

乙烯工程

何宪 编著

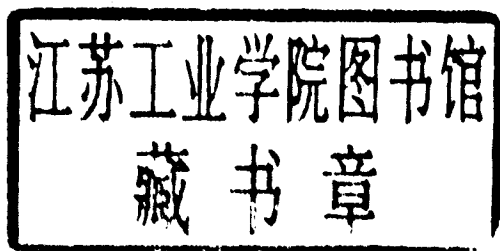
茂名乙烯工程

1.21

广东科技出版社

乙 烯 工 程

何 宪 编著



广东科技出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

乙烯工程/何宪编著. —广州:
广东科技出版社, 1997.3

IS BN 7-5359-1822-0

I. 乙…

II. 何…

III. 乙烯-工程

IV. TQ221.21

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路 11 号 邮码: 510075)

经 销: 广东省新华书店

排 版: 广东科电有限公司

印 刷: 广东惠阳印刷厂

(广东惠州市南坛西路 17 号 邮码: 516001)

规 格: 850×1168 1/32 印张 4 字数 8 万

版 次: 1997 年 3 月第 1 版

1997 年 3 月第 1 次印刷

印数: 0001—3000 册

IS BN 7-5359-1822-0

分 类 号: TQ·32

定 价: 8.00 元

如发现因印装质量问题影响阅读, 请与承印厂联系调换。

前 言

乙烯工业是 20 世纪下半叶兴起的新产业部门。乙烯是国民经济重要基础原料。以乙烯为代表的石油化学工业是我国国民经济支柱产业之一。乙烯工程与经济、科技的发展及人民生活有密切的关系。本书是向读者介绍乙烯与乙烯工程的概况，期望能使读者对乙烯工程有一个总体的概略的了解。

本书开头是绪论，概述乙烯工程的各个方面。其后是讲述乙烯的性质、用途，生产原理与方法，乙烯工程的技术进步、技术经济、环境保护等几个重要问题，世界与中国乙烯工程的过去、现在与未来，我国改扩建和新建乙烯工程的实例，乙烯工程产物的后加工与综合利用问题，乙烯工程与地方经济发展的关系。

本书的编写参考了茂名、广州乙烯工程和南海石化项目的规划资料，乙烯工业的技术专著和一些报刊的专论文章。在编写过程中广东省计委工业处同志给予具体帮助。本书的出版得到广东省科委和广东科技出版社的大力支持，谨致谢忱。本书尝试从科技与经济两方面阐述，书中有不当不足之处，敬请读者批评指正。

编著者

1996 年 10 月

目 录

一、现代乙烯工业的特点	(1)
二、乙烯与合成材料	(6)
三、乙烯生产的原料	(20)
四、石油烃高温裂解反应	(25)
五、乙烯生产流程及工艺	(32)
六、乙烯工业的技术进步	(39)
七、乙烯工业的技术经济	(54)
八、乙烯工程的环境保护	(60)
九、现代乙烯工业的发展历史与趋势	(68)
十、中国的乙烯工业	(81)
十一、乙烯工程改扩建成功的范例 ——燕山石化公司 45 万吨乙烯改扩建 工程	(92)
十二、新近建成的两个乙烯工程	(95)
1. 茂名 30 万吨乙烯工程	(95)
2. 广州 15 万吨乙烯工程	(104)
十三、乙烯工程产物的后加工与综合利用	(107)
十四、乙烯工程与地区经济的发展	(114)
附录 乙烯工程常见汉英词汇及略语	(118)

一、现代乙烯工业的特点

现代乙烯工业是 20 世纪四、五十年代开创出来的，经过六、七十年代的发展，已比较成熟，至今继续有新的发展和提高。现在全世界乙烯工厂已超过 200 个，1994 年乙烯生产能力达到 7 767 万吨，产量 7 070 万吨。我国 1995 年乙烯产量达到 243 万吨。以乙烯为中心的石油化工工业是我国发展国民经济的支柱产业之一。乙烯的主要用途是制造合成树脂、合成纤维、合成橡胶以及许许多多衍生物，与国民经济及人民生活息息相关。

现代乙烯工业是技术密集型和资金密集型的产业，它在技术、经济方面有一些特点：

1. 原料组成复杂，产品纯度要求高

现代乙烯工程的原料来源于天然气、石油。首先是天然气、油田气中分离出来的乙烷、丙烷等气态的轻质原料，其次是原油提炼的馏分产物石脑油、柴油、减压柴油等液态重质原料。这些产物虽都属碳氢化合物，但除乙烷、丙烷外，液态重质原料都是组成复杂的，又是经常变动的，而且在裂解反应还产生多种多样的化学反应。因此要把这样复杂的原料裂解成简单的乙烯并且收率要高，纯度要求达到 99.9% 乃至 99.95% 以上（聚合级），这样就要求裂解恰到好处，又能把联副产物分离开来。

2. 裂解反应条件苛刻，工艺技术难度大

现代乙烯工程都是以管式裂解炉为核心，管内裂解温度要达到 800°C 以上，炉膛温度达 1100°C ，通过反应炉停留时间要短，一般在 $0.1\sim 0.7$ 秒；炉子出口气体又要在很短时间内急冷至 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，而为了分离产生出来的复杂气体组分又要经过压缩、深度冷却，最低温度要达到 -104°C 和 -170°C 。由于高温、低温相差悬殊，且在很短暂时时间内自高至低，气压也比较高，因此对设备及制造材料和自动化控制要求都非常高。

3. 联副产物多，必须严格分离

在裂解与分离过程中，除了乙烯，还有大量的联副产物，包含有丙烯、氢气、混合的含四个碳原子的化合物、液化气、裂解燃料油、加氢裂解汽油、甲烷产品等。因此乙烯工程不仅要争取高的乙烯收得率，而且要把这些有经济价值的联副产物按规格要求分离出来，有些还要进一步加工利用。如从裂解汽油中抽提分离出苯类化合物。一般来讲，30 万吨乙烯工程，除 30 万吨乙烯外，还含有丙烯约 15 万吨，其他产物 30 多万吨，即联副产物占总产物的 $60\%\sim 70\%$ 。

4. 工厂经济运行必须达到高标准的产出率、 开工率、消耗率

产出率是指每吨裂解原料能够得出多少乙烯，这决定于所选择的原料及加工过程的各种工艺参数，并要用电子计算机自

动化控制。乙烷为原料，乙烯总收得率可达 80%，但相应联副产品少。以石脑油等重质液态原料，其产出率一般只有 25%~35%。以同样的原料，如果工艺处理得好，可能提高几个百分点。这样可大大提高产量与效益。开工率一般要求一年运转达 8 000 小时以上，如低于 7 200 小时即属不正常的状况。高温裂解耗能多，节能是重要措施，要求裂解炉的热效率达到 90% 多，并做好热量的回收利用。

5. 工厂必须合理布局

乙烯制造必须或尽可能与提供裂解原料的工厂或原料基地相近。简言之，乙烯工业与炼油企业相结合。现在发展的趋势是炼油大企业发展成为石油化工炼油企业。

一个年产 30 万吨的乙烯工厂需加工石脑油或石脑油、柴油等混合的原料 105~110 万吨，而要提供这么多的裂解原料，炼油厂的规模要在 500 万吨左右。炼油厂规模越大，加工油品方案可适当调整提供较多的乙烯原料。如广东茂名石化公司炼油能力达 850 万吨，而且有炼制国内外多种原油的经验，为保证茂名 30 万吨乙烯工程所需原料 105 万吨，只需进口原油 140 万吨，经过厂内加工内部串换就可满足所需的乙烯原料。

乙烯的第一代加工必须与乙烯生产厂结合在一起，即乙烯及大部分联副产物在工程内加工。由于乙烯、丙烯是气体，很不便外运，液化要很低的温度，因此基本上在工程内加工。一般在乙烯工程内，以乙烯装置为核心，同时有聚乙烯、聚丙烯、芳烃抽提、丁二烯抽提、乙二醇、合成橡胶等装置。

6. 规模大、投资大

现代乙烯工厂一般以年产 30 万吨乙烯以上的为经济规模，近年来更提高为 45 万吨以上。国外许多新建大厂多在 45~60 万吨的规模。年产 11.5~15 万吨的厂算是小型的，但投资要达七、八十亿元。年产 30 万吨规模的，投资超过 150 亿元。这些投资包括乙烯装置及联副产品回收，主要的一次加工装置等。乙烯工程中辅助设施以及安全、环保等设施也占去很大的投资。目前主要的关键设备基本上是国外引进的，要支付大量的外汇。

7. 经济效益与社会效益大

石油化工是一门增值高的工业。由原油变成油品，由直馏的初级油品变成石油化工产品，再从石油化工中间产品制成轻纺等最终产品，其价值将是增加几十倍。这些产品不仅对国民经济、科技的发展有重要意义，而且与人民生活息息相关。今天日常生活中没有塑料、化纤、橡胶等简直难以想象。

对一个乙烯工厂来说，虽然投资大，但投资的回收率、工厂的利税都是比较高的。如 30 万吨/年乙烯工程一年利税达 16 亿元以上，内部收益率可达 15% 左右。收益的大小，一方面决定于化工厂的规模与先进性，原料的选择，另一方面很大程度上受到原油、油品等价格和乙烯加工产品市场价格的影响。同时，乙烯工业仍是各国争相发展的一门发展中的工业，市场的变化和市场的竞争是相当激烈的。因此乙烯工业也带有风险和一些难以预测的因素。但是世界乙烯工业总的趋势是发展，特别是在中东产油国和发展中国家，世界乙烯的增长速度高于

国民经济增长速度。因此在这方面是机遇与挑战并存。当前世界乙烯工业正向着现代化、大型化、自动化、联合化的方向迈步前进。

二、乙烯与合成材料

乙烯是合成树脂、纤维、橡胶、涂料、粘合剂、表面活性剂等高分子合成材料的基础原料。现代乙烯工业制取主产品乙烯的同时还有联、副产品丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯等，它们也是制造合成材料的重要原料。合成材料，特别是合成树脂（塑料）、合成纤维、合成橡胶三大合成材料，在国民经济各个领域得到广泛的应用，与人民日常生活有非常密切的关系。合成材料及以它们为基质和增强体制成的复合材料在军事装备和高新科技方面起着重要的作用。

乙烯及其联、副产品制成的三大合成材料主要有：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、ABS树脂等塑料；聚酯（的确良）、聚酰胺（尼龙、锦纶）、聚丙烯腈（腈纶、人造羊毛）、氯纶、维尼隆（维纶）等合成纤维；丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等合成橡胶。

20世纪40、50年代，合成材料的相继发明、投产与广泛应用，对乙烯的社会需求激增，大大推动了乙烯工业的发展。而乙烯的现代化大生产，又为合成材料的大发展提供了坚实的原料基础。乙烯与三大合成材料的发展是互相依存互相推动的。80%的乙烯用于三大合成材料，三大合成材料的原料主要来自乙烯工程产出的“三烯”、“三苯”。乙烯的生产水平综合反映了合成材料的生产水平。

乙烯在自然界并不存在，或确切地说在自然界没有找到它的存在。在30年代，乙烯还鲜为人知。当时乙烯是从谷物酿造的乙醇（酒精）经过脱水分解制成，或从焦炉气中有少量回

收。它的应用范围很窄，直接用作果蔬催熟剂和制造芥子气及一些化工原料。1940年，世界乙烯产量仅约有20万吨。从1940年以后乙烯生产逐渐有所增长，到1950年世界产量约70万吨，大发展是在1960年以后。

20世纪60年代以后，乙烯工业的大发展，除了合成材料的生产应用急需大量提供乙烯，社会需求激增这个主要因素，还有两个重要因素促成乙烯工业的高速发展。

一个是石油工业的大发展为乙烯工业提供大量和价廉的起始原料。从天然气中分离出来的乙烷、丙烷等气体，和从炼油工业的馏分中分离出来的石脑油、煤油、柴油等液体是适合制取乙烯的原料。自从1940年以后确定了以石油烃为乙烯原料后，乙烯工业就有了坚实的原料基础。从1950年到1970年，石油产量增长4.3倍，天然气产量增长5.6倍，而且价格比较低廉和平稳。

另一个重要因素是乙烯制造技术的突破，和以乙烯裂解装置为中心建立起庞大的石油化学工业。在20世纪60年代开创的高温裂解急冷低温分离的生产方法和采用了垂直管式裂解炉、急冷锅炉、离心式大型压缩机和低温技术等关键设备后，大大提高了乙烯生产率，提高质量（保证达到聚合级乙烯，含乙烯99.9%以上），降低能耗，降低成本，从轻质到重质的石油烃原料的多样化等，建立良好的技术经济基础，和实现大型化、连续化、自动化的现代化大生产。以乙烯为代表的石油化学工业已成为许多发达国家和发展中国家发展国民经济的支柱产业。

从1960年到1990年，乙烯产量增长16.8倍，同期，三大合成材料也增长13倍。目前两者均保持着超过国民经济的增长速度在增长着。1994年乙烯产量达7070万吨，1991~1994年均增长5.7%。预计2000年，乙烯产量可达到9000

万吨左右，三大合成材料的产量相应可达到 2 亿吨左右。下表是乙烯与三大合成材料的世界产量（单位：万吨）：

年份	乙烯	三大合成材料合计	塑 料	合成纤维	合成橡胶
1960	338	949	677	70	202
1970	1 976	4 357	3 000	490	589
1980	3 405	7 888	5 973	1 048	867
1990	5 670	12 360	9 890	1 490	980

三大合成材料在国民经济中的重要地位，不仅因为其已经成为钢铁、有色金属、木材、水泥、棉、麻、丝、纸等天然材料的部分代用品，而且有些性能比天然品更为优越。正是由于有了新型材料才使许多高新技术有了适用的材料。同时生产合成材料的资源比较丰富，成本比较低，耗能比较少，加工比较简便，因此在社会上得到广泛的应用，也是对社会资源的很大节约。

塑料的产量，1990 年已达到 9 890 万吨。塑料的相对密度仅为 1 左右，而钢的相对密度是 7 左右。从体积上讲，1 亿吨塑料已超过 7 亿吨的钢。塑料产量的增长速度远高于钢铁。塑料产量从 1960 年 677 万吨上升到 1990 年 9 891 万吨，增长 14.6 倍。同期，钢产量 3.25 亿吨上升到 6.85 亿吨，增长 2.1 倍。2000 年塑料产量预测达到 1.5 亿吨左右。特别是工程塑料发展速度更快，1980 年世界产量约 200 万吨，2000 年将会约 2000 万吨。

合成纤维在纤维总产量中所占的比例不断增大。1970 年占 23%，1980 年占 35.7%，1990 年占 38.3%。2000 年将会

达到 2 400 万吨，占纤维总量的 47%。由于天然纤维受自然条件的制约，增长缓慢，今后纤维的增长基本上依赖于合成纤维。

合成橡胶是在第二次世界大战期间，由于战争的需要而优先发展起来的。1960 年已达到 202 万吨。1990 年 980 万吨，占橡胶总用量的 65%。

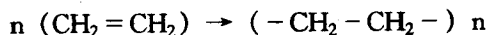
乙烯是含有两个碳原子两个氢原子的碳氢化合物。分子式是 C_2H_4 。分子量是 28.0536，是分子量最小的烯烃。是气体，可燃，在常压下的沸点是 $-103.7^\circ C$ 。乙烯的分子结构式是 $H_2C=CH_2$ ，带有不饱和双键。在有机化合物命名中“烯”指双键，“烃”指碳氢化合物。正是由于乙烯是带有双键和分子量小，具有很强的化学反应能力。在一定的温度、压力条件下，经过引发剂或催化剂的作用，可以发生聚合、氧化、卤化、烷基化、水合、齐聚、羰基化等多种有机化学反应，生成多种多样的高分子化合物或各种有机化工产品。

下面简述乙烯进行的主要化学反应及其产物：

1. 乙烯经过聚合反应生产聚乙烯

1928 年物理化学家斯陶丁格经过 10 年研究后宣称由具有相同化学结构的单体经过聚合化学反应，将化学键连接在一起组成高分子物质，并称之为聚合物。这一高分子科学概念，至 1930 年才被普遍接受，1953 年他被授予诺贝尔化学奖。乙烯分子聚合成为聚乙烯，单体的分子量是 28，而聚合物的分子量高达 1 000 至 500 万，或更高些，称为超高分子聚乙烯。

乙烯聚合的化学反应式是：



乙烯在氧、过氧化物或其他强氧化剂为聚合引发剂，在温

度 350℃ 和压力 60~350MPa (兆帕, 1MPa = 9.86923 标准大气压) 条件下聚合为聚乙烯。此法是 1943 年开创的。产品称为高压聚乙烯, 又称低密度聚乙烯 (英文简称 LDPE), 它的密度为 0.91~0.94g/cm³。

乙烯在氧化铝、氧化铬等为催化剂及压力为 0.1~20MPa 低、中压和 50℃~300℃ 条件下, 进行聚合反应生成低 (中) 压聚乙烯, 又称高密度聚乙烯 (HDPE)。密度为 0.94~0.97g/cm³。这是在 1954 年开创的方法。

乙烯在较低压力 (0.7~2.1MPa) 和较低温度 (100℃ 以下) 下, 采用一种新的催化剂体系在流化床中实现聚合反应, 生成线性低密度聚乙烯 (LLDPE), 这是在 20 世纪 70 年代中期开创的方法。

这些不同方法聚合成的聚乙烯, 由于分子量不同, 特别是结构复杂和多种多样, 如低密度聚乙烯具有高度分枝结构和低结晶度特性, 高密度聚乙烯具有线性结构和高结晶度特性, 因而它们既具有性能近似但又有差异的各种产物。低密度聚乙烯主要用于农用薄膜、包装薄膜、薄片、注塑制品、电器电缆的外膜、护套等。高密度聚乙烯主要用于吹塑、注塑制品及板片、薄膜、电线电缆绝缘涂层。线性低密度聚乙烯的加工应用范围更为广泛。

聚乙烯是塑料中产量最大的一种, 约占 30%。乙烯的消费量中, 聚乙烯也占第一位, 约一半多。1989 年聚乙烯产量 3 270 万吨, 相当于乙烯产量 6 080 万吨的 53.7%。1994 年聚乙烯产量 4 370 万吨, 相当于乙烯总产量 7 070 万吨的 61.7%。

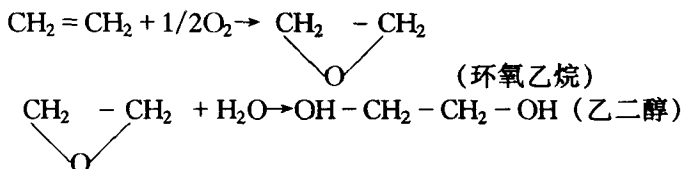
乙烯还可与少量其他单体共聚, 如低压法制聚乙烯中加入一些丙烯可共聚成有弹性的乙丙橡胶, 主要用于汽车部件、轮胎、管、线及缆。乙烯、丙烯再加上第三种聚合单体, 可做成

三聚体，性能可比两种共聚体改进。

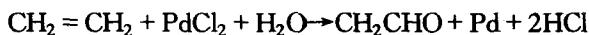
2. 乙烯经过氧化反应产出环氧乙烷、乙二醇、乙醛、醋酸乙烯

乙烯在 200℃ ~ 300℃ 及 1.5 ~ 3.0MPa 压力下，经氧化银催化剂氧化生产环氧乙烷，再经在 30℃ 及 3.5MPa 压力下水解后产出乙二醇（EG）。环氧乙烷主要用于生产乙二醇。乙二醇与对苯二甲酸酯（PTA）聚合成为聚酯切片，可加工成聚酯纤维（涤纶）与薄膜。乙二醇还可用作汽油抗凝剂。

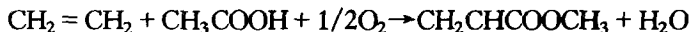
环氧乙烷、乙二醇生成的化学反应式是：



乙烯在室温下以氯化钯为催化剂，在液相反应生产乙醛。乙醛主要用于生产醋酸及醋酐。醋酸可进一步制造醋酸纤维，用于卷烟滤咀、塑料、阿斯匹林、溶剂等。它的化学反应式是：



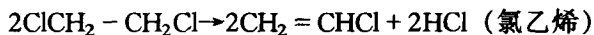
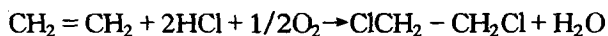
乙烯在钯催化剂作用下，在 175℃ ~ 200℃ 及 0.4 ~ 1MPa 压力下，气相氧化生成醋酸乙烯。它主要用于聚醋酸乙烯乳胶、树脂、聚乙烯醇及聚氯乙烯共聚物。氧化反应式是：



乙烯经氧化生成的各种化工产品有广泛的用途，氧化反应所耗乙烯，约占总量的 12%。其中乙二醇又占氧化用乙烯量的 80%。1989 年世界乙二醇产量为 810 万吨，1994 年增至 1 060 万吨。

3. 乙烯经过卤化反应及卤化氢化反应产出氯乙烯及氯乙烷、二溴乙烯、二溴乙烷

乙烯在 40℃ ~ 140℃ 及 0.1 ~ 0.5MPa 压力条件下，使用金属氯化物或二溴乙烷为催化剂，生成二氯乙烷。在 200℃ ~ 350℃ 和 1MPa 压力条件下，使用氯化铜为催化剂，使乙烯与氯化氢、氧起反应生成二氯乙烯。二氯乙烯主要用于制造氯乙烯。二氯乙烯在 450℃ ~ 515℃、压力 0.6 ~ 2.5MPa 下裂解，产出氯乙烯与氯化氢。氯乙烯可制成聚氯乙烯，是重要的合成树脂之一。用于制造管、薄膜、薄板、结构材料、人造皮革、绝缘与填充剂。它们的化学反应是：



卤化反应约消费乙烯总量的 15% 左右，位次与氧化反应相当。过去氯乙烯是用电石生产乙炔，乙炔与氯化氢反应而成的，现在很少沿用此法。

乙烯与氯化氢进行离子化加成反应，以氯化铝为催化剂，在 25℃ ~ 40℃ 下，在液相反应生产氯乙烷，主要用于制造四乙铅，一种汽油添加剂。

乙烯在常压及 35℃ ~ 85℃ 条件下，以二溴乙烯为溶剂，在液相与溴反应生成二溴乙烯，用于汽油抗震剂及合成纤维、塑料的阻燃剂。

乙烯与溴化氢在无水溴化铝为催化剂可产出溴乙烷，用于药物合成及精细化工中的乙烷化剂，以及作为溶剂及冷冻剂用。