

世界聚乙烯工业现状及生产工艺新进展

崔小明

(北京燕山石化公司研究院,北京 102550)

摘要 概述了世界聚乙烯(PE)工业的生产和消费现状,介绍了PE生产工艺的最新进展,如冷凝及超冷凝技术、不造粒技术、共聚技术、反应器新配置技术、双峰技术等。提出了发展我国PE工业生产的建议。

关键词 聚乙烯 生产现状 消费现状 生产工艺

聚乙烯(PE)树脂是通用合成树脂中产量最大的品种,主要包括低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)及一些具有特殊性能的产品,其特点是价格便宜、性能较好,可广泛应用于工业、农业及包装等领域,在塑料工业中占有举足轻重的地位。

1 世界PE工业现状^[1]

20世纪90年代,世界PE工业经历了快速发展时期,生产能力平均年增幅达到约6.0%,特别是亚洲和中东地区石化工业的发展,为世界PE工业的发展带来了机遇。2004年世界PE树脂的总生产能力约为7165万t,消费量约为6079万t,比2003年增长约6.6%,除非洲、亚洲、大洋州、中南美和西欧有缺口外,其它地区基本上是生产能力大于需求。预计到2008年世界PE树脂的总生产能力将达到约8175万t,消费量将达到约7108万t。其中中东地区是生产能力增长最快的地区,年均增长幅度将达到约11.4%,到2008年生产能力将达到990万t。需求量增长最快的地区为亚洲,年均增长幅度将达到约6.8%,约占世界需求总增量的46%。2003年世界经济开始复苏,特别是美国和西欧的经济复苏,带动了世界PE消费的增长。同时我国经济的高速增长,使国内对PE的需求仍保持良好的态势。由于世界化工行业开始进入新的景气周期,国际PE价格在2003年出现大幅度上涨,估计这种景气状态将持续到2006年。

世界PE工业正在发生重大的变化,生产能力越来越集中在少数大的生产厂商手中,企业重组继续进行。继Dow化学公司并购联碳公司,埃克森公司和美孚公司完成合并,巴斯夫公司和壳牌公司把Elence公司、Targor公司和Montell公司合并成立巴塞尔(Basell)公司,雪佛龙和菲利普公司合并成立雪佛龙-菲利普公司之后,日本的聚烯烃企业也进行了重组,韩国三星石化公司也同道达尔芬纳埃尔夫公司建立了合资企业,使得世界PE的生产能力更加集中。目前,世界前10位PE生产企业的总生产能力已经占到世界PE总生产能力的约45%,其中生产能力位于前两位的道化学公司和埃克森美孚公司的生产能力均超过了600万t/a。

PE一直是世界需求量最大的通用塑料,从近10年的发展情况来看,尽管需求增长率低于聚丙烯,但其年均增长率仍达到了约6.3%。PE树脂需求的快速增长得益于以下几

个方面:一是由于经济的增长和新的应用领域的开辟;二是世界包装产品的变革,使得PE薄膜在几乎所有产品的包装中得到广泛应用。同时HDPE在技术上的突破使得其在管材、中空制品等领域得到广泛的应用。据预测,未来5年内世界PE树脂的需求仍将保持较高的增幅,年均增长率将达到约4.5%。

未来PE树脂的应用领域仍将集中在包装、农业、建筑和电线电缆等方面。其中薄膜仍是PE的最大用途,未来的PE薄膜将更加专业化,扭结包装膜、收缩包装膜、缠绕包装膜、贴体包装膜、充气包装膜、高阻透性膜(阻气、阻光等)、高耐热性膜、选择渗透膜、保鲜膜、抗菌膜等产品的应用比例将逐步增大。

双峰技术很好地解决了PE产品既有良好力学性能又便于加工的矛盾,在薄膜、建材、管道、吹塑成型用料、注塑用料、电线电缆等领域均有广泛的应用。最近推出的PE100产品具有更高的耐应力和抗裂性能,在承受相同操作压力下可生产厚度较薄的管道,从而降低了生产成本。PE100可占领PVC管道的某些市场和许多钢管市场,尤其适用于天然气和石油管道场合,其抗磨蚀性好,抗腐蚀性也优于钢铁材料。

LDPE高透明牌号将成为包装领域的新亮点。LDPE高透明产品是通过改变聚合压力和调整助剂配方实现的。从目前市场应用状况看,高透明LDPE产品很受市场青睐。据美国市场调查机构分析,使用高透明LDPE包装的各类食品的销售量比普通包装的高约30%。未来高透明LDPE薄膜将越来越多地应用于包装面包、水果、熟食等。

单活性中心(SSC)和茂金属催化剂技术的发展,进一步推动了PE生产过程和PE产品的技术进步。据统计,目前世界茂金属和SSC催化剂生产的PE约为150万t/a,其中用于食品包装的约占36%,非食品包装的约占47%,其它方面(医药、汽车和建筑等)约占17%。茂金属LLDPE(mLLDPE)现在约占LLDPE总消费量的15%,预计到2010年这一比例将达到约22%。今后mLLDPE的年均消费增长率将高于LLDPE,达到约15%。由于mLLDPE产品有更好的性能,许多发达国家纷纷采用mLLDPE替代常规的LLDPE。据预测,未来发达国家的LLDPE产量增长的近一半将来自

于 mLLDPE。2007 年世界 LLDPE 的总需求量将达到约 1830 万 t,其中 mLLDPE 的消费量将达到约 280 万 t。埃克森美孚公司在北美推出极低密度 ($0.912\text{g}/\text{cm}^3$) 的 mPE,目标是针对食品和工业包装市场,该产品有很好的韧性和强度,其落锤冲击强度是常规极低密度 PE(VLDPE)的 2 倍以上,而密封温度仅为 85°C 。

涂层用 PE 市场前景也比较广阔。PE 树脂涂层的生产主要集中在复合彩印领域。随着人们对产品包装的重视,包装工业的发展极大地带动了 PE 涂层的增长,且可加工品种不断增加,已应用到纸板、聚酯膜、玻璃纸、聚丙烯膜、聚丙烯编织袋、胶带、布等各种材质,以及离型纸、食品包装制品、建筑用水泥包装等。

2 生产工艺研究新进展

长期以来,在 PE 生产工艺技术领域,一直是多种工艺并存,各展其长。目前并存的液相法工艺有 Nova 公司的中压法工艺、Dow 化学公司的低压冷却法工艺和 DSM 公司的低压绝热工艺。应用最为广泛的浆液法工艺是科诺科菲利浦斯、索尔维公司的环管工艺和赫斯特、日产化学、三井化学等公司的搅拌釜工艺。气相法工艺主要有 Univation 公司的 Unipol 工艺、BP 公司的 Innovene 工艺和 Basell 公司的 Spherilene 工艺。近年来,气相法由于流程较短、投资较低等特点发展较快,目前的生产能力约占世界 PE 总生产能力的 34%,新建的 LLDPE 装置近 70% 采用气相法技术。近年来,在各工艺技术并存的同时,新技术不断涌现。其中冷凝及超冷凝技术、不造粒技术、共聚技术、双峰技术、超临界烯烃聚合技术及反应器新配置等新技术的开发,极大地促进了世界 PE 工业的发展。

2.1 冷凝及超冷凝技术^[2,3]

冷凝及超冷凝技术是 UCC、Exxon 化学公司和 BP 公司开发的,是在一般的气相法 PE 流化床反应器工艺的基础上,使反应的聚合热由循环气体的温升和冷凝液体的蒸发潜热共同带出反应器,从而提高反应器的时空产率和循环气撤热的一种技术。冷凝操作可以根据生产需要随时在线进行切换,使装置可以在投资不需要增加太大的情况下大幅度提高装置的生产能力。装置操作的弹性大,使得该技术具有无可比拟的优越性。采用该技术不仅可以大幅度提高单线最大生产能力,而且进一步降低了单位产品的投资和操作费用,操作稳定性也得到了进一步提高。国外已有大量采用冷凝及超冷凝技术对气相法 PE 装置扩大生产能力的实绩,最高可将生产能力扩大到原有生产能力的 2.5 倍以上。我国扬子石化公司、天津石化公司、广州石化公司、吉林石化公司、中原石化有限责任公司、新疆独山子石化公司等 PE 装置采用该技术扩大生产能力也取得成功。

UCC 冷凝技术的要点之一是将进入混气室的循环气体分成两股,第一股气流直接通过圆盘中心的开孔上升,第二股气流则沿着封头的壁面上升,目的是阻止冷凝液在封头下部的壁面上升,使夹带的冷凝液迅速均匀地雾化并悬浮在气

流中,再通过气体分布板进入流化床层。UCC 公司的冷凝工艺由于允许的冷凝液含量较低,使得提高反应器生产能力的程度也相对较低。但其除采用新型的预分布器外,几乎不需要对反应器进行任何改造,所以在 Unipol 生产装置上被广泛采用。

Exxon 化学公司在 UCC 公司诱导冷凝技术的基础上进一步开发了超冷凝技术。该公司发现,保证反应器内流化状态稳定的必要条件是必须保持流化床密度与树脂表观密度之比(FBD/SBD)大于 0.59。对确定的催化剂和产品牌号来说,SBD 是一定的,而 FBD 则与循环气组成有关,随循环气中重组分烃类冷凝剂含量的增加而降低,当降到某一极限值时流化状态被破坏,无法继续稳定操作。虽然 FBD 与循环气中的凝液量无关,但由于循环气组分中冷凝剂的含量多少直接影响到循环气露点高低及反应器入口的凝液量,因此 FBD/SBD 大于 0.59 这一界限就反映了超冷凝技术在理论上所能达到的最大能力限度。根据这一发现,Exxon 化学公司通过监测 FBD/SBD 进一步将凝液量提高到 35%,实现了扩大生产能力 1.5 倍的目标(尚未达到极限)。

BP 公司结合其流化床聚合工艺开发了有别于 UCC 公司的新冷凝技术。其技术特征是直接向流化床喷射雾化了的冷凝液。1995 年 BP 公司宣布了所谓“高产工艺”(冷凝工艺),即在 PE 气相工艺中引进液体循环,提高排热量,增加生产能力。在该工艺中,循环气体经冷却器冷却后,冷凝液体和未冷凝气体分离,分别进入流化床反应器,未冷凝气体按传统方式返回反应器。冷凝液经过特殊设计的喷嘴雾化后,直接送入流化床进行蒸发换热。虽然这种冷凝操作工艺增加了一些辅助设备和操作步骤,但可获得较好的雾化和换热效果,并且工艺操作调节的灵活性大。BP 公司还称其冷凝工艺可以和茂金属催化剂结合使用。

诱导冷凝和超冷凝技术所使用的惰性冷凝剂可以是异戊烷或己烷,选择的依据主要取决于原料来源和价格。冷凝操作的关键是如何进入和退出冷凝状态。虽然冷凝模式确实有助于消除静电、改善操作,但当循环气中的凝液量达到 2% 左右时却很容易发生结块,因此进入和退出冷凝状态时必须采用适当的操作技术,迅速跨过这个“门槛”。

采用诱导冷凝或超冷凝技术扩大生产能力,除原有反应器保持不变外,反应系统的主要设备均可保持不变。由于循环气的体积流量未变,因此无需更换循环气压缩机(但循环气中增加了重组分,则会导致电机负荷增加),至于循环气冷却器,虽然其热负荷随生产能力扩大而成比例增加,但由于在冷却器中发生了冷凝过程,且循环气组分中导热系数相对高的组分增多,这些都使作为控制热阻的循环气的给热系数增加,因此在一定的扩大生产能力范围内循环气冷却器也不需更换。这三大主要设备效率的提高,使原来占装置界区内硬件投资约 30% 的反应系统费用显著降低,同时由于循环气压缩机所消耗的电能也大幅度减少,因而诱导冷凝技术和超冷凝技术与常规气相法相比,不仅节省投资,而且可

降低操作费用。

2.2 不造粒技术^[4]

随着催化剂技术的进步, 现在已出现了直接在聚合釜中制得无需进一步造粒的球形 PE 树脂的技术。直接生产不需造粒树脂, 不但能省去大量耗能的挤出造粒等步骤, 而且从反应器中得到的低结晶产品不发生形态变化, 这样有利于缩短加工周期、节省加工能量。Montell 公司的 Spherilene 工艺采用负载于 MgCl_2 上的钛系催化剂, 由反应器直接生产出密度为 $0.890 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ 的 PE 球形颗粒, 产品包括 LDPE、LLDPE 和 HDPE, 甚至可以在不降低装置生产能力的情况下生产 VLDPE 和超低密度聚乙烯 (ULDPE)。由于省去了造粒工序, 可使装置投资减少 20%。该工艺把淤浆法预聚技术与气相流化床技术结合起来, 反应先在一个小环管反应器中进行, 然后预聚物连续通过一个或两个短停留时间的气相流化床(两个气相流化床中可控制及维持完全独立的气体组成, 温度和压力可独立控制), 实现了产品设计更大的灵活性。Spherilene 工艺的核心是其催化剂技术。该技术使用的球形钛系催化剂在物理和化学结构上显示出三维空间的特点, 可人为地控制载体本身的物理化学性能, 并控制活性中心在载体上的分布。

2.3 共聚技术

近年来采用共聚技术对 PE 进行改性得到长足的发展。低压 PE 工艺的明显进展之一就是 HDPE 和 LLDPE 的共聚单体从 1-丁烯向高级 α -烯烃(1-己烯、1-辛烯和 4-甲基-1-戊烯)转变。一般认为长链单体共聚的 LLDPE 比短链单体共聚的 LLDPE 具有更高的整体韧性和强度, 且长链单体共聚的 LLDPE 的性能介于 1-己烯与 1-辛烯共聚的 LLDPE 之间, 而 1-辛烯共聚的 LLDPE 韧性最好。随着新型具有良好共聚性能催化剂的开发成功, 以及冷凝及超冷凝进料技术的应用, 许多公司已能经济、有效地生产高级 α -烯烃共聚 LLDPE 树脂。如 Mobil 公司在气相流化床反应器中采用茂金属催化剂, 在与 Z-N 催化剂相同的条件下, 用 1-己烯共聚生产超强 LLDPE, 其透明度甚至好于 LDPE, 雾度约为 6%, 而一般 LLDPE 的雾度约为 16%。Dow 化学公司的 Dowlex 辛烯共聚 LLDPE 同样具有类似的性能。

2.4 反应器新配置技术

最近, 开发大型管式反应器是生产 LDPE 的趋势, 釜式工艺变得越来越过时, 但是 2 台釜式反应器串联操作技术的开发, 使得釜式反应器工艺的生产成本可与管式反应器竞争。住友化学公司在这种反应器配置方面较有经验, 其不仅使用这种配置方式在日本生产 LDPE, 而且将该技术转让给巴西 OPPPTroquimica 公司。2 台釜式反应器串联可使乙烯生成 PE 的转化率至少提高 35%, 装置产量提高达 50%, 同时生产同量 PE 的电力消耗降低, 从而生产每吨 PE 的可变生产费用可降低约 25%。

2.5 双峰技术^[5, 6]

双峰 PE 是指相对分子质量分布曲线呈现两个峰值的

PE 树脂, 双峰 PE 具有优越的物理性能及加工性能。生产双峰 PE 有熔融共混、反应器串联、在单一反应器中使用双金属催化剂或混合催化剂等方法。目前生产商主要采用串联反应器方法, 主要代表有 Univation 公司的 Unipol II 工艺, Basell 公司反应器串联的气相 Spherilene 工艺, Borealis 公司的 Borstar 工艺, 以及 Phillips、Mitsui、Basell、Solvay 等公司开发的淤浆法串联反应器生产工艺等。单反应器法是通过开发含有多个活性中心的催化剂体系, 在一个反应器内合成双峰 PE 树脂。单反应器法能够降低投资成本, 但催化剂费用较高, 开发难度大, 而且产品性能会受到一定的限制。

Borealis 公司开发出生产双峰 PE 的独特 Borstar 工艺, 于 1995 年在芬兰首次建成一套 20 万 t/a 的生产装置并投入运行, 可生产 HDPE、LLDPE、MDPE 等多种牌号的产品。其生产设备主要由独特的淤浆环管反应器和特制的流化床气相反应器串联而成, 整个工艺过程高度灵活, PE 分子质量及其分布易于控制。该工艺采用齐格勒-纳塔催化剂, 产品密度为 $918 \sim 970 \text{ kg/m}^3$, 熔体流动速率 (MFR) 为 $0.02 \sim 100 \text{ g/10 min}$ 。在环管反应器中使用超临界丙烷作为稀释剂, 可以生产构成双峰 PE 中低分子质量峰的聚合物, 而在气相反应器内生产出构成高分子质量峰的聚合物, 并可以根据要求调节分子质量的分布。产品具有良好的力学性能和加工性能, 能适应通用设备加工。

采用 Borstar 工艺生产双峰 LLDPE 膜, 具有优良的加工性、力学强度、撕裂强度和抗穿刺性。挤出覆膜级产品可代替 LDPE 用于钢管涂层和纸张覆膜; 吹膜级产品具有优异的耐环境应力开裂性和力学强度, 特色产品为管材和电缆料。

Borstar 双峰 PE 工艺采用两个反应器单独操作, 可根据需要来控制分子质量的分布。由于最终产品的 MFR 是一定的, 两台反应器之间的产率比可以影响分子质量分布的宽度。控制分子质量分布的另一种方法是在环管和气相反应器中调整 MFR, 在保持最终产品分子质量一定的条件下, 如果分子质量分布太窄, 则可以提高环管反应器中 MFR 而降低气相反应器中 MFR, 即降低环管反应产品的分子质量, 提高气相反应产品的分子质量。如果聚合物在加工过程中出现烟味, 这说明小分子质量比例太多, 可以通过适当降低环管反应器中生产的聚合物的 MFR 即提高分子质量来作出相应的改变。如果聚合物的熔体强度降低, 这说明没有足够的大分子, 可以通过降低气相反应器中的 MFR 即提高聚合物的分子质量来实现。

近年来, Univation 公司致力于单反应器双峰 HDPE 技术的开发, 已经开发出 2 种 Prodigy 双峰催化剂, 并完成了 5 次工业试验。该技术采用经济的单一催化反应器和双峰催化剂, 投资和生产成本比串联反应器节约 35% ~ 40%, 2002 年 10 月, Univation 公司采用此技术在一套 16 万 t/a 的装置上运行了 6 d, 生产了 3000 t 双峰 HDPE 薄膜树脂, 其性能与目前工业上用串联反应器生产的高分子质量双峰 HDPE 的性能基本一致。由于该反应器生产双峰 HDPE 主

要依靠催化剂技术, 很容易在现有的气相反应器中实施, 因此有可能占据双峰 HDPE 更大的市场份额。

Univation 公司还开发出 Unipol-II 生产工艺, 增加了第二个聚合反应器, 生产双峰 LLDPE/HDPE 树脂, 并建成了 30 万 t/a 的 2 个反应器串联的气相法生产装置。高分子质量的共聚物在第一个反应器中生成, 低分子质量的共聚物在第二个反应器中生成。调节烯烃和氢的数量可以获得所需要的产品。第一步生成的共聚物和活性催化剂的混合物通过管线转移到第二个反应器系统中, 管线位于脱气罐的底部, 第二级反应器的循环气体作为输送介质。当聚合物产品定期排出时, 减压进入产品脱气和输送罐。从脱气罐出来的气体循环到反应器; 从输送罐出来的聚合物进入料斗, 用氮气吹去残留的烃类, 用蒸汽使催化剂失活, 料斗提供约 3 h 的停留时间, 离开这一容器的气流被冷却并送往分离器共聚单体回收循环。轻组分送到排出气体回收系统, 剩余的聚合物物料送往装置的加工部分。利用该工艺生产的易加工的双峰分布树脂, 分子量可以在很大的自由度下调整, 侧链分支长度、位置及共聚单体的位置均可得到有效的控制。

此外, 北欧化工公司用其专有的齐格勒-纳塔催化剂在 12 万 t/a 超临界浆液法环管反应器和气相反应器相结合的双反应器工艺中, 生产双峰 LLDPE 和双峰 HDPE。

Equistar 化工公司开发出其“星”单中心催化剂, 并用这种催化剂成功地试生产双峰 HDPE、双峰 MDPE 和双峰 LLDPE, 其双峰聚合物是在双反应系统生产的, 两反应器均使用淤浆法工艺。

2.6 原位法技术

原位共聚是在反应体系中以乙烯为唯一原料, 利用齐聚催化剂实现乙烯齐聚生成共聚 α -烯烃, 然后利用共聚催化剂使之与乙烯共聚制备 PE。采用原位共聚可以简化生产工

艺, 降低生产成本, 利用这种方法还可以通过改变齐聚催化剂与共聚催化剂的组合、配比及加入方式、助催化剂用量等反应条件达到对聚合物进行分子剪裁和调控产品结构及性能的目的。

2.7 激光法技术^[7]

最近意大利佛罗伦斯大学的研究人员开发出一种以激光作催化剂、高压法生产结晶 PE 的新工艺。该工艺操作简单, PE 收率高, 结晶度高, 适于大规模应用。一般情况下, 烯烃可在极高压力下完成聚合, 但这种条件下生成的聚合物多为高度分枝的非结晶材料, 而采用激光催化的新工艺可在较低压力下完成聚合, 并生成完全结晶的 PE 聚合物。反应中经过光吸收过程使分子形态发生变化, 非常有利于生成线性高聚物。这种新工艺除可改善 PE 的性能外, 无需涉及催化剂的使用与后处理, 从根本上解决了环境保护的问题。

3 结语

PE 生产新工艺的不断开发, 将极大地促进世界 PE 工业的发展。目前冷凝及超冷凝技术在我国 PE 的生产中得到了实际应用, 并取得了很好的效果。今后应该重点加强双峰技术在我国 PE 生产中的应用, 同时积极开发适合于我国国情的新的生产工艺, 以提高我国 PE 工业生产的整体技术水平, 促进我国聚烯烃行业的快速发展。

参考文献

- 1 周书慧. 中国石化, 2004(8): 51
- 2 袁晴棠. 当代石油石化, 2004, 12(5): 3
- 3 宫小文, 等. 齐鲁石油化工, 2002, 30(2): 146
- 4 王焯. 中国化工信息, 2004(17): A13
- 5 安京燕, 等. 石油化工, 2004, 33(10): 992
- 6 陆玲芳. 金山油化纤, 2004, 23(3): 34
- 7 Anno. Chemical Week, 2004(20): 24

PRODUCTION STATUS AND NEW PROGRESS OF GLOBAL POLYETHYLENE PRODUCTION PROCESSES

Cui Xiaoming

(Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Beijing 102550, China)

ABSTRACT The production and consumption status of polyethylene(PE) in the world is summarized. The recent progress of PE production processes including condensed and super-condensed technology, disgranulating technology, copolymerization technology, resonsper new disposition technology and bimodal PE production technology is introduced. Suggestions for the development of PE industry in China are putforward.

KEYWORDS polyethylene, production status, consumption status, production process

透明聚丙烯实现工业化生产

由兰州石化研究院橡塑加工应用研究所开发的透明聚丙烯(PP)工艺, 日前在兰港石化公司 11 万 t/a PP 装置上成功实现了工业化生产, 已生产近百吨符合标准的合格产品。

兰州石化研究院科研人员在透明 PP 工业化试验的基础上, 解决了原透明 PP 有气味、光泽性差、物料泛黄等问题, 开发出一套具有自主知识产权、投资少、周期短、操作简便, 具

有国内领先水平的透明 PP 生产技术。该产品除保持了普通 PP 的良好性能外, 其透明度、光泽度大大提高, 韧性、刚性、耐热性及抗腐蚀性均优于普通 PP, 且易于加工, 可在 200 ~ 260℃ 的温度范围内进行加工, 无变色等问题。

透明 PP 可通过注塑、挤出、流动、加压、旋转、吸塑等加工成型为一次性输液、输血、采血、注射器等医疗用具, 还可制成包装材料、食品用容器及电器部件等。(曾琛)