

石油石化节能技术丛书

化工装置节能技术与实例分析

丛书编委会主任 章建华

分册主编 徐跃华

HUAGONG ZHUANGZHI JIENENG JISHU
YU SHILI FENXI

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

石油石化节能技术丛书

化工装置节能技术与 实例分析

丛书编委会主任 章建华

分册主编 徐跃华

中国石化出版社

内 容 提 要

本书对石油化工的能源状况和耗能形势进行了全面的介绍及分析;尤其对乙烯、芳烃、合成树脂、合成橡胶、合成纤维、化肥等化工装置的能耗构成进行了分析和优化;以案例的形式对化工装置及其设备、公用工程等的节能技术与改进措施进行了实用分析。

本书内容丰富,节能技术先进,理论联系实际,实用性强。可供石油化工企业的管理人员、操作人员和维修人员使用,对高级管理人员也有重要的参考价值。本书亦可作为企业员工节能知识的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

化工装置节能技术与实例分析 / 徐跃华主编. —北京:
中国石化出版社, 2009
(石油石化节能技术丛书)
ISBN 978-7-80229-880-4

I. 化… II. 徐… III. 石油化工-化工设备-节能
IV. TE9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 042216 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 24 印张 605 千字

2009 年 5 月第 1 版 2009 年 5 月第 1 次印刷

定价:68.00 元

序

党的十七大报告提出：“坚持节约能源和保护环境的基本国策，关系人民群众切身利益和中华民族的生存发展，要把建设资源节约型、环境友好型社会放在工业化、现代化发展战略的突出位置，并落实到每个单位、每个家庭。”温总理在十届全国人大五次会议上作的《政府工作报告》中也郑重提出：“‘十一五’规划提出这两个约束性指标是一件十分严肃的事情，不能改变，必须坚定不移地去实现。”节约能源资源已成为关系我国经济可持续发展、造福子孙后代的一件大事，是当前我国经济社会发展的一项紧迫任务，是调整经济结构、转变增长方式的突破口和重要抓手，是贯彻科学发展观和构建和谐社会的重要举措。

石油石化行业作为我国国民经济的基础和支柱产业，必须以对国家和人民高度负责、对子孙后代高度负责的精神，把节约能源资源工作放在更加突出的战略位置，按照“高标准、严要求、广覆盖、硬约束”的原则，扎实推进企业节能降耗工作，努力打造资源节约型、环境友好型企业，为实现全面建设小康社会的奋斗目标奠定基础。

贯彻落实党的十七大精神和科学发展观，做好节能工作，关键是要建设一支扎实践行科学发展观、适应新形势、研究新问题、探索新方法和了解国家能源政策、掌握节能管理知识、精通节能技术的队伍。因此，中国石化组织编写《石油石化节能技术丛书》，以普及节能技术知识、提高石油石化企业职工素质、进而提高石油石化企业管理水平和经济效益为目标，以油田、炼化、销售企业以及公用工程系统的生产、管理、技术开发人员及大专院校师生为读者对象。《石油石化节能技术丛书》的出版，将为行业内人员提供一套比较完整、贴近实际、通俗实用的石油石化工业节能技术的参考书。

中国石油化工股份有限公司高级副总裁

前 言

国家在“十一五”发展纲要中明确指出,“十一五”期间单位国内生产总值能源消耗要降低20%左右。石化企业既是能源生产大户,又是能源消耗大户,在国民经济中占有重要的地位,具有较大的社会影响,因此合理利用能量和节约能源具有深远的战略意义。向节能要效益,应成为中国石油化工行业的必然选择,它不仅是节约资源和保护环境的客观需要,也是我们企业生产经营和可持续发展的内在需要。

经过多年的技术进步,石化企业的节能技术水平有了显著的提高,部分装置的能耗已达到世界先进水平,但总体上,与国外先进能耗水平相比还有差距,而且石化企业之间的能耗水平也参差不齐。为缩小差距,有必要将各企业的节能先进技术、节能先进管理经验加以总结,互相借鉴,共同提高。

本书在编写过程中,贯彻实用性和先进性的原则,力求成为石油化工企业节能成果的展示平台和开展节能工作可借鉴的工具。本书集中介绍了石化企业主要化工装置近年应用的先进节能技术,汇集了大量生产技术人员实践经验,实例具有较强的可操作性。

本书从能源概论、乙烯、芳烃、合成树脂、合成橡胶、合成纤维、合成氨、尿素、化工设备、公用工程等方面进行了论述,介绍了主要化工装置的工艺流程、装置的能耗构成与分析,对成熟的节能技术实例进行了重点推介,其中大部分实例已在石化企业得到了成功应用。

本书编写过程中得到中国石油化工集团公司各企业及多位业内专家的大力支持。参加编写的单位有燕山分公司、扬子石化股份公司、齐鲁分公司、上海石化股份公司、茂名分公司、镇海炼化股份公司、仪征化纤股份公司、天津分公司、高桥分公司、广州分公司、石家庄炼化分公司、安庆分公司、金陵分公司、中原石化股份公司、洛阳分公司、巴陵分公司、九江分公司、湖北化肥分公司。参加审核的专家有吕常钦、王松汉、徐国斌、徐又春、彭国霖、袁秀芳、冯志豪、孙宝慈、唐杰、牛克山、王鸣义、郭建、麦郁穗、李牧。在此对参与编写的人员和审核的专家表示感谢!欢迎读者提出批评和意见,以便今后改进。

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 乙烯装置节能技术	(5)
第一节 工艺流程简述	(5)
第二节 能耗构成分析与节能措施	(12)
第三节 节能技术与实例分析	(19)
第三章 芳烃装置节能技术	(56)
第一节 工艺流程简述	(56)
第二节 能耗构成分析与节能措施	(69)
第三节 资源优化与装置节能	(74)
第四节 节能技术与实例分析	(82)
第四章 合成树脂装置节能技术	(106)
第一节 工艺流程简述	(106)
第二节 能耗构成分析与节能措施	(117)
第三节 节能技术及实例分析	(126)
第五章 合成橡胶装置节能技术	(148)
第一节 工艺流程简介	(148)
第二节 能耗构成分析与节能措施	(154)
第三节 节能技术及实例分析	(157)
第六章 合成纤维装置节能技术	(165)
第一节 工艺流程简述	(165)
第二节 能耗构成分析与节能措施	(186)
第三节 节能技术与实例分析	(201)
第七章 合成氨装置节能技术	(253)
第一节 工艺流程简述	(253)
第二节 能耗构成分析与节能措施	(263)
第三节 节能技术与实例分析	(272)
第八章 尿素装置节能技术	(284)
第一节 工艺流程简述	(284)
第二节 能耗构成分析与节能措施	(289)
第三节 节能技术与实例分析	(295)
第九章 化工设备节能技术	(307)
第一节 变频器的合理选用及干扰抑制	(307)
第二节 机泵变频技术的应用	(315)

第三节	谐波治理技术	(318)
第四节	气量无级调节系统在往复式压缩机上的应用	(322)
第五节	高效换热器的节能技术	(327)
第六节	射流 - 尾迹三元流动理论在循环水泵上的应用	(331)
第七节	喷射抽真空技术在蒸汽系统的应用	(335)
第八节	风粉在线监测系统在工业锅炉中的应用	(338)
第九节	工业锅炉煤粉浓缩稳燃节能技术	(340)
第十节	蒸汽疏水阀选型与维护	(343)
第十一节	膜法回收乙烯技术	(345)
第十二节	改性聚氨酯保冷技术	(348)
第十章	公用工程节能技术	(352)
第一节	冷凝水密闭式余热回收技术	(352)
第二节	蒸汽冷凝液余热回收制冷技术	(355)
第三节	冷凝水回收技术	(356)
第四节	循环水装置能耗分析与对策	(358)
第五节	循环水浓缩倍数的优化	(360)
第六节	循环水排污水脱盐技术	(362)
第七节	污水处理技术	(364)
第八节	生物活性水处理技术	(366)
第九节	仪表风干燥系统的余热再生技术	(369)
第十节	火炬气回收技术	(370)
参考文献		(373)

第一章 绪 论

石油化工在国民经济和社会发展中占有举足轻重的地位，具有不可替代的基础作用，对国家的综合国力和人民生活水平的提高有着直接的影响。以乙烯、芳烃等基本石油化工产品为原料，生产的合成树脂、合成纤维、合成橡胶、合成氨等石油化工产品为农业、建筑、汽车、机械、电子、纺织等产业提供了优质原材料。2006 年全国原油产量 18368 万吨，天然气产量 585.5 亿立方米，乙烯产量 940.5 万吨，丙烯产量 844.95 万吨，化肥产量 5592.8 万吨，塑料及合成树脂产量 2528.71 万吨，合成橡胶产量 184.53 万吨，合纤原料产量 837 万吨，合纤聚合物产量 890.28 万吨，合成纤维产量 1860.32 万吨。

石油化工以消耗石油、天然气等资源为主，资源宝贵。我国油气资源并不丰富，1993 年，我国由石油净出口国变成石油净进口国，要保证未来的石油供应，增加进口量，这将进一步加大对外依存度，危及能源安全，节能符合中国的基本国情。目前我国人均能源消费量比较低，随着经济社会发展，今后还会有所增加，总量也会继续扩大。只有坚持实施节能优先战略，才能保证能源供需平衡，提高能源利用效率，有效减缓能源需求过快增长，才能保证我国能源需求总量控制在资源环境约束范围之内，才能保证国民经济的高效有序发展。

随着人民生活水平的日益提高，对石油制品的需求也逐步提高，将需要消耗大量的能源。但国际石油资源有限，给石油企业带来巨大压力。石化工作作为节能的重点领域，通过节能可减少不合理的能源需求，更加有效地利用能源，以较少的资源投入，提供更多更好的能源服务。向节约要能源，已成为中国石油化工行业的必然选择。

一、节能现状

我国石化工业起步较晚，还存在一些不足，如装置规模较小、工艺技术相对落后、原料品质不够优化、加工流程较长、加工损失率较高等。各企业能耗水平相差较多，部分企业能耗较高。

石油化工的产品能耗处在较高水平。以乙烯装置为例，我国目前平均乙烯能耗为 690kgEO/t，日本(石脑油)和韩国(轻柴油)的能耗为 500kgEO/t 和 550kgEO/t，即使考虑到计算方法上的差别，差距仍然存在。

以合成树脂装置为例，我国高压聚乙烯目前平均水平为 320kgEO/t，国外先进水平为 283kgEO/t；我国低压聚乙烯目前平均水平为 240kgEO/t，国外先进水平为 138 ~ 148kgEO/t。

在石化企业中热效率低的加热炉还大量存在，突出的问题是排烟温度高，回收烟气余热的水热媒技术、搪瓷管技术等先进技术还未大量应用。

保温、保冷状况不够理想，各企业不同程度地存在保温、保冷年久失修，或因施工质量不好、材质不符合要求造成冷热损失较大的问题。

另外，石油化工企业在生产过程中伴生出可有效利用的能源，如低压蒸汽、高温热水等，目前其能量还没有被充分回收利用。其实工艺过程产生的大量低压蒸汽，采用技术成熟

的凝汽式汽轮发电机组或新型螺杆膨胀发电机组，都是可以从中获取电功率的，它们既简单可靠，投资又较低。

二、节能方向

能量可以相互转换和传递，可以从一种形式转换成另一种形式，也正是因其具有了转化性和传递性才真正具有了广泛的使用价值。在石化生产过程中应按照能量品位高低，对能量进行梯级利用，从总体上合理安排功、热(焓)与物料热力能等各种能量之间的匹配关系与转换使用，综合利用好各种能量，以取得最佳的综合效益。节能的方向就是使能量得到合理利用。

1. 能量的有效利用

能量的有效利用就是要减少能量的不可逆损失。从能量利用的观点看，一切化工过程都是能量的传递和转化过程，它们都是在一定的热力势差(温度差、压力差、电位差和化学位差)推动下进行。过程进行的速率与过程进行的推动力成正比。能量有效利用的重要环节，是在技术及经济条件许可的前提下，采取各种措施，减少不可逆损失。

(1) 按质用能、按需供能。按质用能是根据输入能的能级确定其使用范围，按需供能则是根据用户需求能的能级要求选择适当的输入能。两者的核心都是尽量避免能量的无功降级，实现能级匹配。

(2) 能量的多级利用。在生产过程中为了防止能量的无功降级，应根据用户对输入功的不同能级要求，使能源能级逐次下降，对能量进行多次利用。多次利用包括梯级利用和多效利用。梯级用能是指对高温带压(或不带压)的流体，先利用其势差做功，然后再利用其温差供热。它的特点是载能工质不变。多效利用是通过不同的载能工质传递蒸发潜热，使热能得到多次利用。常用于多效蒸发和多效蒸馏。

(3) 适当减少过程的推动力。以往的传统设计都以增加过程动力来强化过程，这样虽然可以减少设备投资，但是却增加了过程的焓损失，从而增加了长期的运行费用。因此在进行全面的技术经济评估时，确定适当的而不是过大的推动力，是化工投资项目节能篇需考虑的内容。

2. 能量的充分利用

能量的充分利用就是要减少排出损失。排出损失包括：保温和保冷不良造成的散热和跑冷损失；由废气、废液、废渣、冷却水等各种中间物或产品带走能量造成的损失；跑、冒、滴、漏造成的损失等。虽然排出系统的能量能级不太高，但它们都是由投入系统的高级能源因过程的不可逆性转化而来。因此减少排出损失的原则，首先是查漏堵漏，改善热力学完善程度，使排出系统的余热量降至最低限度，然后再考虑余热的回收利用。这里指的余热是排出系统而未利用的热量、冷量、超过大气压力的余压、可燃气体和可用的原料等。

3. 能量的综合利用

化工过程的特点是原料与产品通常在常温常压下存在，而反应过程常在高温或高压下进行，因而原料、中间物与产品需反复进行升压、降压、加热、冷却、增湿和减湿。除了输入一次能源外，化工过程中还有各种二次能源——化学反应和物理变化的热效应可以利用。这就构成了化工过程的复杂用能系统。一次能源与二次能源、热量与冷量、高压流体的机械能、热能、电能共存的系统。因此，各种形式能量的相互配合，综合利用，使之各尽其能，具有特别重要的意义。

(1) 热电联供的总能系统。总能系统是指在能量利用过程中，需要考虑烟与热的配合，供电与供热的配合。总能系统采用热电合供方式，由高压锅炉产汽，通过抽汽背压透平或背压透平发电，抽气或排气用于供热。这样燃料烟转化为电力，而不可逆烟损失产生的热作为烟的“稀释剂”用于供热，使烟与热都得到充分的利用。

(2) 化工过程能的综合利用除应考虑热能与动力的配合以外，还应考虑各种化学过程热效率、机械能等的综合利用。特别要关注，物理变化的潜热，量小品位低，但能改变操作条件，提高热能的温度水平，也应回收利用。对于化工过程热量的综合利用技术，目前较先进的是夹点分析节能技术。

三、石油化工节能的基本途径

合理利用能源，提高能量的利用率，减少各种能量损失，对余能资源进行重复利用和回收，大力开发推广节能新技术，降低单位产品能耗，不仅可缓和能源不足对经济发展的制约，还能提高经济效益，降低生产成本，促进技术进步和管理水平的提高。一切生产经营过程都离不开能源，因此，如何选择能源和合理用能显得十分重要。我们要遵照合理用能的基本原则合理用能，即：“按质用能，按需用能”。这就是要按照能源的质量用能，按照用户的需求能量和质量供能。实现节能的基本途径有结构调整、深化管理、技术创新和余热回收。

1. 结构调整

国家通过调整经济结构、调整工业布局、调整产品结构等，往往可以节约大量能源，从而减少对能源的需求增长。对于企业，调整生产规模结构是节能降耗的重要途径。与大企业相比，中、小型企业一般能耗较高，经济效益较差。所以应该有步骤、有计划地调整企业的产品结构。新建厂应当有经济规模的限制，对于缺乏竞争力的小企业应关、停、并、转。如企业内的自备电厂，因规模较小，能源利用率低，将来的生存空间会越来越小。

2. 深化管理

能源管理是企业管理的一个重要方面，并对企业的生产经营活动发挥有益的作用，它有利于合理组织生产力，提高生产效率。企业节能管理要抓好以下几个基本环节：

(1) 能源的品种、质量、价格的调查和核算。在满足企业生产用能要求的前提下，比较使用何种能源具有最好的经济性。对企业内部能量的消费量和损耗量作调查，进行热平衡和电平衡，来搞清在能量使用上的合理性和不合理性。

(2) 确定节能对象，制订节能计划，落实节能措施，贯彻能源政策。按照系统工程的要求，将企业的能源管理划分为燃料管理、用电管理、用水管理、用汽管理系统，统筹考虑，合理安排，以求得整体的最优规划、最优控制。制订各种工艺或产品的能耗指标和节能指标及相关计算方法。制订对节能工作的监督、考核、方法，并使能源管理制度化。

(3) 加强能源计量管理。能源计量管理是节能管理的一项非常重要的基础工作，是开展节能量化管理的前提。企业的能源计量管理就是要合理配置和用好能源计量器具和仪器仪表，建立管理制度，使能源计量器具和仪器仪表处于良好状态，保证安全运行，准确、完整、及时地获得各种有关能源统计数据。

(4) 加强能源统计管理。企业能源统计分析是实行监督和控制能源消耗的基础。只有对各部门能源消耗进行统计分析，建立企业能源消耗统计报表、能耗平衡表(图)，掌握能源的消耗状况，才能发现问题，找出能源消耗升降的原因，从而提出技术上和管理上的改进措

施，不断降低能源消耗。

3. 技术创新

石油化工的技术创新主要是通过采用新技术、新工艺、新设备、新材料，以及先进的操作方法，达到提高产量和产值、降低能源消耗的效果。

(1) 开发研究化工工艺流程，减小合成过程的复杂性，减小设备和耗能装置的台件数，研究反应过程的优化条件。研究活性的反应催化剂以求降低反应温度，提高原料的利用率。

(2) 优化高效的分离能力，缩短分离过程的长短，减少分离的设备。分离过程一般是能耗较多的地方，加热、冷却、压缩、输送的过程较多，力求将分离过程简化，以减小往复循环分离量，是节能的重要途径，也是重点研究应当改进的流程。

(3) 改进装置的传热冷却效果，设计和使用先进装置，以提高能源的利用效率。减少设备和管道的阻力，合理利用动力，减少消耗。

(4) 充分利用化学能，利用反应放热或其他热交换装置，将废热合理利用，用于带动蒸汽透平或产生蒸汽。以石油、煤炭为原料的化工工业，除了充分利用能量之外，还要改进工艺，充分利用原料，减少无谓的损耗。

4. 余热回收

化工余热的回收利用是节能的重要内容之一。余热的回收利用随余热源的形态(固体、液体、气体、蒸汽、反应热)和温度水平(高温、中温、低温)等各不相同。尽管余热回收方式各种各样，但总体可分为热回收(直接利用热能)和动力回收(转变为动力或电力后再利用)两大类。从回收技术难易程度看，利用余热锅炉回收气、液的高温余热比较容易，回收低温余热则难度较大。在回收余热时，首先应考虑到所回收余热要有用处和经济上必须合算，如果回收余热所消耗的设备投资甚多，而回收后的收益又不大时，就得不偿失了。随着节能工作的逐步深入，未余热回收量减少，回收难度增加，余热回收的设备和工艺水平也将越来越高。

第二章 乙烯装置节能技术

第一节 工艺流程简述

乙烯装置以乙烷、液化气(LPG)、石脑油(NAP)和加氢尾油(HVGO)等为原料,在裂解炉中进行高温热裂解反应。反应产物经过油洗和水洗分离出裂解柴油、裂解燃料油和裂解汽油馏分,经压缩后进入分离系统,再经过一系列精馏过程,分离出乙烯、丙烯等目的产品,以及氢气、甲烷、液化气和碳四(C₄)等副产品,送到下游装置进一步加工。

一套典型的乙烯装置通常由以下部分组成,即原料系统、裂解炉系统、燃料系统、裂解气急冷系统、稀释蒸汽发生系统、裂解气压缩和碱洗系统、激冷系统、脱甲烷系统、脱乙烷系统、碳二加氢系统、碳三加氢系统、乙烯精馏系统、乙烯产品储存和送出系统、脱丙烷系统、脱丁烷系统、丙烯精馏系统、丙烯制冷系统、乙烯制冷系统、甲烷制冷系统、火炬系统、化学助剂系统、公用工程系统、废碱与含硫污水处理系统。

一、典型流程及特点

乙烯装置经过几十年的发展,逐渐形成了以顺序分离流程、前脱乙烷流程、前脱丙烷流程为代表的三大工艺流程。以下对这三种流程的主要特点进行简要介绍。

1. 顺序分离流程

采用顺序分离流程的公司有鲁姆斯公司(LUMMUS)、德西尼布公司(TECHNIP)。以鲁姆斯公司的流程为例,其特点如下:

- (1) 采用 SRT 系列裂解炉;
- (2) 裂解气五段压缩,在三段出口进行碱洗;
- (3) 分离系统采用氢气/甲烷/碳二/碳三/碳四/碳五的顺序分离过程;
- (4) 低压脱甲烷工艺;
- (5) 采用后加氢工艺;
- (6) 双塔双压脱丙烷;
- (7) 碳三加氢采用液相加氢或催化精馏加氢工艺;
- (8) 采用低压丙烯精馏,可与丙烯制冷组成热泵流程。

典型的顺序分离流程示意图见图 2-1。

2. 前脱乙烷流程

采用前脱乙烷流程的公司有德国的林德公司(LINDE),其流程特点如下:

- (1) 采用 Pyrocrack 裂解炉;
- (2) 在分离顺序上,先进行碳二/碳三的切割,再分别进行碳二以上各组分和碳三以下各组分的分离;
- (3) 前端乙炔等温加氢,前端脱乙烷;

- (4) 双塔双压脱乙烷；
 - (5) 裂解气五段压缩，三段或四段出口设碱洗；
 - (6) 乙烯精馏塔和乙烯制冷机组成开式热泵。
- 典型的前脱乙烷流程示意图见图 2-2。

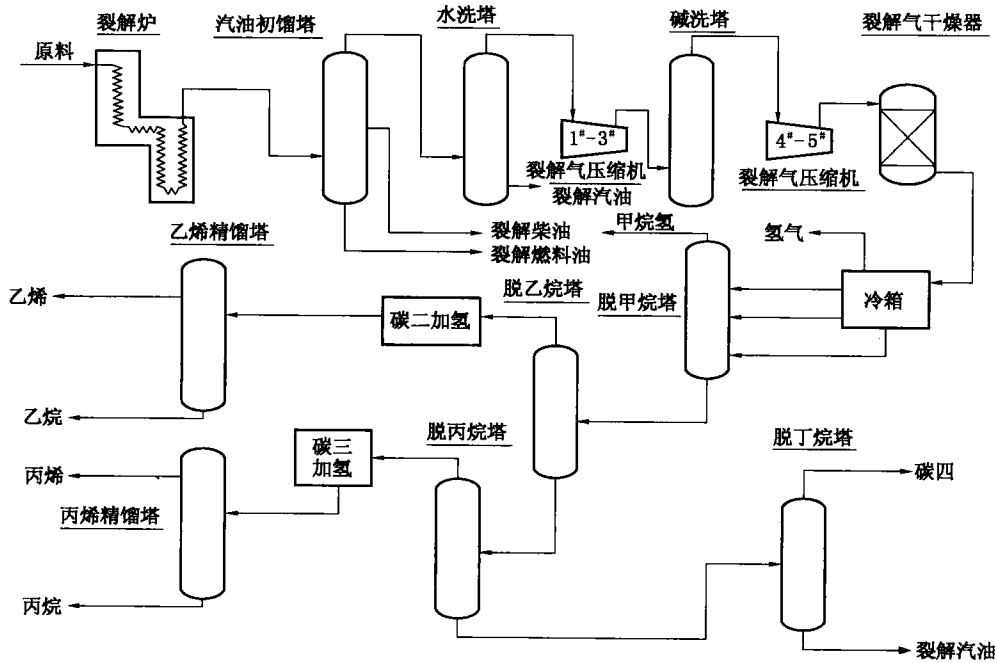


图 2-1 顺序分离流程示意图

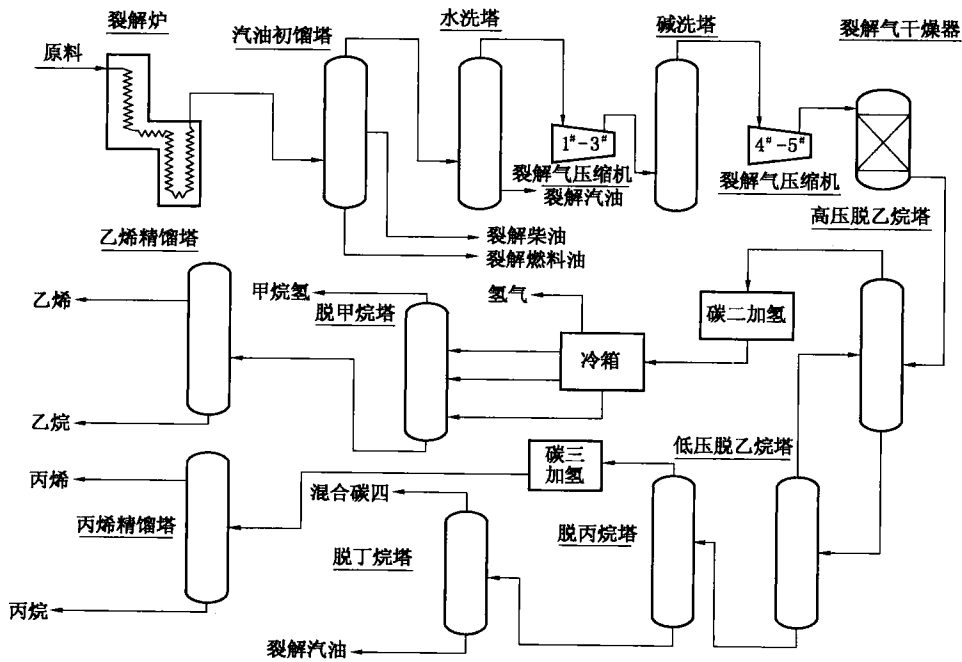


图 2-2 前脱乙烷流程示意图

3. 前脱丙烷流程

采用前脱丙烷流程的公司有斯通 - 韦伯斯特公司 (Stone & Webster) 和 KBR 公司。以斯通 - 韦伯斯特公司为例, 其流程特点如下:

- (1) 采用 USC 型裂解炉;
- (2) 在分离循序上, 先进行碳三/碳四的切割, 再分别进行碳三以上各组分和碳四以下各组分的分离;
- (3) 前端双塔双压脱丙烷, 前端乙炔加氢;
- (4) 裂解气五段压缩, 三段或四段出口设碱洗塔;
- (5) 采用分凝分馏器 (ARS) 节省冷量;
- (6) 低压乙烯精馏、多股进料, 乙烯精馏塔和乙烯制冷机组组成开式热泵。

典型的前脱丙烷流程示意图见图 2-3。

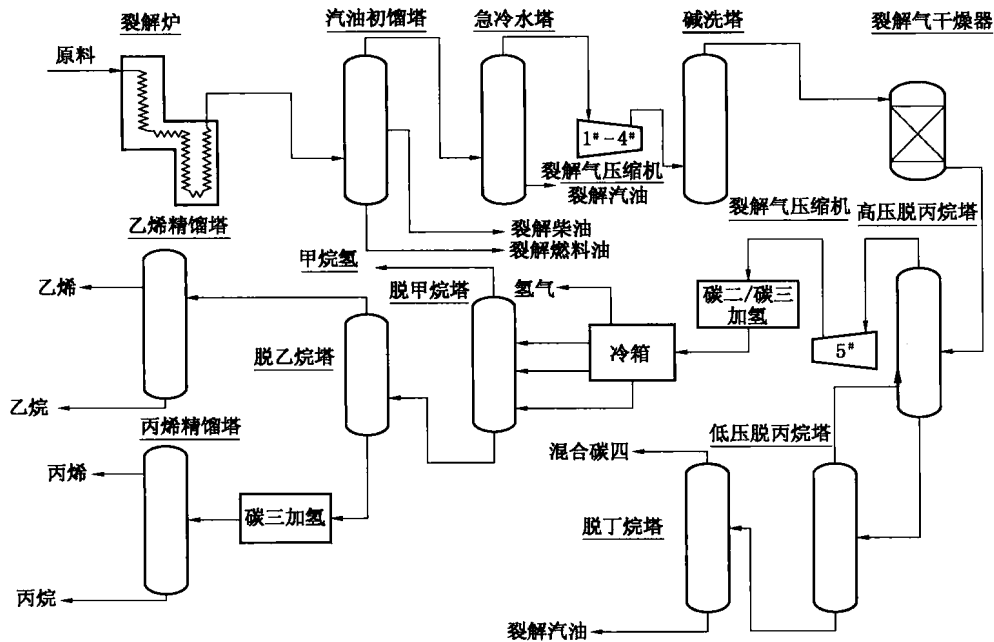


图 2-3 前脱丙烷流程示意图

二、工艺原理

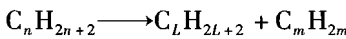
(一) 裂解反应原理

1. 链烷烃的裂解反应

链烷烃包括正构烷烃和异构烷烃, 由于裂解反应性质不同, 其反应机理也不同。

(1) 正构烷烃的裂解反应

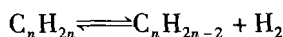
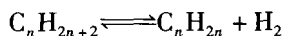
正构烷烃的裂解反应主要有断链反应、脱氢反应及其他一些反应。断链反应是 C—C 键断裂的反应, 单个产物分子的碳原子数少于反应物分子的碳原子数。反应通式为



式中 m 、 n 和 L 表示原子数, 一般情况下 $L < m$, 即: 较大的一个分子为烯烃, 较小的一个分子为烷烃。大分子断链的位置在对称中心或对称中心附近的 C—C 键处, 反应产物能

进一步断链。

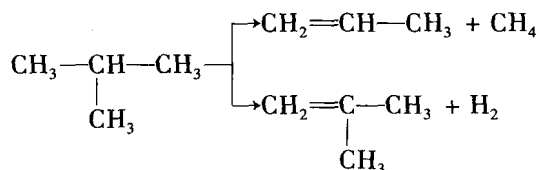
脱氢反应是 C—H 键断裂的反应，产物分子的碳原子数保持不变，反应通式为



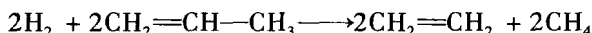
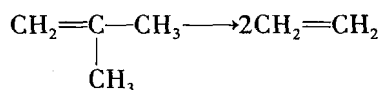
一般认为脱氢反应是可逆反应，在一定条件下达到动态平衡。从热力学数据看，同一正构烷烃分子在同一条件下，断链反应比脱氢反应容易进行。不同分子在同一条件下，分子中碳原子数较多的比碳原子数少的容易发生断链反应。所以，在正构烷烃裂解时，首先是大分子变成小分子，然后是烷烃脱氢变成烯烃，烯烃脱氢变成炔烃，甚至产生碳和氢气。裂解是一个非常复杂的过程，脱氢反应、断链反应及其他反应是交叉进行的。

(2) 异构烷烃的裂解反应

各种异构烷烃由于结构不同，裂解时没有简单的规律可寻，例如：异丁烷的裂解反应应为



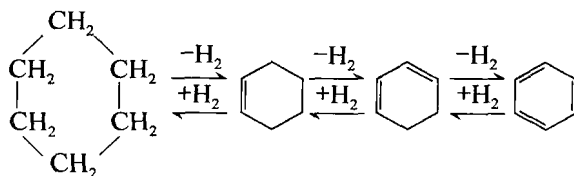
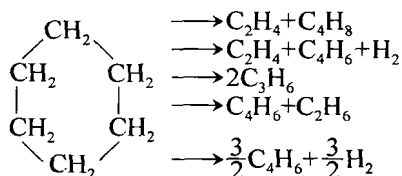
异丁烷一次裂解不能得到乙烯，但异丁烯、丙烯进一步裂解可以得到乙烯。



总之，异构烷烃裂解所得的乙烯和丙烯比正构烷烃低，而氢气、甲烷和碳四以上的烯烃收率高，异构烷烃裂解所得的乙烯与丙烯的质量比大于同原子数的正构烷烃。

2. 环烷烃的裂解反应

原料中的环烷烃在一定条件下可以发生开环反应，生成乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯等，也可以发生脱氢反应生成环烯烃和芳烃。例如，环己烷的裂解反应为



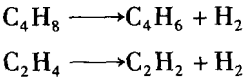
环戊烷的裂解反应为

多环芳烃还可以继续缩合脱氢生成大分子稠环芳烃，甚至生成焦油和炭，所以芳烃含量高的原料不是理想的裂解原料。

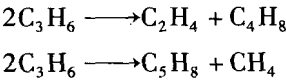
4. 烯烃的裂解反应

由于烯烃的化学性质很活泼，在自然界中独立存在的可能性很小。原油在炼制过程中会产生烯烃，用含有烯烃的原料裂解时，烯烃在裂解烷烃的条件下会发生断链反应、脱氢反应、歧化反应、二烯合成反应和芳构化反应等许多复杂的反应。烷烃在裂解过程中生成的烯烃也可以进一步发生上述反应。例如：

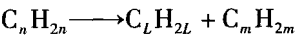
脱氢反应为



歧化反应为

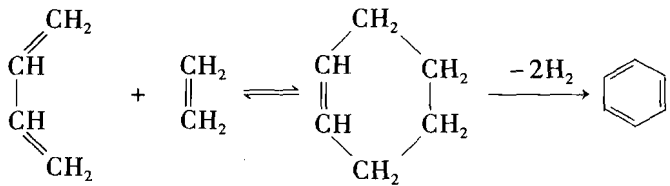


断链反应(临氢条件下)为

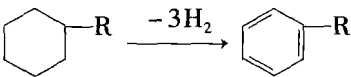


式中， $n = L + m$

二烯烃的合成反应为



芳构化反应为



总之，烯烃的反应特点是既有大分子烯烃生成乙烯、丙烯的反应，又有使乙烯、丙烯、丁二烯消失的反应。

(二) 分离原理

裂解气是氢气、甲烷、碳二、碳三、碳四和裂解汽油等馏分的混合物，并含有少量 CO、CO₂ 和 H₂S 酸性气体及微量炔烃、水等，为避免在深冷部位发生冻堵、加氢催化剂中毒并满足聚乙烯等下游加工装置的要求，需要对裂解气中的杂质进行脱除，然后根据各组分的相对挥发度不同，在不同温度和压力条件下采用常规精馏的方法，逐步分离出乙烯和丙烯等各种产品。

在一定压力下，碳三以上组分可以在常温下分离，碳二馏分则需要在 -30 ~ -40℃ 下进行分离，而用精馏方法将甲烷和氢气分离出来，则需要在 -90℃ 甚至更低的温度下进行分离。因而，乙烯装置需要设置制冷单元向分离系统提供所需冷量。为满足分离过程对压力要求，裂解气在进入分离系统前用压缩机进行升压。

对于某些组分，如丙烯和丙烷的分离，由于它们的相对挥发度很接近，在设计中通常采用增加理论板数和大回流比的方法达到分离要求。