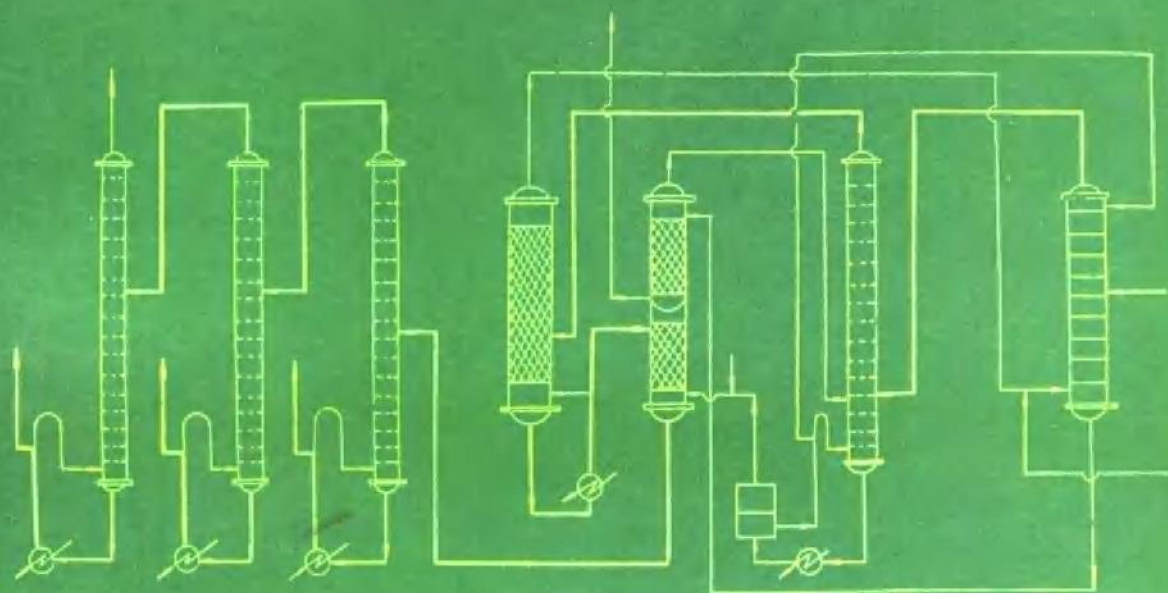




邹仁鎰等 编著



化学工业出版社

石 油 化 工 分 离 原 理 与 技 术

邹仁鋈等 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是《石油化工裂解原理与技术》一书的姊妹作。石油烃裂解后,经分离可生产高纯度乙烯、丙烯及其它联产物等基本有机化工原料,以供生产化学纤维、塑料、合成橡胶、精细化学品等。

本书重点叙述石油裂解气深冷分离的基本原理、工艺过程和生产技术。包括裂解气净化、压缩、制冷和精馏分类。还对深冷分离中各系统生产效率的提高、物料的综合利用、节能以及技术改造等问题进行了讨论。

本书适用于石油化工行业的科研、设计、生产方面的工程技术人员、技术领导干部以及有关高等院校教师和研究生阅读参考,也可作为工厂工艺工程师的培训教材。

石 油 化 工 分 离 原 理 与 技 术

邹仁鋈等 编著

责任编辑:裴桂芬

封面设计:任 辉

•

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

•

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 $21 \frac{1}{4}$ 字数533千字

1988年11月第1版 1988年11月北京第1次印刷

印 数 1-2100

ISBN 7-5025-0181-9/TQ·143

定 价7.25元

前 言

由石油烃经裂解和分离，可以生产高纯度乙烯、丙烯以及丁二烯、苯、甲苯、二甲苯等联产物。它们可以用于生产各种化工产品，如化学纤维、合成橡胶、塑料、各种精细化学品等。作者于1973~1974年在《石油化工》刊物上发表了“石油化工裂解与分离”讲座之后，各有关研究院、设计院、工厂、高等院校的读者纷纷要求编写出版专著。作者遂在原来讲座的基础上经过整理、修改、补充，于1979年完成了《石油化工裂解原理与技术》一书的初稿，于1982年由化学工业出版社出版，向国内外公开发行。由于石油化学工业的发展，该书出版后受到了国内外有关专家和广大读者的欢迎和重视，并荣获国家出版局1982年优秀图书二等奖。同时广大读者对于继续编写出版“分离”专著的呼声较高，这使我们受到很大鼓舞。鉴于近年来在裂解气的分离技术方面，不论在工艺过程、工程技术上，还是在能量节约、生产效率上，都有了长足的进步，因此，有必要对“分离”技术作些系统的归纳和总结，以适应我国大型乙烯装置的科研、设计、生产、教育的需要，乃又在原来“讲座”的基础上，收集了国内外直到1985年初的有关文献和资料，编写了本书。本书是《石油化工裂解原理与技术》一书的姊妹作。与前书一样，也是以理论联系实际、原理结合技术为其特点的，反映了近年来在石油裂解气分离方面的研究成果和技术进步。并且还收集进了作者多次应邀去英国、美国、日本、法国、联邦德国、比利时、印度、芬兰、荷兰进行讲学以及参加国际学术会议和在学术交流过程中所获得的第一手资料。

参加本书编写工作的人员如下：第一章张世平，丛津生；第二、三章冯其标；第四、五、六章娄强昆。最后由邹仁鎏教授综合、整理编写而成。

由于作者水平和视野所限，本书难免还存在不少缺点和错误。深切希望广大读者和有关专家学者予以批评指正，以俟有机会再版时加以补充和修改，不断提高质量。

作者

1985年4月

目 录

概述	1
第一章 裂解气的净化	4
第一节 脱酸性气体	5
一、酸性气体杂质的来源和危害	5
二、碱洗法	6
三、长尾曹达法	12
四、废碱液的处理	13
五、醇胺法	14
六、醇胺法与碱洗法结合	17
第二节 脱水(深度干燥)	17
一、水汽的来源和危害	17
二、分子筛脱水的原理	18
三、分子筛的脱水-再生操作	21
第三节 脱炔	24
一、炔烃的来源和危害	24
二、溶剂吸收法脱炔	25
三、催化加氢法脱炔	29
四、溶剂吸收法和催化加氢法脱炔的比较	47
五、其他脱炔法	48
第四节 脱除一氧化碳	49
一、一氧化碳的来源和危害	49
二、脱除一氧化碳的方法	49
小结	50
第二章 裂解气的压缩	53
第一节 压缩机的结构及其工作过程	53
一、往复式压缩机	53
二、离心式压缩机	56
三、往复式压缩机和离心式压缩机的特点和适用范围	60
第二节 压缩机的热力计算	62
一、压力单位及其换算	62
二、理论循环功和排气温度	62
三、往复式压缩机的指示功及其功率	65
四、离心式压缩机功的计算	67
第三节 裂解气的多段压缩	69

一、多段压缩的目的	69
二、段数的确定	71
三、段间压力分配	73
第四节 裂解气多段压缩的工艺组织	75
一、脱重组分	75
二、在段间设前脱丙烷塔及其它操作	78
三、在段间设汽提塔(或冷凝蒸出塔)	80
第五节 裂解气多段压缩的有效能分析和节能措施	81
一、裂解气多段压缩的能量平衡	81
二、裂解气多段压缩的有效能平衡	82
三、裂解气多段压缩的节能措施	83
第六节 压缩系统双线操作	91
一、操作可靠性	91
二、装置投资	92
三、乙烯产量	92
四、物料损失	92
五、维修费	92
小结	93
第三章 深冷分离工艺中的制冷系统	95
第一节 制冷系统的工质	95
一、制冷循环分析	95
二、制冷循环的工质及其物理化学性质	96
第二节 制冷循环工作原理和操作分析	103
一、卡诺循环	103
二、蒸汽压缩制冷循环的操作分析	106
第三节 多级制冷循环和复迭制冷循环	107
一、多级制冷循环	107
二、复迭制冷循环	110
三、复迭多级制冷循环	112
四、多级制冷循环和复迭制冷循环的计算	114
第四节 制冷循环的有效能分析	128
一、压缩子系统的有效能衡算	129
二、换热子系统的有效能衡算	129
三、节流过程的有效能衡算	130
四、总系统有效能衡算	130
五、总系统有效能效率	130
第五节 制冷系统的节能措施	130
一、蒸汽压缩制冷循环的节能措施	131
二、膨胀制冷的节能措施	141
小结	147

第四章 裂解气的精馏分离	149
第一节 氢和烃的气液相平衡性质	150
一、氢和烃的饱和蒸气压	150
二、气液相平衡常数	151
三、相对挥发度	155
第二节 脱甲烷塔*的操作参数	157
一、温度和压力对脱甲烷塔操作的影响	157
二、脱甲烷塔的操作压力	160
三、脱甲烷塔沿塔板的组成分布和温度分布	161
第三节 提高乙烯回收率的工艺措施	164
一、外来冷剂制冷——外冷(方案 I)	164
二、尾气膨胀补充制冷——自冷(方案 II)	164
三、冷箱的应用	170
四、逐级分凝、多股进料(方案 V)	174
五、加入溶剂的方案(方案 VI)	175
六、方案比较	175
第四节 乙烯精馏塔的操作参数	176
一、乙烯精馏塔的压力	177
二、乙烯精馏塔的温度分布及组成分布	182
小结	185
第五章 分离过程能量的利用和节约	188
第一节 分离过程的热力学分析	188
一、分离的最小功及净功	188
二、有效能分析法	192
三、分离过程的热力学效率	207
第二节 精馏操作变量对能量消耗的影响	213
一、回流比 R 的影响	213
二、进料热条件(q 值)的影响	214
三、压力的影响	216
第三节 分离系统热集成结构对能量消耗的影响	218
一、非绝热精馏系统的组织及应用	218
二、多效精馏系统的组织及应用	228
三、逐级分凝、多股进料的方案	231
四、与工艺串联的制冷系统的方案	233
第四节 热泵精馏系统的组织及应用	235
一、热泵精馏的一般流程	235
二、热泵精馏的热力学效率及应用范围	238
三、热泵的能量平衡问题	242
四、乙烯-丙烯复迭制冷循环与精馏塔构成热泵系统的综合流程	244
五、热泵精馏在丙烯精馏塔中的应用讨论	245

第五节 分离系统与总过程的热集成.....	254
一、换热网络问题及基本概念.....	254
二、动力系统与整个过程的热集成.....	260
三、精馏系统与整个过程的热集成.....	263
小结.....	270
第六章 深冷分离系统的生产组织.....	273
第一节 化工过程的合成.....	273
第二节 合成分离序贯的基本概念及经验规则.....	280
一、合成分离序贯问题的表示方法.....	280
二、合成分离序贯问题的基本概念.....	281
三、合成分离序贯的经验规则.....	284
四、非“简单-清晰切割”的分离序贯的合成方法.....	288
第三节 合成分离序贯的主要方法.....	291
一、探试合成法.....	293
二、调优合成法.....	297
三、最优化算法合成法.....	305
第四节 深冷分离流程组织.....	314
一、深冷分离流程分析.....	314
二、深冷分离流程的比较.....	318
第五节 裂解气分离中的其它节能措施.....	322
一、强化设备提高分离过程的热力学效率.....	322
二、减少冷量的漏损以节约能量.....	325
三、采用先进、合理的控制方案降低能耗.....	327
小结.....	330
附表 本书采用非法定计量单位与国际单位制单位(SI)换算关系	332

概 述⁽¹⁾

众所周知,石油化工中的乙烯装置是由各种石油系原料生产乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯等基本有机化学品的最重要装置。它为合成塑料、合成橡胶、合成纤维、有机农药、炸药、合成药物、染料、香料、溶剂、助剂等提供基础原料。现在世界上有50个左右的国家和地区的好几百套大型乙烯装置在运转,生产8千万吨左右的乙烯,以及为数众多的联产品。我国也有几套乙烯装置已在运转,还有好几套大型乙烯装置正在建设中。

各国乙烯装置的流程虽有不同,但其共同点是均包括“裂解”和“分离”这两个基本过程。“裂解”是由石油系原料(来自油田气、凝析油、石脑油、煤油、柴油、原油等)经过一定预加工后进行高温短停留时间的裂解化学反应获得裂解气的过程。“分离”是裂解的后继加工过程,它的任务是将裂解气分离为所要求纯度的单一烃或烃的馏分,为进一步的合成提供原料。

从各种石油系原料出发,通过各种裂解方法所得到的裂解气是一个复杂的混合物,少数产物可不经分离而直接用于合成过程。但就石油化工生产的大多数情况来说是需要经过分离后再进行合成的。因为分离可以脱除有害杂质,分走无用或有影响的组分,提高反应物的浓度,增大后继合成过程的反应速度,减少副反应,减少反应中所生成的副产物,减轻合成产物的分离精制负荷,提高主产物产率和未反应原料的回收率。当然,由于生产路线和技术经济等原因,不同的生产对分离有不同的要求。例如,丙烯腈、丙烯醛、异丙醇的合成,只需要分出丙烷-丙烯馏分,对于丙烯的浓度要求不一定太高,不必将丙烯精制到高纯度;有的生产,对于原料中烯烃浓度要求就较高,例如乙烯水合法制乙醇,就需要较纯的乙烯,这一类生产就需要对裂解气进行精制和提浓;还有的生产,对于烯烃的纯度要求更高,例如聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶的生产,要求乙烯、丙烯的纯度在99%以上,而且有害杂质的含量不允许超过5~10ppm,这样就需要对裂解气进行精细分离和提纯。

现在工业上分离方法有深冷分离法、浅冷分离法、油吸收法以及其他各种分离法。其中以深冷分离法最为成熟,也是各国大型乙烯装置采用最多的方法。

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。所谓深冷分离法就是因为这种方法采用了 -100°C 的冷冻系统。这种分离法的原理是利用混合气体中各种烃的相对挥发度的不同,而用精馏法在低温下将裂解气中除了氢和甲烷以外的其他烃全部冷凝下来,同时用精馏法在适当的温度下将各烃逐一加以分离。所以从分离的实质来说,这种方法应称为冷凝精馏法。而油吸收分离法的原理是利用混合气体中各种烃对吸收油的溶解度不同,而用吸收蒸出法将裂解气中除了氢和甲烷以外的其他烃全部吸收下来,然后用精馏法将各烃逐一分离。所以从分离的实质来说,后一种方法应称为吸收精馏法。

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大量裂解气时,技术经济指标较先进,分离效果好,产品纯度高,可以生产纯度高的聚合级乙烯、丙烯,还可以回收富氢、丁二烯、芳烃等。深冷分离法目前在国际上已成为裂解气分离的主要方法。本书重点讨论深冷分离法的理论和实际问题。考虑到这种方法的投资较大、流程较复杂、动力设备较

多、需要较大耐低温合金钢，所以，除了深冷分离法外，还应试验开发其他分离方法，以便使我国的石油化学工业因地制宜地多途径发展起来。

分离的对象是由石油系原料经过裂解和急冷所得的裂解气，它是一个含氢和各种烃的复杂混合物，其组成因原料和裂解条件不同而异，兹将一些具代表性的组成列于表1。

表1 裂解气组成举例* (体积%)

裂解原料	乙 烷		炼厂气	丙烷	正丁烷	轻石脑油 (31.7~102℃)		重石脑油 (102~211℃)		粗 柴 油	
裂解出口温度, °C	829	824	810	782	768	741	766	727	763	724	745
出口压力, kgf/cm ²	1.21	1.735	1.5	1.525	1.476	1.61	1.75	1.66	1.73	1.42	1.31
水蒸气稀释度, 分子比	0.3	1.1	~0.4	0.35	0.28	3.05	7.5	3.5	8.2	4.0	7.9
转化率, %	58.8	59.6	—	83	74.8	—	—	—	—	—	—
H ₂	35.2	35.6	20.1	12.7	11.2	11.2	14.6	10.5	15.5	13.2	15.6
CH ₄	3.6	4.6	27.4	32.4	29.5	31.4	29.5	28.3	28.7	28.5	29.6
C ₂ H ₂	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	25.2	0.6	0.1	0.6	—	0.2
C ₂ H ₄	33.1	33.0	24.1	25.7	18.4		32.4	26.7	32.4	26.9	32.4
C ₂ H ₆	26.7	25.5	15.5	7.9	5.1	8.5	5.7	9.1	3.4	7.9	2.9
C ₃ H ₈	0.6	0.6	7.48	8.7	14.1	14.3	10.5	15.1	11.7	14.0	11.3
C ₃ H ₆			3.91	9.7	2.9	1.2	0.7	1.1	0.4	1.2	0.6
C ₄ H ₁₀	0.3	0.2	1.19	0.9	1.4	2.5	2.5	2.4	3.2	2.1	3.8
C ₄ H ₈					2.0	5.5	4.3	5.8	3.9	5.9	3.4
C ₄ H ₁₀					12.8	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
C ₅ +	0.3	0.1	0.12	1.9	2.4						
合 计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.4	100.0	100.0	100.0
CH ₄ /H ₂	0.102	0.129	1.36	2.55	2.64	2.8	2.02	2.7	1.85	2.16	1.9

* 急冷后的裂解气中尚含有少量H₂S、CO₂、H₂O、CO等气体杂质，未计入表内数字中，其含量见表1-1。

由表1可以看出，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、C₅（包括碳五烃及多于五碳的烃）以及少量硫化氢、二氧化碳、一氧化碳、乙炔（有时有丙炔和丙二烯）和水蒸气等杂质。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。现在将这些操作及其相互关系表示于图1中。

图1所表示的各操作在流程中的位置可以变动，各精馏塔的顺序也可以颠倒，这样就可以构成不同的分离流程（第六章要专门讨论），但不论各操作的顺序如何，名目如何繁多，概况起来，主要由三大系统组成。

1. 气体净化系统——这是准备。为了排除对后继操作的干扰和提纯产品而将杂质去除。包括脱酸性气、脱水、脱炔、脱CO等，图中以横方框表示。

2. 压缩和冷冻系统——这是保证。加压、降温为分离创造条件，图中以圆框表示。

3. 精馏分离系统——这是主体。含量占较大比例的各烃的分离以及产品乙烯、丙烯的精制提纯是通过精馏系统来实现的。这个系统是由一系列的精馏塔组成的，包括脱甲烷塔、脱乙烷塔、脱丙烷塔、脱丁烷塔、乙烯精馏塔、丙烯精馏塔，图中以竖方框表示。还有未表示出来的第二脱甲烷塔、第二脱乙烷塔等。这里说明一下深冷分离法中的一个习惯称呼即所谓“脱甲烷”，表示将甲烷及比它更轻的组分（CH₄和H₂）以气态的形式脱去的操作过程；“脱乙烷”表示将乙烷及比它更轻的组分（C₂H₆，C₂H₄，C₂H₂，CH₄和H₂）以气态的形

第一章 裂解气的净化

本章主要讨论裂解气中含有的酸性气体、水和炔烃等有害物质的来源及其对分离及后加工的危害，并从理论和生产实际角度讨论了这些有害物质的脱除方法。

在工程习惯上，“净化”和“分离”是有一定的区别的。从气体中脱除含量比较少的气相杂质，这个操作过程，称之为净化。对于裂解气来说，脱除含量较少的 H_2S 、 CO_2 、 H_2O 、 C_2H_2 、 CO 等气相杂质，就属于净化。如果将混合气体中含量较多的组分彼此分开，这个操作过程，称之为分离。对于裂解气来说，分出含量较多的氢、甲烷或脱重组分等就属于分离。关于分离操作过程将在第四章及以后章节中专门讨论。本章着重讨论净化操作过程。

裂解气中含有 H_2S 、 CO_2 、 H_2O 、 C_2H_2 、 CO 等气相杂质，其来源主要有三方面：一是原料中带来，二是裂解反应过程中生成，三是裂解气处理过程中引入。

裂解气中杂质的含量，见表1-1。

表 1-1 管式裂解炉裂解气中杂质的含量

杂 质	含量, ppm (重)	杂 质	含量, ppm (重)
H_2S^*	800~1600	H_2O	400~700
CO_2	200~400	C_2H_2	2000~5000

* 粗柴油为原料的裂解气中 H_2S 的含量较高，达0.3~2%（体积）

这些杂质的含量虽不大，但对于深冷分离的各操作过程是有妨碍的。而且这些杂质不脱除，进入乙烯、丙烯产品，会使产品达不到规定的标准。尤其是生产聚合级乙烯、聚合级丙烯，其杂质含量的限制是很严格的，见表1-2和表1-3。

表 1-2 聚合级乙烯规格⁽¹⁾

组 成	1967年 最低规格	1971年 最低规格	近 年 来 最低规格	近 年 来 最高规格	组 成	1967年 最低规格	1971年 最低规格	近 年 来 最低规格	近 年 来 最高规格
乙烯浓度, %	99.7	99.9	99.8	99.95	总 硫	—	10	10	1
杂质, ppm					丙 烯	30	—	20	5
乙炔	50	5	5	1	碳四以上	—	—	30	5
乙烷	1,000	500	500	100	水	70	10	10	1
甲烷	1,000	500	500	100	氢	—	5	10	2
氧气	1	10	10	1	甲 醇	—	—	10	1
一氧化碳	2	5	2	0.5	总 氯	—	—	2	1
二氧化碳	—	20	10	5	其 它	—	—	10	2

由表1-2，表1-3可看出对乙烯、丙烯的规格近年来的要求更高。为了达到产品所要求的规格，必须脱除杂质，对裂解气进行净化。

裂解气的净化过程，主要用下列几种方法：

表 1-3 丙烯规格⁽¹⁾

组 成	化 学 级			聚 合 级				纤维级
	最低规格	典型规格	最高规格	1967年规格	1971年规格	近年最低规格	近年最高规格	
丙烯浓度, %	90	92	95	99	99	99.7	99.8	
杂质, ppm								
甲基乙炔	10	10	5	20	20	10	5	1
丙二烯	50	10	10	10	10	10	3	1
乙 烯	500	300	50	50	100	50	5	5
丁 烯	500	500	50	1000	1000	50	10	10
饱和烃	5000	1500	1500	5000	2000	1000	200	200
丁二烯	20	20	20	20	50	10	3	3
总 硫	5	5	2	5	10	5	2	2
氧 (wt)	10	5	2	5	10	10	5	5
一氧化碳	5	5	5	10	25	10	3	3
二氧化碳	10	10	10	10	10	5	5	5
水	20	20	20	10	10	5	2	2
氢	—	—	—	2	25	20	1	1
重组分	1500	1000	500	—	—	—	—	100

- ① 将气相杂质吸收在液体（溶剂）中；
- ② 将气相杂质吸附在固体（吸附剂）上；
- ③ 使气相杂质发生化学变化，转变为另一化合物，或者除去，或者留在气体中；
- ④ 以上方法的结合运用。

下面分别介绍脱除各种杂质的净化过程。

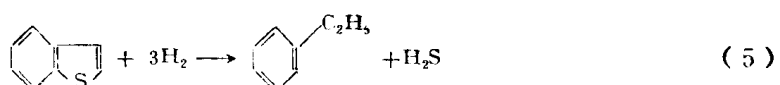
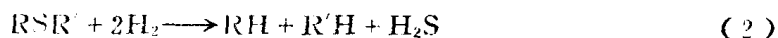
第一节 脱酸性气体

酸性气体主要是指 CO_2 、 H_2S 和其他气态硫化物。这些化合物可以在同一操作中同时脱除，所以一起加以讨论。

一、酸性气体杂质的来源和危害

裂解气中的 H_2S 来自以下方面。

- ① 裂解原料中带来
- ② 原料（尤其是粗柴油等较重原料）中含有的有机硫化物（硫醇、硫醚、噻吩、硫茚等）在裂解过程的高温下与 H_2 发生氢化反应而生成



二硫化碳和烷基硫化物在高温下与氢反应生成 H_2S ；与稀释水蒸气发生水解反应同时生成 H_2S 和 CO_2



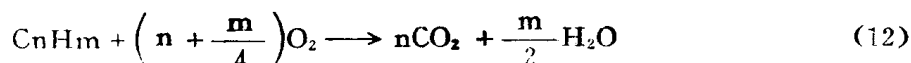
二氧化碳的另外来源是裂解炉反应区如有结炭时，炭在高温下与水蒸气作用而生成



或烃与水蒸气发生反应而生成，例如



当有氧窜入反应系统时，与烃也能生成 CO_2



总起来说，管式炉裂解的条件下生成 CO_2 的可能性比生成 H_2S 为小，所以由表1-1可看到 CO_2 含量比 H_2S 小。但蓄热炉、熔盐炉、火焰裂解炉等有燃烧气（主要含 CO_2 ）窜入系统，所以其裂解气中的 CO_2 含量比 H_2S 高。

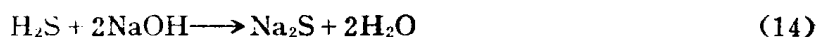
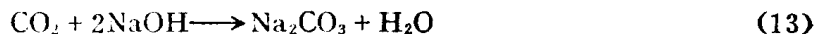
这些酸性气体的带入和生成，对裂解气的进一步加工危害较大。 H_2S 含量较高时能严重腐蚀设备，还能使裂解气脱水操作所用的分子筛缩短寿命，使脱炔操作所用的钯催化剂中毒（少量硫化物对非钯催化剂可增加其加氢脱炔的选择性）； CO_2 则在深冷低温操作的设备中结成干冰堵塞设备和管道，破坏生产的正常进行。酸性气体杂质对于产品合成也有危害，例如乙烯低压聚合时， CO_2 和硫化物会使低压聚合催化剂的金属碳键分解，破坏其催化活性；乙烯高压聚合时， CO_2 在循环乙烯气中积累，降低了乙烯的分压，从而影响聚合速度和聚乙烯的分子量。鉴于上述原因，在分离裂解气之前首先要脱除其中的酸性气体。工业上一般是用物理吸收或用化学反应与吸收相结合的方法，用吸收剂洗涤裂解气，可同时除去 CO_2 和 H_2S 、 RSH 等。

吸收剂最好能满足下列要求：①对 H_2S 和 CO_2 的溶解度大或反应性能强，而对乙烯、丙烯溶解度小或不起反应；②在操作条件下其蒸气压低、稳定性高，可减少消耗和避免污染产品；③粘度小，可节省循环动力费用；④腐蚀性小，设备可用一般钢材；⑤来源丰富价格便宜。我们可以针对这些要求去寻找和研究各种有效的吸收剂。有关书刊^[2,3,4]归纳了已试验过的吸收剂。工业上使用最多的吸收剂是 NaOH 溶液和醇胺溶液等。下面介绍几种工业上常用的吸收剂及其净化方法。

二、碱洗法

1. 原理

碱洗法是用 NaOH 溶液洗涤裂解气，在洗涤过程中 NaOH 与裂解气中的酸性气体发生化学反应，见反应式（13）（14）。生成的碳酸盐和硫化物溶于废碱液中，因而使酸性气体自裂解气中脱除。



从反应（13）（14）的热力学因素来看，它们的化学平衡常数都很大，倾向于完全生成产物，在平衡产物中 CO_2 、 H_2S 的分压实际上可降低到零，因此有可能在生产中使 CO_2 、 H_2S

在裂解气中的含量降低到1~2ppm。

比较CO₂和H₂S与NaOH的反应速度发现,反应(14)的速度要比反应(13)快的多,过程的总反应速度受CO₂与NaOH反应速度的控制。因此在进行碱洗塔设计时主要考虑CO₂的吸收速度,可忽略H₂S的吸收速度,或者用总酸性气体的含量(H₂S+CO₂)来代替CO₂的含量进行设计计算。

2. CO₂在NaOH溶液中的吸收速度

据研究^[5,6],当用NaOH溶液在板式洗涤塔中吸收CO₂时,过程是受CO₂在液相中的扩散控制,气泡与液相之间的传递阻力可以忽略,CO₂与NaOH之间的化学反应可按快速拟一级反应处理。在工业操作条件下,当[OH⁻]/CO₂的值很大时,CO₂的吸收速度方程为:

$$r_s = S p y \sqrt{D k [\text{OH}^-]} \quad (1.1-1)$$

式中 r_s ——单位时间单位面积吸收CO₂的公斤-摩尔数, kmol/m²·k;

S ——CO₂在NaOH/Na₂CO₃溶液中的物理溶解度, kmol/m³;

p ——操作压力, atm;

y ——CO₂的摩尔分率;

D ——CO₂在溶液中的扩散系数, m²/h;

k ——反应速度常数, m³/kmol·h;

[OH⁻]——OH⁻离子浓度, kmol/m³。

从上式可以看出,影响CO₂吸收速度的因素很多,而这些参数之间又存在着一定的关系。OH⁻浓度是碱液浓度和已经用过的碱量的函数; y 由进、出洗涤塔的总压和对应的气相中CO₂的浓度来决定;而 S 、 D 、 k 则要受洗涤的温度、浓度以及溶液的组成的影响。

(1) CO₂的物理溶解度 CO₂在NaOH/Na₂CO₃水溶液中的物理溶解度受溶液的温度和离子强度的影响,通常是随着溶液温度和离子强度的升高而下降。在给定温度下的物理溶解度常用下式计算

$$\log \frac{S}{S_0} = -k_s I \quad (1.1-2)$$

式中 S , S_0 ——CO₂在实际溶液和纯水中的溶解度, kmol/m³;

k_s ——常数, m³/kmol;

I ——总离子强度, kmol/m³。

其中 $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$

式中 C_i ——溶液中 i 离子的浓度, kmol/m³;

Z_i —— i 离子的化合价。

(2) CO₂的扩散系数 扩散系数 D 与溶液的温度和浓度有关。随着温度的升高而升高,随着溶液浓度升高而下降。在碱和碳酸盐溶液中CO₂的扩散系数 D 可从 Arnel 数据利用 Stokes-Einstein 方程估算,该方程如下:

$$\frac{D\mu}{T} = \text{常数} \quad (1.1-3)$$

式中 D ——CO₂的扩散系数, m²/sec;

μ ——溶液粘度, kg/m·sec;

T ——绝对温度, K。

碱和碳酸盐溶液的粘度可以用Hitchcock^[3]的数据估算。

(3) 反应速度常数 反应速度常数 k 与溶液的温度、组成和离子强度有关。在给定温度下, 反应速度常数 k 随溶液的总离子强度变化, 其关系如下式所示:

$$k = k_0 \cdot 10^{aI} \quad (1.1-4)$$

式中 k, k_0 ——实际溶液和无限稀释溶液中的反应速度常数, $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{h}$;
 a ——常数, m^3/kmol 。

综上所述, 当吸收过程的温度、压力和溶液的组成确定以后, 就可以用以上各式, 对NaOH洗涤系统中的 CO_2 的实际吸收速度进行估算。

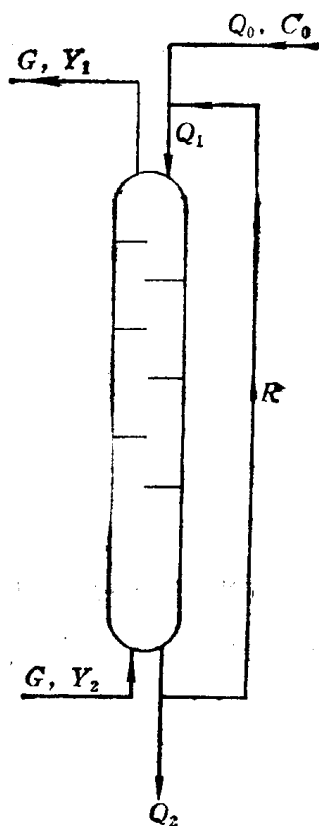
3. 碱洗塔操作条件分析

从吸收速度方程的讨论可知, 影响吸收速度的因素很多, 而且彼此有一定的联系, 因此在确定碱洗塔操作条件时, 必须对影响吸收速度的因素进行综合分析。

如图1.1-1所示, 含有酸性气体(假设为 CO_2)的裂解气, 在通过各个塔板上的洗涤液以后, 其 CO_2 含量从 y_2 下降到 y_1 , 其下降量是可以计算的。为此先对洗涤液总高度 H 的微分高度 $dH(=Nd h)$, 进行物料衡算

$$-Gdy = r_v F_v A dH \quad (1.1-5)$$

式中 G ——裂解气的摩尔流速, mol/h ;
 d_y ——通过微分高度 dH , CO_2 含量的下降量, $\text{mol}\%$;
 F_v ——单位体积洗涤液的相界面积, m^2/m^3 ;
 A ——洗涤塔的横截面积, m^2 。



将(1.1-5)式代入(1.1-1)式, 得

$$-Gdy = SPy\sqrt{Dk[\text{OH}^-]} F_v A N d h \quad (1.1-6)$$

由于裂解气中的酸性气体含量很低, 因此可假设流过洗涤塔任一截面的气体摩尔流速 G 保持恒定。另外, 由于洗涤液的循环量与新鲜碱液的加入量相比要大的多, 所以可以假设 S 、 D 、 $[\text{OH}^-]$ 在洗涤塔亦保持恒定。因此积分(1.1-6)式, 得:

$$N = \frac{G}{F_v A h} \cdot \frac{\ln(y_2/y_1)}{PS\sqrt{Dk[\text{OH}^-]}} \quad (1.1-7)$$

由(1.1-7)式可见, 当洗涤塔的 G 、 y_2 、 y_1 、 A 确定以后, 塔板数由 F_v 、 h 、 p 、 S 、 D 、 k 、 $[\text{OH}^-]$ 诸因素决定。下面讨论各影响因素。

(1) 温度的影响 从(1.1-7)式可见, 洗涤塔的塔板数受 D 、 k 、 S 的影响, 而 D 、 k 、 S 都与温度有关, 因此所需要的塔板数与操作温度存在着一定的依赖关系。图1.1-2给出了塔板数与温度的关系。由图可见, 随着洗涤操

图 1.1-1 碱洗操作示意图

作温度的升高所需塔板数是下降的。例如, 操作温度为293K时, 需要38块塔板, 而温度升

高到323 K时, 只需23块塔板。

升高洗涤塔操作温度虽然有利于降低塔高, 但是温度不能过高, 过高的温度将导致裂解气中重烃的聚合, 聚合物的生成会堵塞设备和管道, 影响装置的正常操作。另外, 热碱 ($> 50^{\circ}\text{C}$) 对设备有腐蚀性。因此碱洗涤塔的操作温度通常控制在 40°C 左右。

(2) 压力的影响 提高洗涤塔的操作压力有利于 CO_2 的吸收 (如图1.1-3所示), 故碱洗操作通常是在一定的压力下进行的。但是操作压力过高, 会使裂解气中的重烃的露点升高, 这会使重烃在洗涤塔中冷凝。因此碱洗操作通常是在 $8\sim 10\text{kgf/cm}^2$ 下进行。

(3) 洗涤液中碱浓度的影响 从(1.1-7)式可以看出, 塔板数直接与 $[\text{OH}^-]$ 有关, 而 $[\text{OH}^-]$ 受碱浓度和已用掉的碱量的影响。除此以外, 碱浓度的大小还将影响 D 、 k 、 S , 因此碱浓度对塔板数的影响是诸因素共同作用的结果 (有些影响因素互相增强, 有些则互相抵消)。

提高碱浓度有利于 CO_2 的吸收 (如图1.1-4所示)。提高碱液浓度可使新鲜碱液加入量及废碱液的排出量下降。但提高碱液浓度会涉及两方面的问题。对于气液吸收过程来说, 吸收速度直接受气液相接触面积的影响。降低碱用量, 若要不影响气液相的良好接触, 必须提高洗涤液的循环次数, 这势必会增加操作费用; 另外, 碱液浓度的提高还受 Na_2CO_3 在洗涤液中的溶解度的限制。碱液浓度的提高会降低 Na_2CO_3 的溶解度, 一旦 Na_2CO_3 析出就会影响吸收操作的正常进行。另外, 随着碱液浓度的提高, 裂解气中烯烃的聚合速度也会加快, 聚合物的形成会给操作带来一系列的麻烦。

因此, 碱液浓度的选择应该既保证一定的吸收速度 (所需的塔板数不是很多), 又使洗涤液的循环次数不多 (所需的操作费用不是很大)。碱液浓度通常控制在 $4\sim 8\%$ (wt.)。

除了操作参数的影响外, 塔板数还将受碱利用率和塔盘结构的影响。

(4) 碱利用率的影响 提高碱利用率会降低新鲜碱液的加入量, 当洗涤液循环比不变时, 为保持气液相的良好接触, 必需要增加塔板数。因此, 随着碱利用率的提高, 所需塔板数要增大 (见图1.1-5)。若不增加塔板数, 就要增大洗涤液的循环次数, 这会提高操作费用。

提高碱利用率带来的好处是, 可以降低消耗的碱的成本。碱利用率与新鲜碱液相对费用如表1.1-1所示。

表 1.1-1 碱利用率与新鲜碱液费用的关系

碱的利用率, %	新鲜碱液的相对费用	碱的利用率, %	新鲜碱液的相对费用
70	1	90	0.778
80	0.878	95	0.741

在实际操作中, 碱的利用率应该通过权衡设备费用, 操作费用和原料费用来确定。

(5) 塔板结构的影响 从(1.1-7)式可见, F 和 h 是影响塔板数的两个参数, F 又是洗涤塔中气体线速度和 h 的函数, 而 h 受液体负荷和溢流堰高度的影响, 因此从塔板结构角度考虑, 可以通过调节溢流堰高度来改变所需的塔板数。溢流堰高度与所需塔板数的关系如图1.1-6所示。从图1.1-6可以看出, 随着溢流堰高度的提高所需塔板数是下降的。但是溢流堰高度应该适当, 溢流堰过高会增大每块塔板的阻力降, 同时也会降低塔的操作弹性。