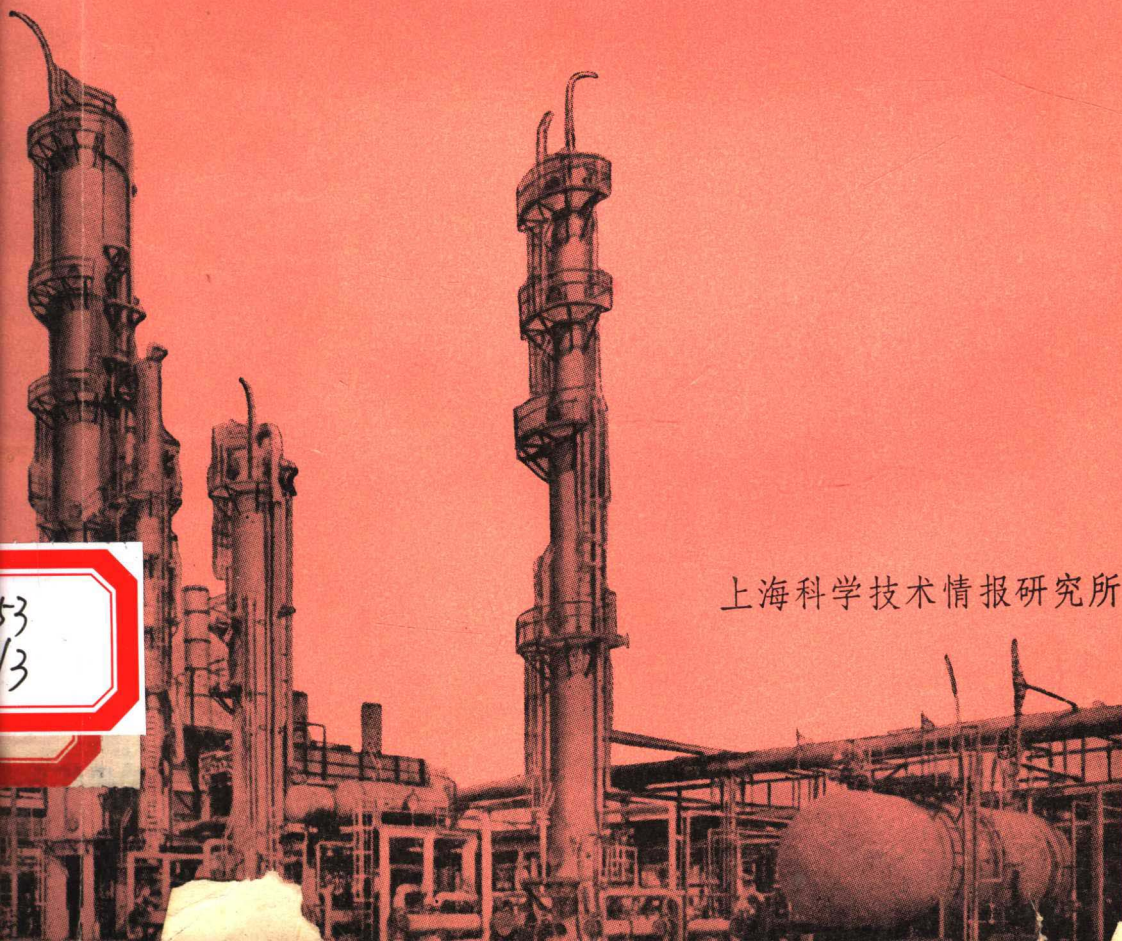


国外石油化工

3. 分离部分

上海科学技术情报研究所



53
/3

国外石油化工

3. 分离部分

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海新华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 4.25 字数 108,000

1972年3月出版

印数: 1—6,200

代号: 1634043 定价: 0.50 元

(只限国内发行)

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路,跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规,尽量采用先进技术,在一个不太长的历史时期内,把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志,敢于走前人没有走过的道路,敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

备战、备荒、为人民。

独立自主、自力更生。

前 言

随着三大合成材料迅速发展,石油化学工业已经成为国民经济中的重要部门之一。

我国有着丰富的石油资源。在光辉的毛泽东思想照耀下,我国的石油和石油化学工业正在一日千里地迅猛发展。在毛主席关于“工业学大庆”的光辉指示下,大庆式的油田和石油化工厂已在全国遍地开花。

遵照伟大领袖毛主席“独立自主、自力更生”和“知彼知己,百战不殆”,“洋为中用”的教导,我们在上海市化工局、纺织局、轻工业局、手工业局革委会大力支持下,由高桥化工厂、燎原化工厂、上海试剂总厂、上海助剂厂、超声波仪器厂、石油化学研究所、合成树脂研究所、合成纤维研究所、上海化工研究院、日用化学工业研究所、华东化工学院、化工三校、复旦大学、华东师大、上海外国语学院、上海图书馆的革命同志参加,搜集了近三年的国外石油化工方面的部分资料,汇总成《国外石油化工》出版,内容共分八册: 1.综述; 2.裂解; 3.分离; 4.乙烯; 5.丙烯; 6.丁烯与丁二烯; 7.芳烃; 8.其他。将陆续提供给我我国奋战在石油化工战线上的广大工人、革命干部和革命技术人员,为在赶超世界先进水平中作参考。

由于我们对毛主席著作认真学习得不够,水平有限,在编写过程中肯定会有缺点错误,希同志们加以指正。

上海科学技术情报研究所

1971 年 12 月

目 录

I. 裂解气分离概况	1
II. 裂解气的预处理	4
一、概况	4
二、裂解气的骤冷和压缩	5
三、酸性气体的脱除	6
四、裂解气的干燥	8
五、乙炔的脱除	8
III. 深冷分离法	15
一、概况	15
二、甲烷-氢的脱除	16
三、C ₂ 馏份的脱除	18
四、C ₃ 的脱除和丙烯分离	19
五、C ₄ 馏份的脱除	19
六、几种典型深冷方法介绍	20
IV. 吸收-精馏法	24
一、概况	24
二、流程与操作条件	24
三、吸收溶剂	27
四、研究和改进	29
五、优缺点和经济指标	32
V. 分子筛吸附分离法	33
一、概况	33
二、石油馏份中正烷烃的分离	35
三、沸石在干燥、脱 CO ₂ 及脱硫方面的应用	37
四、烯烃-烷烃分离	40
五、芳烃的分离	43
六、 α -单烯烃的提纯	43
VI. 活性炭吸附分离法	45
一、概况	45
二、活性炭吸附分离的实例	46
VII. 络合物分离法	49
一、概况	49
二、用乙醇胺硝酸铜溶液分离烯烃	49
三、用氟硼酸银溶液分离烯烃	50

四、氯化亚铜络合法.....	51
五、尿素加合法分离链状正烷烃.....	52
VIII. 溶剂吸收法.....	55
一、概况.....	55
二、乙炔的浓缩和提纯.....	55
三、乙炔和乙烯的分离.....	57
IX. 半透膜分离法.....	61

I. 裂解气分离概况

炼厂气和热裂解气体中含有许多低级烃类,如:甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷及 C_4 、 C_5 的烷烃和烯烃,此外还有氢气、乙炔和惰性气体。目前,大量需要的是乙烯和丙烯,为此,必须将其中的乙烯和丙烯与其它烃类和惰性气体分离,并使其浓度达到工业上可用的程度,这种分离操作是低级烯烃综合利用的关键问题。

近年来,由于以乙烯为基础的产品,如聚乙烯、环氧乙烷、苯乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯、乙醛等和以丙烯为基础的产品,如聚丙烯、环氧丙烷、异丙苯、丙烯腈、异丙醇等产量的急剧增长,对乙烯和丙烯的需要量也急速上升。据报道^[1,2],国外乙烯总产量 1970 年预计达 1,500 万吨,估计到 1975 年乙烯需要量超过 2,700 万吨,1980 年将达 4,300 万吨。1970 年国外丙烯需要量为 873.5 万吨,1975 年将达 1,216 万吨,1980 年将是 1,851.5 万吨。在增加乙烯和丙烯产量的各种手段中,除了采用各种能适应不同原料的裂解方法,以扩大乙烯和丙烯的来源外,如何将上述产品从混合气中分离提纯已受到各国重视。然而,尽管国外对分离工作作了许多研究,从目前所得资料来看,分离技术的进展比较缓慢。十几

年来国外一直以深冷法作为分离的主要方法,其它方法在工业上始终未能达到完善程度,应用不广,这与几年来裂解技术的迅速提高,新型裂解方法的不断涌现形成一个明显的对照。

工业上应用的分离方法主要有深冷分离法、吸附法、精馏法、分子筛吸附分离法、活性炭吸附分离法、络合物分离法、溶剂分离法和半透膜分离法等。其中,深冷法最为广泛,这是因为该法比较成熟,所制得的烯烃纯度较高,在技术经济上也占据优势所致。美国绝大部份采用此法,英国、日本和西欧则全部采用此法。吸附-精馏法由于其在技术经济和产品纯度上的落后,因此已逐步淘汰。目前仅在苏联等少数几个国家中尚有一部分保留。分子筛分离法和活性炭分离法是不久前发展起来的方法,优点是设备费用低,建设装置比较容易,尤其适宜于中小型工厂。然而迄今为止,尚无一个全面系统地分离烯烃的方法。目前有关分子筛和活性炭分离法的报道,大多处于试验或中试阶段。络合物分离法、溶剂分离法和半透膜分离法目前都在试验阶段,并且使用范围狭小,达到实用规模还有一段距离。

表 1 路姆斯 SRT 炉裂解产物之组成^[3,4]

原 料	乙烷	丙烷	丁烷	石 脑 油			煤 油		粗 柴 油	
裂解深度	高	高	高	高	中	低	高	低	高	低
产品组成(重量%)										
富氢废气	10.2	11.2	9.0	4.7	4.2	3.7	2.1	1.8	1.8	1.5
富甲烷废气	5.6	18.2	15.6	14.0	12.0	10.3	9.0	8.2	7.9	7.1
乙 烯	77.0	42.9	37.3	31.4	28.4	23.2	25.0	22.2	23.8	21.3
丙 烯	1.3	12.6	18.5	15.7	17.4	18.2	14.5	14.7	14.9	15.1
C_4 馏份	—	3.8	8.1	8.5	11.3	12.9	12.0	12.0	12.6	12.8
裂解汽油	—	9.7	10.3	20.7	23.2	27.2	21.2	24.2	16.7	18.3
轻质燃料油	5.9	—	—	—	—	2	8.4	10.5	10.9	14.8
燃 料 油	—	1.6	1.2	5.0	3.5	2.5	7.8	6.4	11.4	9.1

根据原料的不同，裂解方法与条件的不同，所生成的裂解产物的组成各有很大差异。

由上表可知，裂解产品中除了乙烯和丙烯外，还能得到30~80%的副产物，其中最有意义的是 C₄ 馏份。C₄ 馏份的利用不仅降低生产费用，而且为基本有机合成和合成材料的发展提供了极为宝贵的资源。目前国外对 C₄ 馏份的分离和应用已与 C₃、C₅ 馏份联成一起，成为综合利用不可缺少的一部分。

C₄ 馏份的分离比较复杂，一方面由于其所含组份较多，另一方面，其中某些组份的沸

点非常接近，如用上述各种方法分离，显然达不到这一目的，为此就必须采用其它诸如萃取蒸馏和选择吸收等方法，才能获得满意的结果。关于 C₄ 馏份的分离本文将在丁烯、丁二烯部分中详加介绍。

表 2 是各种气态烯态和烷烃的重要物理常数，其中也包括氢气、一氧化碳和氮气等的数据，因为这些气体也是裂解气中常见的成份。

表 3 和表 4 是乙烯和丙烯重要的物理常数^[5]。

表 2 气态烯烃和烷烃的重要物理常数

组 份 名 称	分 子 量	沸 点, ℃	临界温度, ℃	临界压力, 大气压
氢	2.016	-252.5	-239.8	13.2
氮	28.016	-195.8	-147.1	33.5
一氧化碳	28.01	-191.5	-140.2	34.5
甲 烷	16.04	-161.5	- 82.3	45.8
乙 烯	28.03	-103.8	+ 9.7	50.65
乙 烷	30.05	- 88.63	+ 33.0	48.6
乙 炔	26.04	- 83.6	+ 35.7	61.6
丙 烯	42.05	- 47.7	+ 91.4	45.4
丙 烷	44.06	- 42.07	+ 95.8	41.6
异 丁 烷	58.08	- 11.7	+138.8	30.20
异 丁 烯	56.06	- 6.9	+144.1	39.50
正丁烯-[1]	56.06	- 6.26	+144.1	
丁二烯-[1]	54.09	- 4.4	+163.0	42.9
正 丁 烷	58.08	- 0.50	+152.2	
反式丁烯-[2]	56.06	+ 0.88	+155.1	
顺式丁烯-[2]	56.06	+ 3.72	+155.0	

表 3 乙烯的重要物理常数

沸点, ℃	-103.8
熔点, ℃	-169.4
-103.8℃时比重	0.5699
析光率 $\eta_D^{-100^\circ\text{C}}$	1.363
气体的比重(空气=1)	0.9852
在沸点时的蒸发热, 卡/克	118.5
燃烧热, 仟卡/克分子	337.3
临界压力, 大气压	50.7
临界温度, ℃	9.90
与空气混合时的爆炸极限:	
下 限	3~3.5%
上 限	16~29%

表 4 丙烯的重要物理常数

沸点, ℃	-47.7
熔点, ℃	-185
-47℃时的比重	0.6095
+20℃时的比重	0.5139
+25℃时的比重	0.5053
气体的比重(空气=1)	1.49
在沸点时的蒸发热, 卡/克	104.62
燃烧热, 仟克/克分子	460.43
临界压力, 大气压	45.0~45.6
临界温度, ℃	91.4~92.3
与空气混合时的爆炸极限	
下 限	2.0%
上 限	11.1%
20℃以常压下在 100 毫升溶剂中的溶解度, 丙烯毫升数:	
在 水 中	44.6
在乙醇中	1250
在醋酸中	524.5

II. 裂解气的预处理

一、概 况

在裂解气中,除含有低级烯烃之外,还有一些低级烷烃、炔烃、氧化碳、硫化氢、水等。这些杂质主要来自三个方面:

1. 原料中引进的杂质。

2. 裂解操作中形成的杂质,如甲烷、乙炔、乙烷、二氧化碳等,在催化裂解时还有一氧化碳产生。

3. 回收过程中引入的杂质,如水洗骤冷时带入的水份等。

这些杂质对低级烯烃的进一步加工和利用妨碍极大,如裂解气中的硫化物能使以后进一步加工时的催化剂中毒,并能加速设备的腐蚀。乙炔的存在不但对催化剂有害,而且对高聚物的形成和性质都有影响。裂解气

中的水份和二氧化碳在低温分离过程中形成冰和气体水合物,会使分离装置发生故障。因此,为了使气体分离过程顺利进行和有效地利用乙烯、丙烯,必须经过脱水、除乙炔、脱硫等气体预处理过程。

气体在进入分离装置以前首先要脱去硫化物,对二氧化碳和水要进行干燥处理。烷烃与烯烃一般是在分离过程中除去,一氧化碳、惰性气体则随甲烷-氢馏份分出。至于炔烃的脱除可在分离过程中进行。

现代聚合工艺的发展,对原料乙烯和丙烯不仅要求极高的含量,同时对各种杂质的限制也很严格,兹将生产乙烯与丙烯的规格列于表5^[8,17,18]。

表5 乙烯和丙烯的规格

组 份	乙 烯		丙 烯	
	A	B	A	B
乙 烯	99.6%	99.9%	<3,000ppm	<50 ppm
丙 烯	<0.02%	<50 ppm	99.5%	99.9%
甲 烷	0.1%	<1,000 ppm	—	—
乙 烷	—	—	100 ppm	5 ppm
丙 烷	—	—	0.5%	<5,000 ppm
乙炔及二烯烃	15 ppm	2 ppm	30 ppm	—
氧	4 ppm	<1 ppm	6 ppm	<1 ppm
二氧化碳	12 ppm	<5 ppm	<10 ppm	<5 ppm
一氧化碳	<1 ppm	<5 ppm	<100 ppm	<5 ppm
水	2 ppm	<1 ppm	25 ppm	—
硫	1 ppm	<1 ppm	4 ppm	<1 ppm
氢	—	<1 ppm	—	—
氮	—	—	10 ppm	—

下面将裂解气在分离前的预处理和精制 过程大致介绍如下。

二、裂解气的骤冷和压缩^[7]

由裂解炉出来的裂解气温度极高，为了防止裂解气中各种低级烃类在高温下产生各种副反应，必须使其骤冷。一般高温裂解气应立即降温至 90°C 左右，方能减少不必要的副反应。因此，骤冷也是乙烯制造工厂中的一个重要工序。

骤冷可通过向裂解气中直接注油、注水或热交换使之冷却。在进入分离装置以前,裂解气须在压缩工序中压缩到接近于分离所需压力。而脱水、脱酸性气组份和除乙炔等工序通常都布置在骤冷与分离工序之间。

裂解气骤冷方法的选择与所用原料和裂解的条件有关。当以乙烷、丙烷或丁烷为裂解原料时，可用管道热交换器和淋水直接骤冷。对于以石脑油为原料的裂解气，可采用管道热交换器和淋油骤冷法。当用沸程为 $260\sim 430^{\circ}\text{C}$ 的重质粗柴油作原料时，常用直接淋油骤冷法。

淋水驟冷

淋水骤冷流程如图 1 所示。骤冷塔塔底的骤冷水流入骤冷筒, 在筒中有充分时间使

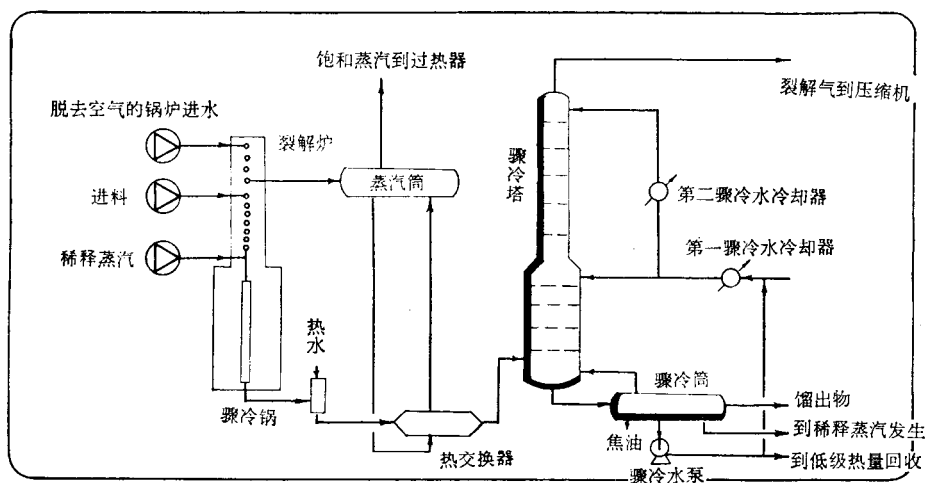


图 1 淋水骤冷流程图

比水重的焦油沉入筒底，使比水轻的油层浮于水面，随即把它们分出后输入贮槽内。而饱和了油的水经冷却再循环至骤冷塔。这种循环在密闭的条件下进行的，避免了烃类物质从骤冷塔中逸出。

淋油驟冷

在淋油骤冷系统中,采用平均沸点为343℃的骤冷油。气化的骤冷油与裂解产物中的高沸物一起在骤冷塔中冷凝下来。汽油和

轻质气态组份从油骤冷塔塔顶出来，重油则从塔底流出。

压 缩

裂解产物通过骤冷降温 and 脱除了若干较重馏份之后,在进行处理前还必须进行压缩。压缩不仅能使裂解产物达到分离时所要求的压力,还能起到使某些较重组份冷凝的作用。一般的乙烯与丙烯的分离与提纯操作都在 25~45 大气压下进行,为此常用多级压缩来达到上述压力。每一级压缩气体的出口温度

都应加以控制,因为过高的温度能使裂解气中某些组份产生聚合作用,从而造成压缩机阀门的严重堵塞,影响正常运转。这个温度的控制又随着裂解产物组成的不同有所差异,如裂解气中含有大量 C_4 和 C_5 以上较重馏份时,出口温度不应超过 $110^{\circ}C$,而对裂解乙烷和丙烷所生成的气体,出口温度控制在 $120^{\circ}C$ 以下即可。

压缩机的类型主要有往复式和透平式两种。国外新发展的大型乙烯工厂大多采用透平式压缩机,年产 55 万吨的乙烯仅须装置两

台这种压缩机。

在采用透平式压缩机时,尚须注意气体的凝聚作用是否会在透平机中发生,因为这种凝聚作用能导致聚合物在透平机的扩散器中大量生成与沉积,从而严重地阻碍了操作的连续性。

图 2 为气体分离装置的压缩和处理工段流程。此流程是采用四级压缩来完成裂解气的压缩的。当第一级裂解气吸引容量较大时,必须使用独立的第一级压缩机气柜。压缩级数可用五级或更高级。

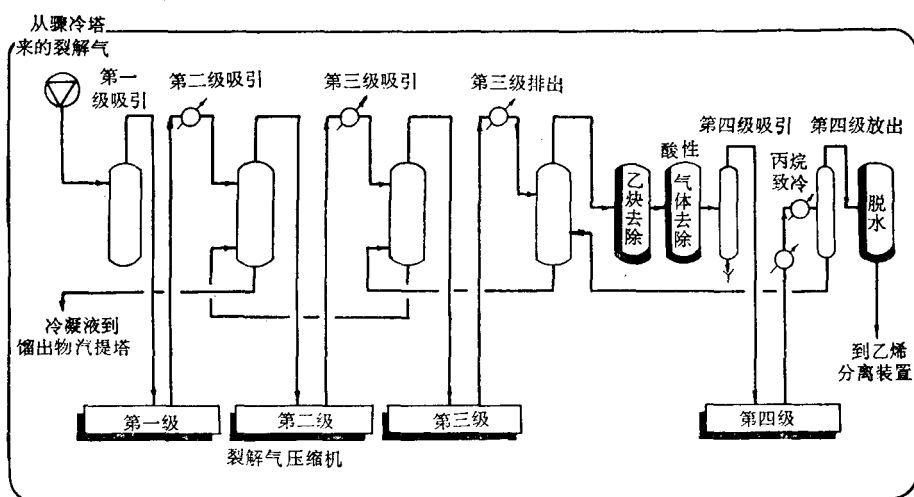


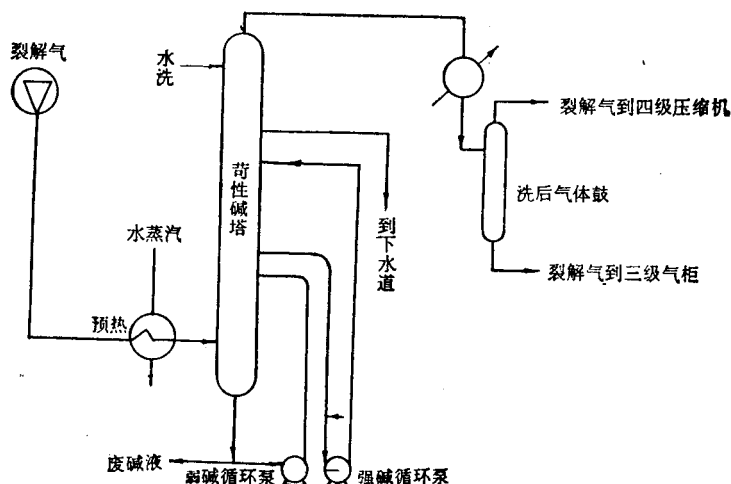
图 2 裂解气压缩和处理工段流程

三、酸性气体的脱除^[8]

酸性气体(硫化氢和二氧化碳等)对气体的进一步加工和以后的合成极为有害,必须事先去除。裂解气中的硫化氢来源于原料中存在的硫化物,在高温下形成硫化氢气体。二氧化碳来自裂解过程中碳与水蒸汽的反应。这些酸性气体通常是用氢氧化钠水溶液(15%)来除去,过程一般在三级压缩(14~18 大气压)后进行。裂解气首先通过碱洗塔的底部与弱碱液相接触,然后经过塔上部的强碱

溶液再次吸收,形成一个双循环系统。水洗工段置于强碱洗涤之后,以除去裂解气中所夹带的苛性碱,洗涤水被泄放到下水道,其流程示于图 3。

最近苏联发表了用氢氧化钠溶液的分段双塔洗涤法^[4]。裂解气在加压下经第一洗涤塔用 2~4% 的碱液处理后,再在第二洗涤塔中于 $80^{\circ}C$ 下用 5~7% 碱液洗涤,所得结果表明,可把气体中的酸性杂质降低; CO_2 ,



6 ppm, H_2S 痕量, 有机硫(换算至硫)0.6 毫克/米³。其流程示于图 4。

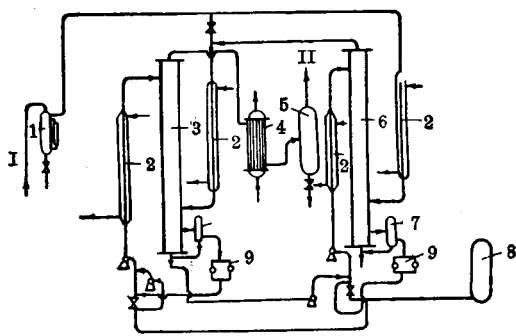


图4 裂解气脱除 CO₂ 有机硫之流程

1-分离器; 2-预热器; 3-洗涤塔(K-2);
4-冷却器; 5-分离器; 6-洗涤塔(K-1);
7-废碱收集器; 8-新鲜碱液贮槽; 9-过滤器
I-粗裂解气; II-至三级压缩机的气体

裂解气经过二级压缩后,于 17 大气压下进入层板洗涤塔 6(K-1),其直径为 378 毫米,高为 7 米,内装 10 块穿孔塔板。此塔内用 2~4% 碱液于 40°C 下进行脱除硫化氢和部份脱除二氧化碳。然后,裂解气从塔 6(K-1)上部通过预热器加热至 80°C,进入直径为 378 毫米,高 7 米的塔 3(K-2),裂解气在 60~80°C 用 5~7% 的碱液将其中的硫化物和残余的二氧化碳进行完全的脱除。

脱除酸性气体的裂解气通过冷却器 4 和分离器 5 进入重馏份塔以脱除 C_4 或 C_4 以上

馏份,然后进入三级压缩机。

据报道,分段洗涤裂解气方法的碱液消耗要比单塔洗涤法降低 35~40%。

裂解气经这种装置处理后的结果见表6。

表 6 裂解气脱二氧化碳和硫化物的结果
(17 大气压下)

指 数	试 验			
	1	2	3	4
裂解气消耗量米 ³ /小时	700	650	700	600
裂解气中杂质				
CO ₂ ppm	300	250	250	300
H ₂ S 毫克/米 ³	1,000	1,100	1,500	1,300
硫化物毫克/米 ³	15.7	19.6	10.3	16.0

塔 6(K-1)

碱浓度%	3.6	2.9	3.1	3.5
洗涤温度℃	43	40	40	45
CO ₂ ppm	80	65	55	50
H ₂ S 毫克/米 ³	3.1	2.0	1.5	1.8
硫化物 毫克/米 ³	4.6	8.3	4.1	6.3

塔 3(K-2)

碱浓度%	7.5	5.8	8.0	7.1
洗涤温度℃	65	70	80	60
5~8%溶液送入塔中 升/小时	16	15	10	12
CO ₂ ppm	8.0	6.0	6.0	5.0
H ₂ S 毫克/米 ³	0.001	0.001	0.001	0.001
硫化物 毫克/米 ³	0.4	0.6	0.35	0.45

除上述氢氧化钠碱溶液洗涤法之外,国外还有用乙醇胺吸收法,以及在碱洗前用胺处理等方法。据报道^[6],国外有些乙烯工厂还用N-甲基吡咯烷酮(N.M.P.)作洗涤剂,以脱除裂解气中的CO₂和H₂S以及树脂状物质。它的优点是在室温下有较高的溶解能力、

不腐蚀、在冬季不凝固、同时还可干燥被处理气体。N-甲基吡咯烷酮不但能用于纯化天然气和裂解气,也适用于纯化H₂S和CO₂浓度较高的气体。经纯化后,气体中H₂S和CO₂的含量分别达到2 ppm和10 ppm。

四、裂解气的干燥^[8]

裂解气的干燥是为低温分离作准备的重要步骤。这种装置应在脱硫、除重组份和压缩之后,在进入低温分离操作之前,因为这一阶段业已除去大部分水份,从而减轻了干燥装置的负荷,同时避免了重组份进入干燥装置,引起干燥剂的失效。

对干燥剂的要求为:1.材料成本低;2.吸附水份的性能优良;3.耐受频繁的热量波动而结构不变;4.不存在杂质,因为杂质能促使聚合作用和导致干燥剂的永久性失效。

一般工业上所采用的干燥剂都为固体吸附剂,如活性氧化铝,分子筛等。也有工厂先用乙二醇洗涤,再用固体干燥剂干燥,也有用二缩乙二醇来洗涤。目前国外许多新厂均采用高效能的分子筛为干燥剂,因为分子筛的体积较小,而干燥能力较强。

图5为裂解气的干燥装置。装置中有两只干燥塔,一只进行干燥操作,另一只进行再生。干燥剂是利用管式炉中加热过的干燥气体来活化。干燥剂在灼热气体的吹洗下,温度逐渐升高,其中所吸附的水份和烃类缓缓析出。对氧化铝来说,其活化的温度为230~260°C。

一般所用的吹洗气为从脱甲烷塔来的甲

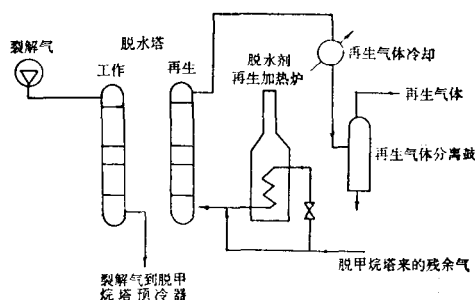


图5 裂解气体的脱水

烷-氢馏份,这种气体不但已是充分干燥的,而且只含氢和甲烷,不致在再生的冷却阶段被再次吸附。再生时,灼热气体自下向上流动,以保证床层下部的充分干燥。开始时,应缓慢地加热,以除去大部分水份和烃类,而不致造成烃类聚合,然后逐步升至所需温度,并保持三小时,以除去残余水份。

干燥剂的干燥周期决定于工艺、再生的条件和气体组成。当干燥剂的吸水容量降低,并且当其作为第一个干燥器的时间已接近于再生所需的时间时,为了使操作正常,必须进行切换。

被干燥后的裂解气,其露点应在-70°C左右,裂解气的干燥温度一般是25°C。

五、乙炔的脱除

裂解气中还有少量炔烃存在,其含量一般在2,000~5,000 ppm。这些炔烃严重地影响产品质量,影响烯烃的用途。当乙烯作

合成原料时,为了保持合成时所用催化剂的寿命,乙炔含量要求在5 ppm以下,对于某些特定的合成过程,乙炔含量常低于2 ppm。

因此必须采用一定的方法除去裂解气中所含的炔烃。

工业上脱除乙炔的方法主要有：催化加氢法、溶剂洗涤法、氨化法、乙炔铜沉淀法和低温精馏法等。第二次世界大战以前，一般工厂都用丙酮为溶剂的洗涤法脱除乙烯中的乙炔。第二次世界大战期间，石油工业中的催化精制方法有了很大发展，选择性催化加氢以除去裂解气中的微量乙炔方法逐渐应用到工业上来。以后，又由于高度选择性催化剂制备的不断完善，催化加氢法得到越来越广泛的应用。目前，现代化的乙烯工厂，大多采用这种除乙炔的方法。采用溶剂洗涤法比例显著下降，而采用其它方法的则更少。

溶剂洗涤法

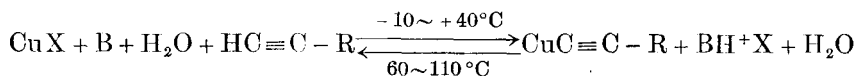
脱除乙炔的溶剂主要有丙酮、二甲基甲

酰胺、N-甲基吡咯烷酮、γ-丁内酯及氨等。有关这些溶剂脱除乙炔的详细叙述请参阅本册溶剂法部份。

乙炔铜沉淀法^[13]

据 1968 年美国报道，可将气体中的乙炔从碱性低价铜溶液中沉淀出来。这个方法的特点是：1. 当气体和低价铜溶液在很短时间接触后，可使乙炔含量降低到 50 ppm 以下，甚至可到小于 10 ppm；2. 可以回收乙炔，其纯度可达 95% 以上；3. 可将溶液中的乙炔全部除去，并回收全部低铜溶液。

该法是使含乙炔的气体与低价铜溶液作用，使乙炔形成乙炔铜沉淀，然后将此浆状沉淀物加热处理，再分别回收低价铜溶液和乙炔。其反应过程如下式所示：



式中 CuX 为低价铜盐，B 是一种碱，R 为氢或有机基团（如 C₁ 到 C₁₀ 的烷基）。

所用的反应溶液由一种低价铜，一种碱和水所组成。低价铜浓度约为 10~25%（以溶液重量计）。低价铜最适宜的是卤化铜，如氯化铜和溴化铜；也可用醋酸铜或醋酸铜铵，用氢氧化亚铜和氰化亚铜的较少。

碱在水中的作用是：1. 使低价铜盐易溶解；2. 与低价铜盐生成可溶性络合物；3. 不使低价铜盐或金属铜起覆盖氢氧化物的作用；4. 使生成的乙炔铜在此温度下难溶于该

溶液，其溶解度不超过 0.1%（重量）。

所用的碱为氨、氢氧化铵、甲胺、丙胺等。弱酸的铵盐，如磷酸铵或强酸的铵盐，氯化铵和氢氧化铵的混合物也可用。碱的用量为 10~35%（重量）。最适宜的碱为：氨、氢氧化铵、或 C₁~C₄ 的胺。水的用量是 55~87%。

乙炔铜是容易爆炸的，在回收乙炔时，切不可在干燥时加热，离解乙炔时必须要有 H⁺ 存在。

反应温度为 0~30°C；气体和液体接触时间为 5~100 秒。气体的压力约为 0.7~4

表 7 乙炔的最高吸收能力和铜盐配比表

	低价铜盐	铜盐重量, 克	溶剂	溶剂克数	碱	碱/克	乙炔最高吸收能力, 立升/克	沉淀形状
1	CuCl	7.9	H ₂ O	104	NH ₃	40	25	嫩黄沉淀
2	CuCl	4.0	H ₂ O	104	NH ₃	40	45	"
3	CuAc	19.6	H ₂ O	38.3	NH ₃	10.6	6.4	"
4	CuCl	15.7	无	无	DETA	160	2	形成络合物
5	CuCl	10	H ₂ O	60	MA	35	28	嫩黄沉淀

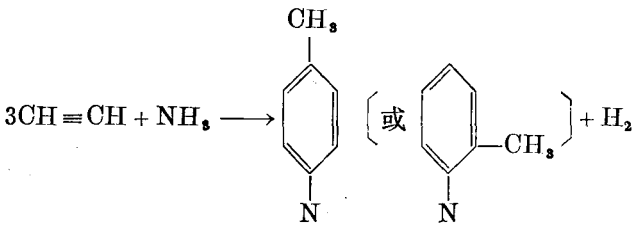
注：DETA—二乙撑三胺； MA—甲胺； CuAc—醋酸亚铜

公斤/厘米²。乙炔回收是将浆状炔铜在 H⁺ 存在下加热到 60~110℃。为了防止分解时炔铜沉淀的爆炸,工作时应在 0.5~2 当量的 H⁺ 比一个当量的低价铜离子条件下进行。

低价铜盐的配比和乙炔的最高吸收能力如表 7 所示。

氨 化 法^[14]

用选择性催化加氢法脱乙炔时,其它重要烯烃产品也将部份被氢化,而采用氨化法则可避免这一损失。在氯化锌/三氧化铝存在下,温度 350℃时,氨和乙炔相互作用,形成吡啶衍生物:



氨化法能使裂解气中乙炔含量从 0.25% 降低到 0.001% (体积),而其中的乙烯和丙烯不受损失。反应条件为:温度 350℃;裂解气和氨的比例为 10:1;空速为 56 小时⁻¹。为了避免 C₄ 以上烃产生副反应,在进

行反应前,应将裂解气中的 C₄ 以上馏份先分出,然后进行脱乙炔反应。本法还能起到脱除裂解气中 H₂S 的作用。

用不同催化剂的反应结果见表 8。

表 8 裂解气中的乙炔浓度在不同催化剂上的变化

催化剂 (载体均为三氧化铝)	乙炔在裂解气中的总含量 %	
	反 应 前	反 应 后
Al ₂ O ₃	0.16	0.14
活性炭	0.04	0.027
ZnCl ₂	0.25	0.001
ZnCl ₂	0.22	0.0015
ZnCl ₂	0.22	0.0007
氧化钼	0.073	0.0029
氧化钼	0.072	0.0027
ZnSO ₄	0.094	0.039
ZnSO ₄	0.094	0.035
ZnSO ₄	0.087	0.048
氧化铜	0.085	0.0073
氧化铜	0.08	0.0061

氨化法的工艺流程装置见图 6。

分去了 C₄ 以上馏份的裂解气 (I) 与氨 (II) 混合,通过热交换器 1,经温度为 350℃ 的预热器 2,进入反应器 3 (乙炔化合物与氨在催化剂存在下进行反应)。气体从反应器出来后,经热交换器 1,进入水和盐水冷却器 4。之后气体混合物进入洗涤塔 5,此塔用水

将残存的氨洗去。裂解气中的硫化氢在水份存在下,也与氨生成硫化铵溶液。除去了乙炔和 H₂S 的气体经 NaA 型沸石干燥后,即可进行烯烃分离。洗涤塔 5 中的水若不含大量硫化铵时,可经热交换器送至 6 脱除 H₂S,再经 300℃ 预热器送至气提塔 7 将氨回收。脱去氨的水经冷却装置仍送回至洗涤塔 5。

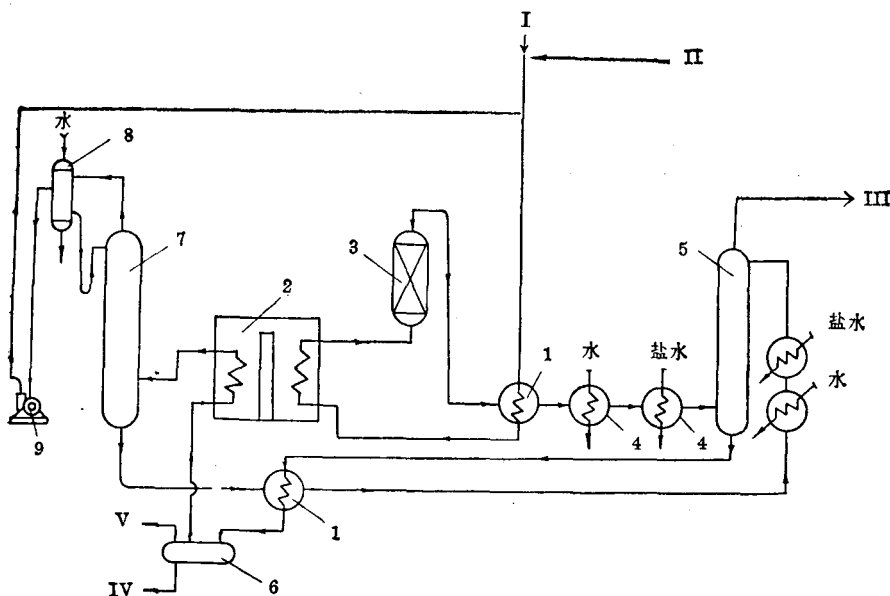


图6 氨化法的工艺流程

I-除去重馏份的裂解气； II-氨的补充； III-裂解气去干燥； IV-冷凝液出口； V-排气

而气提塔7塔顶排出的氨，经冷凝器8送往泵9，然后在40°C和28大气压下再行循环。

低温精馏法

这是一种不常用的方法，1962年林德公司曾报道^[11]，利用特殊设计的精馏塔，能从C₂馏份中除去微量乙炔。据称，此法所得的乙烯质量很好，乙炔含量小于10 ppm，乙烷含量更少，并已在工业规模使用。

1969年又有专利报道^[15]，先用深冷分离法将裂解气中的乙烯和乙炔一起分出，然后再使烯烃分离的方法得到显著的效果。此法的原料气乃是由火焰浸没燃烧而来的裂解气，其中含乙炔约6.9%。此法先除去裂解气中的CO₂和硫化氢，经干燥、冷却和脱甲烷，再在-125°C下除去CO、H₂、N₂等。嗣后进入精馏塔，由塔顶得到C₂烃，塔底得到C₃~C₆烃以及COS和CS₂，塔底馏份循环至裂解部份，COS和CS₂在浸没火焰中转化为CO₂和H₂S，然而再用习惯方法脱除。C₂烃中的乙炔可借溶剂(丙酮和甲醇)来脱除。

催化加氢法^[11]

催化加氢法是现代乙烯工厂中应用最为广泛的一种方法。在乙烯生产过程中，加氢除炔烃又可分为前加氢和后加氢两种。前加氢是在分离前将裂解气脱除二氧化碳、硫化氢等酸性气体后进行加氢。此时，加氢塔入口气中除含乙烯、丙烯外，还含有甲烷、乙烷、丙烷和大量过剩的氢气。后加氢是将裂解气中的氢、甲烷等轻质气体与烯烃分离后，对C₂、C₃烯烃分别加氢，此时烯烃浓度已达80~99%。但加氢用的氢必须另行加入。

从冷量的利用和流程繁简来比较，前加氢比较有利。前加氢中的氢基本上从原料气中即可解决。为了有效地除去乙炔，而又不大量地损失乙烯，催化剂的选择极为重要。但是前加氢不能完全除去甲基乙炔和丙二烯，这是前加氢的缺点。有些工厂采用前加氢除去大部份炔烃，再用后加氢除去残存的微量炔烃。最近新建的乙烯工厂，为了得到高纯度乙烯和丙烯，大多采用后加氢方法。

1. 前加氢法 此法为乙烯厂初期采用