

SHIYOUHUAGONG ZHIYEJINENG PEIXUN JIAOCAI

石油化工职业技能培训教材



# 苯乙烯装置操作工

中国石油化工集团公司人事部  
中国石油天然气集团公司人事服务中心

编

中国石化出版社

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

石油化工职业技能培训教材

# 苯乙烯装置操作工

中国石油化工集团公司人事部  
中国石油天然气集团公司人事服务中心 编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书为《石油化工职业技能培训教材》系列之一,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》中,对该工种初级工、中级工、高级工、技师、高级技师五个级别的专业理论知识和操作技能的要求,主要包括:国内乙苯及苯乙烯装置生产的工艺原理、不同工艺的开停车、正常操作、事故判断与处理、节能降耗等。

本书是苯乙烯装置生产人员进行职业技能培训的必备教材,也是专业技术人员必备的参考书。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

苯乙烯装置操作工 / 中国石油化工集团公司人事部,  
中国石油天然气集团公司人事服务中心编. —北京: 中国  
石化出版社, 2009  
石油化工职业技能培训教材  
ISBN 978 - 7 - 80229 - 921 - 4

I. 苯… II. ①中…②中… III. 苯乙烯 - 化工设备 - 技  
术培训 - 教材 IV. TQ325.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 059343 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

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 12.75 印张 310 千字

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

定价:30.00 元

# 《石油化工职业技能培训教材》

## 开发工作领导小组

组 长：周 原

副组长：王天普

成 员：(按姓氏笔画顺序)

于洪涛	王子康	王玉霖	王妙云	王者顺	王 彪
付 建	向守源	孙伟君	何敏君	余小余	冷胜军
吴 耘	张 凯	张继田	李 刚	杨继钢	邹建华
陆伟群	周赢冠	苟连杰	赵日峰	唐成建	钱衡格
蒋 凡					

## 编审专家组

(按姓氏笔画顺序)

王 强	史瑞生	孙宝慈	李兆斌	李志英	岑奇顺
杨 徐	郑世桂	姜殿虹	唐 杰	黎宗坚	

## 编审委员会

主 任：王者顺

副主任：向守源 周志明

成 员：(按姓氏笔画顺序)

王力健	王凤维	叶方军	任 伟	刘文玉	刘忠华
刘保书	刘瑞善	朱长根	朱家成	江毅平	许 坚
余立辉	吴 云	张云燕	张月娥	张全胜	肖铁岩
陆正伟	罗锡庆	倪春志	贾铁成	高 原	崔 昶
曹宗祥	职丽枫	黄义贤	彭干明	谢 东	谢学民
韩 伟	雷建忠	谭忠阁	潘 慧	穆晓秋	

## 前言

为了进一步加强石油化工行业技能人才队伍建设,满足职业技能培训和鉴定的需要,中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心联合组织编写了《石油化工职业技能培训教材》。本套教材的编写依照劳动和社会保障部制定的石油化工生产人员《国家职业标准》及中国石油化工集团公司人事部编制的《石油化工职业技能培训考核大纲》,坚持以职业活动为导向,以职业技能为核心,以“实用、管用、够用”为编写原则,结合石油化工行业生产实际,以适应技术进步、技术创新、新工艺、新设备、新材料、新方法等要求,突出实用性、先进性、通用性,力求为石油化工行业生产人员职业技能培训提供一套高质量的教材。

根据国家职业分类和石油化工行业各工种的特点,本套教材采用共性知识集中编写,各工种特有知识单独分册编写的模式。全套教材共分为三个层次,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》各职业(工种)对初级、中级、高级、技师和高级技师各级别的要求。

第一层次《石油化工通用知识》为石油化工行业通用基础知识,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各职业(工种)共性知识的要求。主要包括:职业道德,相关法律法规知识,安全生产与环境保护,生产管理,质量管理,生产记录、公文和技术文件,制图与识图,计算机基础,职业培训与职业技能鉴定等方面的基本知识。

第二层次为专业基础知识,分为《炼油基础知识》和《化工化纤基础知识》两册。其中《炼油基础知识》涵盖燃料油生产工、润滑油(脂)生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识,《化工化纤基础知识》涵盖脂肪烃生产工、烃类衍生物生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识。

第三层次为各工种专业理论知识和操作技能,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各工种操作技能和相关知识的要求,包括工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、故障判断与处理等内容。

《苯乙烯装置操作工》为第三层次的教材,该教材在编写时根据国内苯乙烯

工业生产的特点，对各种苯乙烯生产工艺进行了介绍。在编写顺序上具有先基础理论知识后技能操作的编写特点，并坚持了以理论知识为基础，以技能知识为核心的原则。

《苯乙烯装置操作工》教材由齐鲁石化负责组织编写，主编王明福(齐鲁石化)，参加编写的人员有：王建硕(齐鲁石化)、张建华(齐鲁石化)、李扬(广州石化)、窦华中(兰州石化)、阎卓刚(燕山石化)。本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，主审黎宗坚，参加审定的人员有郑久成、付成智、王梦华、岳宝荣、赵以新。审定工作得到了齐鲁石化、茂名石化、广州石化、兰州石化及燕山石化等单位的大力支持，中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业(工种)较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

# 目 录

## 第1章 概 述

1.1 苯乙烯的用途及市场 .....	( 1 )
1.1.1 苯乙烯的用途 .....	( 1 )
1.1.2 苯乙烯的市场 .....	( 2 )
1.2 乙苯及苯乙烯的主要生产技术 .....	( 2 )
1.2.1 乙苯生产技术及其发展趋势 .....	( 3 )
1.2.2 乙苯脱氢制苯乙烯生产技术及其发展趋势 .....	( 5 )
1.3 苯乙烯的性质及质量标准 .....	( 8 )
1.3.1 物理性质 .....	( 8 )
1.3.2 化学性质 .....	( 8 )
1.3.3 苯乙烯的质量标准 .....	( 9 )
1.4 苯乙烯装置原料及化学品的性质与用途 .....	( 9 )
1.4.1 苯 .....	( 9 )
1.4.2 乙烯 .....	( 10 )
1.4.3 乙苯 .....	( 10 )
1.4.4 甲苯 .....	( 10 )
1.4.5 阻聚剂 .....	( 11 )
1.4.6 缓蚀剂 .....	( 13 )
1.5 国内苯乙烯装置简况 .....	( 13 )
1.6 苯乙烯装置有关的基础概念及计算 .....	( 15 )
1.6.1 反应转化率 .....	( 15 )
1.6.2 反应选择性 .....	( 16 )
1.6.3 空速 .....	( 16 )
1.6.4 水比 .....	( 16 )
1.6.5 过剩空气系数 .....	( 17 )
1.6.6 加热炉热效率 .....	( 17 )
1.6.7 物耗 .....	( 17 )
1.6.8 能耗 .....	( 18 )

## 第2章 国内乙苯及苯乙烯生产工艺

2.1 国内乙苯生产工艺 .....	( 20 )
2.1.1 苯和乙烯生成乙苯的反应原理及影响因素 .....	( 20 )
2.1.2 液相分子筛生产乙苯工艺及主要设备 .....	( 22 )
2.1.3 气相分子筛生产乙苯工艺及主要设备 .....	( 31 )

2.2 国内苯乙烯生产工艺 .....	( 38 )
2.2.1 乙苯脱氢生产苯乙烯的反应原理及影响因素 .....	( 38 )
2.2.2 Lummus/UOP 苯乙烯生产工艺及主要设备 .....	( 41 )
2.2.3 Fina/Badger 苯乙烯生产工艺及主要设备 .....	( 55 )
2.2.4 氧化脱氢苯乙烯生产工艺及主要设备 .....	( 62 )

### 第3章 装置开车

3.1 苯乙烯装置的首次开车准备 .....	( 64 )
3.1.1 编制装置的开工方案 .....	( 64 )
3.1.2 吹扫和清洗 .....	( 64 )
3.1.3 公用工程准备 .....	( 67 )
3.1.4 电气、仪表、DCS、联锁系统调试合格 .....	( 68 )
3.1.5 机泵设备试车 .....	( 68 )
3.1.6 压缩机的试车 .....	( 69 )
3.1.7 水联运试车 .....	( 72 )
3.1.8 催化剂装填 .....	( 74 )
3.1.9 装置气密试验 .....	( 75 )
3.1.10 氮气置换 .....	( 75 )
3.1.11 检查确认消防安全系统 .....	( 76 )
3.1.12 烘炉 .....	( 76 )
3.1.13 按开车要求确认工艺系统 .....	( 77 )
3.2 检修后装置开车的准备工作 .....	( 77 )
3.2.1 拆除盲板 .....	( 77 )
3.2.2 系统确认 .....	( 77 )
3.2.3 公用工程准备 .....	( 78 )
3.2.4 催化剂装填 .....	( 78 )
3.2.5 电气、仪表、DCS 系统、联锁系统调试 .....	( 78 )
3.2.6 转动设备检查 .....	( 78 )
3.2.7 气密试验 .....	( 78 )
3.2.8 置换 .....	( 79 )
3.3 液相分子筛工艺生产乙苯装置的开车 .....	( 79 )
3.3.1 反应单元开车 .....	( 79 )
3.3.2 乙苯精馏单元开车 .....	( 83 )
3.4 气相分子筛工艺生产乙苯装置的开车 .....	( 87 )
3.4.1 反应单元开车 .....	( 87 )
3.4.2 乙苯精馏单元开车 .....	( 90 )
3.5 乙苯脱氢生产苯乙烯装置的开车 .....	( 95 )
3.5.1 脱氢反应单元的开车 .....	( 95 )
3.5.2 Lummus 工艺苯乙烯精馏单元的开车 .....	( 98 )
3.5.3 Badger 工艺苯乙烯精馏单元的开车 .....	( 103 )



## 第4章 正常操作及控制

4.1 液相分子筛工艺生产乙苯的正常操作及控制 .....	(105)
4.1.1 反应单元的正常生产操作及控制 .....	(105)
4.1.2 乙苯精馏单元的正常操作与控制 .....	(107)
4.2 气相分子筛工艺生产乙苯的正常操作及控制 .....	(110)
4.2.1 反应单元的正常生产操作及控制 .....	(110)
4.2.2 乙苯精馏单元的正常生产操作及控制 .....	(113)
4.3 乙苯脱氢生产苯乙烯的正常操作及控制 .....	(115)
4.3.1 脱氢反应单元的正常生产操作与控制 .....	(115)
4.3.2 Lummus 工艺苯乙烯精馏单元的正常生产操作及控制 .....	(119)
4.3.3 Badger 工艺苯乙烯精馏单元的正常生产操作及控制 .....	(122)
4.4 关键设备的正常操作及控制 .....	(123)
4.4.1 乙烯压缩机 .....	(123)
4.4.2 加热炉 .....	(124)
4.4.3 尾气压缩机 .....	(125)
4.4.4 高速泵 .....	(128)

## 第5章 装置停车

5.1 液相分子筛工艺生产乙苯装置的停车 .....	(130)
5.1.1 反应单元的停车 .....	(130)
5.1.2 乙苯精馏单元的停车 .....	(132)
5.2 气相分子筛工艺生产乙苯装置的停车 .....	(135)
5.2.1 反应单元的停车 .....	(135)
5.2.2 乙苯精馏单元的停车 .....	(136)
5.3 乙苯脱氢生产苯乙烯装置的停车 .....	(137)
5.3.1 脱氢反应单元的停车 .....	(137)
5.3.2 Lummus 工艺苯乙烯精馏单元的停车 .....	(139)
5.3.3 Badger 工艺苯乙烯精馏单元的停车 .....	(140)

## 第6章 事故判断与处理

6.1 液相分子筛生产乙苯工艺的事故处理 .....	(144)
6.1.1 停公用工程的处理 .....	(144)
6.1.2 不正常现象处理 .....	(146)
6.1.3 联锁停车 .....	(148)
6.2 气相分子筛生产乙苯工艺的事故处理 .....	(150)
6.2.1 停公用工程的处理 .....	(150)
6.2.2 不正常现象及处理 .....	(152)
6.2.3 联锁停车 .....	(154)

<b>6.3 脱氢反应单元的事故处理</b> .....	(155)
6.3.1 停公用工程的处理 .....	(155)
6.3.2 脱氢反应系统不正常现象及处理 .....	(157)
6.3.3 联锁停车 .....	(159)
<b>6.4 Lummus 工艺苯乙烯精馏单元的停车</b> .....	(160)
6.4.1 停公用工程的处理 .....	(160)
6.4.2 不正常现象及处理 .....	(162)
<b>6.5 Badger 工艺苯乙烯精馏单元的不正常现象及处理</b> .....	(164)
6.5.1 停公用工程的处理 .....	(164)
6.5.2 不正常现象及处理 .....	(166)
<b>6.6 典型事故分析及处理</b> .....	(167)
6.6.1 聚合物堵塞冷凝液汽提系统 .....	(167)
6.6.2 脱氢液中苯乙烯含量低 .....	(168)
6.6.3 呼吸阀聚合堵塞, 苯乙烯储罐抽瘪变形 .....	(168)
6.6.4 空气泄漏引起火灾事故 .....	(169)
6.6.5 主冷凝器严重堵塞 .....	(169)
6.6.6 泵密封液过量影响薄膜蒸发器和苯乙烯精馏塔操作 .....	(169)

## 第7章 苯乙烯装置的安全、环保与节能降耗

<b>7.1 苯乙烯装置的安全</b> .....	(171)
7.1.1 苯乙烯装置存在的主要工艺危险 .....	(171)
7.1.2 苯乙烯装置各区域的安全设施 .....	(172)
7.1.3 苯乙烯装置的安全注意事项 .....	(173)
<b>7.2 化学危险品的危害及防护</b> .....	(177)
7.2.1 化学品的使用 .....	(177)
7.2.2 化学品的防护与急救 .....	(178)
<b>7.3 环保</b> .....	(184)
7.3.1 废气处理 .....	(184)
7.3.2 废水处理 .....	(184)
7.3.3 固体废弃物处理 .....	(185)
<b>7.4 节能降耗</b> .....	(186)
7.4.1 苯乙烯装置的能量、水、物耗的分布 .....	(186)
7.4.2 苯乙烯装置的主要节能措施 .....	(187)
7.4.3 节水 .....	(188)
7.4.4 降低物耗 .....	(189)
<b>参考文献</b> .....	(191)

# 第 1 章 概述

## 1.1 苯乙烯的用途及市场

苯乙烯是生产塑料和合成橡胶的重要有机原料，它是仅次于聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、环氧乙烷(EO)的第四大乙烯衍生产品，主要用于生产聚苯乙烯(PS)、丁苯橡胶(SBR)，也可用于生产丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-丙烯腈树脂(SAN)和不饱和树脂，苯乙烯系列树脂的产量在合成树脂产量中仅次于聚乙烯、聚氯乙烯而位于第三位。

### 1.1.1 苯乙烯的用途

#### (1) PS

聚苯乙烯是苯乙烯最重要的衍生物，产品包括通用型聚苯乙烯(GPPS)、耐冲击型聚苯乙烯(HIPS)以及可发泡聚苯乙烯(EPS)等。

聚苯乙烯具有透明、廉价、刚性、绝缘、印刷性好等优点，广泛应用于通信器材和高频电器中，如无线电零件、高频电容器等。由于聚苯乙烯具有高度透明性，可用于生产公共建筑的透明部件、光学仪器和透明模型，如灯罩、仪器壳罩等。聚苯乙烯还大量应用于食品包装材料 and 日用品。

#### (2) ABS 和 SAN

在我国，ABS 和 SAN 树脂是仅次于聚苯乙烯的第二大苯乙烯衍生物。ABS 由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯共聚生成，SAN 由苯乙烯和丙烯腈共聚生成。

ABS 具有较好的抗冲强度、良好的耐油性、耐水性和化学稳定性，耐寒性能良好，电性能良好，其绝缘性很少受温度、湿度的影响。

ABS 主要用于生产工程塑料制品，可以用于制作各种工业和家用电器外壳、内筒和部件，汽车(仪表板、工具舱门、车轮盖、反光镜盒等)和飞机的仪表部件；ABS 的强度很高，密度小，也可以用来制作汽车保险杠。

SAN 树脂是一种坚硬、透明的材料，具有良好的尺寸稳定性、耐候性、耐热性、耐油性、抗震动性和化学稳定性。SAN 的典型应用领域有家用电子、电器配件(插座、电器壳体、厨房器械、冰箱装置、风扇叶片、电视机底座等)、日用商品(卡带盒、打火机外壳、玩具、餐具、食品刀具等)、汽车工业(蓄电池壳、车头灯盒、反光镜、仪表盘)等。

#### (3) 丁苯橡胶 SBR

苯乙烯与丁二烯通过溶液聚合或乳液聚合可生产丁苯橡胶。

丁苯橡胶是目前合成橡胶中能代替天然橡胶的一种产量最多的通用橡胶，主要用于制造汽车轮胎。

#### (4) 不饱和聚酯树脂

不饱和聚酯树脂也是苯乙烯的一大消费领域，主要用于生产玻璃钢制品、涂料和建筑材料等。

### (5) 苯乙烯系热塑性弹性体

苯乙烯系热塑性弹性体主要包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)以及其相应的加氢产物 SEBS 和 SEPS 等, 我国的产品主要为 SBS 产品。

SBS 具有独特的物理和机械性能, 在制鞋、塑料改性、沥青改性、黏合剂、防水涂料、液封材料、电线、电缆、汽车部件、医疗器械部件、家用电器以及办公自动化等方面具有广泛的应用。

### (6) 其他方面

在其他方面, 苯乙烯还用于生产农药、医药、离子交换树脂等。

## 1.1.2 苯乙烯的市场

目前世界苯乙烯的消费结构为: 聚苯乙烯约占总消费量的 63.2%, ABS/SAN 树脂约占总消费量的 14.9%, SBR 及胶乳约占总消费量的 9.7%, 不饱和树脂约占总消费量的 4.3%, 苯乙烯共聚物(包括 SBS、苯乙烯和丙烯腈共聚物等)约占总消费量的 2.0%。

在苯乙烯主要的下游衍生物中, 全球消费增长最快的领域将是 ABS/SAN, 其年均增长率将达到 6.2%, 其次是苯乙烯共聚物, 消费量的年均增长率将达到 5.7%。

由于苯乙烯下游产品消费的强劲增长, 世界苯乙烯生产快速发展, 1999 年世界苯乙烯的生产能力只有 21698kt/a, 2006 年增加到 29954kt/a, 2011 年全球产能将达到 36000kt/a。

2006 年世界苯乙烯实际产量为 26030kt, 预计到 2011 年, 全球苯乙烯总消费量将达到 30976kt。

目前, 我国约 60% 的苯乙烯用于生产聚苯乙烯(PS)和发泡聚苯乙烯(EPS), 17% 用于生产 ABS, 23% 用于生产其他产品。未来几年由于终端产品的合理化和 PS 替代产品的出现, 我国 PS 和 EPS 消费增速将有所放缓, 而 ABS 树脂和丁苯橡胶(SBR)的需求将迅速增长。预计 SBR 消费将以两位数速率增长, 年增长率将超过 25%; ABS 的市场需求增长率将达 8.6%。2006 年我国 SBR 对苯乙烯的消费量约为 200kt, 预计 2010 年将增加到 250kt; 2006 年 ABS 对苯乙烯的消费量约为 630kt, 预计 2010 年将超过 1000kt。

由于国内需求的巨大缺口和持续强劲的增长, 虽然我国苯乙烯的产能增速明显, 但依然没有改变其供不应求的局面, 苯乙烯的进口依存度高达 60% 左右, 近几年我国苯乙烯的进口量见表 1-1。

表 1-1 2003~2008 年我国苯乙烯进口统计表

年 份	2003	2004	2005	2006	2007	2008
进口量/kt	2660.6	2889.0	2812.0	2343.0	3101.4	2810.7

从长远来看, 虽然世界苯乙烯的生产能力已出现了过剩的态势, 但随着中国消费量的不断增加, 我国苯乙烯装置的投资继续呈快速增长态势, 到 2010 年, 我国苯乙烯市场供需矛盾将得到根本缓解, 供需将基本平衡或略有缺口。

## 1.2 乙苯及苯乙烯的主要生产技术

苯乙烯生产由乙苯生产技术和苯乙烯生产技术两部分组成。随着科学技术的发展, 乙苯和苯乙烯生产工艺也在不断地进步。

## 1.2.1 乙苯生产技术及其发展趋势

乙苯生产的主要方法是苯与乙烯发生烷基化反应合成乙苯，该反应是主反应，在反应过程中放出热量。副反应生成多乙苯，多乙苯可以与苯发生烷基转移反应而转化为乙苯。主反应所用的催化剂为酸性催化剂。

### 1.2.1.1 乙苯生产技术的发展史

工业化的乙苯生产先后出现了传统  $\text{AlCl}_3$  液相法、均相  $\text{AlCl}_3$  液相法、 $\text{C}_8$  分离法、Alkar 气相法、气相分子筛法、液相分子筛法及催化干气法等工艺，乙苯生产工艺主要的发展历程如下：

1935 年 Dow 化学公司开发了传统的非均相  $\text{AlCl}_3$  法乙苯生产工艺，1974 年 Monsanto 公司开发了均相  $\text{AlCl}_3$  法乙苯生产工艺，这两种工艺均在  $\text{AlCl}_3$  催化剂存在的条件下，苯与乙烯发生烷基化反应生成乙苯。

1957 年 Badger 公司开发了用超精馏法从  $\text{C}_8$  中分离乙苯的工艺，精馏塔需要 300 ~ 400 块塔板，回流比为 25:1 ~ 50:1。

1960 年 UOP 公司开发了 Alkar 气相法生产乙苯的工艺并实现了工业化，乙烯与苯在气相条件下发生烷基化反应。该工艺可使用低浓度乙烯（例如催化干气）为原料，但对杂质含量要求严格。

20 世纪 70 年代 UOP 公司开发了 Ebex 法固体吸附剂连续逆流吸附进行乙苯分离的工艺，吸附剂为 X 或 Y 型沸石。

从 1990 年开始，CDTECH 公司与 Lummus 公司开始转让催化蒸馏制乙苯技术（CDTECH 工艺），该工艺使用 Y 型分子筛作为催化剂，将烷基化反应器与苯汽提塔合二为一，可同时进行催化反应和蒸馏操作。

20 世纪 70 年代 Mobil 和 Badger 公司开发了气相分子筛乙苯生产工艺，该工艺采用 ZSM-5 型分子筛催化剂，完全避免了  $\text{AlCl}_3$  催化剂带来的腐蚀及环境污染问题。

20 世纪 80 年代初 Lummus、Unocal、UOP 联合开发了以 Y 型分子筛为催化剂的液相法生产乙苯工艺。

20 世纪 80 年代，中科院大连化学物理研究所开发了择形分子筛沸石催化剂，可以用乙烯含量低的催化干气作为原料在气相条件下生产乙苯，并且催化干气不需要精制。

以上这些乙苯生产工艺的主要差别在于所使用的催化剂和能量利用率， $\text{AlCl}_3$  法由于腐蚀性强及废水量大等缺点现已逐渐淘汰，目前国内工业化的苯乙烯装置中，乙苯生产主要采用液相分子筛、气相分子筛和催化干气法三种工艺，本书主要介绍这三种乙苯生产方法。

#### (1) 气相分子筛工艺

气相分子筛工艺使用 ZSM-5 型分子筛催化剂，该催化剂具有良好的活性，乙苯、多乙苯的选择性可达 99.5%。烷基化反应器一般由六段催化剂床层串联组成，反应温度在 400℃ 左右，反应压力为 1.2 ~ 1.6 MPa，苯与乙烯在气相条件下进行烷基化反应，苯/乙烯质量比为 18.5 左右，乙烯转化率可在 98% ~ 99% 之间。

气相分子筛催化剂有效期约为 2 年，再生周期可达 1 年以上。

气相分子筛生产乙苯工艺没有腐蚀，无污染，乙苯收率高，流程相对较短，投资较少。

## (2) 液相分子筛生产乙苯工艺

液相分子筛工艺采用 Y 型、 $\beta$  型或 MCM 型分子筛催化剂，催化剂活性高，寿命可达 3 年以上，选择性较好，结焦率低。

苯与乙烯在液相条件下发生烷基化反应生成乙苯，反应温度为 200 ~ 270℃，反应压力为 2.9 ~ 4.4MPa，苯/乙烯摩尔比为 3 ~ 6，苯的单程转化率可达到 30%，乙烯的转化率几乎为 100%。

苯与多乙苯在烷基转移反应器中发生烷基转移反应，反应压力为 2.6 ~ 3.7MPa，温度为 170 ~ 275℃，苯/多乙苯摩尔比为 3 ~ 15 左右。

中石化石油化工科学研究院开发了具有自主知识产权的液相分子筛催化制乙苯工艺技术，该工艺采用部分反应产物循环的流程布置，保证了乙烯的溶解和床层温升的控制，催化剂活性、稳定性良好，工艺流程简单，操作方便。

液相法分子筛工艺开发成功以后，国内外的分子筛催化剂技术发展很快，20 世纪 90 年代分子筛催化剂为 UOC - 4120，现在主流的烷基化催化剂为 UOP 公司生产的 EBZ - 500 和中石化石油化工科学研究院开发的 AEB - 6 烷基化催化剂。与 UOC - 4120 催化剂相比，烷基化反应器中的苯/乙烯摩尔比由 6 下降到 3 左右。

由于 AEB - 1 烷基转移催化剂具有良好的低温活性，烷基转移反应器中的苯/多乙苯比也显著降低，装置的物耗、能耗得以降低，同时也降低了投资和运行成本。

## (3) 催化干气生产乙苯工艺

在国外乙苯生产工艺中，Alkar 法烷基化工艺、Monsanto 公司的技术和 Mobil/Badger 公司的技术均可以利用催化裂化干气中的乙烯生产乙苯。这三种技术的共同特点是对原料气中的杂质含量要求严格，原料气均需经过脱硫、脱水、脱氧和深冷分离丙烯等较为复杂的精制工艺。

自 20 世纪 80 年代开始，中科院大连化学物理研究所研制了择形分子筛沸石催化剂，并开发了利用催化干气中的乙烯生产乙苯的工艺。20 世纪 90 年代初采用该工艺在中国石油抚顺石化建成了 30kt/a 乙苯装置，催化干气不需精制，直接用干气中的稀乙烯与苯反应生产乙苯。反应压力为 0.7 ~ 1.0 MPa，反应温度为 380 ~ 420℃，乙烯的回收率可达 90% 以上。现在该技术已发展到第四代，原料的转化率及选择性不断提高，催化剂再生周期有所延长，乙苯产品中的二甲苯含量也显著降低。

## (4) 三种乙苯生产工艺的对比

气相分子筛工艺：采用高活性的 ZSM - 5 型烷基化和烷基转移催化剂，催化剂装填量约为液相分子筛工艺的 1/10，催化剂实行在线再生，催化剂寿命较长。由于烷基转移反应温度较高(435 ~ 445℃)，副反应较多，二甲苯的含量在 0.1% 左右。

液相分子筛工艺：采用 Y 型、 $\beta$  型或 MCM 型分子筛，该工艺只能用于纯乙烯的烷基化反应，反应条件缓和，对原料的要求不高，装置的运转周期较长。催化剂采用器外或在线再生，与气相法相比，反应温度较低(200 ~ 250℃)，异构化和裂化等副反应较少，产品的纯度较高，乙苯中二甲苯杂质含量仅为  $20 \times 10^{-6}$  ~  $40 \times 10^{-6}$ ，装置的能耗较低。

催化干气制乙苯工艺：原料可为催化干气，其中乙烯含量约为 10% ~ 25%；催化干气不需要精制，可直接进入反应器，反应器采用多段冷激式固定床反应器，催化干气既是原料，也是取热介质。

### 1.2.1.2 乙苯生产技术的发展趋势

#### (1) 大型化

单套装置生产能力不断扩大，国内乙苯单元的最大生产能力已达 500kt/a 以上。

#### (2) 低苯/烯比

通过改进催化剂性能和采用多点乙烯进料，乙苯单元的苯/烯比(摩尔)已降低到 3 以下。

#### (3) 换热网络优化，装置能耗降低

通过优化换热网络和工艺条件，充分利用乙苯精馏单元塔顶气相潜热产生低压蒸汽，有效降低了装置的能耗。

#### (4) 多点注入乙烯

采用多点注入乙烯的工艺，提高了乙烯的溶解性，显著降低了苯/乙烯摩尔比，使乙苯精馏单元能耗大幅度下降。

#### (5) 催化干气制乙苯技术

催化干气制乙苯技术在产品成本上具有较强的竞争力，目前已经发展到第四代，技术越来越成熟。目前，我国乙烯资源产量不能满足需求，而催化裂化干气资源相对丰富，但利用率较低，利用干气生产乙苯和苯乙烯的生产技术将具有广阔的发展前景。

## 1.2.2 乙苯脱氢制苯乙烯生产技术及其发展趋势

苯乙烯的生产方法有催化脱氢法、乙苯-丙烯共氧化法、脱氢选择性氧化法、丁二烯合成法、热裂解汽油抽提蒸馏回收法、甲苯甲醇合成法、乙烯-苯直接偶合法、苯乙酮法、甲苯二聚法等，其中催化脱氢法生产的苯乙烯占世界苯乙烯总产量的 85%，乙苯-丙烯共氧化联产法约占 15%，脱氢选择性氧化法已建有工业装置。

### 1.2.2.1 苯乙烯的生产技术

1827 年苯乙烯聚合物首次被发现，1867 年 Bevthlot 发现乙苯通过赤热瓷管表面能生成苯乙烯，1916 年美国 Dow 化学公司开发了乙苯绝热脱氢法生产苯乙烯工艺，并于 1945 年实现了苯乙烯工业化生产。

此后国外各大公司相继开发了各自的苯乙烯生产技术，各公司的技术在工艺流程上基本相同，只是在催化剂类型和反应器结构等方面存在差别。

Dow 化学公司和荷兰国家矿业公司(DSM)都在开发以丁二烯为原料两步法催化合成苯乙烯的技术，将丁二烯液相催化二聚转化为乙烯基环己烯，然后液相催化氧化生成苯乙烯。

GTC 技术公司开发了采用选择性溶剂抽提蒸馏生产苯乙烯的工艺，从粗热裂解汽油中直接回收苯乙烯。

日本东丽公司开发了 Stex 法裂解汽油萃取分离苯乙烯技术，同时开发了专用萃取剂，可分离出纯度大于 99.7% 的苯乙烯。

Dow 化学与意大利 Snamprogetti 公司联合开发了 ASM 苯乙烯生产工艺(SNOW 工艺)，该工艺的脱氢反应器为循环流化床，反应器不需要采用不锈钢，脱氢反应不需要稀释蒸汽，目前还没有工业化装置。

1985 年 UOP 公司开发的乙苯脱氢选择性氧化技术(Styro-Plus 工艺)取得了工业化的成功，此后 Lummus、Monsanto、UOP 三家公司合作将其与乙苯催化脱氢技术集成为一体，称为 Smart 工艺。

Halcon 公司于 20 世纪 70 年代将乙苯 - 丙烯共氧化联产环氧丙烷 - 苯乙烯工艺进行了工业化。

在国内的苯乙烯装置中, 苯乙烯的生产主要采用 Lummus/UOP 乙苯脱氢工艺、Fina/Badger 乙苯脱氢工艺、乙苯脱氢选择性氧化工艺和乙苯 - 丙烯共氧化联产环氧丙烷 - 苯乙烯工艺, 下面主要介绍这几种苯乙烯生产工艺。

#### (1) Lummus/UOP 乙苯脱氢工艺

该工艺的脱氢反应在脱氢反应器中进行, 反应温度为 600 ~ 640℃, 反应压力为 40kPa (A) 左右, 同时向反应器中加入蒸汽以降低苯乙烯分压, 蒸汽/乙苯质量比(水比)为 1.3 ~ 1.5, 乙苯转化率达 60% 以上, 苯乙烯选择性可达 95% 以上。

第二脱氢反应器出口的反应产物首先将乙苯/蒸汽预热, 然后产生两个压力等级的低压蒸汽。

脱氢液先经过乙苯/苯乙烯塔, 从塔顶分离出苯、甲苯、乙苯等比苯乙烯轻的组分去乙苯回收塔及苯/甲苯分离塔, 从塔底采出的粗苯乙烯去苯乙烯塔, 然后得到苯乙烯产品。

脱氢液的分离采用四塔流程, 苯乙烯经历二次加热。乙苯/苯乙烯塔采用高真空低釜温的工艺, 操作压力为 12 ~ 40kPa(A), 焦油生成量少。

#### (2) Fina/Badger 乙苯脱氢工艺

该工艺同样采用绝热脱氢方法, 反应系统、脱氢液分离、尾气压缩及洗涤等部分与 Lummus/UOP 的乙苯脱氢工艺基本相同, 但废热回收换热器的型式及流程与 Lummus/UOP 乙苯脱氢工艺不同。

在 Fina/Badger 工艺中, 第二脱氢反应器出口的反应产物首先在第一个换热器中将乙苯/蒸汽预热, 然后进入第二换热器产生高压蒸汽, 最后进入第三个换热器中, 利用反应产物的余热将脱氢单元的乙苯汽化。

Fina/Badger 工艺的苯乙烯精馏工艺与 Lummus/UOP 工艺差别较大, 脱氢液先经过苯/甲苯塔, 从塔顶分离出苯、甲苯等比乙苯轻的组分, 从塔底得到乙苯、苯乙烯等比乙苯重的组分; 苯/甲苯塔底物料进入乙苯回收塔, 在乙苯回收塔塔顶得到回收乙苯, 塔底为含有重组分的苯乙烯; 乙苯回收塔底的物料进入苯乙烯塔, 去除重组分后在苯乙烯塔塔顶得到苯乙烯产品。

脱氢液的精馏虽然也采用四塔流程, 但苯乙烯经历了三次加热。

#### (3) 乙苯脱氢选择性氧化工艺(Smart 工艺)

乙苯脱氢选择性氧化工艺主要是向脱氢反应器的出口物流中加入定量的氧气及蒸汽, 然后进入氧化/脱氢反应器, 该反应器中装有高选择性氧化催化剂及脱氢催化剂, 氧与氢反应产生的热量使反应物流升温, 同时使反应物中的氢分压降低, 打破了传统脱氢反应的热平衡, 反应向生成苯乙烯的方向移动。选择氧化催化剂活性很高, 对氢具有高选择性, 同时烃损失很少。

此工艺可将乙苯单程转化率提高至 70% 以上, 同时有效地利用了氢气氧化反应所放出的热量, 适用于对常规苯乙烯装置改造, 可使生产能力提高 30% ~ 50%。

#### (4) 乙苯/丙烯共氧化联产环氧丙烷/苯乙烯工艺(PO/SM 工艺)

该工艺的生产过程共分 3 个步骤, 先将液态乙苯氧化, 生成乙苯氢过氧化物; 然后在钨催化剂作用下, 丙烯与乙苯氢过氧化物发生液相反应, 生成  $\alpha$ -苯乙醇与环氧丙烷; 最后  $\alpha$ -苯乙醇在  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂存在下进行液相或气相脱水生成苯乙烯, 该工艺能同时生



产苯乙烯和环氧丙烷，苯乙烯与环氧丙烷的产量比为 2.5:1。

除乙苯脱氢法外，乙苯/丙烯共氧化联产环氧丙烷/苯乙烯工艺也是目前大规模生产苯乙烯的工业方法之一。目前世界上拥有专利转让权的生产商主要有莱昂得尔 (Lyondell) 公司、Shell 公司、Repsol 公司等。该工艺流程长，投资大，但由于联产环氧丙烷，工业化装置正逐渐增多。

#### 1.2.2.2 苯乙烯生产技术的发展趋势

##### (1) 单套装置生产能力不断提高

单套装置生产能力不断扩大，国内苯乙烯装置的最大生产能力已达 500kt/a 以上。

##### (2) 水比不断降低

通过改进催化剂性能，乙苯脱氢单元的水比(蒸汽/乙苯质量比)已降低到 1.0 左右，显著地降低了装置的能耗。

##### (3) 优化换热网络

通过优化换热网络和工艺条件，充分利用尾气压缩机的压缩热及乙苯回收塔的塔顶气相潜热，有效降低了装置的能耗。

##### (4) 苯乙烯/环氧丙烷联产工艺

苯乙烯/环氧丙烷联产工艺可同时生产苯乙烯和环氧丙烷两种化工产品，适合建设大规模生产装置。

##### (5) 双塔变压苯乙烯精馏

传统的粗苯乙烯塔塔釜用低压蒸汽作为再沸器的热源，塔顶气相温度在 80℃ 左右，因温位较低，无法发生蒸汽，所以塔顶冷凝器使用循环水作为取热介质，整塔回流比在 6~10 左右，粗苯乙烯塔能耗较大，是苯乙烯装置的耗能大户，其低压蒸汽用量占整个装置总用量的 38% 左右，冷却水用量占整个装置总用量的 33% 左右，该塔能耗占装置总能耗的 30% 左右。

为了将塔顶的低温气相潜热回收利用，国内及国外均开发了粗苯乙烯的双塔变压集成节能工艺技术。该工艺将传统的粗苯乙烯塔分成两个塔，即 A 塔和 B 塔，每个塔的负荷各占 50%，其中 A 塔操作压力较高(以下称高压塔)，B 塔操作压力较低(以下称低压塔)，高压塔塔顶气相温度与低压塔塔釜温度差 10℃ 以上。根据这一特点，高压塔冷凝器可以兼作低压塔的再沸器，从而起到节约蒸汽和循环水用量的效果。

双塔工艺与单塔工艺相比，蒸汽和循环水的消耗均有大幅度降低，蒸汽用量减少 44% 左右，冷却水减少 34% 左右，综合能耗减少 36.72kg 标油/t 左右，但由于高压塔压力、塔釜温度较高，苯乙烯的聚合损失增加，物耗比单塔精馏工艺有所增加。

##### (6) 脱氢催化剂的发展趋势

① 除目前使用的圆柱形催化剂外，国外还申请了车轮型、齿轮型乙苯脱氢催化剂的专利。为降低催化剂床层的阻力，BASF 公司还提出把催化剂截面做成空心圆柱体、星状、十字状和蜂窝状等构型，以提高催化剂的活性和选择性。

② 日本旭化成公司使用双层挤条技术，在催化剂的内外层之间形成浓度梯度，可以控制催化剂使用过程中的破碎与粉化。

③ 工业生产要求催化剂能够在低水比条件下操作，以减少生产过程中的蒸汽消耗，降低能耗和生产成本。

④ 催化剂的寿命向着长周期的方向发展，部分型号的催化剂已达到 30 个月或更长的时间。