



石油裂解气 的深冷分离

石油化学工业出版社

石油裂解气的深冷分离

上海高桥化工厂 编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书比较通俗的叙述了石油裂解气深冷分离法生产聚合级乙烯、丙烯的有关基础理论知识、分离的基本原理、工艺过程、设备结构、操作控制及安全技术等。

本书供从事石油裂解气深冷分离的操作工人阅读，也可作为石油化工的工人和技术人员参考书。本书由上海高桥化工厂组织以工人为主体，有技术人员，领导干部参加的三结合编写小组编写，初稿写成后曾请河北工学院化工系石油化工教研组审阅。

石油裂解气的深冷分离

上海高桥化工厂 编

(只限国内发行)

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本787×1092¹/₃₂

印张 6

字数 129 千字

印数 1—4,900

1975年9月第1版

1975年9月第1次印刷

书号15063·化35 定价 0.50 元

石油大学

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。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
一、石油裂解气的深冷分离	1
二、深冷分离工艺过程介绍	3
第二节 深冷分离流程	6
一、顺序分离流程	7
二、前脱乙烷流程	9
三、前脱丙烷流程	11
第三节 裂解气组成与选择深冷分离流程的关系	14
第二章 裂解气的预处理	17
第一节 裂解气的压缩	17
一、裂解气压缩的目的和特点	17
二、压缩机的工作原理	18
三、压缩机的选定	25
四、压缩机的操作	26
五、裂解气压缩工艺过程	28
第二节 裂解气的脱硫	31
一、碱洗法脱硫原理	31
二、碱洗脱硫的影响因素	32
三、中压碱洗法脱硫工艺过程	33
四、湍球脱硫塔	34
第三章 裂解气及其馏份的深度干燥	37
第一节 分子筛	37
一、分子筛的种类	38
二、分子筛的吸附性能及应用	38

第二节 石油裂解气深度干燥	39
一、石油裂解气的冷却脱水	40
二、石油裂解气的深度干燥	41
第三节 碳二馏份、碳三馏份的深度干燥	44
一、碳二馏份的干燥工艺过程	44
二、碳三馏份的干燥工艺过程	45
三、碳二馏份、碳三馏份干燥剂的再生工艺过程	46
第四节 气体干燥的主要设备	47
一、分子筛干燥器	47
二、再生炉	48
第四章 脱甲烷过程	50
第一节 脱甲烷	50
一、脱甲烷操作的温度和压力	50
二、高压法脱甲烷的工艺过程	57
第二节 乙烯的回收以及富氢的提取和提纯	60
一、后脱氢（后冷）工艺	60
二、前脱氢（前冷）工艺	62
三、富氢的提纯	64
第三节 脱甲烷过程的主要设备	65
一、脱甲烷塔	65
二、冷箱换热器	69
第五章 乙烯精馏和精制	74
第一节 乙炔的脱除	74
一、催化加氢法脱除乙炔	75
二、溶剂吸收法脱除乙炔	85
第二节 第二脱甲烷	85
一、第二脱甲烷工艺过程	86
二、第二脱甲烷塔的操作	86
第三节 乙烯精馏	90

一、精馏原理	90
二、影响乙烯精馏的几个因素	98
三、乙烯精馏的工艺流程	100
四、乙烯精馏塔的操作	101
第四节 液态乙烯的贮存	104
一、气体液化的条件	104
二、液态乙烯的贮存	105
第五节 乙烯精馏和精制的主要设备	106
一、乙炔加氢反应器	106
二、乙烯精馏塔	106
三、液态乙烯贮罐	108
第六章 丙烯精馏和精制	110
第一节 丙炔和丙二烯的脱除	110
一、催化加氢法脱除丙炔、丙二烯	111
二、精馏法脱除丙炔、丙二烯	117
三、几种脱除丙炔、丙二烯方法的比较	121
第二节 第二脱乙烷	122
一、第二脱乙烷流程	123
二、第二脱乙烷操作条件	124
三、第二脱乙烷塔之操作压力	124
第三节 丙烯精馏	125
一、主要操作条件的确定	126
二、工艺流程	128
三、操作中的不正常情况及其处理	130
第七章 制冷	131
第一节 制冷的基本工作原理	131
第二节 乙烯制冷、乙烯-丙烯复迭制冷	134
一、乙烯制冷系统	134
二、乙烯-丙烯复迭制冷	135

第三节 热泵在精馏塔的应用	137
一、热泵的类型	138
二、热泵的经济性和局限性	139
第八章 副产物的处理和利用	141
第一节 脱丁烷工艺过程	141
一、脱丁烷工艺过程	141
二、阻聚	143
三、脱丁烷塔再沸器的选型	144
四、脱丁烷塔	145
第二节 碳四馏份的综合利用	145
一、萃取蒸馏法分离丁二烯	148
二、氧化脱氢法合成丁二烯	152
三、碳四馏份综合利用的方案	152
第三节 焦油的综合利用	153
一、焦油加氢	153
二、芳烃的分离	157
三、石油树脂	160
第九章 深冷分离的开停车	162
第一节 开车前的准备	162
一、第一次开车前的准备	162
二、一般开车前的准备	164
第二节 开车	164
一、开车主要程序	165
二、主要岗位的开车	166
第三节 停车	169
一、正常停车	169
二、临时停车	172
三、事故停车	172
第十章 安全技术和工业卫生	174

第一节 概述	174
一、物质燃烧和爆炸的一般常识	174
二、易燃易爆物质的分类	175
第二节 火炬与泄放系统	176
一、火炬	176
二、泄放系统	177
第三节 安全规则及措施	179
一、操作安全规则	179
二、检修动火安全规则	180
三、事故紧急处理措施	181
四、生产过程中的有害物质及其处理	182

第一章 绪 论

第一节 概 述

一、石油裂解气的深冷分离

以生产乙烯、丙烯为目的的石油裂解气是氢和各种低级烷烃及烯烃、二烯烃的混合物，并含有少量炔烃、硫化物、一氧化碳和二氧化碳等杂质。它的组成因裂解时所用原料和裂解条件不同而异。表1—1列出了用各种原料裂解所得裂解气的组成数据。

由表可见，石油裂解气中含有16.2~33.8%（体积）的乙烯以及一定量的丙烯和丁二烯。它们都是极其重要的基本有机原料。乙烯不仅可用于合成乙苯、乙醇、环氧乙烷……，近年来还用于合成醋酸乙烯、乙醛、氯乙烯等重要有机原料。丙烯可用于合成异丙苯（从而生产苯酚、丙酮）、异丙醇、环氧丙烷、丙烯腈、甘油等。在合成材料生产中，乙烯、丙烯可用于聚合生产聚乙烯、聚丙烯和乙丙橡胶等，丁二烯可用于生产顺丁、丁苯、丁腈等合成橡胶。所以从石油裂解气中分离出乙烯、丙烯、丁二烯来，为有机合成和合成材料化学工业提供基本有机原料有其重要意义。因此，裂解气的分离是石油化工中继裂解之后的一个重要生产过程。

工业上对石油裂解气的分离程度决定于产品加工要求。若对烯烃纯度要求不高（如乙苯、丙烯腈的合成），仅需初步分离。而供聚合用的乙烯、丙烯纯度要求较高，应达到聚合级

表 1-1 几种石油裂解气组成 (体积%)

来 源 组 份	乙 烷 裂 解	丙 烷 裂 解	石脑油 裂 解	轻柴油 裂 解	原油 (闪 蒸后) 砂 子 炉 裂 解	粗柴油 裂 解	炼 厂 气 (先分离 后裂解) 的混合气
氢	36.7	16.1	14.6	9.9	12.7	11.1	9.1
甲 烷	3.7	30.8	28.5	27.6	26.8	25.1	17.4
乙 炔	0.2	0.3	0.6	0.1	0.2	4.6	0.2
乙 烯	30.9	24	32.4	20.3	32.6	33.8	16.2
乙 烷	27.1	3.9	5.7	7.7	3.9	0.3	27.5
丙 炔	1.4	不计	不计	不计	0.3	9.6	不计
丙 烯		11.1	10.5	13.1	13.1	0.5	9.3
丙 烷		11.3	0.7	1.7	0.4	13.2	10.4
丁 二 烯		0.9	2.5	1.6	1.8	5.0	不计
丁 烯	—	0.7	4.3	5.6	2.1	2.8	4.3
丁 烷		0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	4.5
碳 五		0.8	不计	12.2	4.8	2.8	1.1
一 氧 化 碳、 二 氧 化 碳、 氮、 硫等	不计	不计	不计	不计	0.9	不计	不计
总 计	100	100	100	100	100	100	100

的要求。工业上常采用的分离方法是深冷分离法。

深冷分离法是利用石油裂解气中各种低级烃的相对挥发度不同,用精馏法在低温下将裂解气中的氢和甲烷与其他烃分开,同时用精馏法在适当的温度下将各种烃逐一加以分离。并用净化的方法除去杂质,得到所需的高纯度乙烯和丙烯。依工业上的习惯,一般把冷冻温度不低于 -100°C 的称为普通冷冻,把等于或低于 -100°C 的称为深度冷冻,简称深冷。因为这种方法采用了 -100°C 的冷冻系统,所以工业上称为石油裂解气的深冷分离。

深冷分离法是适宜较大规模生产的方法,处理乙烯浓

度较高的裂解气时，技术经济指标较先进、分离效果好，可以生产纯度较高的聚合级乙烯、丙烯；还可回收富氢、丁二烯和芳烃等。所以，深冷分离法现在已成为石油裂解气分离主要方法。

在毛主席和党中央的领导下，我国石油化工已经从无到有逐步地发展起来。全国各地建立了一些现代化的石油化工厂，同时实行了土洋结合、大中小并举等一整套两条腿走路的方针，相应地建立了一些中、小型石油化工厂。我国工人阶级经过多年来的生产实践，在石油裂解气分离技术上积累了不少经验。只要我们坚定沿着毛主席的革命路线前进，我们就一定能在石油化工战线上作出应有的贡献。

二、深冷分离工艺过程介绍

由表 1—1 可见，石油裂解气是一个复杂混合气体。含有氢、甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁二烯、丁烯（包括各种异构体）、丁烷、碳五及碳五以上馏份，以及少量硫、一氧化碳、二氧化碳、乙炔、丙炔、丙二烯和水汽等杂质。为了从这样一个复杂的混合气体中分离出高纯度的乙烯、丙烯来，就需要进行一系列的操作处理。现在将这些工艺过程及其相互关系表示于图 1—1。

由图 1—1 可以看到深冷分离包括下面各个操作过程，今作一般介绍：

（一）压缩和脱除重组份 深冷分离法大致可分为高压法（30~40公斤/厘米²）、中压法（5.5~9.5公斤/厘米²）和低压法（1.8~2.5公斤/厘米²）三种。比较多的是采用高压法。为了将裂解气增压到 30~40 公斤/厘米²，需要进行压缩。在压缩工序中同时进行脱除重组份（焦油）。裂解气中

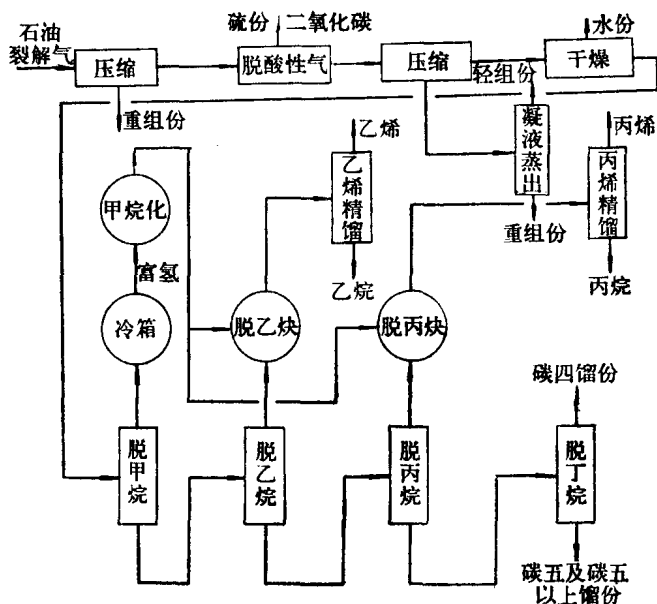


图 1-1 深冷分离法一般分离方案示意图

的焦油应该在裂解工序中已经脱除，但少量重质烃仍然跟着裂解气一起进入压缩工序，重质烃含有很多极不稳定的物质（主要是二烯烃），在较高温度条件下，就会聚合甚至结焦，这对分离过程非常不利。脱除重组份一般在压缩工序中进行。最简单的方法是在压缩机各段进行冷却时（一般石油气压缩为四段或五段压缩），将凝液去除。进一步则在段间设置凝液蒸出塔，对凝液进行分离，回收轻组份，去除重组份。

（二）脱硫 这一过程也常在压缩机的段间进行，它是保证产品质量的一个措施，同时也是减低设备腐蚀的一个措施。使用烯烃原料的化工车间，一般对含硫量有一定限制，最高要求在1p. p. m左右。为此绝大多数流程中都有脱硫工

序。脱硫一般使用氢氧化钠溶液洗涤，冷碱可脱除无机硫（硫化氢）附带去除二氧化碳；热碱则可脱除有机硫（硫醇等）。根据进料中的含硫情况，可以单用冷碱或冷热碱兼用。

（三）脱水（深度干燥） 深冷分离对于裂解气中的水份含量控制较严，干燥后的气体露点需达 -60°C 以下，所谓露点就是在一定压力下，一个含水气体温度逐渐下降，降到某一温度时，水气达到饱和，开始有第一滴露珠形成时，此时的温度就是该气体的露点。可以想见，气体中含水量愈少，温度需要降的愈低才能有水气的露珠形成冷凝下来，所以露点愈低。根据这个道理，可以用露点高低来表示含水量的多少。为什么要求这样低的露点呢？这是由于一方面深冷流程中的低温部分可达 -140°C 以下；另一方面作为产品的聚合级乙烯和丙烯，其水份含量要求在 10p. p. m 以下。为了达到这样严格的要求。深度干燥过程一般采用脱水能力很强的固体吸附剂如活性氧化铝和分子筛等。

（四）脱除炔烃 为了满足产品要求，聚合级乙烯和丙烯的炔烃要求含量均在 10p. p. m 以下。最广泛使用的除炔烃方法是加氢法。物料和氢气通过催化剂，将炔烃加氢成为烯烃或烷烃，达到除去炔烃的目的。加氢又可分为前加氢和后加氢。前加氢是在甲烷-氢馏份与碳二、碳三馏份（或仅碳二馏份）未经分离以前进行加氢，此时因为裂解气中原来含有氢，故不必另外配入氢气。后加氢是脱去了甲烷-氢以后的碳二、碳三馏份再行加氢，此时需另外配入氢气。此外，碳二馏份脱除炔烃尚有溶剂法，常用的如丙酮洗涤法去除乙炔的流程。碳三馏份脱除炔烃还有精馏法，在丙烯精馏时，同时将它脱除，使产品丙烯达到纯度要求。

（五）脱甲烷氢 除开脱除杂质的操作外，就是深冷分

离的主要任务，即将裂解气中的各种低级烃分离。在将这些组份分离的过程中，脱除甲烷-氢的操作可以说是最关键的部分。实际上高压法深冷分离流程就是在这部分才牵涉到 -100°C 以下的深度冷冻。由于脱甲烷-氢操作消耗的冷冻能量所占比重很大，同时这一操作的好坏决定了乙烯回收率大小，此外还可提取富氢。因此，它是决定深冷流程经济性的一个重要环节。

(六) 乙烯精馏 乙烯精馏是将乙烯与乙烷分离的操作，它在深冷分离中是保证乙烯纯度、把产品质量关的很关键的操作。

(七) 丙烯精馏 丙烯精馏是将丙烯与丙烷分离的操作，它在深冷分离中是保证丙烯纯度、把产品质量关的重要操作。

以上这些操作过程，本书将依照生产的工序，把相邻近的操作放在一起叙述。内容安排如下：裂解气的预处理（包括压缩和脱硫）、深度干燥、脱甲烷（包括脱甲烷氢、冷箱回收乙烯、富氢的提取）、乙烯精制（包括脱除乙炔、乙烯精馏、乙烯贮存）、丙烯精制（包括脱丙炔、丙二烯、丙烯精馏）、副产物处理（包括脱丁烷、碳四综合利用、焦油综合利用）等。

在深冷分离流程中还有冷冻、安全排空、氮气扫线、防冻（设备内解冻）和防聚（高温聚合）等系统。它们虽然都是必要的系统，但就其性质都列入辅助系统。

第二节 深冷分离流程

从裂解气中分离各碳氢化合物组份，按照它们分离的程序先后，可以安排出各种各样的流程。但是，其中多数并不

具有合理的经济性。目前通常使用的流程主要有：(1) 顺序分离流程；(2) 前脱乙烷流程；(3) 前脱丙烷流程三种。分别叙述如下：

一、顺序分离流程

顺序分离流程就是将石油裂解气先脱甲烷（及轻组份如氢等），再脱乙烷（及乙烯），然后再脱丙烷（及丙烯）等。即从烃分子中碳原子数的多少为顺序进行分离。图 1—1 的方案就是顺序分离方案。

顺序分离流程如图 1—2 所示：裂解气经五段压缩压力升到 36.6 公斤/厘米^2 (绝压)，在压缩机四段出口 19 公斤/厘米^2 (绝压) 下用 10~15% 氢氧化钠溶液脱除酸性气体（使硫化氢含量小于 3p. p. m，二氧化碳含量小于 3p. p. m），各段压缩气都经水冷、丙烯冷后分离出凝液。为了处理段间凝液，回收其中部分轻组份，设有蒸出塔 I、II。蒸出塔 I 的釜液主要为碳四以上馏份去脱丁烷塔，蒸出塔 II 的釜液主要为碳三以上馏份去脱丙烷塔。蒸出塔塔顶气体，分别返回压缩机二、三段。

压缩机出口的气体，经活性氧化铝或分子筛脱水，使气体露点降到 -65°C 以下。干燥气体经一系列换热及用 $-56^\circ\text{C} \sim -70^\circ\text{C}$ 冷冻级乙烯冷却到 -65°C ，然后进入第一脱甲烷塔。

第一脱甲烷塔塔顶用 -101°C 冷级的乙烯制冷，凝液全部作为回流。塔顶甲烷-氢尾气尚含约 4% 乙烯，进入冷箱作进一步回收。尾气进入冷箱的第一换热器被冷却到 -103°C ，乙烯已基本冷凝下来。凝液从分离器底部排出，经节流膨胀换热回收冷量后，作为乙烯循环气返回压缩机一段入口。从冷箱第一换热器分离出的气体进入冷箱第二换热器，被冷却到

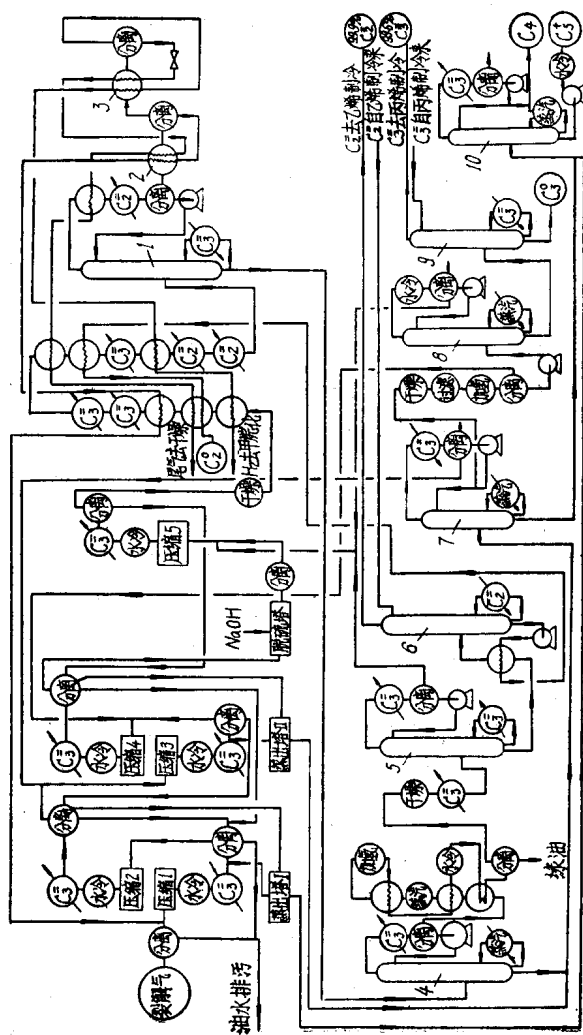


图 1-2 顺序深冷分离流程示意图

1—第一脱甲烷塔, 2—冷箱第一换热器, 3—冷箱第二换热器, 4—第一脱乙烷塔, 5—第二脱乙烷塔, 6—乙烷塔, 7—脱丙烷塔, 8—第二脱乙烷塔, 9—丙烷塔, 10—脱丁烷塔