

石油化工
工学丛书

主编：张旭之 王松汉 戚以政

乙烯 衍生物工学



化学工业出版社

石油化工工学丛书

乙烯衍生物工学

主 编 张旭之
王松汉
戚以政

化学工业出版社
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

乙烯衍生物工学/张旭之等主编. —北京:化学工业出版社,1995.4

(石油化工工学丛书)

ISBN 7-5025-1498-8

I. 乙… I. 张… II. ①乙烯-生产②乙烯-衍生物-生产 IV. TQ221.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 00823 号

出版发行 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长 俸培宗 总编辑 蔡剑秋

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京市朝阳区东华印刷厂印刷 000022

装 订 东柳装订厂装订

版 次 1995 年 7 月第 1 版

印 次 1995 年 7 月第 1 次印刷

开 本 787×1092 1/16

印 张 41

字 数 1050 千字

印 数 1—5000 册

定 价 58.00 元

《石油化工工学丛书》编委会委员名单

主任委员: 张旭之 陈 滨 赵仁殿
委 员: 王松汉 戚以政 陶志华 金彰礼 宋显涸
 谢立凡 马润宇 方加禄

《乙烯衍生物工学》分卷编写人员

主 编: 张旭之 王松汉 戚以政
审稿人员: (按姓氏拼音顺序)
 曹涤茵 蔡文石 陈家宝 陈兴中 付有成
 郭锡廉 黄仲九 阚学诚 李家政 李玉熙
 李松灿 李泽民 栾化民 彭江红 邱光鸿
 邱国平 施立才 孙培义 王天柱 吴恩志
 谢会林 徐宝成 许剑浩 薛冠申 杨清雨
 衣秀玉 于豪翰 余学恒 郁祖庚 虞廷华
 张立华 赵至善 朱书贞 祝石华

各章编写人员:

第一章	戚以政		
第二章	王英军	孙以实	吕荣侠
第三章	黄子政	戚以政	
第四章	孙以实	周 遊	张增民
第五章	施宝昌		
第六章	周 遊		
第七章	周 遊		
第八章	施宝昌	戚以政	
第九章	孙以实	周 遊	

前 言

石油化学工业是我国四大支柱产业之一,在过去几十年中,石油化学工业在许多方面对世界工业的进展发挥了巨大的作用。石化工业本身在工艺技术、设备、自动控制等方面也得到了长足的进步,尤其是 60 年代末期以来,在节能、三废治理、降低消耗、节约投资等方面一直经历着深刻的变革,虽然基本的石化工业仍以初级产品及其衍生物为主,但其工艺技术的发展及产品技术的进步已呈现出叠彩纷呈的状态。

为促进我国石化事业的发展,满足同仁们的要求,我们编写了这套较为系统的《石油化工丛书》,共有《乙烯工学》、《乙烯衍生物工学》、《丙烯衍生物工学》、《碳四碳五烯烃工学》和《芳烃工学》5 个分册,是石油化工生产技术专著,也是国家新闻出版署“八五”出版计划中的重点科技图书。

本丛书是石油化工工艺方面具有通用性和综合性的工具书。以反映当代石油化学工业技术为主旨,以主要石化产品的生产工艺技术路线为主体,全面介绍主要石油化工产品的性质与用途、原料路线、基础理论、反应机理、工艺流程、生产方法、工艺条件选择、工艺特点分析、生产控制、主要设备与材料、技术经济指标、安全卫生与三废治理等内容。

本丛书内容都是基于当今世界先进的生产工艺水平,丛书把基础理论、工艺技术及生产过程诸要素结合起来,旨在使其能对从事石化生产、科研、设计、规划等领域的工作者提供实用的参考资料,也可作为高等院校、中等专业技术学校的参考书。

由于几十年的沿革,工业界目前存在许多不同方法的工艺流程,其先进性各异,尤其是对某些特定产品的生产工艺及一些新发展起来的工艺,我们也给以简单的介绍。但限于篇幅,本书重点论述目前世界上被普遍认可的已工业化的先进工艺及被认为是最有发展前途的新工艺。

参加本书编写的有设计、高等院校、科研和生产等十多个单位的作者。这些作者大都是有关技术领域的专家、教授。稿件经过多次修改审查,以保证丛书具有较高的水平。

在编写过程中,我们虽然力求完善,但因丛书的内容较多,涉及面很广,再则限于我们的水平和经验,书中难免会有不妥之处,希望广大读者提出宝贵意见,以便再版时修改。

张旭之

1994. 12

内 容 提 要

为配合国内大力兴办石油化工和现有石油化工企业的技术改造,国内众多科研、设计、教学和生产企业联合编写了《石油化工工学丛书》,包括《乙烯工学》、《乙烯衍生物工学》、《丙烯衍生物工学》、《碳四碳五烯烃工学》、《芳烃工学》5个分册。

本丛书是生产工艺技术专著,以石油化工生产工艺为主线,全面介绍石油化工生产的反应和催化原理、原料路线、工艺流程、生产方法、工艺条件选择与控制、主要设备的结构及材质、技术经济指标与能量消耗、环境保护、安全、生产自动控制等方面内容,力求实用。本丛书已列入国家“八五”重点选题规划。

本丛书介绍的生产技术力求反映世界先进水平,重点介绍当前国内外在石油化工生产中广泛采用的先进技术,以及近年来出现的新工艺、新技术。另一方面,本丛书密切结合中国国情,注意总结国内石油化工科研成果和先进生产工艺,以体现中国特色。

《乙烯聚合与衍生物工学》分册介绍了聚乙烯、氯乙烯和聚氯乙烯、乙酸乙烯和聚乙酸乙烯、环氧乙烷与乙二醇、乙醇和乙醚、 α -烯烃与高碳醇、乙醛、乙酸以及乙酐、过乙酸、氯乙酸和乙酸酯等乙烯重要下游产品的生产技术。

本丛书主要供从事石油化工科研、生产、设计的工程技术人员全面深入地掌握石油化工生产技术,以指导实际工作;也可供高等院校及中等专业技术学校有机化工专业师生学习参考。

目 录

第一章 绪 论

1.1 乙烯的物理、化学性质	1
1.1.1 乙烯的物理性质	1
1.1.2 乙烯的化学性质	2
1.2 乙烯衍生物与石油化工	5
1.2.1 乙烯衍生物在石油化工中的 地位	5
1.2.2 乙烯衍生物与石油化工的当 代发展	7
参考文献	10

第二章 聚 乙 烯

2.1 概述	11
2.1.1 聚乙烯发展历史	11
2.1.2 聚乙烯分子结构及分类	13
2.1.3 聚乙烯生产概况	15
2.1.4 聚乙烯的性能及用途	20
2.1.5 聚乙烯生产的三废与安全	21
2.2 低密度聚乙烯	27
2.2.1 低密度聚乙烯工业概况	27
2.2.2 乙烯自由基聚合原理及动力学	30
2.2.3 影响聚合物性能的主要因素和 控制方法	35
2.2.4 工艺过程与设备	40
2.2.5 技术经济性	46
2.2.6 低密度聚乙烯的性能、加工特 性和应用	47
2.3 高密度聚乙烯	51
2.3.1 高密度聚乙烯工业概况	51
2.3.2 乙烯配位聚合原理	55
2.3.3 催化剂的演变和发展	63
2.3.4 影响聚合物性能的主要因素	67
2.3.5 工艺过程	72

2.3.6 技术经济性	95
2.3.7 高密度聚乙烯的性能、加工特 性和应用	97
2.4 线性低密度聚乙烯	100
2.4.1 乙烯配位共聚合	100
2.4.2 聚合物性能及其主要影响因素	103
2.4.3 工艺概况	106
2.4.4 工艺过程	117
2.4.5 技术经济性	132
2.4.6 线性低密度聚乙烯的性能、加工 特性和应用	133
2.5 高分子量和超高分子量聚乙烯	136
2.5.1 高分子量和超高分子量聚乙 烯的生产	136
2.5.2 高分子量和超高分子量聚乙 烯的性能、加工特性和应用	137
参考文献	146

第三章 环氧乙烷与乙二醇

3.1 环氧乙烷概述	151
3.1.1 环氧乙烷的物理化学性质	151
3.1.2 环氧乙烷产量与用途	155
3.1.3 生产方法概述	159
3.2 乙烯直接氧化生产环氧乙烷的 基本原理	160
3.2.1 环氧乙烷合成的化学及反应 机理	160
3.2.2 银催化剂概况	161
3.3 影响反应的因素	170
3.3.1 温度的影响及降低热点温度的 措施	170
3.3.2 空速的影响	173
3.3.3 致稳气对氧化反应的影响	174
3.3.4 抑制剂的影响	176

3.3.5	反应压力	177
3.3.6	原料气纯度对氧化反应的影响	177
3.3.7	乙烯转化率	178
3.3.8	防止反应气“尾烧”及异构的措施	179
3.4	乙烯氧化制环氧乙烷的生产工艺流程	180
3.4.1	空气氧化法	180
3.4.2	氧气氧化法	181
3.4.3	空气氧化法和氧气氧化法的比较	183
3.4.4	环氧乙烷工艺技术进展	184
3.4.5	氧化反应器	185
3.4.6	环氧乙烷生产技术经济	187
3.4.7	环氧乙烷的提纯	188
3.4.8	碳酸钾溶液吸收 CO ₂ 的原理	190
3.5	乙二醇概况	192
3.5.1	乙二醇的物理化学性质	192
3.5.2	乙二醇的用途	197
3.6	乙二醇的生产原理及工艺	200
3.6.1	环氧乙烷的水合反应	200
3.6.2	环氧乙烷加压水合生产乙二醇	201
3.6.3	环氧乙烷加压水合工艺流程	204
3.6.4	乙二醇的浓缩	206
3.6.5	乙二醇的精制	207
3.7	环氧乙烷加压水合生产乙二醇的技术经济	209
3.8	环氧乙烷、乙二醇生产中的安全	209
3.9	乙二醇生产的新工艺与新技术	212
3.9.1	高选择性催化水解制乙二醇	212
3.9.2	催化联产乙二醇和碳酸二甲酯法	213
3.9.3	乙烯直接氧化制乙二醇酯	213
3.9.4	碳酸乙烯酯路线	214
3.9.5	甲醛电解加氢二聚法	215
3.9.6	乙烯直接氧化合成乙二醇	215
3.9.7	合成气通过草酸二酯合成乙二醇	215
3.10	环氧乙烷的重要衍生物	216
3.10.1	乙醇胺	216
3.10.2	二甘醇	220
	参考文献	223

第四章 氯乙烯和聚氯乙烯

4.1	概述	227
-----	----------	-----

4.1.1	氯乙烯的物理、化学性质	228
4.1.2	氯乙烯的毒性及防护措施	231
4.1.3	氯乙烯生产方法的评述	232
4.2	乙烯氧氯化法合成氯乙烯的原理	238
4.2.1	反应机理与反应动力学	238
4.2.2	催化剂的选择与制备方法	242
4.2.3	反应条件的确定	247
4.3	乙烯氧氯化法生产氯乙烯的工艺	250
4.3.1	工艺流程	250
4.3.2	氧氯化反应器	256
4.3.3	生产操作与技术进步	266
4.3.4	原料和产品规格及装置消耗定额	270
4.4	氯乙烯的聚合	271
4.4.1	氯乙烯自由基聚合机理及动力学	271
4.4.2	氯乙烯聚合的引发剂	279
4.4.3	氯乙烯的聚合方法	288
4.4.4	氯乙烯共聚	294
4.5	聚氯乙烯的生产和应用	298
4.5.1	悬浮法生产聚氯乙烯的工艺	302
4.5.2	乳液法和微悬浮法生产聚氯乙烯的工艺	327
4.5.3	本体法生产聚氯乙烯的工艺	334
4.5.4	高聚合度聚氯乙烯的生产	337
4.5.5	聚氯乙烯生产中的环境和安全问题	341
4.5.6	聚氯乙烯的性能、加工和应用	342
4.5.7	高聚合度聚氯乙烯的性能、加工和应用	347
4.5.8	聚氯乙烯的改性	352
	参考文献	361

第五章 α -烯烃与高碳醇

5.1	α -烯烃概论	365
5.1.1	α -烯烃的用途	366
5.1.2	高碳 α -烯烃的性质	367
5.1.3	α -烯烃的生产方法与评述	371
5.2	乙烯齐聚一步法和两步法生产 α -烯烃	374
5.2.1	反应基本原理	374
5.2.2	乙烯齐聚一步法	375

5.2.3	乙烯齐聚两步法	376
5.3	SHOP 法生产 α -烯烃	377
5.3.1	乙烯低温齐聚	377
5.3.2	α -烯烃异构化	383
5.3.3	高碳烯烃的歧化	384
5.3.4	制取 α -烯烃的工艺技术进展	385
5.4	蜡裂解法及中国生产 α -烯烃的 现状	386
5.4.1	国外蜡裂解工艺流程简介	386
5.4.2	中国燕山石油化工公司工艺 流程	389
5.5	高碳醇生产概论	390
5.6	Ziegler 合成醇	392
5.6.1	美国 Continent Oil 公司工艺	393
5.6.2	德国 Condea 石油化学公司工艺	394
5.6.3	Ethyl 公司改良 Ziegler 醇工艺	395
5.7	羰基合成法	396
5.7.1	羰基合成概论	396
5.7.2	羰基钴为代表的氢甲酰化基本 原理	397
5.7.3	钴腈络合催化剂	407
5.7.4	水溶性钴腈络合催化剂	409
5.7.5	氢甲酰化副产物的形成机理	409
5.7.6	氢甲酰化催化剂的制备	410
5.7.7	高碳醇生产工艺流程	412
	参考文献	417

第六章 乙 醛

6.1	概述	419
6.1.1	乙醛的物理、化学性质	419
6.1.2	乙醛的用途	423
6.1.3	乙醛生产方法评述	423
6.2	乙烯合成乙醛的基本原理	430
6.2.1	乙烯合成乙醛的反应机理	430
6.2.2	反应动力学	432
6.2.3	乙烯络合氧化的催化剂	439
6.2.4	工艺条件的确定	440
6.3	乙烯氧化法的生产工艺	442
6.3.1	工艺流程	442
6.3.2	乙烯氧化反应器	447
6.3.3	产品规格	454
	参考文献	455

第七章 乙 酸

7.1	概述	457
-----	----------	-----

7.1.1	乙酸的物理、化学性质	458
7.1.2	乙酸的用途	461
7.1.3	乙酸生产路线评述	463
7.1.4	甲醇羰化制乙酸	465
7.2	乙醛氧化生产乙酸的基本原理	473
7.2.1	反应机理和催化剂	473
7.2.2	反应动力学	475
7.2.3	反应条件的确定	477
7.3	乙醛液相氧化法生产乙酸的 工艺	479
7.3.1	工艺流程	479
7.3.2	乙醛氧化反应器	481
7.3.3	乙酸生产中的安全	490
7.3.4	原材料和公用工程的技术规格	490
7.4	乙 酐	491
7.4.1	乙酐的物理性质	491
7.4.2	乙酐的化学性质	492
7.4.3	乙酐的用途	493
7.4.4	乙酸裂化生产乙酐	494
7.5	过乙酸	498
7.5.1	过乙酸的物理性质	498
7.5.2	过乙酸的化学性质	499
7.5.3	过乙酸的用途	500
7.5.4	过氧化氢法生产过乙酸	500
7.5.5	乙醛氧化法生产过乙酸	502
7.6	氯乙酸	505
7.6.1	氯乙酸的物理性质	505
7.6.2	氯乙酸的化学性质	506
7.6.3	氯乙酸的用途	506
7.6.4	氯乙酸的生产	507
7.7	乙酸酯	510
7.7.1	乙酸酯的物理化学性质	510
7.7.2	乙酸酯的用途	511
7.7.3	乙酸酯的生产	512
	参考文献	514

第八章 乙醇和乙醚

8.1	乙醇生产概论	517
8.1.1	乙醇的物理化学性质	518
8.1.2	乙醇的用途	519
8.1.3	乙醇生产技术路线比较	520
8.2	乙烯直接水合制乙醇的反应 原理	521
8.2.1	化学热力学分析	521

8.2.2	化学动力学	527	9.2.1	催化剂的选择与制备	575
8.2.3	乙烯直接水合的催化剂	529	9.2.2	反应机理	579
8.3	乙烯直接水合制乙醇的工艺 过程	537	9.2.3	反应动力学	581
8.3.1	水合工艺流程	537	9.2.4	工艺条件的确定	584
8.3.2	工艺条件的选择	544	9.3	乙烯和乙酸合成乙酸乙烯的 过程	586
8.3.3	粗醇精制过程	551	9.3.1	乙酸乙烯的合成	586
8.3.4	生产过程的自动控制	554	9.3.2	乙酸乙烯精制及乙酸回收	591
8.3.5	主要设备及材料的选择	554	9.3.3	乙酸乙烯合成反应器	592
8.3.6	产品规格与检测	556	9.3.4	原料和产品规格及装置消耗定 额	597
8.3.7	安全与贮运	557	9.4	乙酸乙烯的聚合	598
8.4	乙醚的生产	557	9.4.1	乙酸乙烯自由基聚合原理及动 力学	598
8.4.1	乙醚的物理性质	558	9.4.2	乙酸乙烯乳液聚合及其工艺	606
8.4.2	乙醚的化学性质与用途	559	9.4.3	乙酸乙烯的溶液聚合及其工艺	615
8.4.3	乙醚的生产	561	9.4.4	乙酸乙烯与乙烯的共聚物	624
8.4.4	产品规格与检测	563	9.5	聚乙烯醇的生产原理及其方法	628
8.4.5	乙醚生产中的安全	564	9.5.1	聚乙酸乙烯醇解原理	628
参考文献		564	9.5.2	聚乙烯醇的生产工艺流程	632
第九章 乙酸乙烯及其聚合物					
9.1	概述	567	9.5.3	聚乙烯醇的主要生产设备及工 作原理	635
9.1.1	乙酸乙烯的物理、化学性质	568	9.5.4	聚乙烯醇的主要技术经济指标	639
9.1.2	乙酸乙烯的用途	571	9.5.5	聚乙烯醇的性能和应用	641
9.1.3	乙酸乙烯的各种生产方法	571	参考文献		646
9.2	乙烯法合成乙酸乙烯的原理	575			

第一章 绪 论

乙烯是现代石油化学工业最重要的基础原料之一。由于它具有极其活泼的双键结构,因而其反应能力很强。通过乙烯的聚合、氧化、卤化、烷基化、水合、羰基化、齐聚等反应的实现,可以得到一系列极有价值的乙烯衍生物。乙烯的产量大小已成为衡量一个国家石油化工发展程度的标志。

1.1 乙烯的物理、化学性质

乙烯是分子量最小的烯烃,结构式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, 根据日内瓦命名法,其英文名称为 ethene,通常则称为 ethylene。

1.1.1 乙烯的物理性质

乙烯在常温、常压下为无色可燃性气体,它具有烃类特有的臭味,微溶于水。其主要物理性质如表 1-1 所示。液体乙烯的某些物理性质列在表 1-2。

表 1-1 乙烯的物理性质^[1,2]

性 质	数 值	性 质	数 值
分子量	28.0536	临界压缩因子	0.2813
常压下沸点,℃	-103.71	气体燃烧热(25℃),MJ/mol	1.411
蒸发潜热,kJ/mol	13.540	常压与 25℃下燃烧极限	
液体相对密度 d_4^{104}	0.566	空气中低限,%(mol)	2.7
三相点温度,℃	-169.19	空气中高限,%(mol)	36.0
三相点压力,kPa	0.11	常压下空气中自燃温度,℃	490
三相点熔化潜热,kJ/mol	3.350	气体比热容(25℃),J/(mol·K)	42.84
临界温度,℃	9.2	生成热 ΔH_{298} ,kJ/mol	52.32
临界压力,MPa	5.042	生成自由能 ΔF_{298} ,kJ/mol	68.17
临界密度,g/ml	0.2142	熵 ΔS_{298} ,kJ/mol	0.22

表 1-2 液体乙烯的物理性质^[1,2]

温 度	蒸气压	蒸发潜热	比热容	粘 度	密 度	表面张力
℃	kPa	kJ/kg	kJ/(kg·K)	mPa·s	g/cm ³	mN/m
-169.15				0.73		
-150	2.04			0.41		

续表

温 度 ℃	蒸汽压 kPa	蒸发潜热 kJ/kg	比热容 kJ/(kg·K)	粘 度 mPa·s	密 度 g/cm ³	表面张力 mN/m
-125	24.0	515	2.52	0.25		
-103.71	102.0	488	2.63	0.17	0.57	16.5
-100	151.0	484	2.64	0.16	0.56	15.8
-75	424.0	444	2.81	0.12	0.53	11.0
-50	1150.0	389	3.04	0.09	0.49	7.0
-25	2200.0	315	3.45	0.07	0.43	3.7
0	4110.0	191	4.19	0.07	0.34	1.1

乙烯的热力学数据和其它有关的物理性质可参考专门文献资料^[3~6]。

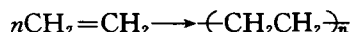
1.1.2 乙烯的化学性质^[2,7~10]

由于乙烯分子中含有不饱和的双键结构,因此可以和亲电子型化学物质反应生成一系列有重要工业价值的一次衍生物。也可以自身聚合而生成高分子聚合物。由一次衍生物及其聚合物又可以进一步加工成种类繁多的二次衍生产物。

乙烯可发生分解、加氢、水合、氧化、卤化、羰基化等一系列化学反应,也可以和无机氮及硫、铝、硼等其它无机物反应,还可与烃、醇、醛、酸等有机化合物反应,其中最具有价值的化学反应为聚合、氧化、烷基化、卤化、水合、齐聚和羰基化等。

1.1.2.1 聚合反应

乙烯的聚合物——聚乙烯,是乙烯耗量最大的石油化工产品。高纯度的乙烯,在特定的温度、压力和引发剂或催化剂存在的条件下,发生聚合反应生成聚乙烯。



该反应为一放热反应。可分为均相引发(自由基或阳离子)和非均相引发(固体催化剂)。从分子量的大小来看其产品类型,分子量可从低于1000直到5百万,甚至更高。

当采用不同的催化剂和聚合条件时,可得到具有不同特性的聚乙烯。

若采用高压游离基聚合反应,用过氧化物、氧或其它强氧化剂作为引发剂,压力为60~350MPa,温度在350℃左右,此时得到的是低密度型聚乙烯(LDPE)。其密度为0.91~0.94g/cm³,并具有高度分枝结构和低结晶度特性。

若采用0.1~20MPa的低中压范围,催化剂为载于无机载体上的过渡金属氧化物,或载于无机载体上的Ziegler型催化体系,聚合反应温度通常为50~300℃,此时得到的聚合物为高密度型聚乙烯(HDPE)。其密度约为0.94~0.97g/cm³,并具有线性结构和高结晶度的特性。

若采用更低的压力范围(0.7~2.1MPa),温度低于100℃,并采用新的催化剂体系,可得到线性低密度聚乙烯(LLDPE),它具有低密度的特性。

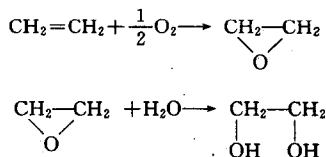
在低压法聚合反应中常加入一些其它烯烃,如丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯等,以改善高密度产品的物理特性,也可加入其它一些单体,如丙烯酸乙酯、顺丁烯二酸酐、乙酸乙烯等,它们与乙烯共聚而生成具有不同物理性能的共聚体。

乙烯和丙烯在Ziegler催化剂体系中再加入适量的第三单体进行共聚,可生成一种高度抗氧化和耐热的弹性体。这种共聚物称为乙丙橡胶,可用于制造一些有特殊要求的制品。

1.1.2.2 氧化反应

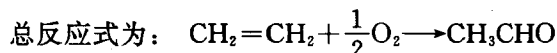
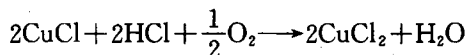
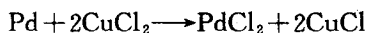
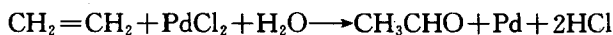
乙烯经氧化反应可生成环氧乙烷、乙二醇、乙醛、乙酸及乙酸乙烯等重要衍生物。这是乙烯应用方面仅次于聚合物,位居第二的领域。生成上述产品的化学反应过程如下。

(1)环氧乙烷与乙二醇 乙烯在 200~300℃ 及 1.5~3.0MPa 下,经银催化剂的催化作用而被氧化成环氧乙烷。所得产物经高温高压(3.5MPa 和 250℃)下水解可得到乙二醇。其化学反应式为:

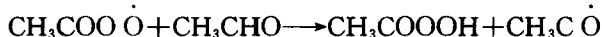
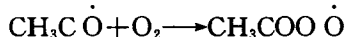
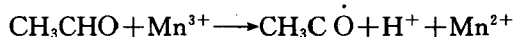


近年来有文献报道过乙烯直接氧化生成乙二醇的新方法。这是以乙酸及 2-溴代乙酸乙酯在碲催化剂作用下使乙烯直接转化成乙二醇,乙酸可回收循环使用。

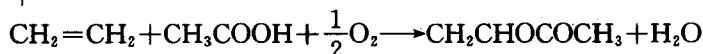
(2)乙醛与乙酸 乙烯在含有钯及氯化亚铜催化剂体系的存在下,经下述反应转化为乙醛。其化学反应式为:



在乙酸锰催化剂的存在下,乙醛与氧反应生成乙酸。其反应机理为:

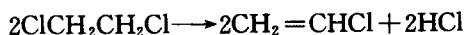
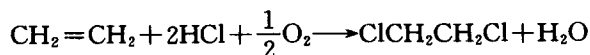
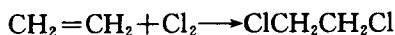


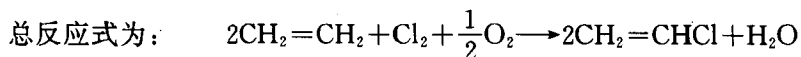
(3)乙酸乙烯 乙烯、乙酸和氧在铂催化剂的作用下一步合成乙酸乙烯。反应条件为 0.4~1.0MPa、175~200℃。反应式为:



1.1.2.3 卤化反应

乙烯经卤化及卤化氢反应所生成的产物中,最重要的是氯乙烯。当乙烯和氯反应生成二氯乙烷时,其氯化反应的条件为 40~140℃,0.1~0.5MPa,使用金属氯化物或二溴乙烷为催化剂。当乙烯和氯化氢与氧反应生成二氯乙烷时,其反应条件为 200~350℃ 和 1MPa,采用氯化铜为催化剂。二氯乙烷在 450~515℃ 及 0.6~2.5MPa 下通过加热即可裂解成氯乙烯和氯化氢,氯化氢重新用于合成二氯乙烷。上述反应过程的化学反应式如下:

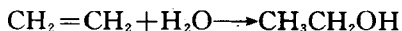




乙烯和氯化氢或溴化氢在无水卤化铝的催化作用下可生成相应的氯乙烷和溴乙烷。乙烯和溴反应还可生成溴乙烷。

1.1.2.4 水合反应

乙烯经水合反应可生成乙醇。以磷酸为催化剂,使乙烯和水蒸气在 300℃ 及 7MPa 下发生水合反应而生成乙醇。以 H_2SO_4 为催化剂的生产方法基本被淘汰。



1.1.2.5 烷基化反应

乙烯烷基化反应的最主要产品是乙苯。如果是甲苯和乙烯进行烷基化,则得到乙基甲苯。由有机铝化合物和乙烯经烷基化反应所生成的烷基铝则是低压法生产聚乙烯的基础催化剂。

(1)乙苯 乙苯是由苯和乙烯在三氯化铝催化剂及少量氯化氢或氯乙烷的引发下发生烷基化反应而生成的化合物,反应条件为 80~100℃ 和 0.1~0.2MPa。



现又开发了以分子筛为催化剂的方法。所得到的乙苯经脱氢反应即转化为苯乙烯。

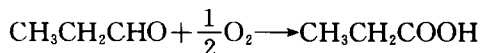
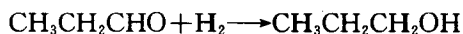
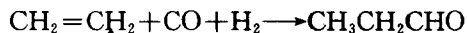
(2)乙基甲苯 以甲苯为原料,采用三氯化铝为催化剂,在 60~90℃ 及 0.4MPa 下进行烃化反应,即可得到乙基甲苯,再经脱氢即转化为乙烯基甲苯。

(3)烷基铝 由铝和乙烯经烷基化反应而生成的烷基铝是 Ziegler 法制备聚乙烯,链状 α -烯烃和直链伯醇的重要催化剂。应用较广的烷基铝催化剂主要有:三乙基铝、一氯二乙基铝、二氯乙基铝及倍半氯乙基铝。

还有其它一些烷基化反应。例如:乙烯和苯胺经催化作用生成乙基苯胺;乙烯和丁二烯应用 Ziegler 型催化剂作用进行烃化反应可得到 1,4-己二烯,这些产物都是重要原料和单体。

1.1.2.6 羰基化反应

乙烯和以一氧化碳与氢为主要成分的合成气,在 60~200℃ 及 4~35MPa 条件下,以钴为催化剂进行羰基化反应,可得到丙醛,后者经加氢或氧化,即又可分别得到丙醇和丙酸。其反应过程如下:

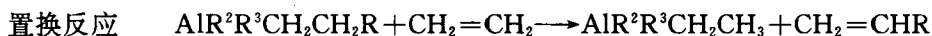
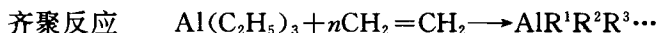


生成丙醛的羰基化反应,现在也可用铑络合物为催化剂,在 0.1~5MPa 的较低压力下进行。

1.1.2.7 齐聚反应

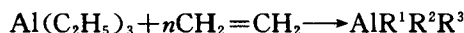
乙烯齐聚反应的主要产物是高碳 α -烯烃和高碳醇。

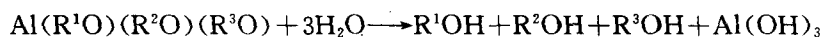
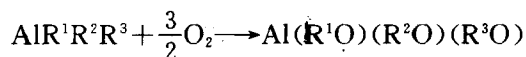
乙烯在 80~120℃ 和 20MPa 下逐步齐聚,然后再改变条件为 245~300℃ 及 0.7~2.0 MPa,乙烯再把齐聚分子段置换出来形成链状 α -烯烃分子。反应过程为:



也可以在 160~275℃ 及 13.5~27.0MPa 条件下一步直接完成齐聚反应和置换反应。

乙烯通过齐聚和氧化两步反应可以直接生成不同链长的伯醇。其反应过程为:





上述产物可作增塑剂、表面活性剂、润滑油添加剂等。

1.2 乙烯衍生物与石油化工

1.2.1 乙烯衍生物在石油化工中的地位

石油化工是以石油和天然气为原料的化学工业。它为工业、农业、交通和国防等国民经济各个部门提供大量的化工原材料,直接关系到整个国民经济的发展。由于石油化学工业具有技术密集、生产自动化程度高的特点,又广泛采用了新技术、新工艺、新流程、新设备、新催化剂和新材料,因而随着石油化工的发展,也必然推动国民经济其它相关行业的发展。

石油化工的基础原料是三烯(乙烯、丙烯、丁二烯)和三苯(苯、甲苯、二甲苯),而乙烯则是石油化工的主要代表产品。这是因为,以乙烯为原料,可以合成一系列的石油化工产品,即乙烯衍生物。图 1-1 表示了从乙烯出发,可以得到的一系列衍生物。这些衍生物是发展化学工业的重要原料,也是发展三大合成材料的重要单体,它广泛应用于国民经济的各个部门。在采用石油烃蒸汽裂解制取乙烯时,还可得到丙烯、丁二烯、 C_5 馏分以及芳烃。因而乙烯的发展也推动了石油化工为基础的原材料及其衍生物的发展。随着乙烯产量的增长,世界范围内三大合成材料的产量也在不断增长(见表 1-3 和表 1-4)。

表 1-3 世界各国(地区)的乙烯年产量^[11],万吨

国家或地区	1980 年	1985 年	1988 年	1989 年	1990 年	2000 年(预测)
美国	1300.3	1385.7	1632.7	1610.0	1665.4	2517.5
加拿大	119.7	174.4	229.5	231.5	240.2	355.0
中南美	127.5	245.3	280.5	291.7	315.0	559.6
西欧	1113.8	1219.0	1430.2	1430.1	1470.0	1877.2
东欧(含前苏联)	345.1	513.0	550.5	547.5	567.0	659.3
非洲	15.3	24.9	38.3	52.3	53.9	90.6
中东	16.7	124.2	251.1	257.6	282.2	445.4
大洋洲(含印度、巴基斯坦)	43.1	55.4	63.1	64.5	80.0	176.3
中国台湾及东南亚	86.9	168.3	186.6	184	246.9	573.4
日本	417.5	422.7	505.7	560.3	577.0	877.7
合计	3585.9	4332.9	5168.2	5229.5	5497.6	8168.0

表 1-4 世界三大合成材料年产量^[12],万吨

年 份	1960	1970	1980	1985	1986	1987	1988	1989	1990
合成树脂	677.0	3000.0	6009.0	7643.3	8105.3	8733.0	9388.3	9573.2	9985.0
合成橡胶	202.1	589.3	862.5	900.5	925.0	943.5	1014.5	1032.5	997
合成纤维	70.2	470.0	1048.7	1249.9	—	1725.0	—	1759.0	1468.0

从表 1-3、表 1-4 和表 1-5 中可以看出,世界各个国家和地区在进入 80 年代以来,乙烯产

量都在不断地增加,由它带动的三大合成材料的产量也在不断地增加。

表 1-5 中国乙烯及三大合成材料产量^[12],万吨

年 份	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
乙烯	56.49	65.37	64.79	65.21	69.52	93.72	123.21	139.57	157.16	176.09
合成树脂	100.32	112.10	117.99	123.23	131.86	152.66	190.48	205.86	228.89	282.09
合成橡胶	13.60	16.87	17.41	18.11	18.84	21.88	25.76	29.22	31.74	33.63
合成纤维	—	40.20	57.58	77.06	83.07	98.19	112.47	128.21	143.18	—

表 1-6 和表 1-7 列出了世界上主要国家的重要乙烯衍生物年产量的增长情况。

表 1-6 全世界乙烯主要衍生物的年产量^[11,13],万吨

年份	环氧乙烷	乙二醇	乙酸	聚乙烯	聚氯乙烯	聚苯乙烯
1988	522.6	366.1	329.6	—	1689.1	—
1989	—	—	—	—	1760.2	—
1990	—	—	—	3021.5	1803.9	892.7
1991	750	600	—	3093.2	1803.1	890.0
1992	800	630	470	3172.9	1894.6	942.2

表 1-7 中国乙烯主要衍生物年产量^[13,14],万吨

年 份	乙醇	乙二醇	乙酸	聚乙烯	聚氯乙烯	聚苯乙烯
1982	3.17	8.75	15.54	31.31	42.45	2.14
1983	9.32	8.01	18.94	34.12	48.19	2.12
1984	8.75	8.85	17.79	33.70	50.39	2.58
1985	7.19	9.57	18.68	33.50	50.78	3.15
1986	7.89	8.17	20.82	37.71	54.30	3.67
1987	9.53	10.33	23.44	51.52	57.98	3.43
1988	9.30	20.53	28.16	69.25	63.84	3.81
1989	10.06	22.16	25.37	76.41	69.08	3.80
1990	10.02	28.42	35.85	78.35	76.53	8.78
1991	10.55	28.18	39.73	94.98	88.02	10.82

乙烯的最主要消费是用于生产聚乙烯,约占乙烯总量的一半。表 1-8 列出了 1991 年全世界乙烯消费分配情况。

表 1-8 1991 年全世界乙烯的消费分配^[15]

乙烯衍生物	消费分配, %	乙烯衍生物	消费分配, %
低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯	34	α -烯烃	2
高密度聚乙烯	21	乙醛	2
聚氯乙烯	15	乙酸	2
环氧乙烷、乙二醇	14	其它	3
聚苯乙烯	7		

从最近几年的发展趋势来看,聚乙烯的增长速度高于乙烯的增长速度。1992 年,低密度聚乙烯约占乙烯总消费量的 35%,高密度聚乙烯占 22%;聚氯乙烯仍保持第二位;居第三位的环氧乙烷与乙二醇所占比例将下降到 11%。

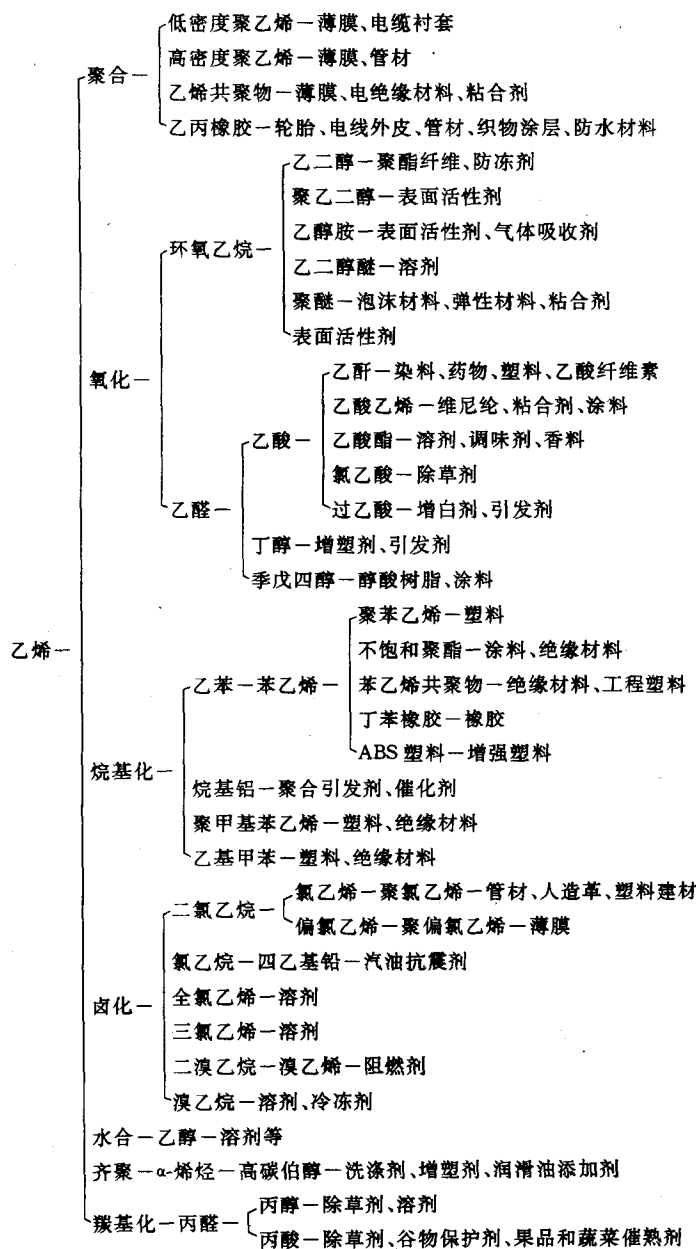


图 1-1 乙烯主要衍生物及其用途

1.2.2 乙烯衍生物与石油化工的当代发展^[16~18]

进入 80 年代以来,以乙烯衍生物为代表的石油化学工业在坚持不懈的技术进步中已日趋成熟与完善。但是,在面临着全球性竞争的压力下,其内部正在孕育着许多新的技术突破,使乙烯衍生物与石油化工在技术开发领域依然生机勃勃,并将推动其进入更高的发展阶段。

下面介绍乙烯衍生物与石油化工在当代发展的主要动向。

1.2.2.1 积极开发利用廉价原料加工的工艺

众所周知,石油化工产品的生产,原料费用占其成本的较大比例,一般约占产品总成本的 70%,因而积极寻找廉价的原料生产石油化工产品,成为各国当前注意的重点之一。