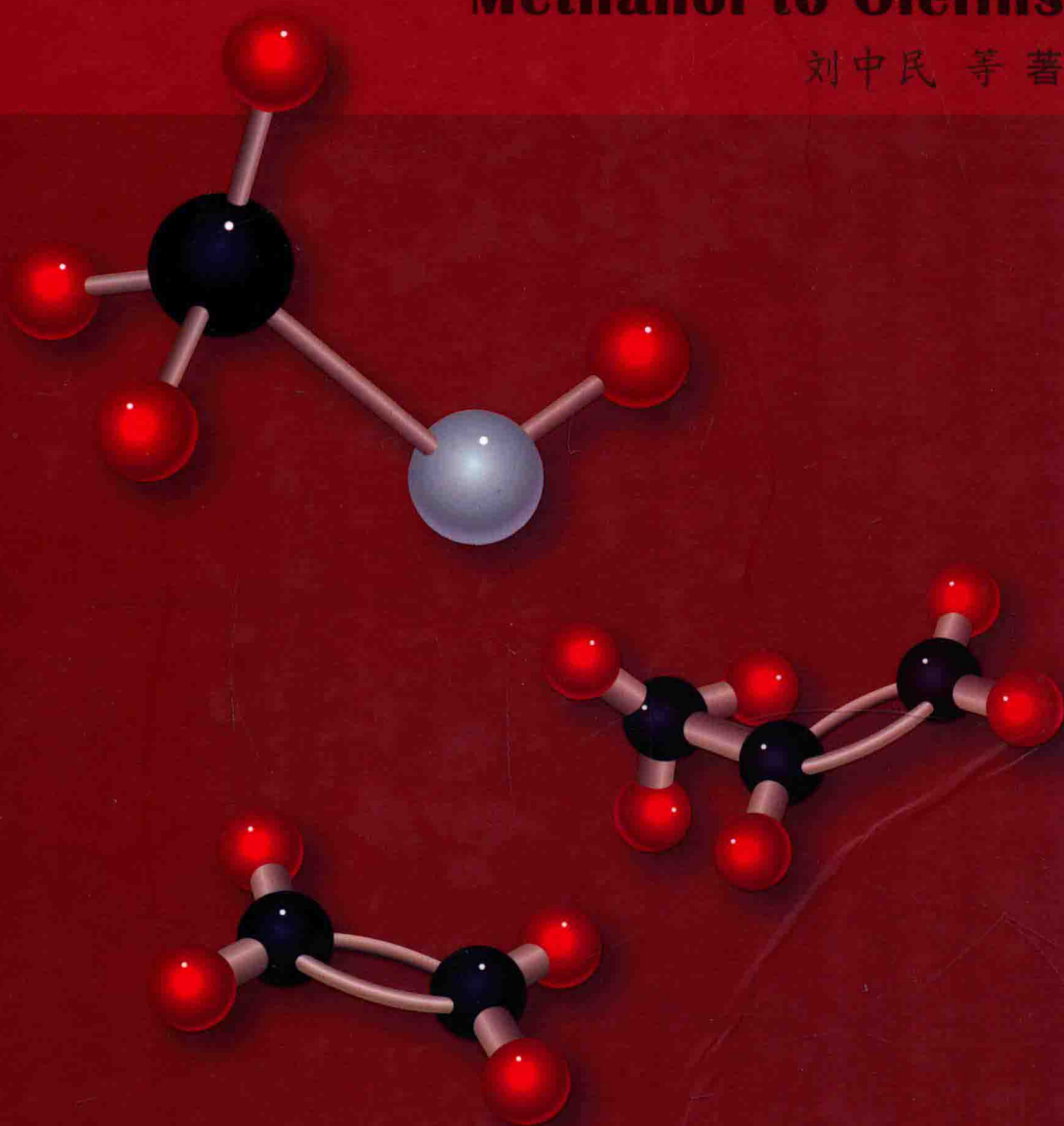


# 甲醇制烯烃

Methanol to Olefins

刘中民 等著



科学出版社

# 甲醇制烯烃

Methanol to Olefins

刘中民等 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是作者在长期从事甲醇制烯烃相关基础研究、技术开发及工程化的基础上,结合国内外进展撰写的一部学术专著。围绕甲醇制烯烃DMTO 技术从基础研究到工业化,介绍了甲醇制烯烃的发展历程、反应机理、催化剂及其放大、工艺研究、中试、工业性试验、工程化、技术经济性及后续产业与技术发展等方面的内容。

本书可供从事相关领域研究与开发的科研人员、甲醇制烯烃相关企业技术人员,以及高等院校相关专业研究生和教师参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

甲醇制烯烃=Methanol to Olefins / 刘中民等著. —北京:科学出版社, 2015

ISBN 978-7-03-043306-0

I. ①甲… II. ①刘… III. ①烯烃—化工生产 IV. ①TQ221.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第021037号



责任编辑:耿建业 刘翠娜 / 责任校对:桂伟利

责任印制:余晓晨 / 封面设计:华路天然

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2015年3月第一版 开本:787×1092 1/16

2015年3月第一次印刷 印张:28 1/2

字数:656 000

定价:158.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

在全球生产和消费量最大的几种基础化工产品中，乙烯、丙烯和甲醇排名分别为 1、2、4 位。2011 年，需求量分别为 1.15 亿 t、7350 万 t 和 6000 万 t 左右。乙烯和丙烯主要来源于石油；甲醇来源广泛，煤、石油、天然气和生物质都可以作为甲醇的生产源头，目前甲醇生产的主要原料是煤炭和天然气。乙烯和丙烯是庞大的石油化工产业的基石，绝大多数石油化工产品都是从乙烯和丙烯衍生出来的。甲醇则是煤化工和天然气化工最重要的产品和中间体，支撑着煤炭和天然气的下游产业链。传统的甲醇工业与石油化学工业之间联系并不紧密，甲醇除了少部分作为燃料，主要用来生产甲醛、二甲醚、甲基叔丁基醚(MTBE)、醋酸等甲醇衍生品，乙烯、丙烯和甲醇之间没有直接的关联。而甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)技术的出现使现有的石油化工、煤化工、天然气化工技术路线出现交叉，产业格局发生变化，它一方面将消费量最大的三种基础化工产品紧密地联系在一起，另一方面使石油化工、煤化工、天然气化工三个产业发生融合。

甲醇制烯烃技术对于中国具有特别重要的意义。随着中国经济的高速发展，国内乙烯、丙烯的需求量持续增加，现有产能远不能满足要求。其根本原因是，我国以石脑油为主要原料的烯烃生产严重受制于原料的供应，炼油工业虽然经过了努力，但仍不能提供充足的烯烃生产原料。作为世界第二大经济体，我国石油消费量巨大，国内石油资源严重不足，近年来石油对外依存度已近 60%，严重制约下游产业发展并对国家能源安全构成了威胁。因此，单靠进口原油也不能彻底解决我国的烯烃供给不足问题。我国煤炭资源相对丰富，如果能够通过煤化工路线生产石油化工的基础原料——烯烃，将是解决我国烯烃供给问题相对自主和长效的途径。甲醇制烯烃技术的出现使该途径成为了现实，它能够使煤化工的产品直接对接石油化工下游，减轻了国内炼油和石油化工产业的压力，同时为我国石油化工产业结构调整提供了新机遇。甲醇制烯烃技术促进了国内烯烃生产技术和来源多元化，也有利于我国以民营企业为主体的下游精细化工产业摆脱基础原料短缺的长期困扰，促进相关产业发展和完善。我国西部地区煤炭资源丰富，在合理利用水资源的前提下发展甲醇制烯烃产业，有助于西部地区发挥资源优势，大力促进其经济发展。另外在沿海发达地区利用进口甲醇发展烯烃产业也是一个值得探索的途径，对减少原油进口量，降低我国石油对外依存度也具有积极意义。

甲醇制烯烃技术概念的提出距今已经有三十多年，其间经历了石油价格的多次大幅度变动，技术的发展也历经了几轮高潮和低谷，国际上很多相关的研究计划半途而废，但也有一直坚持并最终成功工业应用的实例。美国 ExxonMobil 公司、UOP 公司、德国 Lurgi 公司及日本相关研究机构均较早开展甲醇制烯烃研究和开发，部分公司成功地开发了甲醇制烯烃技术并实现了工业化。如德国 Lurgi 公司致力于甲醇制丙烯(methanol to propene, MTP)技术开发，先后有三套 MTP 工业装置在神华宁煤和大唐多伦建成投产。中国的科学家也是最早从事 MTO 研究与开发的重要力量，从 20 世纪 80

年代初坚持至今，通过实验研究和工程化的紧密结合，发展了 DMTO 技术，并于 2010 年成功应用于世界首套煤制烯烃装置。目前已经有神华包头煤化工有限公司、宁波富德能源有限公司、陕西延长中煤榆林能源化工有限公司、中煤陕西榆林能源化工有限公司、宁夏宝丰能源集团有限公司、山东神达化工有限公司和陕西蒲城清洁能源化工有限责任公司等 7 套 DMTO 工业装置投产运行。甲醇制烯烃不论是研究开发还是工业应用均迎来了新的高潮。

本书是长期从事甲醇制烯烃研究开发和工程化研究与实践的一线科技人员的工作总结，也是为了满足甲醇制烯烃技术发展和产业发展形势的需要。主要内容包括甲醇制烯烃从反应机理、催化剂及其放大、到工艺研究、中试、工业性试验及工程化所涉及的各方面的内容，围绕甲醇制烯烃的 DMTO 技术从基础研究到工业化的逐步展开，很多内容以前并没有发表，在本书中也是首次公开。同时兼顾了对相关基础知识、发展历程及文献进展的介绍和总结。希望甲醇制烯烃工厂的技术人员通过本书能够在更深入理解反应和工艺原理的基础上，对工业装置进行进一步的优化操作。本书也向从事实验室研究的科研人员提供一个可资借鉴的实例，从技术的角度了解实验室研究如何通过与工程化研究的结合走向应用。本书著者深深认识到，甲醇制烯烃新兴产业才刚刚起步，虽然前期我们取得了很好的进展，但后续技术与进步的道路还很长远，需要更多科技人员广泛和持续的投入才能真正支撑其长期健康发展。因此，也希望本书能够为甲醇制烯烃研究开发和工业应用高潮的到来起到推动作用。

本书由刘中民负责策划、统稿和审定，刘昱组织和审核了部分内容(第 8 章、第 9 章、第 11 章、第 12 章)，著者有刘中民(第 2 章、第 6 章部分、第 14 章)、刘昱(第 8 章、第 9 章、第 12 章部分)、田鹏(第 4 章、第 5 章)、叶茂(第 6 章部分、第 7 章)、魏迎旭(第 3 章)、徐云鹏(第 1 章)、乔立功(第 11 章)、张今令(第 10 章)、王雷(第 9 章部分)、张洁(第 12 章部分)、沈江汉(第 13 章部分)、施磊(第 13 章部分)。王亮、乔立功负责组织校对。

陈俊武院士从 1996 年起一直指导甲醇制烯烃 DMTO 技术的放大和工程化及工业应用研究。中国科学院大连化学物理研究所、中石化洛阳工程有限公司和新兴能源科技有限公司是 DMTO 技术发展的主体，本书的主要内容也是这些单位的同事们分别或共同研究的成果。DMTO 技术的成功应用是本书的基础，国家发展与改革委员会前副主任张国宝先生给予了大力支持，同时也离不开用户的信任。在此，一并表示感谢！

本书内容涉及面广、时间跨度大，虽然我们以科学求实的态度认真对待，但由于学识或认识水平的限制，内容、观点和文字或有不妥，诚望专家和读者指教。

# 目 录

## 前言

第 1 章 烯烃及其生产技术概述 .....	1
1.1 烯烃的性质和用途 .....	1
1.1.1 烯烃的性质 .....	2
1.1.2 烯烃的用途 .....	4
1.1.3 聚烯烃 .....	5
1.2 烯烃在现代化学工业中的地位 .....	7
1.3 烯烃的生产技术 .....	9
1.3.1 蒸汽裂解技术 .....	10
1.3.2 脱氢技术 .....	14
1.3.3 催化裂解技术 .....	17
1.3.4 烯烃复分解技术 .....	21
1.3.5 生物乙醇制乙烯技术 .....	22
1.3.6 其他烯烃生产技术 .....	24
1.4 甲醇制烯烃的作用与地位 .....	27
1.4.1 石油烯烃的现状 .....	27
1.4.2 中国石油化工产业现状及缺陷 .....	27
1.4.3 甲醇制烯烃在中国的地位 .....	28
1.4.4 甲醇制烯烃与石油化工的关系 .....	29
参考文献 .....	30
第 2 章 甲醇制烯烃技术的研究与发展 .....	40
2.1 MTO 技术在国内外的研发情况 .....	40
2.1.1 Mobil 公司的早期研究 .....	41
2.1.2 ExxonMobil 的 MTO 技术 .....	48
2.1.3 UOP/Hydro 的 MTO 技术及与烯烃裂解的联合技术 .....	51
2.1.4 日本在 MTO 方面的相关研究 .....	55
2.1.5 德国鲁奇公司的甲醇制丙烯技术 .....	58
2.2 国内 MTO 研究 .....	60
2.2.1 大连化学物理研究所 MTO 相关研究 .....	60
2.2.2 中石化的 SMTO 和 SMTP .....	76
2.2.3 清华大学的 FMTP 技术 .....	78
2.3 结语 .....	79
参考文献 .....	81
第 3 章 甲醇转化制烯烃机理 .....	84
3.1 甲醇转化反应的直接机理 .....	85
3.2 甲醇转化的自催化反应特征 .....	86

3.3	甲醇转化反应的间接机理	88
3.3.1	MTO 反应间接反应机理的提出	88
3.3.2	烃池机理	89
3.3.3	双循环机理	98
3.3.4	甲醇与烯烃的甲基化反应	100
3.4	分子筛催化 MTO 反应途径和反应产物的选择性控制	101
3.4.1	MTO 的反应网络	101
3.4.2	反应途径和选择性的控制	102
3.5	MTO 反应积炭失活	110
3.5.1	两种主要的失活方式	110
3.5.2	催化剂积炭的影响因素	111
3.6	结论和展望	117
	参考文献	117
<b>第 4 章</b>	<b>甲醇制烯烃分子筛催化剂</b>	<b>123</b>
4.1	SAPO-34 分子筛	124
4.1.1	SAPO-34 分子筛合成	125
4.1.2	SAPO-34 分子筛的热稳定性和水热稳定性	130
4.1.3	SAPO 分子筛晶化机理	131
4.1.4	其他 SAPO 分子筛的合成	136
4.2	SAPO-34 分子筛的酸性	142
4.2.1	SAPO-34 分子筛的酸性及测定方法	142
4.2.2	SAPO-34 分子筛的酸性与催化性能	147
4.2.3	硅化学环境的控制合成	149
4.3	分子筛晶粒大小的控制	151
4.3.1	分子筛晶粒大小与催化性能的关系	151
4.3.2	小晶粒或多级孔 SAPO-34 分子筛的合成	153
4.4	其他小孔 SAPO 分子筛的催化性能	157
4.5	用于 MTO 反应的 SAPO-34 分子筛改性研究	158
4.5.1	金属杂原子改性	158
4.5.2	外表面硅配位环境选择性脱除	160
4.5.3	瓶中造船笼内修饰法	161
4.5.4	硅烷化改性	162
4.5.5	磷/膦改性	162
4.6	甲醇制丙烯分子筛催化剂	163
4.7	结论与展望	164
	参考文献	164
<b>第 5 章</b>	<b>DMTO 催化剂的放大与生产</b>	<b>171</b>
5.1	流化床催化剂	171
5.1.1	催化剂的基本性能要求	171
5.1.2	催化剂性能测定方法	174
5.1.3	流化床催化剂的制备方法	178

5.2 分子筛的放大合成	181
5.2.1 合成方案的确立	181
5.2.2 分子筛放大合成的工艺流程	182
5.2.3 质量控制体系的建立	182
5.2.4 分子筛性能评价方法	183
5.2.5 分子筛合成的可靠性与重复性	184
5.3 DMTO 催化剂的放大制备	185
5.3.1 工艺流程	185
5.3.2 催化剂的焙烧及保存	186
5.3.3 催化剂生产质量控制体系的建立	187
5.3.4 DMTO 催化剂在万吨级工业性试验中的应用	187
5.4 DMTO 催化剂的工业生产	188
5.4.1 催化剂工厂的设计原则	188
5.4.2 相关设备简介	189
5.4.3 DMTO 催化剂生产的工艺流程	192
5.4.4 DMTO 催化剂工厂的生产实践	192
5.4.5 催化剂使用注意事项	194
5.5 小结	194
参考文献	195
<b>第 6 章 甲醇制烯烃反应与工艺研究</b>	<b>196</b>
6.1 甲醇制烯烃反应热力学研究	196
6.2 甲醇制烯烃反应动力学研究	201
6.2.1 反应动力学基础	201
6.2.2 微观反应动力学	202
6.2.3 集总反应动力学	214
6.2.4 DMTO 集总反应动力学	216
6.2.5 DMTO 反应动力学研究小结	220
6.3 DMTO 工艺基础	221
6.3.1 甲醇制烯烃反应特征	222
6.3.2 甲醇制烯烃与流化催化裂化的对比	223
6.3.3 DMTO 催化剂	225
6.3.4 小试研究	226
6.3.5 甲醇制烯烃工艺选择	243
6.3.6 中试放大研究	244
6.4 DMTO 工艺	251
6.4.1 DMTO 工艺流程	251
6.4.2 DMTO 工艺特点	254
6.4.3 DMTO 工艺主要设备	255
6.4.4 DMTO 工业性试验	256
6.4.5 DMTO 反应器模拟	264
6.5 DMTO-II 工艺	268
6.5.1 DMTO-II 工艺流程	269



6.5.2	C <sub>4+</sub> 催化裂解制烯烃	270
6.5.3	工艺条件对 C <sub>4+</sub> 催化裂解的影响	271
6.5.4	DMTO-II 工艺特点	272
6.5.5	DMTO-II 工业性试验	273
6.6	工艺包基础数据的准备	276
6.7	本章小结	276
	参考文献	277
<b>第 7 章</b>	<b>甲醇制烯烃流态化基础</b>	<b>280</b>
7.1	流态化基础	280
7.1.1	气体速度对气固流态化的影响	280
7.1.2	颗粒特性对气固流态化的影响	283
7.1.3	温度、压力对气固流态化的影响	284
7.2	鼓泡流化床	286
7.2.1	气泡动力学	286
7.2.2	鼓泡床流体力学	288
7.2.3	节涌流态化	290
7.2.4	鼓泡流化床放大	291
7.3	湍动流化床	292
7.3.1	起始湍动流化速度	292
7.3.2	湍动流化床的流动结构	293
7.3.3	湍动流化床设计和操作	295
7.4	气体、颗粒扩散、返混及停留时间	295
7.4.1	气体扩散及返混	295
7.4.2	颗粒扩散及返混	297
7.4.3	颗粒停留时间	298
7.5	扬析、夹带和沉降分离高度	299
7.6	流化床传热	303
7.7	催化剂循环	304
7.7.1	催化剂颗粒的退流化	305
7.7.2	流化指数	305
7.7.3	脱气指数	306
7.7.4	催化剂细粉含量	306
7.8	催化剂颗粒磨损破碎	307
7.8.1	工业流化床反应器中催化剂磨损	307
7.8.2	催化剂破碎磨损的实验室测试	308
7.8.3	DMTO 催化剂的破碎磨损研究	309
7.9	本章小结	312
	本章符号表	313
	参考文献	315
<b>第 8 章</b>	<b>DMTO 技术工业化</b>	<b>318</b>
8.1	DMTO 技术的工程放大	318

8.1.1	DMTO 工程放大基础	318
8.1.2	DMTO 工程放大技术开发	319
8.2	DMTO 工程化关键技术及主要工艺方案	320
8.2.1	催化剂流态化技术	321
8.2.2	反应-再生系统工程化技术	321
8.2.3	减少催化剂磨损和催化剂回收技术	322
8.2.4	催化剂再生技术	323
8.2.5	反应-再生系统催化剂汽提技术	323
8.2.6	反应产物的后处理技术	323
8.2.7	含氧化合物的回收技术	324
8.2.8	再生烟气的余热利用技术	324
8.2.9	甲醇进料流程的设计及优化	324
8.2.10	独特的开工方法	324
8.3	DMTO 原料、催化剂、助剂及产品	325
8.3.1	DMTO 装置的原料	325
8.3.2	DMTO 催化剂和惰性剂	327
8.3.3	产品	329
8.4	基本流程	331
8.4.1	甲醇进料系统	331
8.4.2	反应-再生系统	332
8.4.3	产品急冷和预分离系统	333
8.4.4	污水汽提系统	333
8.4.5	主风和辅助燃烧室系统	334
8.4.6	热量回收和蒸汽发生系统	334
8.5	DMTO 工艺的三大平衡	334
8.5.1	物料平衡	334
8.5.2	反应-再生系统热平衡	338
8.5.3	反应器-再生器间的压力平衡	340
8.6	主要设备	341
8.6.1	反应器-再生器系统设备	341
8.6.2	急冷水洗塔	343
8.6.3	大型立式换热器	343
8.6.4	CO 燃烧炉	343
8.6.5	余热锅炉	343
8.6.6	催化剂过滤设备	344
8.7	主要影响因素和控制	345
8.7.1	MTO 反应的影响因素及控制	345
8.7.2	催化剂再生的影响因素和控制	349
8.7.3	其他控制	351
8.8	开工方法	352
	参考文献	354

<b>第 9 章 甲醇制烯烃产物分离</b> .....	355
9.1 甲醇制烯烃产物特点.....	355
9.2 烯烃终端产品及对烯烃纯度的要求.....	357
9.3 MTO 烯烃分离工艺特点的研究.....	358
9.3.1 脱甲烷塔操作条件的研究.....	358
9.3.2 脱甲烷塔吸收剂的选择.....	360
9.3.3 乙烯、丙烯精馏塔操作条件的研究.....	362
9.4 几种典型的 MTO 分离工艺.....	368
9.4.1 Lummus 前脱丙烷分离工艺.....	370
9.4.2 KBR 前脱丙烷分离工艺.....	373
9.4.3 惠生前脱丙烷分离工艺.....	376
9.4.4 中石化洛阳工程有限公司前脱乙烷分离工艺.....	378
参考文献.....	381
<b>第 10 章 甲醇制烯烃分析方法</b> .....	382
10.1 甲醇制烯烃催化剂分析项目及方法.....	382
10.1.1 DMTO 催化剂物理性能分析项目及方法.....	382
10.1.2 催化剂焦炭含量的测定方法.....	383
10.1.3 DMTO 催化剂反应活性评价方法.....	385
10.2 DMTO 原料分析方法.....	389
10.2.1 配入原料工艺水及蒸汽冷凝液分析项目及方法.....	389
10.2.2 甲醇分析项目及方法.....	389
10.3 DMTO 产品分析方法.....	390
10.3.1 分析原理.....	390
10.3.2 仪器和设备.....	390
10.3.3 结果表示.....	393
10.4 DMTO 工业装置在线分析.....	393
参考文献.....	393
<b>第 11 章 安全与环保</b> .....	394
11.1 DMTO 技术存在的安全风险分析.....	394
11.2 安全与卫生.....	395
11.2.1 火灾、爆炸危险和毒物危害分析.....	395
11.2.2 安全卫生危害防范措施.....	396
11.3 环境保护.....	397
11.3.1 主要污染源和污染物.....	397
11.3.2 环境保护治理措施.....	398
<b>第 12 章 甲醇制烯烃的技术经济性</b> .....	401
12.1 MTO 工艺技术经济初步分析.....	401
12.1.1 国内煤基甲醇制混合烯烃生产成本预测.....	401
12.1.2 甲醇价格是影响混合烯烃生产成本和销售价值的关键.....	402
12.1.3 煤炭价格是影响甲醇生产成本和销售价值的关键.....	403
12.1.4 石脑油制烯烃成本分析.....	404

12.2 甲醇制烯烃工业装置的技术经济性分析 .....	406
12.2.1 技术经济性分析条件 .....	406
12.2.2 经济效益测算 .....	407
12.2.3 煤制烯烃项目经济效益评价实例 .....	411
12.3 煤制烯烃与石油基制烯烃综合竞争力分析 .....	412
12.3.1 经济竞争力对比 .....	412
12.3.2 当前原油价格对甲醇制烯烃成本的影响 .....	416
12.4 小结 .....	416
参考文献 .....	417
<b>第 13 章 甲醇制烯烃的应用</b> .....	<b>418</b>
13.1 DMTO 技术工业应用情况 .....	418
13.2 煤制烯烃 .....	419
13.2.1 神华包头煤制烯烃项目 .....	420
13.2.2 陕西延长能源化工综合利用启动项目 .....	421
13.2.3 中煤榆林甲醇醋酸系列深加工及综合利用项目(一期) .....	421
13.2.4 陕西蒲城 180 万 t/a DMTO-II 项目 .....	422
13.2.5 中煤蒙大 180 万 t/a DMTO 项目 .....	422
13.2.6 神华陕西甲醇下游加工项目 .....	423
13.2.7 延长延安 180 万 t/a DMTO 项目 .....	423
13.2.8 青海大美 180 万 t/a DMTO 项目 .....	423
13.2.9 青海矿业 180 万 t/a DMTO 项目 .....	423
13.3 外购甲醇发展精细化学品行业 .....	424
13.3.1 宁波富德 180 万 t/a DMTO 项目 .....	424
13.3.2 山东神达 100 万 t/a DMTO 项目 .....	425
13.3.3 富德(常州)100 万 t/a DMTO 项目 .....	425
13.3.4 浙江兴兴 180 万 t/a DMTO 项目 .....	425
13.4 聚氯乙烯(PVC)产业升级 .....	426
13.5 焦化行业深加工 .....	427
13.5.1 宁夏宝丰焦化废气综合利用制烯烃项目 .....	427
13.5.2 山西焦化烯烃项目 .....	427
13.6 传统乙烯厂扩能改造 .....	428
13.7 甲醇制烯烃技术应用前景 .....	430
参考文献 .....	431
<b>第 14 章 结语与展望</b> .....	<b>432</b>
14.1 甲醇制烯烃对产业发展的可能影响 .....	432
14.2 几种煤炭主要利用途径的能耗、物耗、CO <sub>2</sub> 排放和水耗对比 .....	436
14.2.1 能源效率 .....	436
14.2.2 碳利用率 .....	438
14.2.3 万元产值煤炭消耗 .....	439
14.2.4 CO <sub>2</sub> 排放 .....	439
14.2.5 水耗 .....	440

14.3 甲醇制烯烃技术发展方向	441
14.3.1 反应基础研究	441
14.3.2 催化剂	441
14.3.3 反应工艺和工程化研究	442
14.3.4 关注其他相关新技术进展	442
参考文献	443

# 第 1 章 烯烃及其生产技术概述

烯烃(olefin 或 alkene)是指含有碳碳双键的碳氢化合物<sup>[1]</sup>。按碳链结构,烯烃可分为环烯烃和链烯烃,按双键数量可分为单烯烃、双烯烃、三烯烃等。含有 2~4 个碳原子的烯烃在常温常压下是气体,含有 5 个以上碳原子的烯烃在常温常压下是液体<sup>[1]</sup>。烯烃种类繁多、用途广泛,可以作为燃料使用,同时也是重要的化工原料,用于制备各种化工产品。例如:汽油中含有大量的烯烃组分,质量分数约 20%<sup>[2]</sup>;汽车工业中大量使用的顺丁橡胶(顺式 1,4-聚丁二烯橡胶)就是由含两个双键的烯烃——1,3 丁二烯通过聚合反应生成<sup>[3]</sup>;性能优异的全合成润滑油基础油聚  $\alpha$ -烯烃(PAO)就是由末端为双键的  $\alpha$ -烯烃通过可控聚合反应而获得<sup>[4,5]</sup>。

在众多的烯烃化合物中,最简单的两种小分子烯烃——乙烯(ethylene)和丙烯(propylene)的用途最为广泛<sup>[6]</sup>:它们可以通过自聚或共聚反应合成各种塑料、橡胶等高分子材料,也可以通过氧化、卤化、歧化、烷基化等反应生成各种化工中间体,进而合成种类繁多的化工产品,其应用遍布国计民生各个领域,因此乙烯和丙烯在整个石油化工产业中占有极其重要的地位。

乙烯、丙烯生产技术和生产能力是衡量一个国家石油化工技术发展水平和产业发达水平的重要标志<sup>[7]</sup>。乙烯、丙烯的生产,尤其是乙烯的生产,主要采用高温蒸汽裂解技术,也称之为管式炉裂解技术<sup>[8]</sup>。烃类催化裂解<sup>[9-14]</sup>、低碳烷烃脱氢<sup>[15-19]</sup>、烯烃歧化<sup>[20-22]</sup>等技术也应用到乙烯、丙烯的生产过程中,目前近一半的丙烯就是通过这些技术来获得的<sup>[23]</sup>。近年来,甲醇制烯烃技术(methanol to olefin, MTO)的工业应用为乙烯、丙烯生产技术注入了新的活力<sup>[24,25]</sup>,由于该技术可以摆脱烯烃生产对石油资源的依赖,特别适合贫油富煤的中国国情,中国的甲醇制烯烃生产能力预计 2015 年可以达到 1000 万 t/a 以上<sup>[26]</sup>,能够大幅度提高中国烯烃消费的自给率。另外生物乙醇制烯烃<sup>[27]</sup>、甲烷制烯烃<sup>[28-30]</sup>、合成气制烯烃<sup>[31,32]</sup>等新的烯烃合成技术也在积极地发展和探索中。

## 1.1 烯烃的性质和用途

乙烯和丙烯属于小分子烯烃,只含有一个碳碳双键。乙烯分子含有两个碳原子四个氢原子,两个碳原子分别以一个  $sp^2$  杂化轨道形成  $\sigma$  键,两个碳原子的其余四个  $sp^2$  杂化轨道分别与氢原子形成碳氢键。乙烯分子中所有碳、氢原子处于同一平面上,其中两个碳原子未杂化的  $2p$  轨道与这个平面垂直,它们之间互相平行,彼此肩并肩重叠形成  $\pi$  键。所以,乙烯分子中的碳碳双键是由一个  $\sigma$  键与一个  $\pi$  键组成。碳氢键与碳碳双键的夹角是  $121.3^\circ$ ,同一碳原子上碳氢键的夹角是  $117.4^\circ$ (图 1.1)。

乙烯分子中的一个氢原子被甲基取代后就成为丙烯分子,丙烯分子含有三个碳原子六个氢原子。乙烯和丙烯分子都含有碳碳双键,碳碳双键区域的电子云密度较高(图 1.2),

因此乙烯和丙烯分子能够发生与该区域密切相关的各种各样的化学反应，从而得到许多具有特殊性质的产品，这也是乙烯和丙烯用途广泛的本质原因。

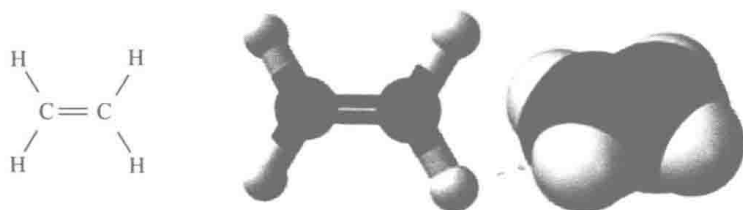


图 1.1 乙烯的分子结构

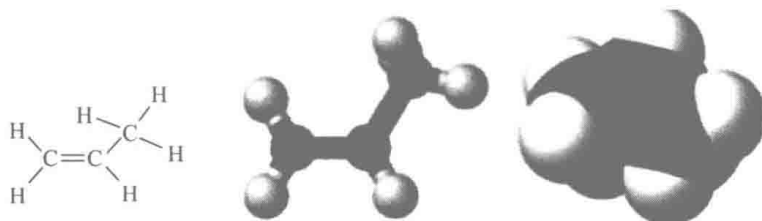


图 1.2 丙烯的分子结构

### 1.1.1 烯烃的性质

#### 1. 物理性质

在常温常压下，乙烯和丙烯都是气体，其主要物理性质如表 1.1 所示。

表 1.1 乙烯和丙烯的主要物理性质<sup>[33]</sup>

	乙烯	丙烯
化学式	$C_2H_4$	$C_3H_6$
分子量	28.05	42.08
外观性状	无色、无臭、稍带有甜味的气体	无色、稍带有甜味的气体
熔点/ $^{\circ}C$	-169.2	-185.3
沸点/ $^{\circ}C$	-103.8	-47.7
密度(l)/(g/cm <sup>3</sup> )	0.5679	0.6094
密度(g)/(g/L)	1.2611(0 $^{\circ}C$ , 1bar)	1.9138(0 $^{\circ}C$ , 1bar)
饱和蒸气压/kPa	4083.40(0 $^{\circ}C$ )	602.88(0 $^{\circ}C$ )
燃烧热/(kJ/mol)	1411.0	2049
临界温度/ $^{\circ}C$	9.2	91.8
临界压力/MPa	5.02	4.66
闪点/ $^{\circ}C$	-136	-108
引燃温度/ $^{\circ}C$	425	485
爆炸上限(V/V)/%	32.6	11.2
爆炸下限(V/V)/%	2.4	1.8
溶解性	不溶于水，微溶于乙醇、酮、苯，溶于醚，溶于四氯化碳等有机溶剂	不溶于水，可溶于乙醇，溶于有机溶剂

## 2. 化学性质

乙烯：化学性质活泼，能够发生以下化学反应。

与氧气在催化剂存在下发生氧化反应生成乙醛<sup>[34]</sup>：



与氯<sup>[35]</sup>、溴<sup>[36]</sup>、氯化氢<sup>[37]</sup>、氢<sup>[38]</sup>、水<sup>[39]</sup>等分子发生加成反应分别生成二氯乙烷、二溴乙烷、氯乙烷、乙烷和乙醇：



与苯烷基化反应生成乙苯<sup>[40]</sup>：



与氢和一氧化碳分子发生氢甲酰化反应<sup>[41]</sup>：



乙烯分子自身之间能够发生聚合反应生成大分子或者高分子化合物<sup>[42-45]</sup>：



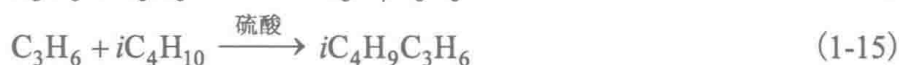
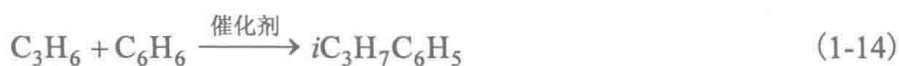
丙烯：丙烯分子与乙烯分子化学性质相似，也可以发生氧化、加成、烷基化、聚合等反应。

丙烯与硫酸<sup>[46]</sup>、溴<sup>[47]</sup>、氯和水<sup>[48,49]</sup>等分子发生加成反应：



丙烯与苯<sup>[40,50]</sup>、异丁烷<sup>[51]</sup>发生烷基化反应：





丙烯与氧、氨分子发生氧化和氨氧化反应<sup>[52]</sup>:



丙烯与氢和一氧化碳分子发生氢甲酰化反应<sup>[41]</sup>:



丙烯分子自身之间可以发生聚合反应生成低聚物和高分子<sup>[53]</sup>:



丙烯和乙烯分子可以发生聚合反应生成乙丙橡胶<sup>[54]</sup>。

## 1.1.2 烯烃的用途

### 1. 乙烯

石油化工最基本原料之一，是消费量最大的基础化工品。乙烯最为主要的用途是用于生产聚乙烯(PE)，2013年全球聚乙烯原料占总乙烯产量的61%<sup>[55]</sup>。乙烯与苯烷基化生产乙苯，乙苯脱氢生产苯乙烯(styrene)，苯乙烯可以用来生产聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、离子交换树脂、不饱和聚酯及苯乙烯为热塑性弹性体等<sup>[56]</sup>；乙烯可以通过环氧化生产环氧乙烷，环氧乙烷水解制备乙二醇，乙二醇与对苯二甲酸或者1,6-萘二甲酸共聚制备树脂材料PET或者PEN<sup>[57]</sup>；乙烯是生产氯乙烯单体的主要原料，氯乙烯单体通过聚合反应生成聚氯乙烯塑料<sup>[58]</sup>；乙烯通过选择性氧化可以生成乙醛、乙酸等重要的化工原料<sup>[59]</sup>；乙烯氢甲酰化的反应可以生产丙醛，丙醛进一步氧化生成丙酸<sup>[60]</sup>；经卤化反应，乙烯可以生成氯代乙烷<sup>[61,62]</sup>、溴代乙烷等重要的化工原料和溶剂<sup>[36]</sup>；乙烯的齐聚反应可生成 $\alpha$ -烯烃，进而生产高级醇、烷基苯、合成油等<sup>[63]</sup>；乙烯也可以通过水合反应生产乙醇<sup>[64]</sup>。

### 2. 丙烯

丙烯与乙烯相似，也是重要的基础化工原料。丙烯用量最大的是用来生产聚丙烯(PP)，2010年聚丙烯消费量占丙烯需求总量的65%<sup>[65]</sup>。丙烯经气相氧化反应可以得到丙烯醛，用于生产丙烯酸、羟基乙醛、烯丙醇、甘油醛及蛋氨酸等重要的化学中间体和产品<sup>[66]</sup>；丙烯经氨氧化反应生成的丙烯腈是合成纤维、合成橡胶和塑料的聚合单体原料<sup>[67]</sup>；丙烯氯化反应可以生成氯丙烯，进而合成烯丙醇、氯丙腈丙烯、二氯丙醇等，可用于生