

第六届世界石油会议 报告论文集

第 四 卷

第 一 分 册

中国工业出版社

第六届世界石油会议报告论文集

第四卷 石油化学

第一分册

*

石油工业部石油科学技术情报研究所图书編輯室編輯

(北京北郊六鋪炕)

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ ·印张 $12\frac{1}{4}$ ·字数258,000

1965年3月北京第一版·1965年3月北京第一次印刷

印数0001—1,420·定价(科七) **1.70元**

*

統一书号: 15165·3422 (石油-264)

中譯本編輯說明

第六屆世界石油會議于 1963 年 6 月在西德法蘭克福市召開。有 35 個國家參加了專業報告會。共提供了 277 篇報告。

這個報告集的中譯本是根據第六屆世界石油會議(Sixth World Petroleum Congress)報告論文資料翻譯的。除個別報告論文未列入外，絕大部分均選入本報告集中。

為了便於廣大讀者閱讀，我們盡量將同一專業的報告論文併入同一分冊出版。

中譯本分 8 卷（計分 17 個分冊），將陸續編輯出版。

第一卷——地質、地球物理（分一、二、三、四分冊）；

第二卷——鑽井、采油（分一、二分冊）；

第三卷——油氣加工（分一、二分冊）；

第四卷——石油化學（分一、二分冊）；

第五卷——石油產品組成及分析（分一、二分冊）；

第六卷——油品的應用（分一、二分冊）；

第七卷——儲運、工程和材料（分一、二分冊）；

第八卷——石油工業經濟。

*

*

*

本報告論文集是第四卷第一分冊，內容包括石油化學方面的報告論文 20 篇。

這個報告集可供我國石油科學研究人員、工程技術人員及院校師生參考。

目 錄

石油化学工业中基础原料的制备.....	R.D.魯伯遜 (1)
C ₄ 碳氢化合物馏分的冷加氢精制.....	W.克伦尼西 (11)
用共沸蒸馏和提取法生产純芳香烴.....	K.H.爱森洛尔 (16)
循环热载体裂解烴类生产烯烴的新近經驗.....	P.徐馬尔費尔德 (35)
从原油生产乙烯.....	A.斯坦霍夫尔等 (41)
关于液体烴高温热解的最近經驗.....	H.K.卡姆特奈尔 (52)
用金属盐溶液回收单烯烴.....	H.克列克莱尔等 (60)
英国石油公司的分子篩过程.....	A.A.伊奥等 (77)
四氢萘、煤油和瓦斯油的氧化和磺化.....	H.米那等 (86)
丁烷等石蜡烴低温氧化生成甲醛等有工业价值的氧化产物.....	M.巴卡日达 (97)
輕石脑油用氧部分燃烧生产乙炔的減压方法.....	堤繁 (106)
从石油产品制造合成气的一个有效的工业方法——壳牌气化过程.....	L.W.德海尔等 (116)
二甲苯异构物的催化轉化.....	B.G.阮貝等 (125)
芳香烴氧化制取羧酸和酚类.....	W.W.凱丁 (131)
对烯烴生产控制的原料选择.....	J.A.克劳斯 (136)
石油烴类的輻射热裂化.....	A.V.托普切夫 (145)
环十二烷液相氧化制取环十二醇.....	A.N.巴什基洛夫 (156)
炼油和石油化学流动式反应器中的化学过程的动力学.....	G.M.潘欽柯夫 (162)
用逆流气体洗滌回收 C ₄ 烯烴及二烯烴.....	H.M.威茲 (176)
浸沒火焰裂化原油生产乙炔.....	H.克虜伯等 (188)

石油化学工业中基础原料的制备

R.D.魯伯遜

【摘 要】北美大部分石油化学工业，是从輕质烯烴生产化学品及塑料。生产輕质烯烴的基础原料，是从天然气及从石油炼厂操作过程中得来的乙烷、丙烷及較重烴类。在北美，大多数乙烯及丙烯的生产，是采用天然气及炼厂废气作为基础原料。每个工业过程在选择基础原料时，要考虑原料得来的可能性、購買的价錢、产品及副产品的产率、原料供应的可靠程度、产品销售市场的所在地及类型、制造基础原料的操作費用以及設備 制造的投資費等。

基础原料的制造步驟、包括从来源地收集、运输到本厂內、計量、压缩、除去不需要的組分、干燥、組分分离、貯存及准备进行热解等步驟。用气体原料的操作，要比用液体原料繁复。其中最大的問題是在利用炼厂废气的操作。使用这些废气的复杂地方，是当地气温低，并且工厂位于人口稠密的地方，基础原料的組成及供应量又时常在变动，以及液化輕质烴类貯存的費用很高。这些問題可以利用加拿大蒙特利奥地方的石油化学厂的經驗来说明。

一、引 言

近年以来，从石油直接或間接生产出来的許多化学品一直在增长。因之在討論石油化学工业的基础原料制造时，就必须介紹“石油化学品”这个名詞的定义，不过这个定义也是沒有定論的。由于大部分的化学品都是乙烯及丙烯的反应产品，所以本文的討論范围就限于生产輕质烯烴的基础原料制造。这已包括了本工业的主要部分，其生产的数量仅在北美已达年产約 100 亿磅的化学品。

几乎所有的烴都可以生产輕质烯烴。工业生产上采用从天然气或原油炼制中回收的烴类。基础原料的选择以及制造过程是互相关联的。本文将討論影响原料选择的因素，以及接收、計量、提純、分离及貯存各种物质的設備的操作方法和設計特点。这些設備对于气体基础原料、特别是炼厂废气更为复杂，因之有关这方面的內容就討論得更詳細些。这个石油化学厂所在地气温低，以及其他一些因素影响，制造过程也比较复杂。

二、基础原料的类型

生产輕质烯烴用的基础原料，既可以用气体烴，也可以用液体烴。气体烴包括天然气、以及原油炼制生产的輕质烴混合物（炼厂废气）。天然气及炼厂废气两者都含有甲烷、乙烷、丙烷及丁烷的輕质烴类。炼厂废气尚含有适量的氢及氮。

液体基础原料包括从天然气回收的揮发性較小的烴类（主要是戊烷）、以及石油炼制所得的全部液体产品。通常是采用石脑油、瓦斯油、残余燃料油及原油，其中石脑油是制造烯烴最常用的原料。

三、基础原料选择的根据

烯烃生产的基础原料选择，是选择石油化学厂厂址复杂问题中的重要部分，应该考虑的一些因素如下：

1. 原料更替供应的可能情形；
2. 基础原料的购置价钱；
3. 初次产品及副产品的产率；
4. 供应的可靠程度；
5. 产品市场的所在地及类型；
6. 生产基础原料的操作费用；
7. 购买设备的投资费；
8. 从基础原料生产烯烃的费用。

现将基础原料更替供应的可能性、

原料价格及石油化学品市场所在地的相互关系，利用加拿大的工业情形来说明。如图1所示：西部亚尔伯达（Alberta）省已有了大量的基础原料。亚尔

伯达省储藏了大量的天然气。气体在送至燃料气体市场以前所脱除的丙烷及丁烷，已经超过了市场需要。这里已经建立了一个石油化学品企业，利用原料价格便宜的优点，补偿产品主要市场距离远的缺点。产品市场是在2000哩以外的安大略及魁北克。在这两省中，石油化学品工业是用石油炼制产品——石脑油及炼厂废气为基础原料的。这些原料能够随时供应，但数量不富余，并且售价也比亚尔伯达高得多。不过将石油化学品运到市场的平均运费较低，可以补偿基础原料价格高的缺点。

初级产品及副产品的产率，也能明显地影响基础原料的选择。根据图2所示，这方面的变动情形是很大的。丙烯、丁烯、丁二烯及重质副产品的产率，随着原料分子量的加大而增加。图2中示明从乙烷、丁烷及石脑油原料所得乙烯及副产品的最大产率。显然副产品也是值钱的。“原料的净成本”应该是生产每单位量乙烯的原料购价减去副产品的售价，这一指标是确定基础原料价的较好方法，比只按购价计算要合理些。例如，表1所列是：按净成本为基础，石脑油原料与其购入价相比较，显出是一种较经济的基础原料。

C₃及重质副产品的需要量，远不如乙烯的需要量。不过在北美这却不是一个问题，因

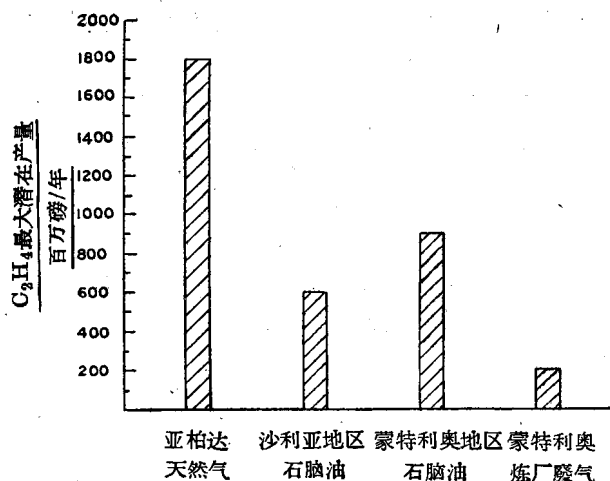


图1 加拿大石油化学品基础原料更替供应的可能情形未考虑原料的各项用途

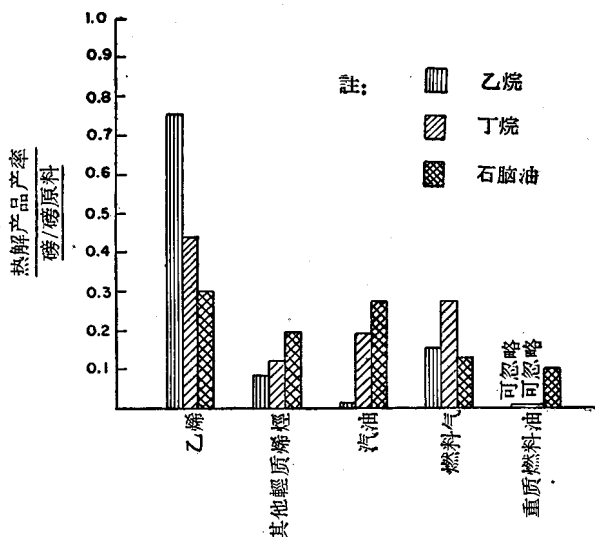


图2 各种基础原料的乙烯及副产品产率比较

为制造乙烯的化学品公司，已经具有大量的轻质烃类，因之产品的比例，是能与需要量成比例的。就石油炼制者来说，在生产乙烯时，副产品的处理已经不成问题。由于这个原因，以及由于乙烯生产

能解决炼制中的问题，所以炼制者通常是用石脑油生产乙烯。乙烯生产之所以能解决炼厂中的问题，是由于它能给过量的低辛烷值石脑油找到了出路。若将石脑油进行热解或重整，则可以制造出乙烯及其他烯烃，以及辛烷值近乎100的混合芳香烃的汽

油馏分。北美石油炼制者通过这条道路，已日渐加多地参加了石油化学品工业。

在欧洲，从气体基础原料得到的轻质烃类，不如北美那么多；欧洲的乙烯生产大部用石脑油为原料，结果是重质副产品过剩。由于一些新的发展，将有可能采用丙烷及丁烷为

原料来生产乙烯，以改善上述情况。这些发展内容计有：世界各地有多余的丙烷及丁烷，北非天然气矿藏量的开发，运输液化轻质烃类的海上大油船（17000吨容量）已经使用，以及有了能在相当低的投资费用下大量储存这些物质的改良方法。

在选择基础原料时，供应的可靠程度也是一个重要的因素。供应的可靠程度可用不受缺货波动影响的原料总量的百分数表示。在亚尔伯达地区，由于基础原料供应大量超过需要

量，所以供应的可靠程度达到了最大值。如果可以廉价地大量储存基础原料（例如石脑油），则买主对于供应可靠程度也可以得到保证。最不可靠的基础原料是炼厂废气。炼厂

表 1 原料的净成本（减去副产品收入）/100磅乙烯

原 料	乙 烷	轻质石脑油
购 价.....	1.80美元	5.00美元
副产品收入:		
燃料气体@25分美金/百万BTU	0.15	0.23
丙烯@9分美金/加仑	0.24	1.00
汽油@12分美金/加仑	0.06	1.80
重质燃料油@2.25元美金/桶	—	0.09
合 计.....	0.45美元	3.12美元
原料净成本.....	1.35美元	1.88美元
计算基准:		
1) 图 2 的产率		
2) 价格——加拿大东部市场价估计		

表 2 加拿大东部年产1.5亿磅乙烯厂基础原料制备的
投资及操作费用

	石脑油 ^① 基础原料	炼厂废气 ^② 基础原料
投资费:		
收货及转运管线.....	150,000美元	1,000,000美元
泵或压缩机.....	50,000	300,000
脱 硫.....	—	600,000
分离及提纯.....	—	700,000
贮 存.....	400,000	120,000
炉子（原料汽化）.....	—	30,000
总 计	600,000	2,750,000
年操作费用:		
收货及贮存.....	60,000美元	23,000美元
压缩或泵送.....	25,000	60,000
脱 硫.....	—	300,000
分离及提纯.....	—	120,000
汽 化.....	—	22,000
总 计	85,000美元/年	525,000美元/年

假设:

①石脑油是用铁道油车收货的，按需要逐日接收原料。设有两个星期的储油器。

②炼厂气是从三个炼厂购来的，与厂平均距离15000呎。有10000呎长的合用管沟。气体已部分脱硫，炼厂中送出压力150磅/时²表压。内中含有50% C₂及较重组分。只设有最少数的储器。

废气的产量及組成，是按小时、日期及季节而波动的。大量儲存气体又是很貴的。补偿这种不可靠性的方法如下：

1. 設計的石油化学品厂，要能够适应很大不同数量及組成的基础原料；
2. 从邻近几个炼厂购买炼厂废气，以減輕由于某一炼厂的供应波动对全部原料的影响程度；
3. 采用可以廉价儲存的可更替原料（例如石脑油）。

最后，在选择基础原料时，也必須考虑用于烯烃生产的基础原料制备的设备投資費用及操作費用。根据表 2 所示：这种投資及操作費用，在用气体基础原料时比用石脑油时要高得多。至于气体基础原料制备所需的复杂设备，将在本章其余部分中提出。

四、基础原料制备用的设备

在生产石油化学品时，其基础原料的制备，須有以下所有各步骤或其中几个步骤的设备：

1. 从供应点来的运输设备；
2. 計量及分析；
3. 除去有害成分；
4. 压缩；
5. 組分的分离；
6. 儲存；
7. 进行热解准备。

对于这些设备的設計及操作方法，已有了許多很好的教科书及文献，并且其中少数已列于参考文献目录中，本文不准备細談这些資料。本文仅就一个寒冷气候国家的一个小型石油化学厂的生产經驗，提供有关資料。

五、收集及运输

液体基础原料例如石脑油的輸送工作，是一个比較简单的大容量运输問題，而气体基础原料的收集及輸送系統是很复杂的。假若这种气体是天然气，則必須从各个油井收集起来，并且用管綫送到中央精制区域去。这里就要建立一个大型中央装置，才能在最低单位費用下精制大量气体。同样，假若原料气体是炼厂废气，則必須从各个生产操作中收集攏来，然后利用管綫送至石油化学品厂。

处理炼厂燃料气体用的装置及其操作是最麻煩的。炼厂气体是处在相对低压下——大約 10 气压——的湿而含硫的气体。炼厂的位置又靠近都市，与天然气井相比，后者是常在边远地方。因之炼厂气体的管綫，常要經過公共及私有产业，通过人口多的区域、跨过公路及街道、必須取得通过鉄道及电力网的許可，并且常常要敷設在地下管綫如下水道、輸水干管等附近。

如果炼厂气是从邻近的几个炼厂取来的，則从每个炼厂到石油化学厂，須要采用分开的管綫輸气。这样把不同的原料隔离而进行不同的精制方法，并且要在到厂后进行各个原料的校核計量。

炼厂气体在生产时为水所饱和。当温度刚达到水的冰点以上时，就会生成固体含水物。因之在寒冷气候内，须在输送以前除去其中的水分，或是将输送管线埋在冰冻线以下。在加拿大东部，冰冻线深达 $4\frac{1}{2}$ 呎。此外在蒙特利奥炼厂地面，地面上覆盖岩石的土层很浅，深度不到 1 呎。开凿这些石头的费用比土地要贵 5 倍。因之就必须进行选择：究竟是装设投资及操作费用高的气体干燥设备，还是建设开凿费用高的深层埋藏管线。表 3 示明一个典型例子，这种建设费大致是相同的。因之就按其他因素来选择例如干燥系统的连续操作费用或是开凿一个为供水或排水管网用的管沟，以便可以装设一段气体管线。

地下管线在大多数地区要遭受电腐蚀。为了防止电腐蚀，管子要用保护层例如聚乙烯带或毡纸及沥青遮层包好。最近的发展是在钢管上用塑料压制涂层，并且在试验装设输送气体用的聚乙烯管线。但是不论采用什么保护层，

表 3 炼厂气体输送设备装设费用的比较

按三个炼厂供应原料，自工厂至炼厂平均距离 15000 呎，
共用管沟 10000 呎计算

项 目	深埋管线	预干燥及浅埋管线
仪表装设		
1. 炼厂.....	45,000 美元	45,000 美元
2. 工厂.....	35,000	35,000
干燥设备.....	—	270,000
管线安装及保温设备.....	585,000	585,000
开凿及填平.....	300,000	100,000
液体中间容器设备.....	35,000	35,000
总 计	1,000,000	1,070,000

若是管沟用石块、卵石等填平，则管子下面必须垫有 6 吋的沙或碎石、然后再用 6 吋厚的同样材料覆盖，这样可以避免管沟回填时损害涂层。

采用镁阳极进行钢管的阴极保护是比较适合的，建议进行土壤电位考察。

当管线横过公用交通设施等如公路、铁道等地区时，这种仔细考虑防止腐蚀及渗漏的措施是非常重要的。管线在这地区损坏是不允许的。为了保证公用事业的安全，最好深埋管线，而不是浅埋管线。所有阀坑须尽可能安放在远距公用事业的地方，并应适当通风及安全地圈围起来。另外，按时检修及维护设备也是重要的。

虽说管线是深埋在地下，炼厂气体经过 1 哩以上距离时，也会有液体冷凝下来，因之所有管线必须向一个方向倾斜，其低向处可以装设除去液体的设备。建议装设至少等于 8 小时所收集液体容量的液体储罐。这种储罐要与液体放空管线相联接，利用气体管线的压力、在一定间隔时间内放空液体。这些液体要吹送到石油化学厂或送回到炼厂中去。

六、基础原料的计量

假若用油槽汽车或铁道油槽车接收油，则可以用秤秤定收货量。若用管线输送油，则需要装设流量积分仪。比较起来说：气体流量的测定很复杂，因之更不容易得到准确的数字。

气体流量的测定，最常用的是锐孔流量计。这里要连续记录流量、温度及压力。由于炼厂气体的组成每天在波动，因之一般只按所需组分——乙烷、丙烷等——的含量付款。因之，这里需要连续取样。样品的分析可以采用实验室的低温分馏仪或气体分配色谱。气体的组成变动时，会影响基础油料制备设备的操作，最好采用连续密度测定及记录仪器，

以便于需要改变操作条件时及时通知工厂操作工。

从管线到测量仪器的取样管线及仪表管线,需要联接到气体管线的顶上。这些管线须尽可能的短,并且还要能连续将气体返回到管线中,而不能装有弯环或留有气穴。在加拿大地区,室外温度可以降到 -40°C 以下,因之仪表管线需要装水蒸汽伴管。将所有测量仪表装在位于管线正上方的暖室内,就可以使用短的垂直仪器管,这可以用于寒冷气候的仪表安装。

炼厂气体的供应,通常是在来源地以及石油化学工厂中进行计量。这样就可以校核售货者的货单。计量的误差可以通过炼制者及石油化学品的操作者之间的合作来校正。

七、气体的压缩

天然气的放出压力是有变动的。从炼厂燃料气体槽来的炼厂废气,通常约为10气压。基础原料制备系统通常是在20~40气压下操作。联合压缩工作是相当简单的,可以采用离心式或往复式压缩机。

对于炼厂废气,有一个问题须着重提出,就是从原料管线直到压缩机管线须装设雾沫分离设备。这种分离器的设计,需要能分离偶尔涌现的液体及液滴。分离器中除去液体用的捕集器,需要作成倒转的斗型,而不是一种浮筒型,因为内中常存有固体。

在寒冷气候内,除去液体用的管线需要用蒸汽保温并要隔热。分离器须尽可能靠近压缩机,以避免分离器及压缩机之间的管线中的冷凝现象。压缩机的进口联接线,需要放在汽缸的上部。

八、酸性组分的除去

天然气及炼厂废气两者都含有硫化氢及二氧化碳。假如这种气体作为燃料,则二者会被脱除到0.1%左右。至于用于石油化学品生产时,则气体中只允许含有10ppm以下的这些酸性组分。

最近以来,用碳酸钾溶液除去硫化氢及二氧化碳反应的方法,已引起了适当的注意。但这些方法没有一种是能将这些组分的浓度降到10ppm范围,现石油化学品生产者采用两段方法脱除它们。硫化氢是利用乙醇胺或二乙醇胺水溶液吸收而除去的,二氧化碳是在淋洗塔中用氢氧化钠溶液反应除去。

用乙醇胺从混合气体中吸收硫化氢是大家熟悉的,并且广泛地在文献中讨论过。乙醇胺的销售者,根据他们对于各种类型气体的经验,能够提供设备的设计及操作方法。石油化学品生产者不难弄到这种方法的。

有一个值得提出的问题,是在输送硫化氢以及从乙醇胺溶液解吸硫化氢时的安全问题。应该防止这种有毒气体的漏出。特别是泵送硫化氢的压缩机须放在室外,或是放在与其他压缩机室隔离的强制通风屏障内。同样,输送富于乙醇胺的泵也必须放在室外,以避免从漏出溶液中汽化硫化氢的集中。

为了除去二氧化碳,常常采用填料塔用氢氧化钠稀溶液与气体进行逆向接触。溶液的稀释以及苛性溶液的补充可以间断操作,也可连续操作。在间断操作中,需要在一个储罐内将氢氧化钠稀释到10%溶液,然后通过淋洗塔将溶液循环,直到未曾反应的氢氧化钠含量降到2%以下为止,然后逐渐用新溶液来置换废溶液。在连续操作中,在连续泵送及测

量系統中，將濃氫氧化鈉與水混合，混合的濃度及速率要直到稍多於與二氧化碳反應所需的量。廢濃溶液排入廢物處理設備。

就煉廠廢氣中的二氧化碳含量而言，這種設備的設計及操作需有很大的靈活性。當煉廠操作失常時，二氧化碳含量可以在1小時內提高60倍。因之非常需要一種設備，來檢查這種改變，這種改變說明煉廠的操作有問題，這時廠際之間的聯繫也是困難的。採用連續苛性鹼加入系統，就可以利用檢定儀器發出的訊號，在預先知道氣體中 CO_2 含量的增加下，自動調節溶液的流量及濃度。

氫氧化鈉通常是以50%水溶液出售的，它能在 60°C 以上腐蝕軟鋼，並在 11°C 時凝固。在寒冷氣候下，管子須用蒸汽保溫及隔熱，儲罐也必須加熱及隔熱。管子及容器如在工作以後已解除應力，則可以採用軟鋼，但要避免高的金屬溫度。水蒸汽管需要在蒸汽管與管子之間有1吋厚的隔熱層。容器需要用內部鍍合金盤管加熱，而不要在容器壁進行外部加熱。

在苛性鹼淋洗塔操作過程中，常可遇見的一個問題，就是烴類冷凝生成霧沫。霧沫作用能夠劇烈地減少淋洗塔的生產量、造成塔的泛濫、並且使苛性液隨著氣體從塔頂攜帶出來。因之必須在進入淋洗塔的原料氣體流中，裝設液體霧沫分離器。苛性鈉溶液的溫度，必須保持在進料氣體溫度以上，以避免氣體在塔中冷卻，結果造成烴類冷凝。看來在苛性液接觸段以上、在塔內裝入一個填充式水洗段也是合理的，以便在工段操作失常時能夠洗出這些攜帶的苛性液。

九、干 燥

氣體基礎原料與水溶液接觸以後，就會在操作溫度及壓力下為水蒸汽所飽和。這些水分必須脫到非常低的露點，以防止凝固以及在以後的低溫分離操作中形成半固體的含水分物。利用二甘醇的逆流接觸洗滌氣體，可以脫水到 -30°C 範圍的露點。至於在更低的溫度下操作時，氣體必須用吸附方法進行干燥。

最常用的吸附劑，是裝於固定床中的活性氧化鋁片；也可以採用硅胶，最近尚採用了分子篩。吸附劑的生產量高及壽命長，使設備的投資費降低，這足以抵償高的吸附劑成本。所有的吸附劑都是用熾熱氣體通過吸附劑床層進行再生的。現至少需要採用兩個吸附床或吸附阱，其中一個進行干燥原料氣體，另一個進行再生。

利用氧化鋁阱操作時，主要的問題是氧化鋁易受苛性鹼液或烴油損害。以上所述的步驟，必須要防止烴冷凝及從淋洗塔中帶出來苛性鹼液。因之在吸附阱的原料入口管線上，必須裝設一個液體霧沫分離器。

液體基礎原料是不必進行干燥的。水蒸汽要和液體基礎原料一同注入到熱解爐中去，所以存在石腦油或瓦斯油中的少量水分，就不會成什麼問題。

十、組 分 的 分 離

氣體基礎原料中所含乙烷、丙烷及丁烷的百分數是變動的。天然氣中的這些物質，其含量可以到10%以下，其餘為甲烷。煉廠氣中所含的飽和及不飽和輕質烴類可以達到20%到90%以上，其餘為氮、氫及甲烷。

C_2 及重质烃类，可以通过一些过程与轻质组分分开；其中包括低温蒸馏、压缩-膨胀循环、吸收、以及这些过程的联合操作方法。至于从这些过程中选择何种操作过程，则不是这里讨论的范围，但是叙述有关蒸馏系统的设计及操作情形，也可以说明其中一些问题。

在一个典型的轻质气体蒸馏系统中，利用分离产品和沸腾的丙烷及乙烯进行热交换，使其冷却到大约 $-100^{\circ}C$ ，然后膨胀到较低的压力及温度，并在蒸馏塔内进行闪蒸；这种塔可以只是一个液体闪蒸汽提塔，也可以具有采用液体甲烷迴流的精馏段。

采用精馏段可以更完全地从闪蒸蒸汽中回收 C_2 及重质烃类，但是在操作炼厂气体时也有缺点。炼厂气体中的重质组分含量可以根据季节变动，从 50% 变动到 30%。所以每克分子重质组分中的甲烷分子率可以加倍，而塔中汽提段的负荷不变；所以精馏段的设计，必须要能适应这种大的波动。但也可以只采用一个回收效率较差的重质组分汽提塔，但投资费比较低且具有操作的灵活性。

利用丙烷及乙烷冷冻来进行原料辅助冷却的方法是很贵的。因之采用分出的产品进行原料冷却的换热器，是按很小的温差设计的。这些气体很清洁，能够采用小的管径、小的管间距、以及采用例如螺纹或片型等特殊设计换热器。

过去大多数低温蒸馏工段曾采用“冷箱”式设计。所有的设备是很紧凑地放在房内或箱中，设备周围空间用隔热物质填满。但是现在更常用的是定型敞开炼厂式装置。每个设备均分别安装，并且用 4—6 吋厚的赛璐珞玻璃或塑料块进行隔热；在赛璐珞块上用铝或不锈钢片保护，使不受气候影响。

设备的建筑材料有 ASTM A300 系低温钢、18—8 系不锈钢、铜及铝。当采用低温合金钢时，欲得到合格的冲击试验，则制作方法是重要的。设备的选购，必须找对本类设备制造有经验的人来担任。

低温蒸馏系统的控制，不需要特殊的仪表。在进料、产品及液体液流中采用连续分析仪，就可以减少操作工的工作。采用封闭环控制传动分析仪的出口就行了。在低温气候下，若在 $-40^{\circ}C$ 温度时能发生冷凝现象时，就需要用蒸汽伴管来保温仪表管线。

十一、儲 罐

若欲使操作波动能够稳定几天或几星期，那末基础原料就需要大量貯罐。小型儲罐仅能使按小时计的波动平稳；当原料供应中断时，使工厂能正常停工。

直到最近，大型儲罐只是用在石脑油及重质液体原料上才经济。最近，已经创立了液体轻质烃类的改良大容积储存方法。其中包括双层球罐或圆柱型罐、盐丘、用混凝土为壁的有顶土坑、或用液体甲烷使邻近土地冻结的贮器。所有这些方法只储存 250,000 加仑以上时才经济。除了盐丘以外，其他容器需要将那些由于吸收太阳热发生的蒸汽，进行收集、压缩及冷凝的设备。由于这些储存方法，是用以储存大量可燃易挥发物质，所以安全上需要将它们放在远离其他设备的地方。

由于大量储存轻质烃类的费用很高，所以通常就采用其他能够保证供应正常的较为经济的方法。在这种情形下，石油化学品生产者，就只建立为弥补气体流量小波动及工厂正常停工及开工所需足量基础原料的容器。为了这个目的，采用圆筒型压力儲罐是最经济的。这些儲罐内的压力相当于罐内原料（乙烷、丙烷混合物）的蒸汽压，每个可装 10000

到 30000 加仑。这里需要保安及防火措施，但其中較小量的儲罐，可以放在操作工段較近的地方，其最小距离为 100 呎。

輸送基础原料到热解炉子去的泵，就石脑油來說是已經标准化了的；但是就液化輕质液体說，却是一个特殊課題。液体乙烷、丙烷等是在压力下在其泡点下儲存的。因之在設計上必須要在泵的吸入压头之下不致汽化。小型儲罐可以安装在泵的吸入压头高度以上足够的高处。如用垂直渦輪型泵，則可装設在坑內，以保証适当的吸入头。传动主軸須要密封以減少漏气。根据检修的記錄，指出这些密封造成的停工比泵本身还要多。在談到机械密封时，泵軸对准应符合严格容度要求，密封处要特別注意清洁。在选择泵时，須注意軸的偏向須最小。

十二、热解方法的考慮

基础原料的选择以及基础原料的制备方法，是与所选定的热解过程有关，反之也是如此。輕质烴类是用低停留時間及非常高热强度設計的管式炉进行热解的。石脑油及重质原料是在較低溫度及用水蒸汽稀释以減少結焦的管式炉中进行热解的。至于裂解液体原料的其他方法，計有流化焦炭方法及流化砂方法，两者的操作方法，是与炼厂常見催化裂化装置操作方法相同。也曾采用过卵石热解炉，这时要将原料液体噴霧到熾热的卵石移动床中去，然后进行热解产生气体，并将焦炭沉积在卵石上；再将焦燃烧以預热卵石，为下一个循环用。

輕质烴类的管式炉热解，需要将原料先行汽化。現用的方法是在换热器中利用水蒸汽冷凝作为热源来进行汽化，或是利用热解炉子烟囱底部的废热回收段（节热器）来进行汽化。若是原料中有了可迭合物质、例如 C_4 及 C_5 烯烴及二烯烴类，則需要采用直形管、而不要用U形弯管的换热器，以便利定期清洗。

由于热解方法是生产乙烯的一种过程，所以炉子設計及操作方法，就不在本文討論范围之内。若是基础原料的选择已适当考慮，使得原料的供应能够可靠，并且基础原料的制备方法的設計及操作已經很好，那末有关热解炉子操作中的許多問題，就可迎刃而解了。

十三、結 論

生产烯烴用的基础原料的加工程度，是与选择的基础原料有关。这种选择需要考虑原料的供应可能性、价格、产品及副产品产率、供应的可靠性、产品銷售市场的地点、輸送及精制費用以及設備的投資費。北美的化学品公司喜欢采用从天然气及炼厂废气回收的輕质烴类，这种原料来源丰富、而且副产品很少。炼油者趋向于使用液体原料，其中主要是石脑油，以便把炼制产品加工成为需要量更大的产品。

利用气体——特別是炼厂废气——制备基础原料較广泛些。但是必須具有收集气体并将其輸送到石油化学品厂的設備，要測定及分析气体流量，脫除硫化氢、二氧化碳及水，从甲烷、氢及氮中分离 C_2 及重质烴类，貯存足量基础原料以穩定工厂的操作，将原料泵送到热解炉子，及炉子进料的預汽化。这些設備的設計，必須要考虑原料分析及流量的变更情况。也必須注意公共安全及工厂安全。寒冷气候使得設計更为复杂，并且增加了基础原料制备設備的投資費用。

参 考 文 献

Book References

- [1] Nelson, W.L., Petroleum Refinery Engineering, 4th Edition, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- [2] Huntington, R.L., Natural Gas & Natural Gasoline, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- [3] Katz, D.L., Cornell, D. et al, Handbook of Natural Gas Engineering, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- [4] Goldstein, R.F., The Petroleum Chemicals Industry, 2nd Edition, Chapter II, F.N.Spon, London.
- [5] Kohl, A.L., & Othmer, D.F., Gas Purification, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- [6] Maxwell, J.B., Data Book on Hydrocarbons, D.Van-Nostrand Company Inc., Princeton, N.J.
- [7] Edmister, Wayne C., Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Gulf Publishing Company, Houston.
- [8] Ruheman, M., The Separation of Gases, 2nd Edition, Oxford University Press, London.
- [9] Perry, J.H. (Ed.), Chemical Engineer's Handbook, 3rd Edition, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- [10] Author (anonymous), Engineering Data Book, 7th Edition, Natural Gasoline Supply Men's Association, Tulsa, Oklahoma.
- [11] Armistead, George, Jr., Safety In Petroleum Refinery & Related Industries, 2nd Edition, John G.Simmonds & Company Inc., New York.

Periodical References

- [12] Davenport, C.H., "Ethylene", Petroleum Refinery, Vol. 39, No.3, Page 125, (March 1960). (Contains extensive bibliography.)
- [13] Kohl, A.L., & Rusenfeld, F.C., "Today's Processes for Gas Purification", Chemical Engineering, Page 127, (June 15, 1959). (Contains bibliography.)
- [14] Atwood, Kenton, Arnold, M.R., & Kindrick, R.C., "Equilibria for the System, Ethanolamines-Hydrogen Sulfide", Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 49, No. 9, Page 1439 (September 1957).
- [15] Janchen, Dr. Dieter, Camag Co., "Activated Alumina for Gas Drying", Chemical Engineering, Page 115, (October 31, 1960).
- [16] Gochrane, G.S., "Molecular Sieves for Gas Drying", Chemical Engineering, Page 129, (August 24, 1959).
- [17] Knaus, J.A., & Patton, J.L., Effect of Feed Composition on the Economics of Ethylene Production, Chemical Engineering Progress, Vol. 57, No. 8, Page 57, (August 1961).

C₄ 碳氢化合物馏分的冷加氢精制

W. 克倫尼西

【摘 要】含有較多的丁二烯的 C₄ 烴馏分是用液体烴类或可液化 的烴类高溫 热解而生成的。但純丁二烯从上述馏分 中的回收受到 C₄ 馏分中所含乙基乙炔及 乙烯基乙炔的不利影响。这个情况与正丁烷 及正丁烯脫氢时 生成的 C₄ 馏分类似。采用 C₄ 馏分的液相选择加氢方法可以除去 C₄ 馏分中的炔属烴。炔属烴的除去是在涓流相 (trickling phase), 低温 (10—20°C), 低压 (約2—6 气压) 及很高的空速下进行的。采用这种“冷加氢”方法可以将炔类完全除去, 而丁二烯 的损失則很小。在这种“冷加氢”过程中不生成聚合物, 因此催化剂的活性不 受到影响。

液相选择性冷加氢方法同样适用于清除 已提取 过丁二烯的 C₄ 馏分 中的 剩余丁二烯和油热裂化制取汽油过程中 C₄ 馏分中的少量丁二烯。一般在 C₄ 馏分含丁二烯較多时对丁二烯都加以回收。在某些情况下当回收丁二烯不够經濟时, 可将丁二烯轉化成丁烯, 而冷加氢的方法就非常适用于这种轉化。

本文主要报导 C₄ 烴馏分的液相选择性加氢。这种选择性加氢方法可用下面三种形式来进行:

一、含丁二烯較多的 C₄ 馏分原料中 C₄ 炔属烴的选择性加氢。

二、用选择加氢法除去 C₄ 馏分中的剩余丁二烯。

三、富丁二烯各种原料中丁二烯的选择加氢。

三种选择加氢方法的原理是相同的, 但由于它們的結果不同 故在下面 分別 加以叙述。

一、含丁二烯較多的 C₄ 馏分原料中 C₄ 炔属烴的选择性加氢

在欧洲, 越来越多的采用液体烴类高溫热解方法制取乙烯。高溫热解不仅产生乙烯而且也产生含 C₄ 烴类化合物的高 沸点馏分。从高溫热解气 中得到的 C₄ 馏分一般含有 20—50% 的丁二烯。为了在經濟上合理地利用 C₄ 馏分, 采用相应的措施从 C₄ 馏分中提取純丁二烯是很自然的事。

由于液体烴的高溫热解是在高溫下 (一般均在 700—800°C下) 进行, 也生成了一定量的炔类烴化合物——不仅生成了乙炔还生成了高沸点之炔属烴, 包括在 C₄ 馏分范围内的炔属烴: 乙烯基乙炔和乙基乙炔。C₄ 炔属烴在 C₄ 馏分中的 含量一般在百万分之一千到百万分之五千之間, 乙烯基乙炔含量比乙基乙炔高, 通常占 C₄ 炔属烴的 50%—75%。

即使用正丁烯催化脫氢的办法来生产丁二烯时, 产品 中也会含有少量的炔属 烴化合物, 主要是乙烯基乙炔。此时炔属烴的含量, 是 C₄ 馏分中丁二烯的百万分之一千五百到

二千五百。

从 C_4 馏分中分离出丁二烯时，馏分中所含的 C_4 炔属烃能起干扰作用——使含炔属烃很少的丁二烯的分离过程进行得很困难，甚至不可能。

为了尽可能的除去浓缩的丁二烯中的炔属烃，曾采用了各种过程——抽提，抽提蒸馏来提纯丁二烯。然而，即使已经采用了各种方法来对付许多发生的困难，得到的结果往往不能满足期望，特别是在处理含炔属烃较多的 C_4 馏分的时候。用上述提纯方法得到的丁二烯中炔属烃的含量比所希望的要高。

像对其他许多基本化学原料一样，对丁二烯的纯度要求也愈来愈严格。炔属烃含量为百万分之五百即为上限，而在大多数情况下丁二烯内炔属烃含量应低于百万分之二百。用于制造聚丁二烯的丁二烯，其炔属烃含量最好在百万分之一百以下。而采用这些分离过程是不能达到上述这样高的纯度的，因此必须用直接精制的方法来除去炔属烃类。为了除去乙烯混合物中的乙炔曾广泛的采用了在技术上比较成熟的气相固定床选择加氢方法。因之，很自然的想到用气相加氢方法除去 C_4 原料中的 C_4 炔属烃类。但是由于此类烃类混合物有强烈的聚合倾向，我们从原则上认为加氢应在尽可能低的温度下进行。

A.G.拜耳染料工厂以前的研究工作和工业实践表明：丙烯原料中甲基乙炔及丙二烯的液相选择加氢可以在低温下进行，此时过程有很高的选择性，催化剂效率实际上没有受到影响，空速可以很高。这个称之为“冷加氢”的过程过去曾在文献〔1〕中报导过。但此处选择加氢的任务要比用 C_4 原料时简单得多。因为 C_3 馏分中需要加氢的组分（甲基乙炔，丙二烯）的加氢速度与不需要加氢的组分（丙烯）的加氢速度之间的差别要比 C_4 馏分中相应的反应速度差距大得多，因而在后一情况下在反应性能都很高的炔属烃及丁二烯之间还要划一界线。

尽管如此，冷加氢法仍然可以很好的用来处理 C_4 馏分。加氢在液相中进行，原料油在氢气流中自上而下的滴入固定床催化剂上，催化剂以块状形式放在垂直的管中。实验证明载在担体上的贵金属适合于做液相加氢的催化剂。反应在低温（10—20°C）下进行，空速很高，可以达到 20 公斤 C_4 原料/小时-立升催化剂。反应器中压力一般在表压 2.5—7 大气压之间。在保持其他条件相同的情况下，加氢的深度及选择性可直接用引入反应器的氢气的量，或者反应器中压力的高低（二者从原则上看是一回事）来调节。反应物从反应器底部导出，进入分离器，在分离器内要保持一定的液面。为了除去氢气中所含的杂质，需要从反应器中排出少量气体。不采用加氢尾气的循环时，加氢本身在比较不稳定的氢气流下进行。加氢尾气中的少量 C_4 烃类化合物可以在稳定塔内回收，或是将此少量气体送回高温热解气体分馏装置相应部分回收 C_4 烃类化合物。

冷加氢所用加氢原料气含氢量至少为 50%，最好含氢 70—85%。这种原料气一般可从高温热解气体分馏装置，丁烷或丁烯脱氢装置和石油馏分的催化重整装置中获得。加氢原料气中不应含有易使催化剂中毒物质，特别是硫化氢和一氧化碳。

这种在很低温度下的液相加氢不会引起聚合物的生成，因此不会使催化剂受到聚合物形成的影响。反应装置可以不间断的操作好几个月，而不必进行催化剂再生。如果在长期运转后需要再生时，可以简单地在 400—500°C 下在反应器外将含氧气体通过催化剂进行再生。

由于在冷加氢过程中没有发生聚合反应，因此不需要将加氢产物进行再蒸馏。加氢原料一般以液态形式送去反应，加氢产物最好也在液相进行进一步加工。冷加氢时净化过程也是在液相进行的，而对于气相加氢来说就需要在加氢前先将原料的蒸发，和反应后的加氢产物的冷凝过程，以后在进行必须的加氢产物的再蒸馏时，还得再次重复上述各个过程。

加氢原料油不能含有硫化氢，一般在高温热解气体分馏过程中就可以脱去硫化氢，不需要单独的脱除原料油中硫化氢的过程。在热分解反应条件下硫醇是不稳定的，因此在 C_4 馏分中一般都不含硫醇。如果在某些场合热的高温热解气体在离开反应器后需用含硫油冷却时，少量硫醇可能混入 C_4 馏分，在加氢前最好依次用氢氧化钠溶液和水洗涤 C_4 馏分。冷加氢的条件是按 C_4 炔属烃类的选择加氢制定的，甲基乙炔，特别是丙二烯往往需要比 C_4 炔属烃加氢更严格的加氢条件(较高的氢压)，结果在 C_4 冷加氢过程中由于丙二烯和甲基乙炔的加氢往往对过程的选择性有这种不良影响：即导致丁二烯的加氢。在冷加氢条件下甲基乙炔一般只有3/4被加氢，丙二烯加氢转化程度还要低。甲基乙炔，丙二烯以及 C_3 馏分对于冷加氢产物的 C_4 切割物的处理也是不利的，比较方便的可在冷加氢前或冷加氢后用蒸馏方法将 C_3 馏分从 C_4 馏分中分割出来。另外一般要求 C_4 馏分中尽可能不含 C_5 馏分，因此最好在冷加氢前将 C_5 烃类化合物除去。经验证明采用新鲜的切割得很窄的 C_4 馏分作为加氢原料是很适宜的。

在所选择的上述条件下，加氢过程的选择性很高——大部分炔属烃类被加氢，只有少量的丁二烯转化成丁烯。这种选择性决定于 C_4 原料中炔属烃类的含量及其在加氢过程中被除去的程度。这种关系可以用数据来说明，

表1中列举的结果是用丁二烯含量约为35% (重量)之 C_4 馏分为原料油加氢时得到的。

表1中的数字说明：从过程简化，和须除去的炔属烃类的除去程度来讲，丁二烯的损失量是在允许范围之内的。

表1 C_4 馏分冷加氢的选择性

	C_4 炔属烃	ppm			
		加氢程度		苛刻	
C_4 原料油	乙烯基乙炔	1000	2000		
	乙基乙炔	500	1000		
		中等	苛刻	中等	苛刻
C_4 加氢产物	乙烯基乙炔	70	<30	80	<30
	乙基乙炔	130	50	120	50
丁二烯损失, % (对进料中丁二烯)		2.5	4.0	4.0	6.0

表2 C_4 馏分冷加氢(除去炔属烃)前后组成

组成, %	原 料	加氢产物
(不包括溶解之加氢气体组成)		
分子% C_3H_8	<0.01	<0.01
C_3H_6	<0.01	<0.01
n- C_4H_{10}	4.20	4.27
i- C_4H_{10}	0.68	0.67
n- C_4H_8-1	22.40	23.43
n- C_4H_8-2	11.45	11.85
i- C_4H_8	26.71	26.75
$C_4H_6-1,3$	33.60	32.44
$C_4H_6-1,2$	0.20	0.15
C_5+	0.46	0.42
丙二烯 p p m	<20	<20
甲基乙炔 p p m	<20	<20
乙烯基乙炔 p p m	2000	40
乙基乙炔 p p m	800	130

表2列举了 C_4 馏分为除去炔属烃而进行冷加氢所得的结果，数字表明大量炔属烃被加氢，只有少量丁二烯加氢转化成丁烯。没有丁烯加氢生成丁烷的反应发生。从含丁二烯的 C_4 馏分中除去乙炔的过程已在两个工业装置上进行，更大的工业装置正在设计和兴建中。