



烯烃技术进展

张 勇 主编

中国石化出版社

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

烯烃技术进展

张 勇 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书总结了传统石油烃裂解制乙烯技术以及低碳烯烃新生产技术领域的最新进展。详细介绍了近几年来主要裂解工艺专利商的技术开发状况和裂解炉的节能措施、激冷技术、分离技术和选择加氢技术等进展情况；还介绍了烷烃脱氢制低碳烯烃技术、催化裂解制低碳烯烃技术、烯烃转化技术、流化催化裂化装置增产烯烃技术、天然气及煤制低碳烯烃技术以及生物乙醇制乙烯技术和炼厂干气回收技术等低碳烯烃新生产技术的进展情况。

全书取材广泛，内容翔实，实用性强，对研发人员掌握当前世界乙烯/丙烯生产技术水平及研究动向有积极作用，是从事低碳烯烃工业的科技人员的有益读物。

本书的主要读者对象为从事石化工业，尤其是低碳烯烃研究的广大科技工作者，包括科研、设计、生产、管理、销售等方面的专业人员以及大专院校的高年级学生。

图书在版编目 (CIP) 数据

烯烃技术进展 / 张勇主编. —北京：中国石化出版社，2008
ISBN 978 - 7 - 80229 - 735 - 7

I. 烯… II. 张… III. 烯烃 - 生产 - 研究 IV. TQ221.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 146080 号

中国石化出版社出版发行

地址：北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编：100011 电话：(010)84271850

读者服务部电话：(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

金圣才文化(北京)发展有限公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 17.75 印张 440 千字

2008 年 10 月第 1 版 2008 年 10 月第 1 次印刷

定价：78.00 元



50 年来,我国石油化工事业从无到有,由弱变强,现已成为国民经济的支柱产业之一,在世界上占有重要地位。截至 2007 年,我国乙烯生产能力达到 9985kt/a,居世界第 2 位,当年生产乙烯 10477 kt/a。预计到 2010 年,我国乙烯生产能力将达到 17000kt/a。

石油烃裂解制低碳烯烃是石化工业的龙头,其技术现已日趋成熟,目前的研究主要集中于裂解炉型的改进及规模的扩大、原料多样化、降低能耗、选择加氢及催化裂解等方面。由于近几年国际市场的石油价格快速上涨,对乙烯生产商提出了新的课题。对各种经石油烃或非石油烃生产低碳烯烃的研究方兴未艾。如烯烃转化技术、炼厂增产低碳烯烃技术、由煤经碳一路线制低碳烯烃技术和生物乙醇制乙烯技术等。其中有些技术已经进入商业化应用阶段。

为介绍和推广这些技术,我们组织有关专家撰写了《烯烃技术进展》一书,经过近一年时间的努力,现正式出版。本书在介绍传统石油烃裂解制乙烯技术的基础上,对低碳烯烃新生产技术进行了探讨。本书不是教科书,也不是手册、大全,而是能体现国内外低碳烯烃领域最新技术进展的一部专著。本书共分三部分,第一部分为生产和市场分析;第二部分为管式炉裂解制乙烯技术,主要介绍传统的烃类裂解制乙烯技术;第三部分为低碳烯烃新生产技术。全书取材力求广泛,叙述简练,尽可能给出参考文献,力争体现当今国内外低碳烯烃生产技术的最新进展。

衷心希望《烯烃技术进展》一书的出版能对石化工业科技进步起到积极促进作用,为从事低碳烯烃的生产、科研、设计及规划的科技人员提供一本实用的参考书。

本书由张勇任主编,乔金梁、吴长江、戴伟、张明森、李正琪、王国清、李东风、宋芙蓉任副主编。第一章由宋芙蓉编写;王国清、李东风、张兆斌、张利军、王红霞、杜志国、李晓峰、程建民、朱云仙、宋芙蓉参加了第二章的编写工作;陈硕、王定博、吉媛媛、白杰、郭敬杭、宋芙蓉参加了第三章的编写;张飞、冯静参加了部分章节的审校工作;全书由宋芙蓉统稿;张勇、乔金梁、吴长江、戴伟、张明森、李正琪、王国清、李东风审核并审定。

本书在编辑出版过程中,得到了中国石化北京化工研究院科技开发部和信息中心有关同志的大力支持,中国石化出版社的同志也付出了辛勤的劳动,在此一并表示深切的谢意。由于时间较紧且涉及内容较广,书中内容难免有不妥之处,敬请读者给予指正。

编者

2008 年 8 月

目 录

第1章 乙烯生产和市场分析

1 世界乙烯生产和市场分析	(1)
1.1 供需现状	(1)
1.2 供需预测	(4)
2 我国乙烯生产和市场分析	(5)
2.1 供需现状	(5)
2.2 供需预测	(6)
2.3 需求结构预测	(7)
参考文献	(7)

第2章 管式炉裂解制乙烯技术

1 裂解和急冷技术	(8)
1.1 概述	(8)
1.2 主要管式炉裂解工艺专利商的技术开发状况	(8)
1.3 裂解炉的节能措施	(15)
1.4 急冷技术和设备	(35)
参考文献	(39)
2 分离技术和设备	(41)
2.1 工艺流程	(42)
2.2 单元技术	(46)
2.3 新分离设备	(51)
参考文献	(56)
3 催化选择加氢技术	(58)
3.1 碳二催化选择加氢技术	(59)
3.2 碳三催化选择加氢技术	(67)
3.3 碳四催化选择加氢技术	(72)
3.4 裂解汽油催化选择加氢技术	(81)
3.5 选择加氢新工艺	(86)
3.6 选择加氢催化剂的生产新工艺	(87)
参考文献	(88)
4 压缩和制冷技术	(92)
4.1 Lummus 公司的低压激冷系统	(92)
4.2 Lummus 公司的二元、三元制冷系统	(93)
4.3 压缩机的技术发展	(95)

4.4	压缩机的注水技术	(96)
4.5	干气密封技术	(98)
4.6	离心压缩机组联轴器的改进	(99)
	参考文献	(99)
5	乙烯生产过程建模和乙烯装置控制优化技术	(100)
5.1	概述	(100)
5.2	国内外技术进展	(100)
5.3	优化控制的关键	(107)
	参考文献	(108)
6	副产碳四、碳五分离技术	(108)
6.1	概述	(108)
6.2	碳四分离技术	(108)
6.3	碳五分离技术	(111)
	参考文献	(113)

第3章 低碳烯烃新生产技术

1	烷烃脱氢制低碳烯烃技术	(114)
1.1	乙烷脱氢制乙烯技术	(114)
1.2	丙烷脱氢制丙烯技术	(119)
1.3	烷烃脱氢制烯烃技术新进展	(136)
	参考文献	(143)
2	催化裂解制低碳烯烃技术	(149)
2.1	概述	(149)
2.2	催化剂研究进展	(149)
2.3	主要研究成果	(153)
2.4	技术经济分析	(159)
	参考文献	(159)
3	烯烃转化技术	(161)
3.1	烯烃易位转化技术	(161)
3.2	烯烃裂解技术	(173)
	参考文献	(189)
4	炼厂增产低碳烯烃技术	(192)
4.1	FCC 过程中影响丙烯产率的因素分析	(193)
4.2	特定配方的催化剂和/或助剂	(195)
4.3	增产低碳烯烃的催化裂化工艺	(207)
	参考文献	(218)
5	碳一路线制低碳烯烃技术	(220)
5.1	技术概况	(221)
5.2	甲醇制低碳烯烃技术	(221)
5.3	二甲醚制低碳烯烃技术	(239)

5.4	甲烷氧化偶联制低碳烯烃技术	(241)
5.5	甲烷氯化法制低碳烯烃技术	(247)
5.6	合成气制低碳烯烃技术	(247)
5.7	合成气经乙醇制乙烯技术	(248)
	参考文献	(248)
6	其他生产技术	(251)
6.1	炼厂干气和石化厂尾气回收技术	(251)
6.2	生物乙醇制乙烯技术	(261)
	参考文献	(270)

第 1 章 乙烯生产和市场分析

2006 年世界乙烯生产能力达到 119.5Mt, 产量达到 109.7Mt, 消费量约 109.7Mt。生产和消费主要集中在亚洲(不包括中东,下同)、北美和西欧。

20 世纪 90 年代以来中东成为发展最快的地区,是石化工业的后起之秀,2001~2006 年中东地区是世界上生产能力增长最快的地区,其次为亚洲,年均增长率分别为 6.8% 和 5.1%。

预计 2006~2011 年世界乙烯需求年均增速为 4.7%,同期乙烯生产能力年均增速为 5.9%,未来五年乙烯产能增幅将超过需求增幅。

我国乙烯工业经过近几年的迅速发展,到 2006 年总产能突破 9Mt 大关,达到 9.7Mt,产量达 9.2Mt,表观消费量为 9.2Mt,当量消费量 19.6Mt。

预计 2010 年,我国乙烯产能将超过 17Mt,乙烯当量需求为 23~24Mt。

1 世界乙烯生产和市场分析

1.1 供需现状

近年来世界乙烯工业继续保持着稳步发展的态势,2001~2006 年乙烯生产能力年均增长 2.8%,消费量年均增长 4.1%,需求增长高于能力增长,使得近两年世界乙烯装置平均开工率保持较高水平(见表 1-1)^[1,2]。

至 2006 年,世界乙烯生产能力达到 119.5Mt,乙烯装置开工率达到 92%,产量突破 1 亿 t 达到 109.7Mt,消费量约 109.7Mt。生产和消费主要集中在亚洲、北美和西欧,这三个地区的乙烯总生产能力、总产量和总消费量分别约占世界总量的 78.1%、79.4% 和 79.8%。2006 年世界各地乙烯供需情况见表 1-2^[1,3]。

表 1-1 2001~2006 年世界乙烯供需情况

项 目	2001	2002	2003	2004	2005	2006	01~06 年年均增长率
产能/(Mt/a)	104.3	109.8	111.0	112.1	116.2	119.5	2.8%
开工率/%	86.5	86.8	87	92	91	92	
消费量/Mt	89.9	94.9	98.6	104.4	105.4	109.7	4.1%

表 1-2 2006 年世界乙烯供需情况

kt

地 区	生产能力	产 量	进 口 量	出 口 量	消 费 量
非洲	1680	1281	14	50	1245
亚洲	34506	34355	1892	751	35498
中东欧	6960	4928	152	89	4991
中东	11935	11610	5	416	11199
北美	34903	30892	35	220	30637
大洋洲	555	435	0	8	427
中南美	4993	4358	8	35	4336
西欧	23981	21890	1910	2448	21416
世界合计	119513	109748	4016	4016	109748

1.1.1 生产现状

1.1.1.1 生产能力

近年来世界乙烯工业继续保持着稳步发展的态势。2001~2006年,世界乙烯产能以年均2.8%的速度增长,由2001年的104.3Mt/a增加到2006年的119.5Mt/a(见表1-3)^[1]。其中中东地区乙烯工业发展迅猛,其乙烯生产能力由2001年的8.6Mt/a增长到2006年的11.9Mt/a,年均增长率达到6.8%,明显高出世界平均水平,占世界产能的份额由2001年的8.2%增加到2006年的10.0%;其次,亚洲地区乙烯工业发展也较为迅速,2001~2006年其年均增长率为5.1%,也高出世界平均水平,占世界产能的份额由2001年的25.8%增加到2006年的28.9%。而北美和西欧由于将石化工业的生产中心向海外转移,产能增幅明显低于世界平均水平,仅为0.7%和1.3%,占世界份额也分别由2001年的32.3%和21.6%下降为29.2%和20.1%。

表1-3 2001~2006年世界乙烯产能增长情况

地 区	2001 年		2006 年		年均增长率/%
	能力/(Mt/a)	份额/%	能力/(Mt/a)	份额/%	
非洲	1.5	1.4	1.7	1.4	2.0
亚洲	26.9	25.8	34.5	28.9	5.1
中东欧	6.3	6.0	7.0	5.8	2.0
中东	8.6	8.2	11.9	10.0	6.8
北美	33.7	32.3	34.9	29.2	0.7
大洋洲	0.5	0.5	0.6	0.5	1.3
拉丁美洲	4.3	4.1	5.0	4.2	2.9
西欧	22.5	21.6	24.0	20.1	1.3
世界合计	104.3	100.0	119.5	100.0	2.8

目前,世界最大的乙烯生产国依旧是美国,2006年其乙烯生产能力为27.94Mt/a,占世界总产能的23.4%;其次为中国和日本,分别为9.67Mt/a和7.59Mt/a,分别占世界总产能的8.1%和6.4%。2006年世界十大乙烯生产国的产能总计80.53Mt/a(见表1-4)^[1],占世界总产能的67.4%,超出世界乙烯产能的一半以上。

表1-4 2006年世界十大乙烯生产国

排 名	国 家	生产能力/(kt/a)	排 名	国 家	生产能力/(kt/a)
1	美国	27940	6	德国	5510
2	中国	9670	7	加拿大	5390
3	日本	7590	8	俄罗斯	4200
4	沙特阿拉伯	7050	9	荷兰	3840
5	韩国	5830	10	巴西	3510

同时,世界乙烯生产能力主要集中在十大乙烯生产商中(详见表1-5)^[1]。2006年世界十大乙烯生产商的生产能力共计54.97Mt/a,占世界总能力的46.0%,其中最大的乙烯生产商是美国的Dow化学公司,2006年其生产能力为9997kt/a,其次为美国的ExxonMobil公司和沙特的SABIC公司,生产能力分别为8177kt/a和6624kt/a。中国石化集团公司以5405kt/a的乙烯产能位居世界第五位。

表 1-5 2006 年世界十大乙烯生产商

排 名	公 司	生产能力 ^① /(kt/a)	排 名	公 司	生产能力 ^① /(kt/a)
1	Dow 化学公司	9997	6	Lyondell 化学公司	4835
2	ExxonMobil 化学公司	8177	7	Ineos	4335
3	SABIC	6624	8	Total	3315
4	Shell	6342	9	台塑集团	2971
5	中国石化集团公司	5405	10	Nova 化学公司	2965

① 包括合资企业中的权益产能。

1.1.1.2 产量和原料使用情况

2006 年受世界经济好转、石化业景气程度上升的影响，乙烯装置开工率达到 92%，产量达到 109.7Mt，同比增长 4.1%，其中石脑油和混合原料裂解约占总生产量的 57%，乙烷占 26%，丙烷和瓦斯油各占 7%，丁烷约占 2%^[1,3]。

1.1.1.3 裂解装置规模

规模效应使乙烯装置规模不断扩大，世界级乙烯装置的规模已经达到 800 ~ 1300kt/a，2006 年世界十大乙烯联合装置的乙烯产能合计达到 19.3Mt/a，约占世界乙烯总产能的 16.1%，其中产能最大的联合装置为 Nova 化学公司位于加拿大阿尔伯塔 Joffre 的联合装置，产能达 2812kt/a。详见表 1-6^[4]。

表 1-6 2006 年世界十大乙烯联合装置

排 名	公 司	地 点	生产能力/(kt/a)
1	Nova 化学公司	加拿大阿尔伯塔 Joffre	2812
2	Arabian 石化公司	沙特阿拉伯 Jubail	2250
3	ExxonMobil 化学公司	美国得克萨斯 Baytown	2197
4	ChevronPhillips 化学公司	美国得克萨斯 Sweeny	1868
5	Dow 化学公司	荷兰 Terneuzen	1800
6	Ineos 烯烃和聚合物	美国得克萨斯 ChocolateBayou	1752
7	Equistar Chemicals LP	美国得克萨斯 Channelview	1750
8	Yanbu 石化公司	沙特阿拉伯 Yanbu	1705
9	Dow 化学公司	美国得克萨斯 Freeport	1640
10	Shell 化学品公司	美国路易斯安那 Norco	1556

最近几年间中东地区成为世界上乙烯下游产品极具竞争力的地区之一，其优势不仅在于其利用廉价的原料快速发展乙烯工业，使乙烯产能迅猛增长，还在于与国际大公司合作，利用世界先进技术建设世界级规模的乙烯装置，目前沙特的裂解装置平均规模为世界之首，达 857kt/a^[4]。

1.1.2 消费现状

2006 年全球共消耗乙烯 109.7Mt，其中亚洲地区的消费量达 35.5Mt，约占总消费量的 32.4%，超过北美地区成为消费量最大的地区，其次为北美地区，消费量为 30.6Mt，约占世界乙烯总消费量的 27.9%，具体见表 1-7^[3]。

乙烯的下游衍生物主要有聚乙烯、环氧乙烷、二氯乙烷、乙苯、氯乙烯等。目前聚乙烯仍是乙烯消费的第一大用户，2006 年消耗乙烯 63.9Mt，约占总消耗量的 58.2%；其次为环氧乙烷，2006 年消耗乙烯 15.4Mt，约占总消耗量的 14.1%；二氯乙烷消耗乙烯 12.0Mt，约占 10.9%，2006 年世界乙烯消费结构详见表 1-8^[3]。

表 1-7 2006 年世界各地乙烯消费情况

地 区	消费量/kt	份额/%	地 区	消费量/kt	份额/%
非 洲	1245	1.1	大洋洲	427	0.4
亚 洲	35498	32.3	中南美	4336	4.0
中东欧	4991	4.6	西 欧	21416	19.5
中 东	11199	10.2	世界合计	109748	100.0
北 美	30637	27.9			

表 1-8 2006 年世界乙烯消费结构

用 途	消费量/kt	百分比/%	用 途	消费量/kt	百分比/%
乙 苯	7826	7.1	LLDPE	17192	15.7
1,2-二氯乙烷	12006	10.9	醋酸乙烯酯	1439	1.3
环氧乙烷	15417	14.1	氯乙烯	2534	2.3
聚乙烯	63914	58.2	其他	6612	6.0
HDPE	29017	26.4	合计	109748	100.00
LDPE	17705	16.1			

1.2 供需预测

未来几年, 乙烯下游产品需求保持稳定, 预计 2006~2011 年世界乙烯需求年均增速为 4.7%, 其中环氧乙烷和聚乙烯是拉动乙烯需求的主要动力, 年均增速分别为 5.6% 和 3.5%^[1]。

同期, 乙烯产能将出现快速增长, 预计 2006~2011 年将新增乙烯能力 39.4Mt/a, 年均增长率达 5.9%, 到 2011 年世界乙烯生产能力将达到 158.9Mt/a。新增能力主要集中在中东和亚太地区, 其中中东地区将凭借廉价原料和低成本的显著优势, 成为未来世界乙烯工业投资最集中的地区, 预计乙烯生产能力将由 2006 年的 11.9Mt/a 增加到 2011 年 29.4Mt/a, 年均增幅将达 19.8%, 远远超过世界平均水平; 而亚太地区将凭借巨大的市场优势和快速增长的需求, 成为世界乙烯投资的另一热点地区, 乙烯生产能力将由 2006 年的 34.5Mt/a 增加到 2011 年的 52.4Mt/a, 年均增幅将达 8.7%。详见表 1-9^[1]。

表 1-9 2006~2011 年世界乙烯产能增长情况

地 区	2006 年		2011 年		年均增长率/%
	能力/(Mt/a)	份额/%	能力/(Mt/a)	份额/%	
非洲	1.7	1.4	2.3	1.4	6.6
亚洲	34.5	28.9	52.4	33.0	8.7
中东欧	7.0	5.8	8.0	5.0	2.9
中 东	11.9	10.0	29.4	18.5	19.8
北 美	34.9	29.2	35.1	22.1	0.1
大洋洲	0.6	0.5	0.6	0.4	1.1
拉丁美洲	5.0	4.2	5.9	3.7	3.3
西欧	24.0	20.1	25.2	15.9	1.0
世界合计	119.5	100.0	158.9	100.0	5.9

届时, 亚太地区将远远超过北美, 成为世界第一大乙烯生产地区, 中东将取代西欧成为世界第三大生产地区, 乙烯工业的生产格局发生变化, 前三大地区将改为亚洲、北美和中东, 它们的乙烯总产能将达到 117.0Mt/a, 约占世界总量的 73.6%, 其中亚洲占世界总量的 33.0% 左右, 较 2006 年上升约 4 个百分点; 中东占世界总量的 18.5% 左右, 较 2006

年上升约 8.5 个百分点。

随着产能增速将超过需求增速，未来开工率将下降，市场行情将下行。

2 我国乙烯生产和市场分析

2.1 供需现状

经过“十五”期间的迅速发展，我国乙烯工业生产规模已经登上了新的台阶，2006 年大陆乙烯总生产能力达到 9665kt，产量达到 9227kt，表观消费量为 9219kt，当量消费量为 19570kt，聚乙烯是乙烯消费的第一大用户，在乙烯当量消费结构中所占的比例约为 54%^[3]。

2.1.1 生产能力

经过几个五年计划的快速发展，我国已经建成了燕山、上海、扬子、齐鲁等几个以乙烯为龙头的大中型石油化工联合企业。这些装置的建成，进一步提高了我国石化工业技术水平和生产能力。2005 年又建成了扬子 - BASF 和上海赛科两个大型乙烯联合装置，使我国乙烯工业生产规模迈上了一个新的台阶，生产能力达到 7.6Mt/a，首次超过日本，跃居为仅次于美国的世界第二大乙烯生产国。

进入 2006 年以来，随着中海壳牌 800kt/a 乙烯装置的投产，中国石化茂名石化分公司、中国石油兰州石化分公司、吉林石化分公司等乙烯装置的扩能改造，使我国大陆乙烯生产企业增加到 19 家，乙烯装置达 21 套，总生产能力达到 9.7Mt/a，其中中国石化集团占 55.9%（于 - BASF 和赛科的生产能力比例按股权分配），中国石油集团占 26.2%，详见表 1 - 10^[5]。

表 1 - 10 我国大陆主要乙烯生产企业

企业名称	生产能力/(kt/a)		投产年份	备 注
	2005 年	2006 年		
燕化公司	710	710	1976	2001 年完成第二轮改造，采用 Lummus 顺序分离技术
齐鲁公司	720	720	1987	2004 年完成第二轮改造，采用 Lummus 顺序分离技术
扬子公司	650	650	1987	2002 年完成第二轮改造，采用 Lummus 顺序分离技术
上海石化 2 [#]	700	700	1989	2002 年完成第二轮改造，采用 Lummus 前脱乙烷技术
上海石化 1 [#]	145	145	1976	1992 年完成改造，采用三菱重工前脱丙烷后加氢技术
天津联化	200	200	1995	2001 年完成改造，采用 Lummus 顺序分离技术
茂名石化	380	1000	1996	2006 年 9 月完成第二轮改造，采用中石化/Lummus 合作技术
广州乙烯	200	200	1997	2003 年完成改造，采用 S&W 前脱丙烷前加氢技术
中原乙烯	180	180	1996	2001 年完成改造，采用 Lummus 顺序分离技术
东方石化	150	150	1994	Technip 专利技术
大庆总厂	600	600	1986	2004 年完成改造，采用 KBR 前脱丙烷前加氢技术
辽阳化纤	120	120	1980	2001 年完成改造，采用成达双塔脱甲烷、丙烷技术
兰州石化	240	600	1975	2006 年 10 月完成第二轮改造，采用 KBR 技术
抚顺公司	140	140	1991	1996 年完成改造，采用 Lummus 顺序分离技术
吉化聚乙烯厂	380	700	1996	2006 年 4 月完成改造，采用 Linde 前脱乙烷技术
吉化有机厂	150	150	1982	1998 年完成改造
独山子	220	220	1995	2002 年完成改造，采用 Lummus 顺序分离技术
赛科	900	900	2005	2005 年 3 月投产，采用 Lummus 顺序分离技术
扬巴乙烯	600	600	2005	2005 年 6 月投产，采用 S&W 前脱丙烷前加氢技术
壳牌/中海油		800	2006	2006 年 2 月投产
辽宁华锦化工	180	180	1990	2005 年完成第二轮改造，采用 Lummus 顺序分离技术
总计	7565	9665		

2.1.2 产量和消费量

随着生产能力的不断增加,我国乙烯产量也稳步增长,表观消费量也同步增长。2006年全国乙烯产量达到9227kt,表观消费量达9219kt,2000~2006年我国乙烯产量、表观消费量的年均增长速度分别为11.9%和11.5%^[3,6]。

但由于国内消费的乙烯主要体现在下游衍生物上,故国内常采用当量消费量(国内产量+进口-出口+下游产品净进口量的折合)来评价乙烯实际需求。按当量消费量计,2006年我国消耗乙烯约19.6Mt,较2005年增加了4.3%。2000~2006年我国乙烯当量需求量的年均增长速度为13.0%。近年我国乙烯供需情况见表1-11^[3,6]。

表1-11 近年来我国乙烯供需情况

	能力/(kt/a)	产量/kt	表观需求量/kt	当量需求量/kt
2000年	4460	4700	4789	9400
2001年	4835	4790	4881	11150
2002年	5520	5413	5413	12900
2003年	5665	6118	6135	16200
2004年	5845	6265	6311	17200
2005年	7565	7555	7547	18760
2006年	9665	9227	9219	19570
00~06年年均增长率/%	13.7	11.9	11.5	13.0

从乙烯表观消费量来看,我国乙烯的自给率很高,但是从乙烯当量消费来看,自给率却相当低,远远不能满足经济持续高速发展的需求。尽管国内生产的乙烯基本上全都用于乙烯衍生物的生产,但是缺口依然很大。另外我国乙烯衍生物的产能也不足,无法满足需求,每年需要进口大量的乙烯衍生物。

2.2 供需预测

未来几年,中国将进入新一轮乙烯建设高峰,产能增长非常迅猛,预计2006~2010年年均增长率将在15%以上,到2010年全国乙烯产能将超过17Mt/a。目前已公布的2006年以后新建、拟建和扩建项目见表1-12。

表1-12 2006年以后新建、拟建和扩建项目

kt/a

建设单位	新增能力	建设性质和进程
福建炼化/Exxon	800	新建,2005年7月8日开建,计划2008年投产
天津石化	1000	新建,2005年12月22日获批,2006年开建,计划2008年建成
广州石化	800	改扩建,2006年2月14日核准,计划2010年投产
镇海炼化	1000	新建,2006年3月17日核准,计划2009年投产
武汉石化	800	新建,2007年4月获批,投产日期不详
扬巴公司	150	改扩建,计划阶段,计划2009年前建成投产
上海石化	450	改扩建(新建600kt/a装置替代现有的150kt/a装置),可研报告阶段,计划2010年前投产
燕山石化	600	改扩建,计划阶段,计划2015年前投产
四川石化	800	新建,2005年12月13日获批,2006年2月28日开建,计划2009年投产
独山子石化	1000	新建,2005年2月8日获批,2005年开始建设,计划2008年建成
兰州石化	460	改扩建,2007年投产

建设单位	新增能力	建设性质和进程
抚顺石化	800	新建, 2006 年 3 月 28 日获批, 2006 年 8 月开建, 计划 2010 年前投产
大庆石化	600	新建, 可研报告阶段, 计划 2015 年投产
辽宁华锦化工	450	新建, 2007 年 4 月 28 日开工, 计划 2009 年投产, 采用 Shaw 技术
台塑宁波乙烯	1000	新建, 计划 2015 年投产
合计(2010 年前新增)	7710	
合计(2015 年前新增)	3000	
总计	10710	

与此同时, 由于受个别下游衍生物需求增速减缓的影响, 国内乙烯当量需求增长速度将明显减缓, 当量需求量的增长速度将低于产能增长速度, 预计 2007 ~ 2010 年国内乙烯当量需求平均增速将只有 4% ~ 5%, 到 2010 年国内乙烯当量需求为 23 ~ 24Mt^[3]。我国乙烯的当量自给率因此上升, 到 2010 年上升为 70% 左右, 较 2006 年增加二十个百分点, 供需差距明显缩小。

未来几年, 尽管供需差距有所缩小, 但我国乙烯工业仍然无法满足蓬勃发展的下游产业的需求, 仍需进口乙烯下游产品。

2.3 需求结构预测

根据乙烯下游各衍生物的发展, 预计在 2010 年国内乙烯当量消费结构中, 聚乙烯的消费比例将达到 70% 左右, 环氧乙烷/乙二醇为 18%, 苯乙烯为 9%^[3]。

参 考 文 献

- 1 曹勇. 世界乙烯工业现状及发展趋势. 当代石油石化, 2007, 15(7): 15 ~ 18
- 2 安林红. 世界乙烯工业发展的新特点. 当代石油石化, 2006, 14(5): 16 ~ 19, 29
- 3 高春雨. 世界及中国乙烯工业发展现状和预测. 当代石油石化, 2007, 15(5): 41 ~ 44
- 4 David N. Nakamura. GobaI ethylene capacity increases slightly in 2006. Oil & Gas Journal, 2007, 105(27): 46 ~ 60
- 5 乙烯行业调研组. 第十四次全国乙烯年会调研报告. 乙烯工业, 2006, 18(增刊): 1 ~ 9
- 6 徐歆桐. 浅谈我国的现状与前景. 乙烯工业, 2006, 18(增刊): 49 ~ 53

第2章 管式炉裂解制乙烯技术

1 裂解和急冷技术

1.1 概述

管式炉裂解技术是当今乙烯生产的主要技术。它具有高温、短停留时间、低烃分压等特点,可以实现乙烯生产的高选择性和长运转周期。裂解炉主要包括:供热系统(含侧部及底部燃烧器),热量回收系统(含对流段、急冷系统、高压蒸汽包系统),反应系统即辐射段。其中供热系统主要是通过燃料气的燃烧,使得烃类物质达到反应温度;急冷系统则是使得高温的反应产物迅速降温至不会发生二次反应的温度,同时回收高品位热能;对流段包括从烟气中回收能量、预热原料并在进入辐射段炉管之前进行汽化达到裂解反应所需横跨温度,预热锅炉给水、产生过热稀释蒸汽和超高压蒸汽。辐射段则是反应进行的部分。

经过几十年的发展,管式炉裂解技术虽然日臻成熟,但在乙烯厂商追求低成本的推动下,各乙烯技术专利商对乙烯裂解装置的各种技术的开发、革新从没有间断过。

近年来裂解工艺技术继续向着高温、短停留时间、低烃分压的方向发展,裂解炉则继续向大型化、节能、操作灵活方向发展,以进一步提高裂解产物选择性和收率、降低能耗、降低投资与成本、适应市场变化等,尤其是随着能源价格的不断上涨,对裂解炉节能措施的研究更是加大了力度,近年来出现了各种节能降耗技术。如混合元件辐射段炉管技术、扭曲片管强化传热技术、新型废热锅炉、陶瓷及合金新材料炉管、炉管涂覆和传统结焦抑制剂为代表的抑制结焦技术以及先进的控制技术等。这些技术的应用在一定程度上提高了裂解炉热效率,改善了裂解炉的操作性能,延长了运转周期,降低了生产成本。

1.2 主要管式炉裂解工艺专利商的技术开发状况

目前,世界上开发管式炉裂解工艺技术的公司主要有 Lummus 公司、Technip 公司(KPL/KTI)、Stone & Webster 公司(S&W)、Linde AG、Kellogg Brown & Root(KBR 公司)和中国石化集团公司等。这些公司在乙烯生产技术方面都有数十年的研究开发和应用的经验。

1.2.1 Lummus 技术

在乙烯工业中,Lummus 公司的技术占有重要的地位,全球接近40%的乙烯工业装置采用 Lummus 公司的技术,总的生产能力约为 $46\text{Mt/a}^{[1]}$ 。

Lummus 公司的裂解技术^[2~3]采用 SRT(Short Residence Time)型裂解炉生产聚合级乙烯(99.95%),主要副产品是丙烯(化学级及聚合级)、富含丁二烯的 C_4 馏分和富含 $\text{C}_6 \sim \text{C}_8$ 芳烃的裂解汽油和高纯度氢气。该技术具有非常高的烯烃产率、长运转周期和机械完整性。由不同原料生产乙烯的最高产率见表 2-1 所示。采用乙烷裂解制乙烯时的能耗为 13794kJ/kg ;由石脑油制乙烯的能耗为 20900kJ/kg ;采用燃汽轮机一体化的由石脑油裂解制乙烯的能耗低于 16720kJ/kg 。

表 2-1 不同原料制取乙烯的最高产率

%

原料	乙烷	丙烷	正丁烷	全流程 石脑油	常压轻柴油	重柴油	减压柴油	加氢裂 化产品
乙 烯	84.0	45.0	44.0	34.4	28.7	25.9	22.0	34.7
丙 烯	1.4	14.0	17.3	14.4	14.8	13.6	12.1	14.2
丁二烯	1.4	2.0	3.0	4.9	4.8	4.9	5.0	5.2
芳 烃	0.4	3.5	3.4	14.0	16.6	13.3	8.5	13.0

该工艺的主要特点如下^[4~5]：(a)采用 SRT 型裂解炉(主要炉型概况见表 2-2)，具有结构简单，炉管热分布均匀，反应介质在炉管内停留时间短，热强度高，烃分压低，选择性高等特点；(b)在急冷部分采用了急冷油调黏系统；(c)采用顺序分离流程，低压脱甲烷；(d)采用 CH₄、C₂H₄二元和 CH₄、C₂H₄、C₃H₆三元混合制冷；(e)采用低压丙烯精馏塔，并和丙烯制冷机形成热泵。

表 2-2 Lummus 公司主要炉型概况

炉 型 名 称	SRT - I	SRT - II	SRT - III	SRT - IV (HC)	SRT - V	SRT - VF	SRT - VI
推出时间	1964	1972	1974	1984	1985	1987	1994
单炉产能/(kt/a)	20 ~ 30	20 ~ 30	40 ~ 50	30 ~ 60	30 ~ 60	30 ~ 60	50 ~ 90
炉管构型	6 ~ 8 程等径 或变径不分 枝管	6 程变径分 枝管 4-2- 1-1-1-1	4 程变径 分枝管 4-2-1-1	4 程变径分枝 管 8-4-1-1 或 8-4-2-1	2 程变径分 枝管 8-1/ 6-1/10-1	2 程变径分 枝管 8-1/ 6-1/10-1 第一程梅花管	2 程变径分 枝管 4-1
管内径/mm	约 100	63.4/95.4/ 149.4/149.4/ 149.4/149.4	63.6/89.0/ 146/146	63.5/88.9/ 165.4/165.4	45.2/114 ~ 158.8	38/100	51/102
管长/m	70 ~ 100	约 62	约 52.4	约 47.9	约 22	约 22	约 27.4
原料适应性	乙烷 ~ 石脑油	乙烷 ~ 轻柴油	石脑油 ~ 轻柴油	乙烷 ~ 柴油	乙烷 ~ 重柴油	乙烷 ~ 重柴油	乙烷 ~ 重柴油
停留时间/s	0.6 ~ 0.7	0.47 ~ 0.6	0.38 ~ 0.45	0.4 ~ 0.5	0.25 ~ 0.3	0.2 ~ 0.25	0.18 ~ 0.25
炉管材质	HK40	HK40	HP40	HP40 - Nb	HPM HKM	HP	HP

最近 Lummus 公司推出了新一代的裂解工艺^[1,6,7]。该工艺采用单炉产能达到 300kt/a 的 SRT - X 新型裂解炉，并与该公司最新的压缩、深冷、精制等后续工序组合。采用该工艺有可能建设国际竞争力优于中东乙烷裂解的石脑油裂解装置。该公司的合作伙伴日本东洋工程公司(TEC)正采用该新工艺，发动乙烯装置市场攻势。

Lummus 公司采用裂解炉模拟技术，通过模拟炉膛内的流动和燃烧状况，精确模拟炉膛和优化工艺特性，并采用模拟优化后的工艺条件设计和操作裂解炉，降低了设计费用，延长了运行周期，减少了烧嘴数目和 NO_x 排放，缩小了炉膛体积，降低了燃料消耗，节省了配管和仪表投资、维修和操作费用。

该 SRT - X 裂解炉的单炉产能达到 300kt/a，是目前世界上单炉产能最大的裂解炉，可以裂解石脑油、乙烷、液化石油气、重质油等多种原料。除可以降低装置建设成本、生产成本外，还有利于石油化工与石油炼制的一体化经营。

该 SRT - X 裂解炉一方面继承原有最新炉型 SRT - VI 急速加热(第一程装有多根炉管，扩大传导面)、降低结焦(第二程中装大口径管，管内壁不易附着焦炭)的构想，同

时, 辐射段炉管采用多排横向布置(multicurtain firebox), 使炉膛体积缩小 10%, 而裂解能力却可提高 3 倍。目前单炉乙烯产能最高 100kt/a, 与之相同大小的新炉型产能可扩大至 300kt/a, 因此百万吨级乙烯装置, 可用比过去少的裂解炉数, 裂解区投资额可削减 10%, 同时也降低了运转和维修费用。另外三个月一次的蒸汽除焦自动进行, 防止炭化物堵塞盘管。

这种新工艺的后续工序技术在中国等地已经实际应用, 裂解气压缩机由原来的 5 段改为 3 段, 出口压力减半为 $17\text{kg}/\text{cm}^2$ 的“低压深冷分离”, 三组分(甲烷、乙烯、丙烯)系冷剂改用二元/三元混合冷剂体系, 以及与 OCT 工艺组合, 由此可提供适宜用户的最佳方案。组合这些技术的乙烯装置, 设备数最大可减少 25%、投资削减 15%、温室气体排放削减 12%、压缩机动力削减 15%, 装置建设项目的经济性可改善 30% 以上。

在 Lummus 公司证实 SRT-X 技术后, TEC 已经从 2005 年开始正式接受订单^[8]。TEC 准备利用适应新要求的 SRT-X 新炉型以及后续新技术的优点, 接受泰国、中国台湾等东南亚大型项目和伊朗、中东等百万吨级乙烯装置的 EPC(详细设计、采购、施工)订单。在日本, SRT-X 将作为炼厂和石化厂一体化和裂解炉废旧建新计划的有力手段。TEC 的目标首先在日本取得订单。

过去, TEC 与 Lummus 公司合作, 在全世界得到 35 套新建乙烯装置订单, 乙烯产能合计达 10Mt/a 以上, 包括改造和扩增共完成约 60 个乙烯项目。最近 15 年接受的乙烯装置订单占世界的近 1/4, 按 2004 年 11 月时的世界统计, TEC 占 38% (其中 20% 为共同承包), 所占份额最大。

此外, Lummus 公司与中国石化联合开发的单炉能力为 100kt/a 的 SL 型炉已经在燕山石化、扬子石化、上海石化、齐鲁石化、赛科石化、茂名石化等公司正式投产, 运转情况良好。

1.2.2 Kellogg Brown & Root 技术

Kellogg Brown & Root(KBR)公司是 1998 年 M. W. Kellogg 公司和 Brown & Root 公司强强合并后的公司。合并后公司的研究开发结合了两家公司技术的最好的特点。1999 年 KBR 公司又与 ExxonMobil 公司签订协议, 将 ExxonMobil 公司的短停留时间裂解炉技术应用到 KBR 的工艺中, 形成一项名为 SCORE 的新工艺(选择性裂解最优回收工艺)^[3,5,9]。

SCORE 工艺综合了原先 M. W. Kellogg 和 Brown & Root 的技术以及 ExxonMobil 公司的技术, 包括 KBR 公司专有的裂解炉设计和回收系统设计。该工艺采用从乙烷到减压柴油的多种裂解原料生产聚合级乙烯和聚合级丙烯以及富含丁二烯的 C_4 馏分、富含芳烃的裂解汽油、氢气和燃料馏分。乙烯产率依据原料的不同而不同, 以乙烷为原料的乙烯产率为 84%; 以石脑油为原料的乙烯产率为 38%; 以柴油为原料的乙烯产率为 32%。

KBR 公司为 SCORE 工艺提供三种构型的裂解炉, 分别为直炉管 SC-1、U 型管 SC-2 和四程短盘管 SC-4 三种型式。SC-2 和 SC-4 构型的炉管直径较大, 停留时间较长, 操作条件可相对缓和, 因此结焦趋势较缓和, 运转周期相对较长, 但乙烯的选择性相对较低, 用于特殊应用。而直炉管 SC-1 型裂解炉的停留时间短, 约为 0.1s, 可限制二次反应的发生, 故可提供高乙烯收率。KBR 和 Exxon 公司都将 SC-1 结构作为用各种原料(从乙烷到重质减压柴油)生产烯烃的最佳选择。

SC-1 型裂解炉采用单炉膛设计, 内置 8 或 10 个翅片的单程炉管, 管内径约 25 ~ 38mm, 炉管长约 12m, 炉管材质采用 25Cr/35Ni 合金, 炉管操作寿命在 7 年左右。辐射段炉膛内安装两排平行排列的炉管, 采用全部低烧供热, 四排底部烧嘴分别对称排列在辐射