒径受到控制的高性能催化剂。Spheripol 和 Hypol 工艺采用该种高活性催化剂, 等规度高达 98% 以上, 产品平均粒径超过 1 mm, 粒度分布窄, 流动性好。

表1 聚丙烯催化剂的进展

Table 1 Progress of polypropylene catalyst

发展阶段	代表结构	催化剂活性	等规度, %
第一代 (60年代)	$\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$	$1 \times 10^3^*$	~
第二代 (1970年)	$\text{TiCl}_3 \cdot \text{R}_2\text{O} \cdot \text{TiCl}_3$	$5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4^*$	$\geq 95$
第三代 (1975年)	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{PhCOOEt}$ 或 $\text{CH}_3\text{PhCOOEt}$	$5 \times 10^5^*$ $1.4 \sim 4.0 \times 10^4^{**}$	92~94
第四代 (1980年)	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Ph}(\text{COO}i\text{Bu})_2$	$3 \sim 6 \times 10^4^{**}$	$\geq 98$
第五代 (1988年)	茂金属催化剂	$2 \times 10^7^*$	~99

\* 单位质量活性组份催化生成的聚合物单位质量数; \*\* 单位质量催化剂催化生成聚合物的单位质量数

茂金属催化剂可称为聚丙烯的第五代催化剂。茂金属催化剂是锆、钛等金属与烷氧基铝齐聚物助催化剂结合的产物。同齐格勒-纳塔类型的催化剂相比,茂金属催化剂具有两个基本特点:一是具有相同的单一活性中心;二是能准确地控制聚合过程,可以得到分子链长度和共聚单体含量几乎相同的聚合物。采用茂金属催化剂可使聚丙烯低分子量部分减少,从而分子量分布变窄;可提高对氢的灵敏度,直接在聚合反应器中生产熔体指数非常高的聚合物;有罕见的间规聚合特性,因而可以合成间规聚丙烯等等,这些都是采用传统齐格勒-纳塔催化剂难以作到的。到1998年世界已有近40亿美元的投入用于茂金属/单中心催化剂的研究、开发和生产,已申请专利有2000多份,美国、西欧和日本的大型聚烯烃生产公司几乎都涉足茂金属催化剂的研究开发,几家大公司已建立了工业化生产装置<sup>[3]</sup>。90年代中期,采用茂金属催化剂生产聚丙烯进入半工业和工业化阶段。目前,Exxonmobil、BASELL<sup>①</sup>等公司已有工业装置,还见到关于建设 $10 \times 10^4$  t/a等规聚丙烯和 $2 \times 10^4$  t/a间规聚丙烯装置的消息。目前,已工业化或半工业化规模生产茂金属聚丙烯的公司有3家,正在开发这项技术的至少有16家。即将投产的100 t/a茂金属催化剂生产装置足以满足生产 $100 \times 10^4$  t/a聚丙烯的需要<sup>[4]</sup>。

近年来,非茂单活性中心催化剂的开发也相当活跃。镍、钨等后过渡金属,钨系金属络合物,硼杂六元环和氮杂五元环等催化剂也表现出和茂金属类似的特点,在聚合物的相对分子质量、相对分子质量分布、支化度和组成方面可以进行精密控制和预设计。面对单活性中心催化剂的挑战,齐格勒-纳塔类型催化剂的改进仍在继续进行,并取得了许多新的成就。Borealis公司称,他们开发的称为

BC1的齐格勒-纳塔型催化剂不但可以制造极窄分子量分布的单峰分布产品,且能制造宽分子量分布的双峰分布产品。这种催化剂已经在Borealis公司现有的催化剂装置中得到应用<sup>[5]</sup>。

回顾聚丙烯催化剂的开发历程,第一代到第四代催化剂研究开发的主要目标在于提高催化剂的效率和定向能力,而第五代茂金属催化剂研究开发的目标主要在于能否用茂金属催化剂制备出新的、性能价格比更优良的聚丙烯产品<sup>[2]</sup>。

## 2.2 聚合工艺向简化流程方向发展

几十年来,聚丙烯的工艺技术进步着眼于简化流程,实现无需脱灰、无需脱无规物、无需溶剂回收并最终实现无需造粒的目标。1994年与1960年相比,聚丙烯生产工艺已由14步减少到6步。进入80年代后期,不同方法相互借鉴和组合,形成了几种典型的工艺技术。

从反应介质及反应器构型看,丙烯聚合大体可以分为三大类。一是溶剂法。丙烯、催化剂溶于或分散于惰性烃类溶剂中,随聚合反应的进行,聚合物逐步析出,反应系统呈浆液状,采用釜式搅拌反应器。由于反应系统存在惰性溶剂,有利于控制反应温度,确保产品质量。这种工艺在聚丙烯工业化初期曾广泛应用,我国燕山石化1号聚丙烯装置、辽阳化纤聚丙烯装置采用的是溶剂法。由于系统中有大量不参加反应的溶剂循环必然会给流程安排,降低物耗、能耗带来许多难以克服的困难。因此,进入90年代后,采用溶剂法工艺的生产能力所占比例已经降到20%以下。

二是液相本体法。反应直接在液相丙烯单体中

① 2000年10月,Shell和BASF将TARGOR、MONTELL和ELENAC合并为BASELL。

进行。反应器可以是釜式,也可以是环管式。本体法工艺革除了溶剂,流程大为简化。同气相法相比,聚合条件相对缓和、产品范围宽、设备制造要求容易满足,特别是对均聚产品的适应性好。至今,本体法仍在发展,到90年代末,本体法约占聚丙烯总生产能力的50%以上。

三是气相法工艺。催化剂是固体颗粒,反应在丙烯气相中进行。反应器可以是流化床,也可以是搅拌床。气相法目前占总生产能力的25%,但它适应了嵌段聚丙烯生产的需要,约有80%~85%的嵌段聚丙烯是采用气相法生产的。

为了适应产品开发的需要,国外聚丙烯技术供应商采用组合工艺通过反应器串联,将本体法与气相法有机结合起来应用,形成了各种工艺技术。

Spheripol工艺由BASELL公司开发,采用高产率球形载体催化剂,使用一个或多个环管反应器生产丙烯均聚物或无规共聚物。生产抗冲嵌段共聚物时,需要串联一个或多个气相反应器。其90年代的新发展是直接利用共聚单体在反应器中聚合制得聚丙烯合金Catalloy和Hivalloy系列树脂产品。环管反应器传热效率高,物料均匀,产率可达400 kg/h·m<sup>3</sup>。产品范围宽,熔体指数从0.01~40 g/min,甚至更高。全球采用该工艺的生产装置超过78套,生产能力约1 100×10<sup>4</sup> t/a,是应用最广泛的聚丙烯工艺技术。

Novolen工艺为气相法,采用立式搅拌床双釜流程和硅胶为载体的改性齐格勒-纳塔催化剂,具有生产双峰聚合物的灵活性。该工艺由BASF公司开发,采用高效催化剂后,其无规共聚物乙烯含量可达6%,抗冲共聚物乙烯含量可达25%。

Borstar工艺由Borealis公司开发,是最新的聚丙烯工艺技术。该工艺将本体法和气相法结合起来,环管反应器和气相反应器串联,其环管反应器在临界温度附近的80~92℃操作,高出其他工艺选定的温度(70℃左右)。如果聚合反应在高于临界温度下进行,就可较好解决“气泡”问题,使氢气加入量的限制大为放宽,为生产熔体指数很高和相对分子质量分布很宽的特殊牌号创造了条件<sup>[5]</sup>。

此外,三井油化公司的Hypol技术(液相本体法)、bp-Amoco/Chisso的气相法聚丙烯以及UCC公司Unipol气相聚丙烯技术等均各具特色,在相互竞争中不断发展。综上所述,催化剂技术进步推进了聚丙烯工艺技术的不断改进,使经济、简化的

本体工艺和气相工艺成为聚丙烯产业的主体技术。

### 2.3 产品性能不断提升

几十年来,随着催化剂和聚合工艺的不断发展,各种牌号的聚丙烯均聚物、共聚物及共混物大量涌现<sup>[6]</sup>。通过改进结晶度、相对分子质量分布及改变分子链结构,开发出许多新牌号产品,包括间规聚丙烯等新品种,使聚丙烯产品性能不断提升,一些牌号已经进入了工程塑料的行列。

表2列出了40年来各阶段聚丙烯材料的发展演变情况。

表2 聚丙烯大品种的发展情况<sup>[7]</sup>

Table 2 Development of variety of polypropylene

年份	聚丙烯品种
1950	均聚聚丙烯
1960	聚丙烯共聚物
1970	聚丙烯共混物
1980	聚丙烯复合材料
1990	反应器直接制造的聚丙烯合金
2000	聚烯烃工程塑料

60年代出现了低熔点、易加工和具有较好透明性的无规共聚物<sup>[9]</sup>。70年代又推出了通过共混的方法而得到的聚烯烃共混物<sup>[10,11]</sup>,材料的韧性与耐久性得到了很大提高。80年代出现了矿物与玻璃纤维增强的聚丙烯复合材料,聚丙烯材料的性能得到进一步提高。90年代,直接利用各种共聚单体在反应器中聚合得到“聚丙烯合金”,克服了以往采用熔融共混方法的局限性,可以按一定的目标来调控聚合物结构,大幅度提升了聚丙烯的性能,使之能与其它高性能树脂竞争<sup>[10]</sup>。

就聚丙烯树脂本身看,调整它的分子构成和结构是提升聚丙烯性能的关键。随着聚丙烯结晶度的提高,刚性、韧性和耐热性可以明显改进。通过添加成核剂等方法可以将结晶度提高到70%以上,这种具有特别均匀致密球晶结构的聚丙烯性能可与ABS相竞争;低结晶度聚丙烯柔软性好,又能与高压聚乙烯、EVA相媲美,它的挠曲模量80~500 MPa,断裂伸长率大于400%,熔点150~160℃,耐热温度高于聚氯乙烯,密度仅为聚氯乙烯的2/3,还具有高的熔融强度,可制成发泡材料<sup>[2]</sup>。

改变聚丙烯的相对分子质量分布可以改变其加工性能。用高效催化剂可以获得窄相对分子质量分布的聚丙烯,采用茂金属催化剂甚至可以制得相对

分子质量分布 2 以下的产品, 其分子取向性好, 是生产无纺布和超细旦高强度纤维的优质原料。

改变加入共聚单体种类和数量, 或者加入几种共聚单体, 可以使聚丙烯的性能有很大变化。用乙烯作共聚单体已经相当普遍, 有的工艺已经能够容许加入质量分数高达 38%~40% 的乙烯, 得到的聚丙烯和乙丙橡胶的性能非常接近。除了加入乙烯外, 还可加入丁烯-1 作共聚单体, 得到的共聚物可以作热合涂层和收缩膜。用苯乙烯作共聚单体, 得到的接枝共聚物可以制得性能与 ABS、聚碳酸酯相近的产品。

通过共聚, 特别是嵌段共聚引入各种“功能链段”, 赋予聚丙烯材料一些新的优异性能<sup>[7]</sup>, 是当今提升聚丙烯性能的重要研究方向。另外, 通过物理共混、填充、交联、增强、发泡等手段进行各种间接改性, 也可使聚丙烯的某些性能有明显提高。

茂金属催化剂可以制得不同立构规整性聚丙烯。用茂金属生产的等规聚丙烯具有相对分子质量分布窄、分子链立构性好、结晶速度快、刚性较高结晶聚丙烯高 30%, 耐热性、低温热封性和透明性优良等优点, 但由于相对分子质量分布窄使其加工性受到影响。BASELL 公司的高透明等规聚丙烯 (METOCENE) 向通用和高抗冲改性聚苯乙烯 (HIPS) 提出挑战, 可以取代苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN)、丙烯酸酯 (AC) 和聚碳酸酯 (PC), 用于透明包装、家庭、办公用品和食品包装。该公司已有 10 多个商业和实验 METOCENE 牌号。Exxonmobil、Hoechst 公司均有商业化的茂金属等规聚丙烯产品牌号<sup>[8]</sup>; 用茂金属催化剂生产的间规聚丙烯相对分子质量分布非常窄, 透明性、耐辐射性、绝缘性好, 耐冲击性和韧性优良, 与其它树脂相容性好, 但刚性和硬度低, 由于相对分子质量分布窄, 结晶速度低于等规聚丙烯, 也使其加工性能受到影响。这类产品的目标市场是包装、薄膜、纤维及注塑制品<sup>[8]</sup>。

## 2.4 产品应用范围越来越广

70 年代以前, 聚丙烯受其冷脆性、耐老化性和电学性能等的影响, 限制了它的应用范围, 在注塑、纤维和薄膜三大应用领域中, 主要用于加工日用容器、器皿、汽车饰件、编制纤维和一般薄膜。随着聚丙烯性能的改进, 应用范围越来越广<sup>[7]</sup>。不仅进入 ABS 等工程塑料和聚乙烯应用的一些领域, 而且还在汽车、包装、纺织等领域开辟了新的

用途, 占据了其他合成树脂难以匹敌的地位。

由于聚丙烯流动性能的改进, 解决了吹塑大型部件的困难, 在汽车保险杠、风扇罩、顶灯罩、汽车挡风玻璃等方面得到应用。从有利于回收材料的角度考虑, 聚丙烯成为汽车制造厂重点选用的材料, 如 BASELL 公司在研究全部采用聚丙烯的保险杠, 开发门板和内装饰板。增强聚丙烯在汽车保险杠、油箱、电池槽、空气导管、空调导管等方面的应用占有越来越大的优势, 已上升为汽车领域应用比例最大的合成树脂品种。

由于聚丙烯纤维染色技术和无纺布应用技术的突破, 聚丙烯纤维由地毯丝、编制丝、鱼网丝等拓展到装饰、服装、工程以及医药卫生等领域。在包装领域, 聚丙烯双向拉伸薄膜 (BOPP) 异军突起, 成为各种包装薄膜的有力竞争者。在各类容器中, 聚丙烯所占的地位也越来越重要。

据报道, 少量 (质量分数为 2%~5%) 纳米级的粘土颗粒可以在不明显降低塑料透明度和增加密度的前提下, 改善材料的阻隔性、收缩性、耐燃性和耐翘曲性, 使得到的复合材料的综合性能有巨大改善。聚丙烯纳米塑料用于制造汽车油箱, 成本低于现行的多层阻隔结构的材料。福特汽车公司已经探索了几种方法, 通过混合制取聚丙烯纳米复合材料; 丰田汽车公司中央研究开发实验室用质量分数为 5% 的粘土和顺酐改性的聚丙烯低聚物在双螺杆挤出机中得到了聚丙烯纳米复合塑料<sup>[12]</sup>。

茂金属聚丙烯的发展进一步拓展了聚丙烯的应用, Exxonmobil 公司 Achieve 系列产品主要用于挤塑和无纺布生产, 等规共聚物还可生产 BOPP 和流涎膜, MDK253 牌号的目標市场是家用器皿和仪表盘制品, 以取代传统的等规聚丙烯、填充聚丙烯和 ABS。BASF 公司最近推出的 NOVOLIN 茂金属等规聚丙烯韧性好, 透明性接近 PET, 可用于要求透明性和耐冲击的薄壁模塑食品容器<sup>[8]</sup>。

## 3 我国聚丙烯产业迅速发展

### 3.1 生产能力快速增长

聚丙烯综合性能优良, 用途广泛, 原料丙烯除来自乙烯装置外, 还可直接由催化裂化得到补充。因此, 在我国五大合成树脂中增长速度最快, 1986~1996 年年均增长速度达到 26.1%, 自 1996 年起, 总产量超过聚氯乙烯成为仅次于聚乙烯的第二大通用合成树脂品种。近 10 年来, 我国聚丙烯生

产能力、产量、消费量等情况如表3示:

表3 我国聚丙烯生产能力产量进口量和表观消费量

Table 3 Capacity, production, amount of import and apparent consumption during recent 10 years in China		10 <sup>4</sup> t		
年份	生产能力	产量	进口量	表观消费量
1990	62.9	37.8	21.8	59.1
1991	72.5	57.6	56.2	113.5
1992	86.8	72.2	62.4	134.0
1993	98.8	76.8	59.4	137.6
1994	102.4	91.9	81.1	172.5
1995	147.3	102.1	110.9	211.4
1996	171.2	140.9	112.7	241.1
1997	200.6	188.1	125.3	311.5
1998	261.9	207.5	154.5	359.2
1999	305.6	268.8	147.3	415.2

90年代,一大批连续聚合装置投产,其中仅1997~1999年即投产了10套,增加生产能力83×10<sup>4</sup> t/a。为了满足市场对聚丙烯的急需,90年代建成的一部分装置还进行了消除“瓶颈”扩能改造,使我国聚丙烯生产能力得到进一步增长。

### 3.2 催化剂实现国产化

我国研究开发聚丙烯催化剂已有40多年的历史,先后研制成功常规三氯化钛催化剂、络合型催化剂、高效催化剂,已工业化的高效催化剂主要有N型催化剂、CS型催化剂、DQ球形催化剂等。

N催化剂活性高(本体聚合2 h,单位质量催化剂生成聚合物的单位质量数达(7~9)×10<sup>4</sup>),聚合氢调敏感性好,定向能力强,粒径分布可根据工艺需求控制。N催化剂生产的聚丙烯性能优良,等规度最高可达99.9%,结晶度比其它催化剂生产的聚丙烯高2个百分点,具有优良的耐老化和耐辐射性能。经过不断改进,研究出适应不同工艺的十几个牌号的N型催化剂,并形成了60 t/a生产规模,可生产均聚、无规共聚等多种牌号聚丙烯产品。该技术已获得中国、美国、日本等多国专利,已转让到美国,并建成了60 t/a生产装置,应用于世界上多种聚丙烯工艺。DQ型催化剂属于第四代球形钛系载体型高效催化剂,具有活性高(本体聚合2 h,单位质量催化剂生成聚合物的单位质量数达(5~6.5)×10<sup>4</sup>),聚合物粒形、流动性、等规度调节性好,聚合氢调敏感性优良等特点,各项性能已达到或超过引进的同类催化剂的水平,成功地应用于环管聚丙烯装置的均聚、无规共聚和嵌段

共聚物的生产。20 t/a的DQ型催化剂制备装置已于1999年11月底建成投产。目前正在开发采用新型给电子体的高氢调敏感性、超高活性、聚合时可不加外给电子体的聚丙烯ND催化剂以及适于气相聚合工艺的聚丙烯GP催化剂。

近年来,国内多家研究单位开展了茂金属催化剂的研究开发工作,其研究领域包括茂金属化合物的合成、茂金属催化剂研究以及长寿命高活性铝氧烷的研究等,已取得可喜进展<sup>[2]</sup>。中国石化北京化工研究院与南开大学合作,合成了新型桥联茂锆催化剂并实现了反应法负载化,用于丙烯本体50℃聚合时,等规聚丙烯等规度为90%,熔点达156℃,表观密度0.33 g/cm<sup>3</sup>,当[Al]/[Zr]大于1 000时催化剂活性达1.5×10<sup>7</sup> g/(mol·h)。中国石化石油化工科学研究院合成了二苯基亚甲基桥环戊二烯基芬基二氯化锆茂金属加合物,催化丙烯聚合得到了间规聚丙烯,并进行了聚合工艺研究<sup>[8]</sup>。

### 3.3 新产品开发不断取得新进展

长期以来,编制品一直是聚丙烯的第一大消费领域,每年消费量约150×10<sup>4</sup> t,包装次之,注塑占第三位。国内聚丙烯产品多半是均聚大宗产品,许多专用料大量从国外进口。为了顶替进口,近年来聚丙烯新产品开发取得了可喜的成绩。2000年,石化集团公司突出抓BOPP、流涎膜、聚丙烯纤维、烟用丝束、洗衣机内桶等主要专用料的生产,全年提供市场80.79×10<sup>4</sup> t专用料,同上年相比,增长幅度达到72%。

### 3.4 开发聚丙烯成套技术

70年代初国内开发了常规三氯化钛催化剂和溶剂法连续聚合工艺,建成了小型工业生产装置。70年代中期又开发了络合型催化剂及本体聚合工艺,为国内间歇本体法聚丙烯装置的建设提供了技术。为了给我国聚丙烯产业发展提供技术支撑,1996年原石化总公司决定开发聚丙烯成套技术,并将聚丙烯技术开发纳入“十条龙”攻关。几年来,攻克了聚丙烯N催化剂在大型环管聚丙烯工业装置上应用的关键技术,先后在上海石化和抚顺石化环管聚丙烯装置上进行了工业试验,实现了N催化剂在环管聚丙烯装置上的长周期工业应用并进行了产品牌号开发。开发成功炼厂气丙烯精制技术,扩大了聚丙烯原料来源。工艺设计方面,在消化吸收引进技术的基础上,开发出一套设计方法,可以进行7×10<sup>4</sup> t/a和10×10<sup>4</sup> t/a环管聚丙烯装

置工艺设计、工程设计,具备了设计不同规模环管聚丙烯装置的能力。解决了关键设备大型环管反应器设计、制造的技术难题,实现了核心设备反应器的国产化。几年来,采用国产成套技术相继建成了7套 $7 \times 10^4$  t/a、1套 $10 \times 10^4$  t/a环管聚丙烯装置,设备国产化率达80%,总生产能力约 $60 \times 10^4$  t/a。这些装置均一次投产成功,产品质量优良,消耗指标先进,产品顶替了进口,为企业增加了巨额经济效益,结束了大型聚丙烯装置长期依赖进口的局面。与以往成套引进相比,由于实现了成套技术国产化,每套装置总投资下降了30%以上。装置采用国产N催化剂,与使用进口催化剂相比,每吨产品生产成本约降低100元。聚丙烯成套技术的开发成功是石油化工成套技术开发的突破,增强了石油化工技术实现国产化的信心。

#### 4 展望

从国际市场看,世界经济的发展带动全球石化产品需求持续增长。1980~1999年全球乙烯消费量从 $3\,500 \times 10^4$  t增加到 $8\,500 \times 10^4$  t,年均增长4.8%,预测全球乙烯需求量2005年将达到 $1.1 \times 10^8$  t,2010年将达到 $1.4 \times 10^8$  t,年均增长4.6%。下游石油化工产品将得到相应发展,其中聚丙烯由于具有价格性能比的优势,以及树脂密度较低、加工性能优良等特点,使其成为近年来增长最快的通用树脂。

过去20年中,供应石化工业的丙烯由 $1\,520 \times 10^4$  t/a增加到 $5\,120 \times 10^4$  t/a,平均年增长率为6.3%,主要由快速发展的聚丙烯工业的需求所推动。有人预测,2000~2009年聚丙烯工业的年增长率为5.9%,明显超过其它聚烯烃<sup>[13]</sup>。表4列出了近10年世界聚丙烯生产能力增长的情况<sup>[14]</sup>。聚丙烯树脂一直高速增长的原因得益于几个方面,其中25%是由于经济增长和开辟了新的应用领域;60%是由于替代了其他热塑性树脂;15%是由于替代了其他材料,如玻璃、纸和其他金属。国外一些大型石化公司预测,今后几年聚丙烯需求年增长率为6%~8%,远高于其他通用合成树脂4%~5%的水平<sup>①</sup>。

从国内市场看,随着国民经济的持续快速发展,我国石化产品的需求增长很快,1990~1999年,乙烯消费量从 $200 \times 10^4$  t/a增长到 $818 \times 10^4$  t/a,年均增长16.9%,五大合成树脂表观消费量

从 $277 \times 10^4$  t/a增长到 $1\,642 \times 10^4$  t/a,年均增长21.9%。其中聚丙烯的需求量增长更为迅猛,表观消费量由1990年的 $59 \times 10^4$  t增长到1999年的 $415.2 \times 10^4$  t。预计在21世纪前15年,由于丙烯来源可由炼厂气作补充,聚丙烯性能不断改善,应用范围继续扩展,聚丙烯的发展仍将维持一个相当高的速度。据预测2005年我国聚丙烯的需求量将达 $(590 \sim 600) \times 10^4$  t,2010年将达 $(835 \sim 861) \times 10^4$  t,2015年将达到 $(1\,080 \sim 1\,126) \times 10^4$  t<sup>②</sup>。为适应这一需求,我国的聚丙烯产业将得到更大的发展。

表4 世界聚丙烯生产能力

Table 4 Polypropylere capacity in the world

年度	1991	1994	1997	1998	1999
生产能力 / $\times 10^4$ t·a <sup>-1</sup>	1 690.9	2 083.2	2 707.7	2 817.0	3 095

为加快聚丙烯产业的发展,满足国民经济发展对聚丙烯产品的需求,需要着重做好如下工作:

##### 4.1 挖掘装置潜力,提高产品竞争能力

立足现有装置,加快技术改造,是提高产品竞争力的重要途径之一。我国现有环管法聚丙烯装置17套,规模从 $(4 \sim 14) \times 10^4$  t/a,其中茂名石化的 $14 \times 10^4$  t/a聚丙烯已挖潜改造到 $17 \times 10^4$  t/a,上海石化两套 $7 \times 10^4$  t/a的聚丙烯已分别扩能改造至 $10 \times 10^4$  t/a,并增加了新牌号。通过多年的实践,设计单位和生产单位相结合,已掌握了消除“瓶颈”、挖潜改造的技术,在不改动反应器和不新增挤压机的前提下,通过改造反应器撤热系统和下游“瓶颈”设备,挖掘装置的最大潜力,达到少投入多产出的目的。天津联化和中原乙烯的 $4 \times 10^4$  t/a聚丙烯已改造到 $6 \times 10^4$  t/a,小时生产能力提高40%左右。采用国产技术的 $7 \times 10^4$  t/a聚丙烯在装置基本不需大的改动情况下,对反应器撤热系统等稍加改造,可使装置生产能力达 $10 \times 10^4$  t/a。对于三井油化釜式法和国产釜式法聚丙烯装置,设计单位也已掌握了一整套消除“瓶颈”扩能改造技术,有的已完成了改造。尚未实施挖潜改造的装置,都应采取消除“瓶颈”挖潜增效的策略,用最

① 中国石化集团公司经济技术研究院:石化发展战略及“十五”规划参阅资料,第三卷,1999:50

② 雷燕湘.世界聚丙烯市场发展趋势及增长点分析.中国石化集团公司聚丙烯发展研讨会论文集,1999:15~28

少的投资,扩大生产能力,降低成本,增加效益。设计单位应在技术改造的过程中不断进行总结,提出一套消除“瓶颈”扩能改造的先进技术,支持我国聚丙烯产业的发展。生产企业还要加强生产管理和生产技术攻关,减少物耗、能耗,降低生产成本,提高产品质量和装置生产操作水平,增强产品的市场竞争力。

#### 4.2 加强新产品、新牌号的开发和应用研究

我国大型聚丙烯装置引进时,一般都引进了包括均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物在内的很多牌号。据统计,石化集团公司现有聚丙烯装置仅无规共聚物和抗冲共聚物就引进了539个牌号,但经常生产的只有51个牌号,不到引进牌号的10%,许多牌号从来没有生产过<sup>①</sup>。目前大多数聚丙烯装置都是以生产大路货(如F401)为主,导致通用料过剩,高档专用料短缺,有的即使生产专用料,档次也不高,为进口高档专用料提供了市场。为此,必须加强聚丙烯新产品、新牌号的研究开发,特别是高档专用料的研究开发。

按市场需求和装置特点,合理分工开发新产品。对以炼厂气为原料的聚丙烯装置,由于只能生产均聚物,应多生产市场有销路的均聚专用料。以乙烯装置的丙烯为原料的聚丙烯装置,应根据市场需求,多生产共聚产品,其中单线生产能力较大的装置,应生产批量较大的专用料,减少牌号切换次数。生产能力较小的装置,应多生产附加值高、市场容量相对较小的专用料。

增强自主开发牌号的能力。目前聚丙烯技术开发的重点是提高产品性能、质量,使其向高性能化方向发展。国外公司在新产品开发中十分重视研究树脂加工性能和应用性能与树脂微观结构的关系,在微观结构设计(或称分子设计)的基础上,进行树脂合成和催化剂的改进,最终实现一种新牌号的开发。当前还做不到真正的“定量”分子设计,较多的做法是利用已有的有关结构与性能方面的规律性认识,配合流变性能和结晶行为的研究进行牌号开发<sup>②</sup>。从改变聚丙烯的结晶度、相对分子质量分布、分子链结构以及树脂中聚合物的组成等方面研究微观结构变化对聚丙烯性能的影响<sup>[2]</sup>。为此要尽快完善聚丙烯中试和表征实验室的建设,开展聚丙烯微观结构与表征研究,为新牌号开发提供必要的研究手段,深化有关结构与性能的规律性认识。当前特别要抓好高抗冲、高刚性、高模量和双峰聚

丙烯等系列产品开发工作。

在应用研究方面,国外大型石化公司为了开拓自己的聚丙烯市场,投入大量人力物力,直接介入终端消费市场,在汽车、建筑、包装、纺织、信息等各个领域开展应用研究,建立起各种“加工研究中心”,其投资力度、研究深度和工作的广度,甚至超过了下游工业本身。目前,国内聚丙烯生产企业首先应通过提供更完善的售前、售后服务,包括介绍加工性能、加工参数,指导改进加工工艺,提高国产聚丙烯树脂的使用水平。进而,由合成树脂加工应用中心利用现有大宗牌号,进行二次加工改性,使产品获得新的功能。必要时,还要建设一批专用料生产企业,充分满足下游客户的需求,在这方面,还有很大的发展潜力。

#### 4.3 加快聚丙烯催化剂的研究开发

每当新一代聚丙烯催化剂出现,都会引起聚丙烯工艺的革新和新产品的问世。为了加快我国聚丙烯产业的发展,必须加快聚丙烯催化剂的研究开发。新型聚丙烯催化剂的研究开发,应包括齐格勒-纳塔体系催化剂的改进和单活性中心催化剂(如茂金属)的研究等。我国应在实现N催化剂、DQ型和CS型等催化剂工业化和系列化应用的基础上,加快醚类高活性新型聚丙烯催化剂和气相法聚丙烯催化剂的研究开发,力争有所突破,业已开展的茂金属催化剂的研究也应持续进行下去,争取在世界新一代聚丙烯催化剂领域挤占一席之地。

#### 4.4 开发具有我国特色的聚丙烯成套技术

40年来,我国在聚丙烯催化剂的研究开发方面投入了比较多的人力、物力,取得了显著的成绩。但在聚合工艺研究方面却比较薄弱。近年来,虽然在消化吸收引进技术的基础上自行设计,建设了10余套生产装置,但缺乏适应我国催化剂特点、具有我国特色的聚丙烯工艺技术。因此,我们要在加紧开发第二代环管聚丙烯成套技术的基础上,在开发新型催化剂的同时,开展聚合工艺和工程研究,争取尽早开发出具有我国特色的聚丙烯成套技术,为我国聚丙烯产业的发展提供技术支撑,并为聚丙烯技术走向世界创造条件。

#### 4.5 用信息技术提升聚丙烯产业

<sup>①</sup> 中国石化集团公司科学技术委员会聚丙烯发展专题研讨会论文集,1999,9~14

<sup>②</sup> 中国石化集团公司科学技术委员会聚丙烯发展专题研讨会论文集,1999,62

从集散型控制 (DCS)、先进控制技术 (APC) 的应用, 到全厂管控一体化 (SIMS), 信息技术的应用已在聚烯烃工业的技术进步中起到了重要作用。先进控制在聚丙烯装置上的应用, 可以实现平稳操作、提高产率、改善产品质量、缩短不同牌号切换的时间、降低丙烯及催化剂单耗、提高经济效益的目标。例如扬子石化和上海石化的聚丙烯装置实施先进控制技术后, 显著地提高了装置的操作水平, 并分别取得了 989 万元和 589 万元的年效益。通过在聚丙烯装置上应用先进控制技术的试点, 石化集团公司正在其聚丙烯装置上逐步推广应用先进控制技术, 国内其它聚丙烯装置也应加大推广应用先进控制技术的力度。此外, 计算机的应用也为深入了解聚合反应和聚丙烯微观结构提供了手段, 生产中信息管理技术的应用, 为提高装置管理水平创造了条件。

## 5 结语

回顾 20 世纪后半叶, 中国的聚丙烯产业随着石化工业的发展已形成一定的规模, 产品广泛应用到国民经济和人民生活的各个领域, 每年为国家创造巨大的经济效益和社会效益。展望 21 世纪, 中国的石化工业具有广泛的发展空间, 聚丙烯产业将得到更大的发展, 聚丙烯技术更拥有巨大的发展潜力。中国石化工业应把聚丙烯技术作为石化的主体技术之一加以重点发展。

### 参考文献

- [1] Lyn Tattum. Polypropylene—the clear growth leader [J]. *Chemical Week*, August 11, 1999: 4~7
- [2] 金茂筑. 聚丙烯 40 年[J]. *合成树脂及塑料*, 1995, 12(4): 1~6
- [3] Don F. Bari. Polyolefins: Survival of the Fittest. Part 2-Technical Review[C]. *ChemSysms' Annual U. S. Chemical Conference 1999*
- [4] What Does the Future Hold for mPP? [J]. *European chemical News(Extra copies)*, 1999, 78(5): 20~21
- [5] Peter Taffe. Does Bostar Shine? [J]. *European Chemical News(Extra Copies)*, 1999, 78(5): 17~21
- [6] 荣峻峰等. 聚丙烯的发展及展望[J]. *石油炼制与化工*, 1997, 28(11): 32~36
- [7] Paolo Galli. The Breakthrough in Catalysis and Processes for Olefin Polymerization: Innovative Structures and a Strategy in the Materials Area for the Twenty-First Century[J]. *Progress Polymer Science*, 1994, 19: 959~974
- [8] 黄葆同 陈伟. 茂金属催化剂及其烯烃聚合物[M]. 化学工业出版社 2000, 181—209
- [9] T. Simonazzi, G. Cenchin, S. Mazzullo. An Outlook on Progress in Polypropylene-based Polymer Technology [J]. *Progress Polymer Science*, 1992, 16: 303~329
- [10] P. Galli, S. Danesi, T. Simonazzi, Polypropylene Bases Polymer Blends: Fields of Application and New Trends [J], *Polymer Engineering and Science*, 1984, 24(8): 544~554
- [11] J. Varga. Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene [J]. *Journal of Materials & Science*, 1992, 27: 2557~2579
- [12] Lilli Sherman. : A Little Goes A Long Way[J]. *Plastic Technology*, 1999, 45(6): 52~54
- [13] Strong demand for olefins in 2000~09 period[N]. *Eur Chem News*. April 17/23. 2000

## Technology Progress of Polypropylene

Yuan Qingtang

(China Petro Chemical Corporation, Beijing 100029, China)

[Abstract] This paper briefly reviews technical progress of polypropylene over nearly half century and summarizes the main technology progress of polypropylene in China and abroad, while simply researching into the future development direction of polypropylene technology in China.

[Key words] polypropylene; technical progress; development direction