

乙烯

YIXI JIQI BUFEN
YANSHENGWU
GONGYE JICHU

及其部分衍生物

工业基础

安钢 主编



化学工业出版社

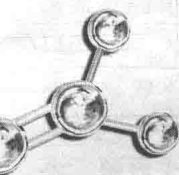
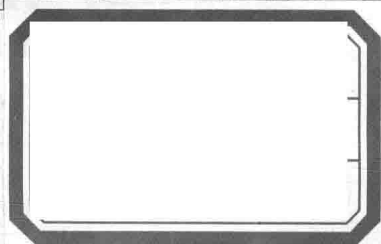
乙烯

YIXI JIQI BUFEN
YANSHENGWU
GONGYE JICHU

及部分衍生物

工业基础

安钢 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书比较全面地介绍了乙烯及衍生物中聚乙烯、环氧乙烷和乙二醇、苯和甲苯、乙苯、苯乙烯和聚苯乙烯、C₈芳烃异构产品的性质、用途、工业发展历程、生产原理及基本工艺方法，并针对与乙烯工业相关的化工过程设计、化工工艺图绘制、化工过程计算、换热器和板式精馏塔及反应器工艺设计、化工自动控制基础及系统设计、化学品危害及防护作了具体阐述，侧重介绍了所涉及内容中基本概念和基本设计思想。全书分5篇共17章，涵盖石油化工工艺、化工过程设计、化工设备设计、化工自动化及化学危险品防护安全等学科。

本书以乙烯化工过程为背景，材料翔实、内容系统、叙述简练、工程实用性强，可供化学工程与工艺专业及从事石油化工生产工作的技术人员参考。也可作为高等院校学生在乙烯化工企业中进行教学的试用教材，还可作为乙烯化工企业开展培训的使用教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

乙烯及其部分衍生物工业基础/安钢主编. —北京:
化学工业出版社, 2007. 11
ISBN 978-7-122-01431-3

I. 乙… II. 安… III. ①乙烯-生产工艺②乙烯-衍
生物-生产工艺 IV. TQ221.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 165487 号

责任编辑: 陈 丽 袁海燕
责任校对: 陶燕华

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张 14 字数 380 千字

2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

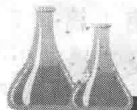
购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究



前言

石油化工无疑是我国国民经济中重要的支柱产业之一，2006年石油化工产品在我国总消费已达到1.7亿吨，预计到2010年总消费将达到2.2亿吨。为此中石化集团公司在被《财富》杂志评选的全球500强企业中位居第17位，在全球500强化工企业中位于前10名。目前，中国已成为仅次于美国的第二大乙烯生产国，乙烯消费当量达1800万吨。中国与印度及中东地区有望成为今后全球石化产品市场的中心。

石油化工业又是个科技含量高、知识密集型突出的产业。它具有集石油炼制、石油化工工艺、石油化工装置、石油化工自动化控制设计和研发为一体的显著特点。尤其是世界石油化工已向大型化、连续化、自动化、精细化方向发展的今天，新的技术、新的工艺更是不断涌现、不断更新、不断发展。例如用大型化技术，伊朗国家石油化学公司已同法国Techi公司签约建设世界最大的单套140万吨/年的乙烯装置；聚烯烃（LLDPE）气相法单线装置生产能力可为48万吨/年；依赖吉玛技术聚酯装置生产能力可达600万吨/年。又例如在高效技术开发方面，乙烯裂解炉防结焦技术可减少乙烯损失；对二甲苯的吸附分离技术使单程回收率达到97%；气相聚乙烯冷凝态进料技术可降低设备投资和操作成本。总之，集成化、智能化、实时化、实用化及信息化将成为石油工业未来发展的总趋势。

根据石油化工产业具有集成化性强、学科交叉性强、产业知识密集性强的特点，考虑在生产一线的科技人员和高校化学工程及工艺专业学生的工作和学习实际需要，编写一本既含有乙烯及其衍生物的工艺原理及生产方法，又包括工程设计内容在其中的、综合性的、实用性都较强的专业书是编者的初衷。

本书以石油化工基础原料乙烯及乙烯衍生物生产为主线，力求突出相关产品的性质、工艺原理及生产方法，特别兼顾与之相对应

的过程设计及环境安全问题。全书分 5 篇共计 17 章，第 1 篇有 7 个章节，第 1 章在绪论中介绍了乙烯的发展历程、乙烯及乙烯衍生物与石油化学工业的关系；第 2 章介绍了乙烯的性质、乙烯的原料、乙烯生产装置及技术、乙烯工艺过程；第 3 章介绍了聚乙烯性质及用途、低密度和高密度聚乙烯、高分子量和超高分子量聚乙烯工艺原理及生产方法；第 4 章介绍了环氧乙烷和乙二醇的性质、生产原理及生产工艺、新技术分析；第 5 章介绍了苯和甲苯性质、生产原理及生产工艺；第 6 章介绍了乙苯、苯乙烯及聚苯乙烯性质、生产原理及生产工艺；第 7 章介绍了 C_8 芳烃的异构及分离工艺、对（间、邻）二甲苯—对（间、邻）苯二甲酸及其酯化产品生产工艺。第 2 篇有 2 个章节，第 8 章介绍了化工过程设计基本内容、工作程序、工艺设计；第 9 章简单介绍了化工工艺图绘制和化工过程计算。第 3 篇有 3 个章节，第 10 章介绍了列管式换热器工艺设计；第 11 章介绍了板式精馏塔工艺设计；第 12 章介绍了工业反应器工艺设计。第 4 篇有 2 个章节，第 13 章介绍了化工自动控制基础；第 14 章介绍了化工自动控制系统及设计基础。第 5 篇有 3 个章节，第 15 章介绍了危险化学品分类、定义、特性及危害；第 16 章介绍了危险化学品的防护与治疗、危险化学品安全管理的法律、法规 and 标准；第 17 章介绍了危险化学品生产过程中腐蚀及防护措施。

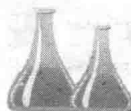
本书第 1~14 章和第 17 章由天津理工大学安钢编写；第 15、16 章和附录由天津医科大学黎新宪编写。本书由安钢主编。

天津大学化工学院陈国桓教授、天津大学化工研究所王世昌教授对本书的编写给予了大力支持，在此表示衷心的感谢。

本书力图使读者在理解所传达的信息同时，也能较全面地了解乙烯工业中乙烯与其乙烯衍生物之间、衍生物之间、乙烯工业与化工过程设计之间、过程设计中过程计算、典型设备工艺设计、自动化控制设计之间、过程中危险化学品与人及环境之间的关系。对书中难免存在的不妥之处，非常感谢读者给予指正并提出宝贵建议。

编 者

2007 年 8 月



目 录

第 1 篇 乙烯及部分乙烯衍生物

第 1 章 绪论	02
1.1 乙烯的发展历程	02
1.2 乙烯及乙烯衍生物与石油化学工业	03
第 2 章 乙烯	08
2.1 乙烯的物理、化学性质	08
2.2 乙烯原料	11
2.3 乙烯生产技术与装置	28
2.4 乙烯质量控制	45
第 3 章 聚乙烯	50
3.1 概述	50
3.2 聚乙烯物化性质及用途	53
3.3 低密度聚乙烯	54
3.4 高密度聚乙烯	67
3.5 高分子量及超高分子量聚乙烯	73
第 4 章 环氧乙烷与乙二醇	79
4.1 环氧乙烷概述	79
4.2 环氧乙烷生产原理	86
4.3 环氧乙烷生产工艺	100
4.4 乙二醇概述	112

4.5	乙二醇生产原理	115
4.6	乙二醇生产工艺	118
4.7	生产乙二醇新技术及产品规格	122

第5章 苯..... 127

5.1	概述	127
5.2	苯生产原理	127
5.3	裂解汽油生产苯工艺	131
5.4	甲苯	136

第6章 乙苯、苯乙烯与聚苯乙烯..... 138

6.1	概述	138
6.2	乙苯	138
6.3	苯乙烯	143
6.4	聚苯乙烯	150

第7章 C₈芳烃的异构及其工业应用

7.1	概述	161
7.2	C ₈ 芳烃的异构和分离	161
7.3	对二甲苯-对苯二甲酸-酯化产品	168
7.4	间二甲苯-间苯二甲酸-酯化产品	181
7.5	邻二甲苯-邻苯二甲酸酐-酯化产品	183

第2篇 化工过程设计基础

第8章 化工过程设计基本概念..... 192

8.1	化工过程设计基本内容	192
8.2	化工设计工作程序	193
8.3	化工工艺设计	196

第9章 化工工艺图和化工过程计算	202
9.1 化工工艺图	202
9.2 化工过程计算	215

第3篇 典型化工设备工艺设计

第10章 列管式换热器工艺设计	224
10.1 概述	224
10.2 列管式换热器工艺计算及选型步骤	235
第11章 板式精馏塔工艺设计	247
11.1 概述	247
11.2 精馏原理、流程、操作条件	249
11.3 板式精馏塔工艺计算	258
第12章 工业反应器工艺设计	281
12.1 概述	281
12.2 反应器设计的基本内容	283
12.3 反应器设计包含的基本过程	288
12.4 反应器设计的基本方法	293
12.5 典型反应器工艺设计	294

第4篇 化工自动控制设计

第13章 化工自动控制基础	312
13.1 控制理论基本概念	312
13.2 检测仪表及传感器	316

13.3 显示仪表.....	335
----------------	-----

第 14 章 化工自动控制系统及设计基础	338
-----------------------------------	------------

14.1 自动控制仪表.....	338
14.2 执行器.....	340
14.3 控制系统.....	342
14.4 典型化工设备自动控制.....	355

第 5 篇 危险化学品的危害及防护

第 15 章 危险化学品的危害	366
------------------------------	------------

15.1 危险化学品分类、定义与特性.....	366
15.2 危险化学品的危害现象.....	369

第 16 章 危险化学品的防护	385
------------------------------	------------

16.1 对危险化学品的防护与治疗.....	385
16.2 关于危险化学品安全管理的法律、法规和标准.....	390

第 17 章 危险化学品生产过程中的腐蚀与防护	392
--------------------------------------	------------

17.1 生产乙烯主要设备腐蚀及防护.....	392
17.2 生产环氧乙烷、乙二醇主要设备腐蚀及防护.....	396
17.3 生产聚乙烯主要设备腐蚀及防护.....	398
17.4 生产苯乙烯主要设备腐蚀及防护.....	399
17.5 工业水的腐蚀及防护.....	400

附录.....	403
----------------	------------

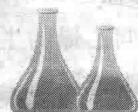
附录 A 单位换算表	403
------------------	-----

附录 B 乙烯及部分衍生物物性数据	407
-------------------------	-----

附录 C 图纸幅面及图样比例标准	428
附录 D F1 型浮阀标准	429
附录 E 椭圆封头标准	431
附录 F 国内外常用金属材料牌号对照	434
参考文献	436



第1篇



乙烯及部分乙烯衍生物

第 1 章



绪论

1.1 乙烯的发展历程

石油化学工业是以石油和天然气为原料的化学工业，石油化工的基础产品为三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）和三苯（苯、甲苯、二甲苯），而乙烯则是其中主要代表产品，并一直占据主导地位。

早期乙烯的生产是由乙醇脱水制成的。由于乙醇产自于粮食，于是因工艺路线不合理、产量低而受到限制，从而阻碍乙烯工业的发展。在美国 1917 年 C. Ellis 经过研究利用炼厂气的丙烯制成了异丙醇。1920 年美孚石油公司采用了他的研究成果，从而开拓了石油化工的历程。1940 年该公司建成世界上第一套以炼厂气为原料的乙烯生产装置，开创了以乙烯为中心的石油化工时代。20 世纪 50 年代，德国、日本、英国、前苏联、意大利等国相继建立起石油化工企业。

我国第一套乙烯装置于 1962 年在兰化建成，产量 5250 吨/年。我国乙烯工业真正的发展阶段在 20 世纪 70 年代。为了缩小我国与世界石油化工先进生产水平的差距，我国政府果断引进大中型乙烯装置，首先北京燕山石化公司 30 万吨/年乙烯装置于 1976 年 5 月 8 日投油，用了 9 天时间生产出合格乙烯，取得一次试车投产成功的先例。紧接着，上海石化总厂 11.5 吨/年的乙烯装置也于 1976 年 7 月 15 日投油，用 10 天 6 小时生产出合格乙烯。三年后，辽阳化纤公司 7.2 万吨/年乙烯装置于 1979 年 9 月 1 日投产，用了 23 天生产出合格乙烯。这三套大中型乙烯装置的投产，使我国乙烯工业向世界先进行列迈进了一大步，奠定了我国现代石油化工的基础。

1983 年我国组建石油化工总公司，四套 30 万吨/年乙烯及其配套装置分别在大庆石化、齐鲁石化、扬子石化和上海石化动工，并对燕化、兰化、辽化和上海石化原四套装置分别进行不同技术内容的改造。大庆石化装置采用美国斯通-韦伯斯特专利技术，由日本挥发油公司承建，于 1986 年 6 月 28 日投油，并一次投料试车成功。齐鲁石化的装置采用美国鲁姆斯公司专利技术，日本东洋公司承建，1987 年 5 月 25 日投油并一次投料试车成功，仅用 128 小时。扬子石化装置也同样采用美国鲁姆斯公司的专利技术，日本东洋公司承建，于 1987 年 7 月 26 日投油，仅用 117 小时，一次投料试车成功。另外，上海石化的装置引进专利和承包建设与齐鲁、扬子石化相同，该装置在已有一套乙烯装置、芳烃装置的基础上，试车条件最成熟，于 1989 年 12 月 10 日投油并仅用 16 小时便试车成功。从此我国以乙烯为代表的石油化工进入了规模发展的新时期。

因为乙烯可以作为原料合成一系列乙烯衍生物，即石油化工产品，这些衍生物不仅是化学工业的重要原料，也是发展三大合成材料的重要单体。另外，作为乙烯生产的副产品，丙烯、丁二烯、 $C_{4.5}$ 馏分及芳烃同样可以派生出其他重要衍生物。因此乙烯工业的发展推动了世界石油化工的发展，也确立了它在我国国民经济中支柱产业的地位。

乙烯作为石油化工基础产品，不仅能够为工业、农业、交通、国防等各个经济部门提供大量化工原料，而且由于自身具有技术密集、生产自动化程度高，技术更新影响范围大的特点，势必可以推动国民经济相关部门行业的发展。

1.2 乙烯及乙烯衍生物与石油化学工业

1.2.1 乙烯是石油化工标志性产品

乙烯装置生产的三烯和三苯是三大合成材料（树脂、橡胶、纤维）及其他有机化学品的的基础原料，乙烯产量的增加可以带动整个

石油化工的发展。乙烯的产量可以衡量一个国家石油化工的发展水平。乙烯的产量因此成为衡量一个国家石油化工发展能力的主要依据。

1960 年, 世界乙烯总产量仅为 291.2 万吨, 1970 年为 1976.2 万吨, 1980 年统计为 3000 万吨, 1990 年达到 5497.6 万吨, 2000 年已增至 101300 万吨, 四十年乙烯世界总产量已增长近 340 倍, 见表 1-1。

表 1-1 世界主要工业国的乙烯产量/万吨

年份	全世界	美国	前苏联	日本	原联邦德国	英国	法国	意大利
1960	>343	247.2	18.1	7.8	22.8	30.0	8.2	8.9
1965	866.1	434.2	75.0	77.7	69.4	53.8	22.0	35.2
1970	1976.2	820.4	98.3	309.7	202.0	99.8	99.3	90.9
1975	2174.4	897.1	136.6	340.4	214.0	95.9	123.5	112.8
1980	3000	1286.4	178.2	417.5	309.1	110.5	207.3	109.0
1985	4316	1355.0	266.7	442.4	302.1	144.3	215.4	
1989		1586.7	313.7	560.3	299.1	197.3	252.5	
1990	5497.6	1701.3		581.0	299.8	149.2	224.6	

1.2.2 乙烯是石油化工的基础产品

乙烯可以制成低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、氯乙烯及聚氯乙烯。

乙烯可以在银催化剂作用下氧化得环氧乙烷、环氧乙烷水合反应生成乙二醇, 副产品二甘醇、多甘醇。

乙烯还可在催化剂氯化钯作用下氧化得乙醛, 乙醛再进一步氧化 (在醋酸锰催化剂作用下) 制成醋酸。

乙烯在磷酸催化剂作用下水合成乙醇, 乙醇还可进一步反应成乙醚。

乙烯与苯进行烃化反应会生成乙基苯, 乙基苯脱氢生成苯乙烯。进而聚合得聚苯乙烯。

乙烯也可和丙烯或加入第三单体生成二元乙丙橡胶或三元乙丙橡胶。

乙烯的副联产品丙烯可聚合生成聚丙烯，丙烯还可与次氯酸化等生成环氧丙烷，进一步水合成丙二醇。丙烯还可与苯炔化等生成苯酚、丙酮。丙烯还可与羰基合成气反应生产丁醛；加氢得丁醇；丁醛经缩合等可得辛醇。丙烯又可与氨氧化生成丙烯腈，进而生产腈纶或丁腈橡胶、树脂等。丙烯也可与甲苯炔化生成甲酚和二叔丁基对甲酚。丙烯也可经高温氯化等工艺制得环氧氯丙烷，并进一步得丙三醇。

乙烯的另一个副联产品丁二烯可制作丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶等。

石油裂解的副产品裂解汽油切除碳五和碳九，余下碳六至碳八馏分经两段加氢等可得到苯、甲苯、二甲苯。

苯与氢可生成环己烷，进而可制成己内酰胺。苯氧化可得顺丁烯二酸酐。苯硝化可得硝基苯。苯烷基化可得烷基苯。苯氯化得氯苯。苯丙烯炔化得异丙苯。苯乙烯炔化得乙基苯。

甲苯丙烯炔化得甲酚。甲苯硝化得三硝基甲苯。甲苯氧化又可得苯甲酸。

二甲苯可分离为对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯。对二甲苯可用作聚酯树脂——涤纶的原料。间二甲苯可作为涂料、树脂等原料。邻二甲苯可做苯酐、顺酐等。

1.2.3 乙烯及其衍生物与石油化工发展

(1) 开发廉价原料加工工艺 石油化工产品生产原料费一般占产品总成本的 70%，因而寻找廉价的原料生产石油化工产品是关注的重点。

① 利用低碳烷烃脱氢制取烯烃。正在进行开发的有乙烷催化氧化脱氢生产乙烯的新工艺，该项目已取得重要进展，美国 UCC 公司已完成了年产 2 万吨中试。美国 UOP 公司和 Air Products 公司已开发了从丙烷和丁烷催化脱氢制取丙烯和丁烯的工艺，并已实

现工业化。德国 Linde 公司的丙烷脱氢制乙烯技术已在年产 1 万吨的半工业化规模装置中试验成功。

② 利用低碳烷烃制取芳烃。由美国 UOP 和英国 BP 两家公司联手开发的使丙烷和丁烷脱氢、二聚、环化为芳烃工艺，用高硅沸石做催化剂可得到苯、甲苯、二甲苯。

③ 利用非石油资源制取烯烃。非石油资源是指甲烷、一氧化碳、二氧化碳和甲醇、苯，例美国加利福尼亚大学的 LBL 法，采用含有钙、镍、钾等氧化物混合催化剂使甲烷转化为乙烯、乙烷和丙烯、丙烷。但转化率只是 10%~15%，因此还需要再进一步提高转化率才能产业化。

④ 直接利用烷烃生产各种衍生物。最有影响的是美国 Monsanto 公司开发的用正丁烷代替苯生产顺丁烯二酸酐。

(2) 新型催化剂开发应用

① 多功能型催化剂的开发。例如，英国 BP 公司开发的以丙烷为原料直接合成丙烯腈的工艺中，所采用的催化剂具有使丙烷脱氢转化为丙烯，丙烯氨氧化转化为丙烯腈的双重反应功能。

② 以固体酸代替液体酸的工艺开发已取得进展，例如德国 Deutsche Texaco 公司开发的磺酸型苯乙烯-二乙烯苯阳离子交换树脂应用于正丁烯直接水合、烯烃与醇的酯化、醚化等反应。

③ 分子筛择形催化剂的应用。美国 Mobil 公司开发一种选择性甲苯歧化工艺所用催化剂就具有特殊的择形孔结构。该结构使对二甲苯很容易从孔中向外扩散，而分子相对较大的邻、间二甲苯难以向外扩散，因此可停留在催化剂孔内进一步转化为对二甲苯，从而使对二甲苯含量可达到 95%。

④ 新型均相催化剂的应用。例如，用于异丁烷氧化制取叔丁醇，反应的选择性可达到 95%，催化剂寿命也较长。

(3) 高效组合工艺工业应用 美国 Kellogg 与 Monsanto 两家公司利用各自掌握的氯化氢氧氯化工艺和乙烯直接氯化工艺相结合，组成了新工艺，简化了流程，降低了成本，节省了投资，得到高纯度氯乙烯产品。

美国 CD 和英国 BP 公司开发出将各自的反应器技术和催化蒸馏技术相结合的新工艺,联合生产甲基叔丁基醚和叔戊基甲醚装置已投入运行。

(4) 环境友好型新工艺 通过开发环境友好型清洁工艺是当前石油化工所关注的突出问题。

例如,传统的生产乙醛方法在生产中要耗用大量盐酸,因而会产生大量有毒的有机氯副产物。而美国 Catalytica 公司开发的新工艺采用了磷铜钒酸盐多氧阳离子代替氯化铜做助催化剂,从而避免有毒副产物生成。

(5) 生物技术的应用 将生物技术应用与石油化工生产是一项新课题。例如,日本的日东公司已成功地将生物催化剂应用于丙烯腈制造丙烯酰胺,并实现工业化。

1.2.4 石油化工发展与高等教育的关系

高等教育担负着为国民经济建设培养高级专业技术人才的重担,石油化工的发展需要更多、更高、更新的技术骨干。建国五十多年来尤其是改革开放三十多年中,高校积极应对石油化工生产中各相关学科领域的理论及研究提出的各种课题。

由于石油化工突出的产业支撑地位和具有工艺先进、装置复杂密集、自动化控制程度高、现代企业管理经验成熟的特点,所以同国内其他传统化工产业相比有着不可比拟的优势。因此许多高等院校化工类专业将乙烯石油化工生产列为首选的教学内容,将乙烯及衍生物生产企业列为主要人,培养实践基地。