

低压聚乙烯 生产与操作

安徽省化工研究所编

石油化学工业出版社

低压聚乙烯生产与操作

安徽省化工研究所编

石油化学工业出版社

本书主要介绍国内目前低压法（即齐格勒法）高密度聚乙烯生产各个过程的基本原理、工艺流程、主要设备、操作控制和安全防护。此外也介绍了国内外聚乙烯的发展概况、高密度聚乙烯的高效催化剂新工艺和特殊及改性的品种。最后还介绍了聚乙烯的结构、性能与用途，内容比较全面。

本书主要供从事高密度聚乙烯生产的工人同志参考，对有关的管理干部和技术人员，从事聚乙烯加工与应用部门的有关人员，有关大、专院校的高分子工艺专业的师生亦有参考价值。

低压聚乙烯生产与操作
安徽省化工研究所编

石油化学工业出版社 出版

（北京和平里七区十六号楼）

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 787 × 1092 ¹/₃₂ 印张 11 ³/₈
字数 245 千字 印数 1—6,500
1976年10月第1版 1976年10月第1次印刷
书号 15063·化129 定价 0.78 元

限国内发行

毛主席语录

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。

我们能够学会我们原来不懂的东西。我们不但善于破坏一个旧世界，我们还将善于建设一个新世界。

FL02/12

前 言

低压聚乙烯，即齐格勒法高密度聚乙烯，是本世纪五十年代发展起来的一种热塑性塑料。由于它的主要原料——乙烯系石油化学工业的主要产品，价格低廉，来源极为充沛；而它又具有比重轻、无毒、良好的电绝缘性能、较高的机械强度（冲击强度与耐摩擦性能尤为良好）和耐热性、优异的耐寒性和耐化学腐蚀性等一系列优越性能，不仅是一种通用塑料，而且可作工程塑料，在国民经济各个部门中都有极其广泛的用途。因此，在五十至六十年代中曾经得到了迅速的发展。六十年代末，出现了高密度聚乙烯的高效催化剂，由于它具有树脂得率高、可割除复杂的后处理工序等优点，故为高密度聚乙烯的更大发展开拓了广阔的道路。

在伟大领袖毛主席关于“独立自主、自力更生”的方针指引下，我国早在五十年代末期，就自力更生地开始了低压聚乙烯的小规模生产，粉碎了超级大国的封锁禁运。在史无前例的无产阶级文化大革命的推动下，我国的低压聚乙烯生产更有了迅速的发展。目前，我国的石油化学工业基地正在祖国的各地陆续建立起来，为聚烯烃工业的大规模发展提供了十分雄厚的物质基础；而且，还自力更生地研究成功了生产高密度聚乙烯的高效催化剂多种，我国的高密度聚乙烯生产即将出现更大发展的局面。

生产高密度聚乙烯的齐格勒法，即低压法，虽然必然要被改造为高效催化剂新工艺，但其某些生产过程和基本原理，

对高效催化剂新工艺或者仍然适用，或者可供参考。

为了总结我国十多年来低压聚乙烯生产的基本经验，为低压聚乙烯的技术改造和高密度聚乙烯的大发展服务，我们编写了《低压聚乙烯生产与操作》一书。此书以总结生产高密度聚乙烯的低压法为主，同时批判地指出了它的缺陷及其改进的方向，并专辟一章，介绍低压聚乙烯的发展方向，其中包括高效催化剂新工艺和特殊及改性的品种。为了适应我国日益发展的合成材料推广应用的需要，我们在最后一章中还重点介绍了聚乙烯的性能与用途。

本书是以工人为主体，采取工人、领导干部和技术人员三结合的方式编写成的。在编写过程中，我们参考了全国各有关工厂、科研单位和高等院校的有关资料；并承北京化工三厂的负责同志大力支持，两次组织有关工人同志和技术人员对书稿进行了仔细的审阅，提出了不少宝贵意见；在此我们表示衷心的感谢。

由于我们对马列主义和毛主席著作学习不够，实践经验有限，思想和技术水平不高，书中难免存在一些缺点和错误，敬希广大读者批评指正。

目 录

第一章 概论	1
第一节 聚乙烯的分类及其在国民经济中的作用.....	1
第二节 聚乙烯的发展概况.....	2
一、国外聚乙烯的生产现状.....	2
二、我国聚乙烯工业的大好形势.....	4
第三节 聚乙烯的生产方法.....	5
一、低密度聚乙烯的生产方法.....	5
二、高密度聚乙烯的生产方法.....	6
第二章 乙烯的生产	13
第一节 乙烯的性质和生产方法.....	13
一、乙烯的性质和用途.....	13
二、乙烯的生产方法.....	15
第二节 活性氧化铝催化剂的制备.....	18
一、氧化铝和氢氧化铝的性质.....	18
二、活性氧化铝的催化活性.....	19
三、活性氧化铝的制备方法.....	20
四、影响活性氧化铝性能的因素.....	21
五、原料及成品的技术条件.....	24
六、制备活性氧化铝的操作控制.....	24
第三节 乙烯的发生及洗涤.....	26
一、乙烯的发生.....	26
二、粗乙烯的洗涤.....	33
三、原料及粗乙烯的技术条件.....	36
四、乙烯发生及洗涤的工艺流程和主要设备.....	37

五、乙烯发生及洗涤的操作控制·····	42
六、乙烯发生和洗涤常见的故障及其处理方法·····	47
第四节 乙烯的压缩及净化·····	48
一、乙烯的压缩·····	48
二、乙烯的冷冻处理·····	49
三、乙烯的吸附净化·····	50
四、乙烯的固碱干燥·····	63
五、乙烯的脱一氧化碳净化处理·····	64
六、原材料及成品乙烯的技术条件·····	65
七、乙烯压缩及净化的工艺流程和主要设备·····	66
八、乙烯压缩及净化的操作控制·····	77
九、乙烯压缩和净化系统常见故障及其处理方法·····	85
第五节 以石油烃为原料生产乙烯·····	86
一、石油烃的裂解·····	86
二、裂解气的预处理·····	97
三、乙烯的精制分离·····	101
第三章 催化剂的制造·····	106
第一节 齐格勒型催化剂的组成·····	106
一、主催化剂·····	106
二、助催化剂·····	107
第二节 烷基铝化合物·····	108
一、烷基铝化合物的性质·····	108
二、烷基铝化合物的制法·····	113
第三节 氯乙烷的生产·····	115
一、氯乙烷的性质和用途·····	115
二、氯乙烷的生产方法·····	117
三、氯乙烷的反应机理·····	119
四、氯乙烷的精制过程·····	121
五、影响氯乙烷生产的因素·····	123

六、原料及成品的性质和技术条件	125
七、氯乙烯连续加料生产的工艺流程及主要设备	127
八、氯乙烯连续加料生产的操作控制	129
九、氯乙烯连续加料生产中常见的故障及其处理方法	133
第四节 一氯二乙基铝生产	134
一、一氯二乙基铝的生产方法	134
二、倍半乙基氯化铝的合成	136
三、一氯二乙基铝的分离	139
四、原料及成品的技术条件	141
五、一氯二乙基铝生产的工艺流程及主要设备	143
六、一氯二乙基铝生产的操作控制	148
七、一氯二乙基铝生产常见的故障及其处理方法	155
第五节 四氯化钛简介	156
一、四氯化钛的性质	157
二、四氯化钛的工业制法	159
三、四氯化钛的稀释	159
四、纯四氯化钛及其汽油溶液的技术条件	160
第六节 氮气的精制	160
一、工业氮气及精制氮气的技术条件	161
二、氮气的精制方法	161
第四章 乙烯的聚合	162
第一节 催化剂的络合	162
一、概述	162
二、催化剂络合过程中的化学反应	163
三、络合工艺条件对催化剂性能的影响	165
四、原材料的技术条件	170
五、催化剂络合的工艺流程和主要设备	170
六、催化剂络合的操作控制	171
七、催化剂络合常见的故障及其处理方法	175

第二节 乙烯的聚合	176
一、聚合反应机理	176
二、影响聚合反应的因素	182
三、乙烯聚合的工艺流程和主要设备	196
四、乙烯聚合的操作控制	197
五、乙烯聚合常见的故障及其处理方法	201
第三节 聚乙烯树脂的后处理	202
一、酯化	202
二、洗涤	206
三、中和及溶剂回收	212
四、后处理的工艺流程及主要设备	217
五、后处理的操作控制	219
六、后处理常见故障及其处理方法	222
第四节 聚乙烯湿粉的干燥	223
一、干燥的基本原理	223
二、干燥方式的选择和气流干燥的特点	224
三、影响聚乙烯气流干燥的因素	225
四、气流干燥的工艺流程及主要设备	227
五、气流干燥的操作控制	235
六、气流干燥中常见故障及其处理方法	237
第五节 聚乙烯粉料的造粒	237
一、造粒的目的和方法	237
二、聚乙烯干粉和颗粒的技术条件	238
三、冷切造粒的工艺流程	239
四、单螺杆挤出机的简单工作原理	239
五、影响造粒的因素	242
六、造粒设备的结构简介	244
七、冷切造粒的操作控制	247
八、造粒过程中的常见故障及其处理方法	249

第六节 溶剂汽油的精制	249
一、溶剂汽油的干燥方法	250
二、溶剂汽油精馏脱水的原理	253
三、溶剂汽油精馏脱水的影响因素	255
四、原料及成品的技术条件	257
五、溶剂汽油精馏脱水的工艺流程与主要设备	258
六、溶剂汽油精馏脱水的操作控制	260
七、溶剂汽油精馏脱水的常见故障及其处理方法	261
第七节 低压聚乙烯连续聚合简介	261
一、连续反应器中物料的流动型式与停留时间分布	262
二、低压聚乙烯连续聚合生产过程	267
三、低压聚乙烯连续聚合工艺流程	269
四、低压聚乙烯连续聚合与间歇聚合的比较	272
第五章 低压聚乙烯生产中的安全防护	275
第一节 中毒和烧伤的防止	275
一、中毒和影响中毒的因素	275
二、中毒的症状与急救	276
三、中毒事故的防止	278
四、烧伤的防止	279
第二节 燃烧与爆炸事故的防止	280
一、燃烧与爆炸	280
二、燃烧与爆炸事故发生的原因	282
三、燃烧与爆炸事故的防止	283
四、消防设备及灭火方法	286
第六章 低压聚乙烯的发展趋势	289
第一节 高效催化剂新工艺	289
一、概述	289
二、淤浆法高效催化剂新工艺	291
三、溶液法	309

四、气相法.....	311
第二节 特殊和改性品种.....	313
一、超高分子量聚乙烯.....	313
二、高假密度粉状聚乙烯.....	314
三、耐热聚乙烯.....	315
四、交联聚乙烯.....	315
五、玻璃纤维增强用高密度聚乙烯.....	315
六、合成纸浆.....	316
七、聚乙烯蜡.....	316
八、氯化聚乙烯.....	316
九、氯磺化聚乙烯.....	317
十、乙烯与其他单体的共聚物.....	318
第七章 聚乙烯的结构、性能与用途.....	319
第一节 聚乙烯的结构.....	319
一、聚乙烯的化学结构.....	319
二、聚乙烯分子链的几何结构.....	320
三、聚乙烯的结晶.....	321
四、聚乙烯的分子量和分子量分布.....	324
第二节 聚乙烯的性能.....	327
一、一般物理性质.....	327
二、机械性能.....	327
三、电绝缘性能.....	328
四、热性能.....	330
五、化学稳定性.....	333
六、透蒸气性和透气体性.....	335
七、耐老化性能.....	340
第三节 聚乙烯的用途.....	342
一、电线电缆绝缘层.....	342
二、薄膜.....	343

三、管道.....	344
四、板材及其二次加工产品.....	344
五、单丝及牵伸带.....	345
六、中空制品.....	345
七、注射成型制品.....	346
八、滚塑成型制品.....	347
九、挤塑涂布及涂层.....	347
十、低发泡制品.....	348

第一章 概 论

第一节 聚乙烯的分类及其在国民经济中的作用

聚乙烯是一种用人工合成的高分子化合物。它是由一种叫做乙烯的低分子化合物经过聚合反应，使成千上万个乙烯分子彼此用化学键连接起来构成的。乙烯的分子式为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，而聚乙烯则没有一个确定的分子式，我们只能用一个通式 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ 来表示。式中的 n 表示乙烯分子个数，是个不定数，有的多些，有的少些。由于聚乙烯的英文名字叫Polyethylene，所以人们为了简便起见，常用它的英文缩写“PE”来代表它。

聚乙烯按照密度来分有两种：密度为0.94~0.97的称为高密度聚乙烯；密度为0.91~0.935的称为低密度聚乙烯。这种分类法体现了聚乙烯的本质，目前已为世界各国所通用。

聚乙烯按照传统的生产方法来分有三种，即低压法聚乙烯、中压法聚乙烯和高压法聚乙烯。根据聚乙烯生产的实际情况，生产压力小于20个大气压的为低压，20个大气压以上至几百个大气压的为中压，1000~3000个大气压的为高压。所谓传统的生产方法，就是历史较早的生产方法：低压法是指齐格勒（K. Ziegler）法，中压法是指菲利浦（Phillips）法和美孚（Standard）法，而高压法是指英国帝国化学工

业公司 (I.C.I.) 法。在一般情况下, 用高压法生产的是低密度聚乙烯, 而用低压法和中压法生产的都是高密度聚乙烯。因此, 所谓低压法聚乙烯, 实质上就是高密度聚乙烯。目前发展的高效催化剂新工艺, 按其压力也有低、中之分, 但其产品则只称作高密度聚乙烯。

聚乙烯的原料乙烯在大规模生产中都由各种石油烃裂解分离精制而得, 是石油化学工业中产量最大、价格最低廉的产品。因此, 聚乙烯在国外也是塑料工业中产量最大、价格最低廉的产品。

聚乙烯具有卓越的电绝缘性能 (特别是在高频率下)、很好的耐冲击与耐摩擦性能 (甚至胜过某些工程塑料)、极低的耐寒性、较高的耐热性、优良的化学稳定性、很低的吸水性和水蒸汽渗透性, 还具有一定的抗张与抗弯强度、质轻、无毒和良好的加工性等一系列优越的性能。它既能作一般用品, 也可以作结构材料。用它可以制造各种小型制品、零件以及薄膜、电线电缆绝缘层、单丝、牵伸带、管、板、片、中空制品、大型容器、大口径导管、筐、篓、桶、合成纸张、合成木材、塑料复合钢板等, 并可用作防腐涂层。在农业、国防工业、无线电工业、电气工业、仪器仪表工业、机械制造业、建筑业、化学工业、轻工业、交通运输业和医药工业等国民经济各个部门中都有广泛的用途。因此, 聚乙烯是一种产量大、价格低、用途广的通用塑料, 大力发展聚乙烯对发展国民经济具有重要作用。

第二节 聚乙烯的发展概况

一、国外聚乙烯的生产现状

自从本世纪五十年代以石油、天然气为基础原料的基本

有机原料工业蓬勃兴起以来，乙烯成为价格最低、产量最大、用途最广的基本有机原料，聚乙烯工业也就如雨后春笋般地高速发展起来。1950年全世界聚乙烯总产量仅3万吨，十年后，到1960年一跃而为110万吨，增加约36倍。又隔十二年后，到1972年，猛增至856万吨，为1960年的7.78倍，为1950年的285倍。预计到1980年将增加至2850万吨，为1950年的950倍。其发展速度之快是十分惊人的，为各种材料所罕有。在1965年以前，聚氯乙烯居世界塑料产量的首位。可是从1966年起，聚乙烯则取而代之，自此以后一直领先。如1970年，全世界塑料总产量为3000万吨，聚乙烯产量即达750万吨，占25%，而聚氯乙烯为600万吨，占20%。表1-1列出聚乙烯及其他大类塑料品种发展趋势的对比。

表 1-1 世界塑料总产量及大类品种的发展趋势

(单位, 百万吨)

年 份	1950	1955	1960	1965	1970	1975 (预计)	1980 (预计)
聚 乙 烯	0.03	0.2	1.1	3.0	7.5	15.2	28.5
其中：低密度聚乙烯	0.03	0.2	0.9	2.3	5.8	11.0	21.0
高密度聚乙烯	—	—	0.2	0.7	1.7	4.2	7.5
聚 丙 烯	—	—	0.2	0.4	1.3	3.7	7.5
聚 氯 乙 烯	0.3	0.8	1.4	3.1	6.0	10.5	18.0
聚 苯 乙 烯	0.2	0.4	0.9	1.5	3.25	6.0	10.0
纤维素塑料	0.1	0.2	0.4	0.6	0.85	0.9	1.0
其他热塑性塑料	0.1	0.2	0.6	1.9	3.05	5.5	10.1
热固性塑料	0.9	1.5	2.3	4.0	8.05	13.6	21.0
总 计	1.5	3.3	6.9	14.5	30.0	56.4	96.0

在两种聚乙烯中，以低密度聚乙烯产量最大。如1970年全世界聚乙烯总产量中，低密度的占77%，高密度的占23%。

但是，随着高效催化剂新工艺的蓬勃兴起，高密度聚乙烯发展很快，它在1972年全世界聚乙烯总产量中的比例已上升到29%，今后还会与日俱增。

二、我国聚乙烯工业的大好形势

解放前，在国民党反动派的统治下，我国几乎没有塑料工业，仅能生产少量的酚醛塑料和氨基塑料，而且原料还靠进口。

解放后，在伟大领袖毛主席和中国共产党的英明领导下，我国的塑料工业开始从无到有地建立起来，并以很快的速度发展。同样聚乙烯这一塑料品种也是这样。

我国的工人阶级和革命知识分子，遵照伟大领袖毛主席“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的教导，破除迷信，解放思想，敢想敢干，于1956年开始研制低压聚乙烯并取得了一定的成果。1958年，我国第一个生产低压聚乙烯的工厂建成投产，填补了我国低压聚乙烯的空白。这是毛主席革命路线的胜利，是我国人民独立自主奋发图强的革命精神的硕果。此后，在党的“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”总路线的光辉照耀下，特别是在无产阶级文化大革命的推动下，全国很多省、市、自治区都相继建成了中、小型厂和车间。目前已成为我国国民经济各部门提供了一定数量的聚乙烯产品。十多年来，技术革新成果累累，生产工艺不断改进，规模日益扩大；原料乙烯已由酒精路线逐步向石油路线过渡；生产过程已由间歇向连续化发展；产品品种不仅有通用低压聚乙烯，而且有用作工程塑料的超高分子量聚乙烯。近年来，在批林批孔运动的推动下，我国已有很多生产厂、科研单位和高等