

臺灣石油化學 工業簡介

編著者

鄧 弘 政

正文書局印行

序

縱觀世界石油能源之困境，與夫我國政府十大建設中對於石油化學工業之重視，本校的石油化學科，便應時勢需要，針對各工廠急需，而首先創設。

顧石油化學科，在我國尙在萌芽倡進時代，適於高級職業學校程度之課本教材，幾如麟角鳳毛，不易購得，而坊間更無專書之出版，教學、實驗，俱感困難！

余自承乏中山工商校長後，即與本校教師，着手搜集資料，編著教材，更承校外石油先進專家學者，多所襄助，幸獲完成付梓一計有：臺灣石油化學工業簡介（鄧弘政編著）、化工計算概要（許啓榮編著）、石化機械簡介（周明吉編著）、化工單元程序與操作概論（鄧弘政編著）……等書。

各書壁繁就簡則重實際應用及工廠需要；理論原理，概從簡略，以便高職程度之學生所能吸收。公私交忙，時間匆促，掛漏訛錯，在所難免，尙望海內外先進賢達，不吝指正，感企同深！

台灣石油化學工業簡介目錄

第一章	煉油工業	1
第二章	石油化學之基本原料工業	10
第三章	石油化學中下游工業	33
第四章	以天然氣為原料的工業	35
第五章	乙炔為原料的石化工業	54
第六章	以丙烯為原料的石油化學工業	97
第七章	以丁二烯為原料的石油化學工業	125
第八章	以苯為原料的石油化學工業	131
第九章	以甲苯、二甲苯為原料的工業	164

第一章 煉油工業

1-1 前言

煉油工業專論石油之提煉，本不在討論範圍之內，但因石油化學工業的原料取之於石油與天然氣，而且石油化學工業的研究開發是源於煉油工業迅速發展，煉油量大增之後煉油分離出多量副產品或稱廢料，沒有適當的用途，為處理這些物料，才發展出石油化學工業。所以先對煉油工業有一概廓的認識，對石油化學工業的瞭解多少有所裨益。

1-2 範圍

煉油工業是指將原油提煉製成不同用途的各種油料的工業。

煉油工業包括了無數的操作，可依目的劃分成三大類。

1 分離—利用原油內輕油、煤油、柴油諸餾份及殘留油等，沸點的不同以蒸餾的方法達成分離的目的。

2 精煉—將自原油分離出的餾份經過化學作用，改變其性質或除去實用上有害的雜質的操作或處理。例如烷化加氫脫硫等等，以增高其品質。

3 混合—將精煉出的油料以不同比例加以調配，使之合於一定的規格或特定用途。

1-3 煉油工業的方法

1-3 煉油工業上的主要操作法有下表數種在本節內將簡單逐一介紹。

方 法 用 途

蒸餾法	(A)分離 (B)精製
重組與異構化	品質改進，提高辛烷值。
裂解	將高分子烴類，分解成較小的分子，將重質餾份轉成輕質餾份，以得到較多的汽油成份。
加氫精製與脫硫	脫除硫份及使烯系烴飽和增加安定性。
烷化法	將低分子烯烴類烷化成異烷烴，得到高辛烷值之烷化油。
聚合法	將氣體烯系烴聚合得到較高分子的烴類。
化學及靜電處理法	成品精製，除去微量雜質。
溶劑萃取法	分離與精製。

1-3-1 蒸餾法

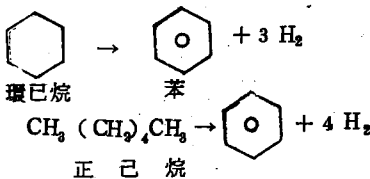
蒸餾是煉油最基本的操作。由於石油為各種碳氫化合物的混合物，如不加以煉製而欲直接使用，則除做為熱源之外，別無用途。為了要謀求更有效的利用，必須將原油分離成數類產品，以符合實際的需要，這種處理方法即為原油之蒸餾。蒸餾的定義是指將液體混合物加熱分離成氣體和液體。由於混合物各組成分具有不同的沸點，在氯化時有先後(或高低)的差別，得以分成數種餾份稱為蒸餾。

煉油工業上蒸餾的方法，因被處理的餾份(物質)具有不同的性質，需在不同的條件下操作，一般蒸餾因操作條件可分成常壓蒸餾，真空(減壓)蒸餾、蒸汽蒸餾、加壓冷凍蒸餾。

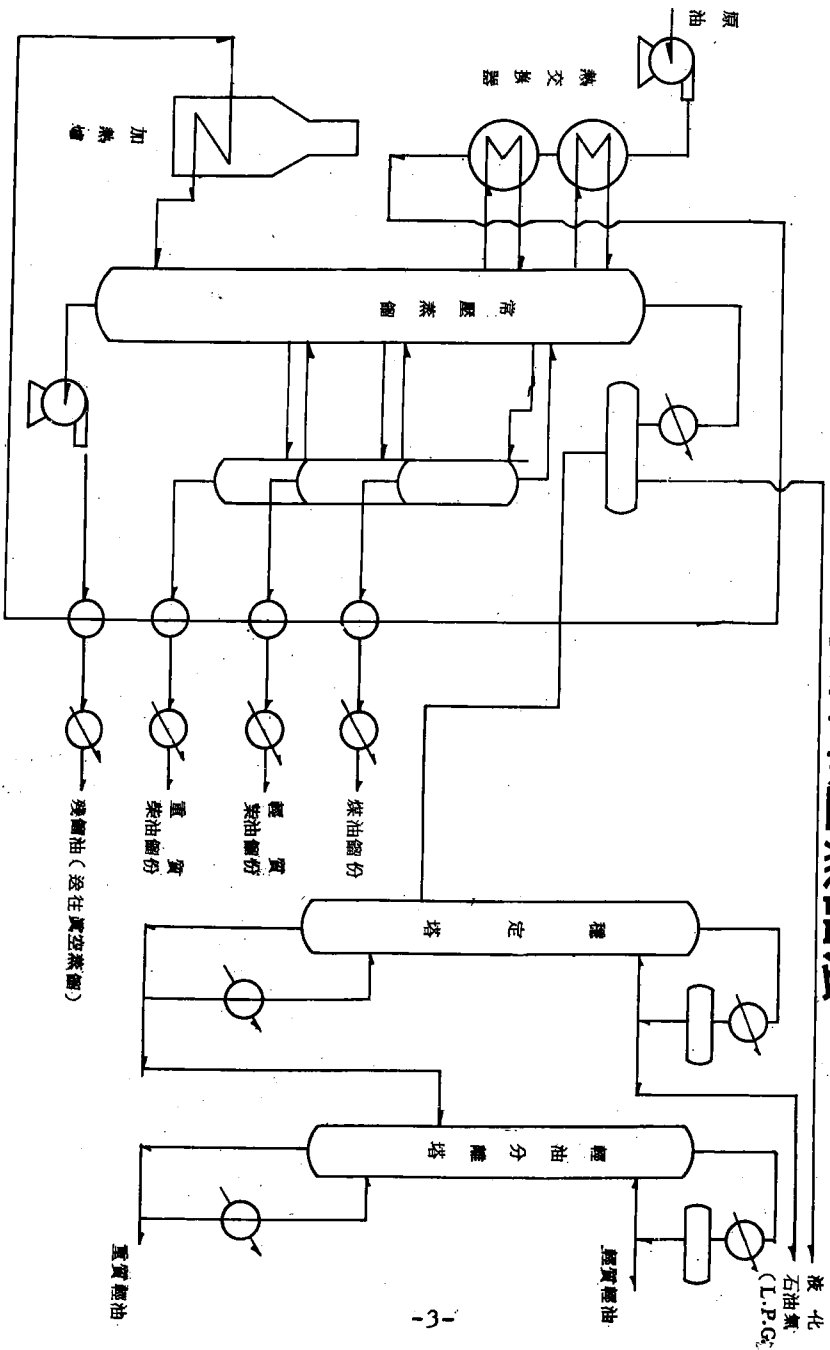
蒸餾方法	定義及用途
常壓蒸餾	蒸餾塔頂壓力等於或略高於當時外界大氣壓者稱之。它是最常用的蒸餾法，操作容易設備簡單，用於分離常溫下為液體的物質，且分解溫度高於操作溫度者。
真空蒸餾 (減壓蒸餾)	利用蒸汽真空促進器或真空泵抽取，使蒸餾塔頂維持在絕對壓力 10 ~ 50 mm Hg 左右下進行蒸餾操作者稱之。它用於蒸餾受熱易於分解之物。
蒸汽蒸餾	自蒸餾塔底直接通入蒸汽使餾出物與蒸汽一同沸騰從塔頂分出的蒸餾方法，其作用與真空蒸餾類似，能在較低溫下進行蒸餾，而防止蒸餾物的分解。
加壓冷凍蒸餾	塔頂壓力高於大氣壓，溫度低於常溫下的蒸餾方法稱之。它用於分離精製在常溫常壓下為氣體的物質。

1-3~2 重組與異構化

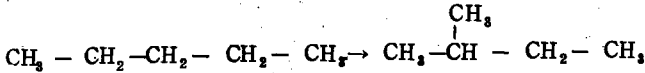
重組是指將環烷烴或鏈狀烴，加熱或觸媒作用下轉變為芳香烴。主要反應如下



煉油工業原油常壓蒸餾法

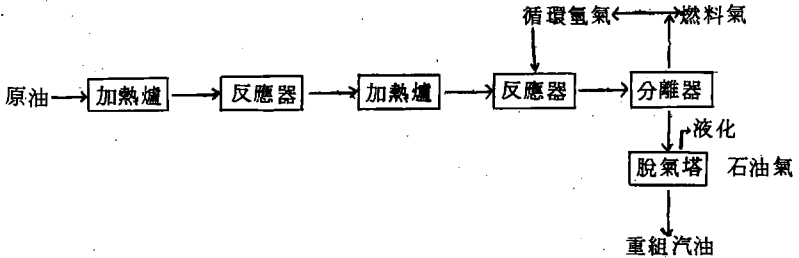


異構化是專指正鏈狀烴在加熱或觸媒作用下轉成具有側鏈的鏈狀烴。如：



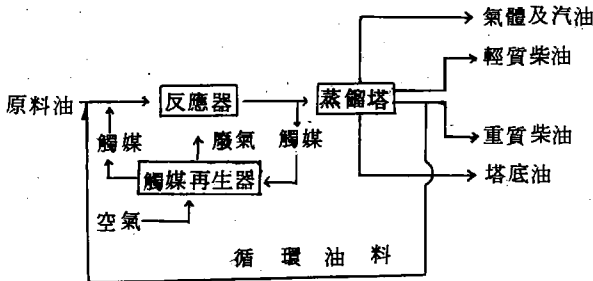
不論重組或異構化用於煉油的目的都是用於提高汽油的辛烷值，除此之外芳香烴的製取也由環烷烴或鏈狀烴行觸媒重組而得之。

重組主要製造過程如下：

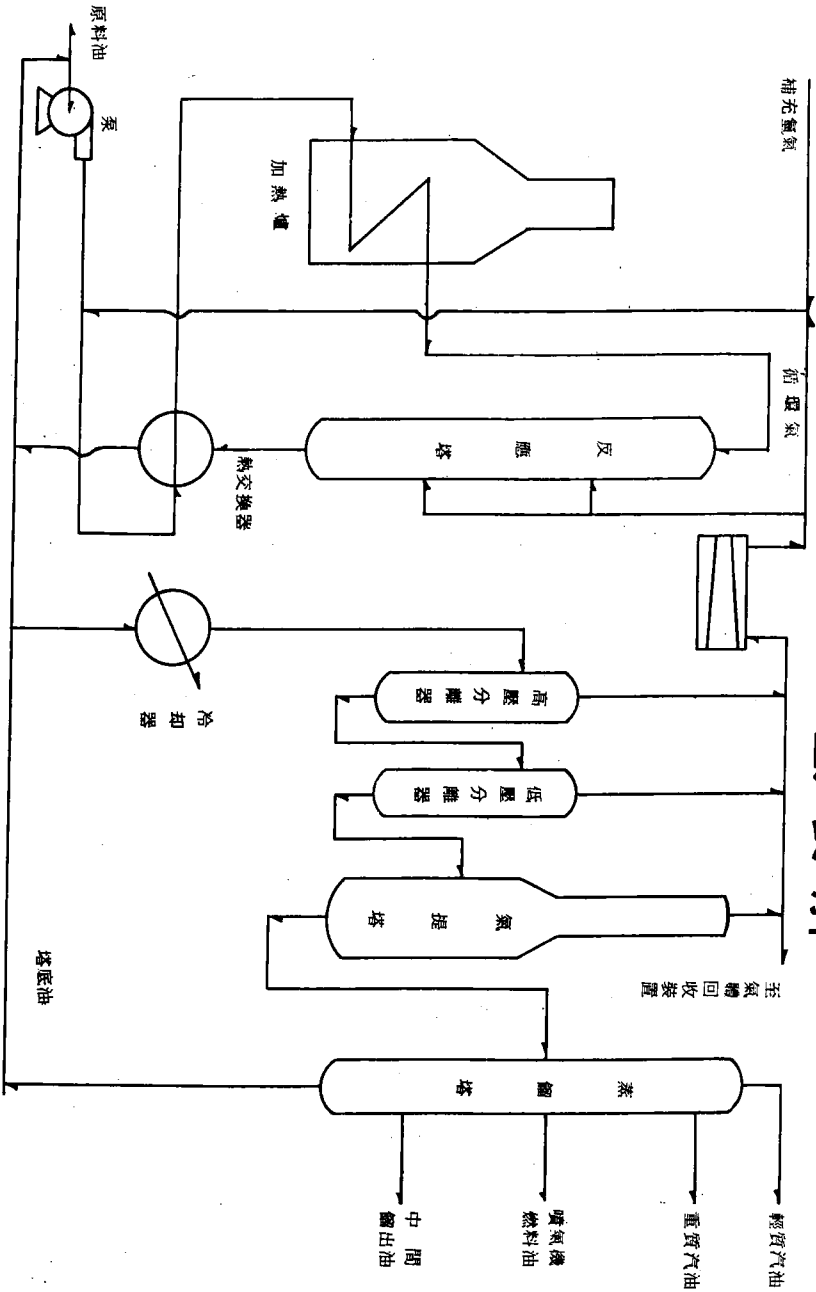


1-3~3 裂解法

裂解分為熱裂解(Thermal cracking)、觸媒裂解(Catalytic cracking)及加氫裂解所謂熱裂解是指大分子的石油碳氫化合物，因熱的作用而分解成數個小的分子。在煉油工業上用於減黏(Vis breaking)和結焦(coking)之用，至於生產乙烯用的輕油裂解也是一種熱裂解裝置。而觸媒裂解是指石油內煤油以上的餾份，在觸媒存在下經高溫裂解，製造高辛烷值汽油的煉製法。熱裂與煤裂產生的汽油在品質上有所不同，煤裂汽油僅含有少量二烯烴，故用液碱洗滌及脫色後，加入抗氧劑即可使用。而熱裂汽油內含有氫氣，少量之 C_1 、 C_2 烴及多量 C_3 、 C_4 烴，又因含較多不飽和烴，可用作聚合汽油及石油化學工業之原料。至於加氫裂解是指原料在氫氣流中，於高溫高壓及觸媒存在之下反應煉製法，在反應塔內發生脫硫、脫氮、脫氧同時較大的分子亦同時裂解成較小的分子，而製成所需的油料。觸媒裂解簡單煉製表示如下：



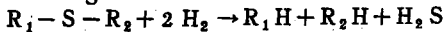
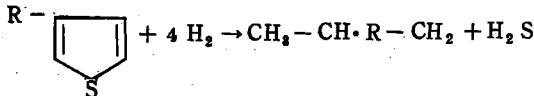
煉油工業加氫裂解



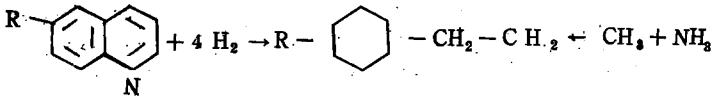
1-3~4 加氫精製及加氫脫硫

加氫精製開發甚早，其本來目的用於重質油之裂解，以使得得到汽油或輕質油料即為前節所述的加氫裂解法。而後由於工業上對油料品質要求日增，因此發展成在氫氣流下行脫硫、脫氮、脫氧、加氫等反應而製得高品質的油料，而不使原料油發生裂解的操作方法，稱為加氫精製。主要反應式列舉如下：

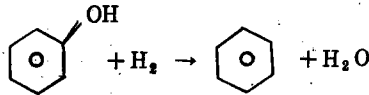
(一) 脫硫反應 (防止毒害觸媒及減少空氣污染等用途)



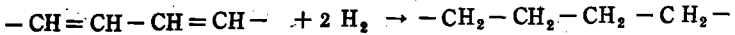
(二) 脫氮反應 (可改進石油各餾份的顏色)



(三) 脫氧反應

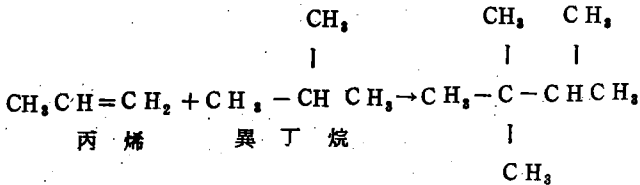


(四) 加氫反應 (增進油料安定性)



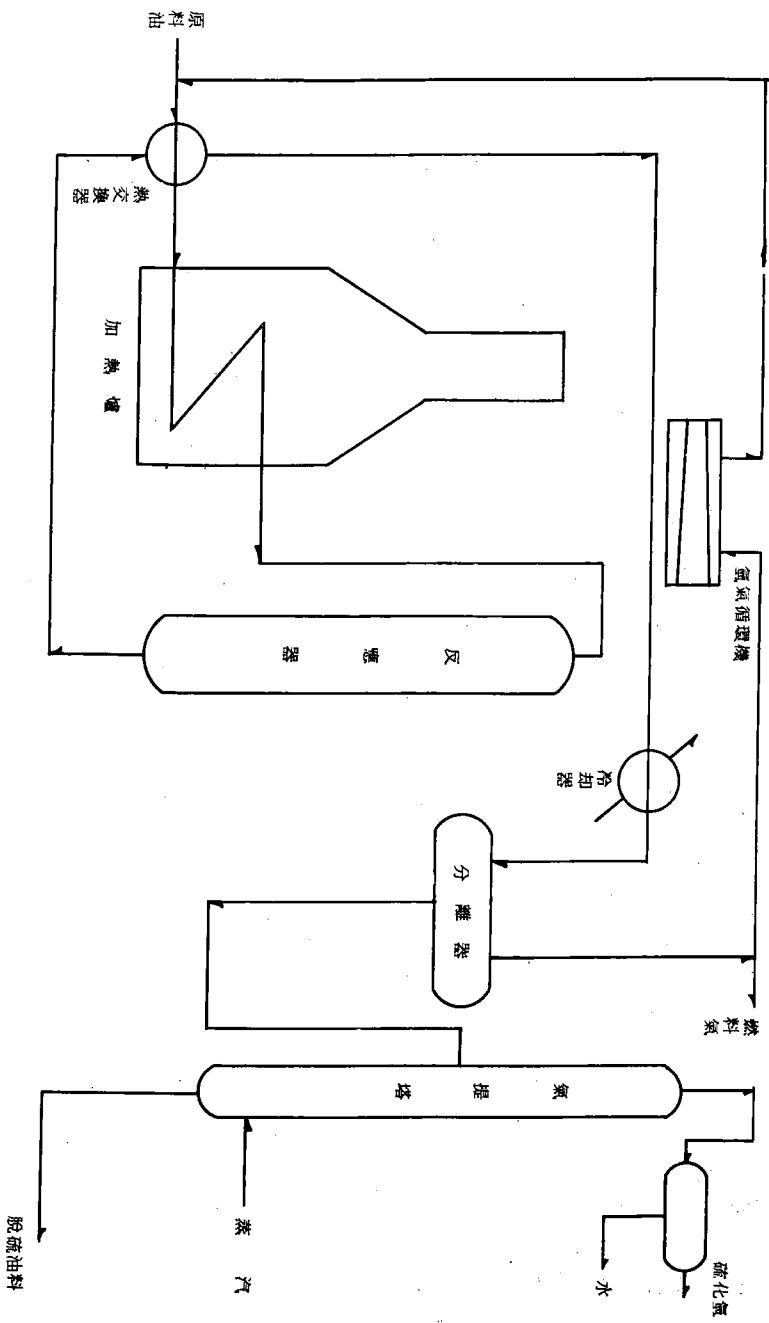
1-3~5 烷化法

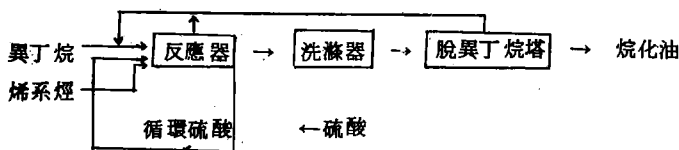
烷化法 (Alkylation) 是將低分子的烯系烴與異烷烴 (主要成份為異丁烷) 結合成具多側鏈的烴類而製成高辛烷值的烷化油。例如下式：



以硫酸為觸媒的烷化法主要製造過程，簡單表示如下：

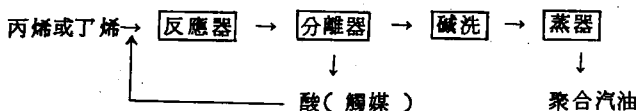
加氢脱硫流程回





1-3~6 聚合法

聚合法 (Polymerization) 是煉油工業上重要煉製法之一，它不同於一般的聚合產生龐大的分子。它僅將數個丙烯或丁烯等氣體烯系烴利用加熱或觸媒聚合成液體聚合體。可供做汽油之用。其主要製造過程如下：



1-3~7 化學及靜電處理法

煉油工業早已利用化學品進行各種精製方法，除了常用化學品硫酸與碱之外，尚有醇胺吸收酸氣，以及使用白土行吸附之處理，其主要目的的路述如下。

硫酸洗滌之功用，在於溶去在石油餾份中含有的氧、氮、硫等化合物及不飽和烴，經過硫酸處理後，可改良成品的顏色，嗅味及安定性等。

碱液用以中和油中的硫酸化合物、環烷酸、酚、脂肪酸等酸性物質，而且能與硫化氫、硫醇類、過氧化物、酸性酯類等化合物反應而除去。

醇胺則常用於除去煉油氣中的硫化氫、硫黃，此外白土用於除去油中的水份及混濁物，它對樹脂類物質及粘性物的吸附效果極佳，因此常用為油類的脫色。

由於硫酸洗滌及液碱洗滌操作時，必須使化學品與油類混合愈均勻，效率才愈佳，也愈經濟。然而油與酸或碱充分混合之後，兩液呈乳化狀態，不易將油質完全分離出，而混在雜質中，隨同廢液一齊排出造成損失。為防止此種無謂的損失，提高分離效果，於是有電氣精製法，利用直流電產生電場對酸鹼的作用力而加速並促使乳化液中的油與雜質完全分離。

1-3~8 溶劑萃取法

溶劑萃取法為使用溶劑分離，採取在油餾份中所希望成分的石油精製法。

溶劑萃取法中最重要的是溶劑的選取，其決定主要因素如下：

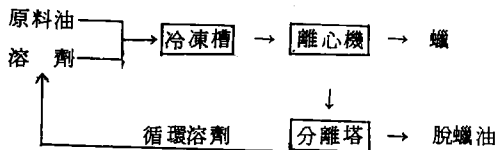
- (1) 選擇性優良。
- (2) 對萃取成份的溶解力大。
- (3) 萃取出的萃取液，易於用蒸餾法將溶劑與溶質分離。
- (4) 溶劑與油之比重差大，且表面張力小。

- (5) 比熱及潛熱小。
- (6) 化學性安定。
- (7) 毒性及腐蝕性小。
- (8) 價廉、易取得。

1-3~9 脫蠟法

脫蠟處理之目的在於維持潤滑油在低溫時有良好的流動性。由於蠟之沸點在潤滑油的沸點之內，故不可能以蒸餾方式進行分離，工業上採用在溶劑存在下冷凍含蠟油，使蠟油結晶再分離之。

其處理過程以方塊圖簡單表示如下：



問題

- (1) 煉油工業的操作依目的可分成那三類？並加以說明。
- (2) 試述主要的煉油法。
- (3) 煉油的蒸餾方法因操作條件不同，大致可分為那幾種？並加以說明。
- (4) 說明重組與異構化的區別。
- (5) 試述裂解法的種類。
- (6) 試述加氫精製的目的與主要反應。
- (7) 試說明烷化法與聚合法之區別。
- (8) 試述化學處理法的種類。

第二章

石油化學之基本原料工業

石油化學工業的原料來自天然氣與石油，其中天然氣可直接做為石油化學工業的原料，而石油則需先經蒸餾，然後取出輕油餾份再經裂解（Cracking）或重組（Reforming）製成乙烯或苯等主要的石油化學工業的原料。而製造乙烯與苯等等化學品的工業，稱為石油化學的基本原料工業，亦即是本章所欲討論的範圍。

石油化學工業基本原料分成二大類：烯系烴與芳香烴。前者包括乙烯、丙烯及丁二烯，是由輕油經過裂解後分離得之。後者包括苯、甲苯及二甲苯是由輕油經過重組後分離得之。由於輕油裂解與輕油重組在製造程序上有許多中間原料在二者之間交錯循環，使實際的工廠二者合成一體，但為了講述方便仍將它分開討論，以下是輕油裂解與輕油重組及產品之關係圖。

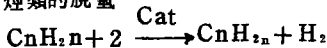
2-1-1 前言

碳氫化合物的分子中，碳與碳之間具有一雙鍵者，稱為烯系烴其通式為 C_nH_{2n} 。又在一分中具有二雙鍵者稱為二烯烴，通式為 C_nH_{2n-2} 。此二者因具不飽和鍵，化學性極不安定，易與他種分子起加成反應及相同分子間起聚合反應，由此種特性，成為石油化學工業上的基本原料，本節所討論的烯系烴只包括乙烯（Ethylene）丙烯（Propylene）及丁二烯（Butadiene）。

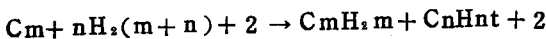
2-1-2 來源

天然氣與石油之中並無烯系烴的存在，在石油煉製過程之中則有部份的烯系烴產生。而工業的真正來源則來自碳氫化合物的裂鍊（Cracking）或熱解（Pyrolysis）從化學方程式則可歸納成以下二類：

1 烴類的脫氫

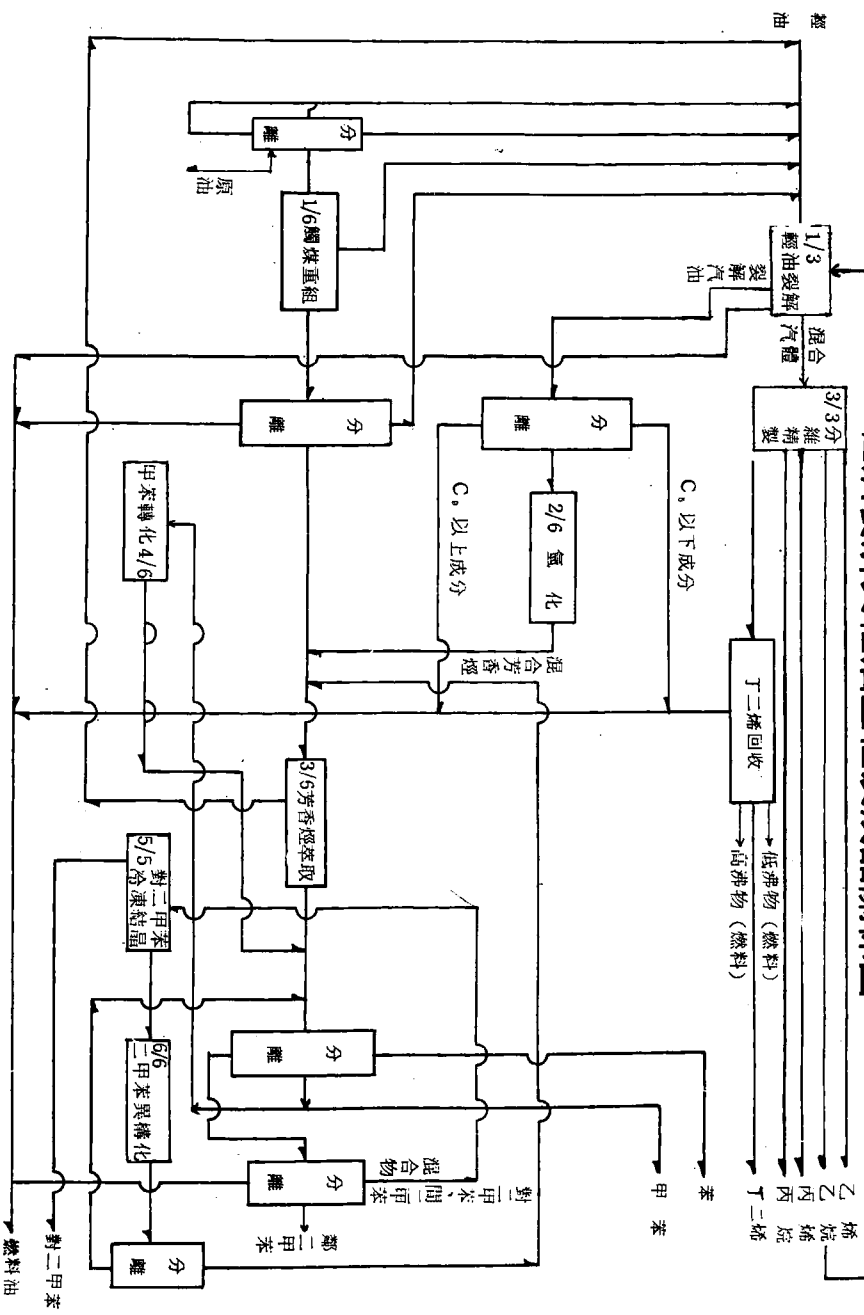


2 裂鍊



在美國百分之四十七的乙烯來自天然氣中的乙烷經過脫氫製得。另外百分之四十七來自煉油工廠的尾氣（Refinery off gas）其他百分之六來自輕油裂解，這是

輕油裂解與輕油重組及成品關係圖

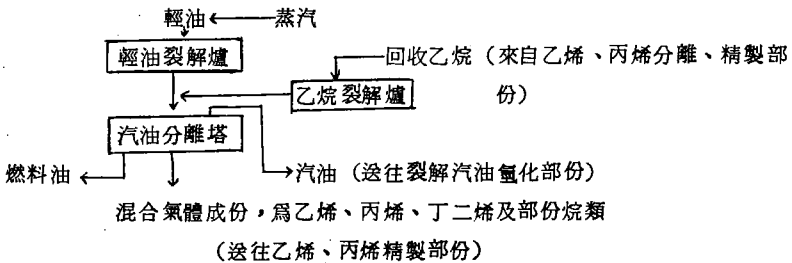


由於美國天然氣貯藏量特別豐富，及煉油工業發達的緣故。相反的在世界其他地區，百分之八十五以上的乙烯都是來自輕油裂解。

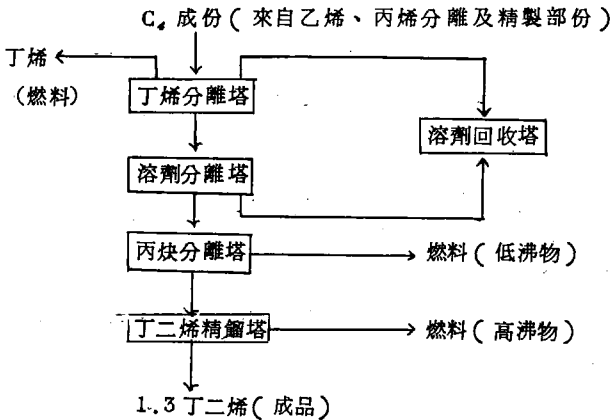
在台灣第一套輕油裂解年產乙烯五萬四千噸，第二套，第三套(A)及第三套(B)計劃年產量各二十三萬噸全部完成之後年產量七十四萬噸，這些乙烯皆來自輕油裂解而台灣北部石油化學中心，頭份之乙烯工廠年產量五萬四千噸，則來自天然氣中乙烷的脫氫。

本章所討論的範圍是以輕油為原料經過裂解產生，乙烯、丙烯及丁二烯的製造過程。其主要製造過程分成三部分(1)裂解部份。(2)乙烯、丙烯分離及精製部份。(3)丁二烯萃取及精製部份。此方塊圖分別表示如下：

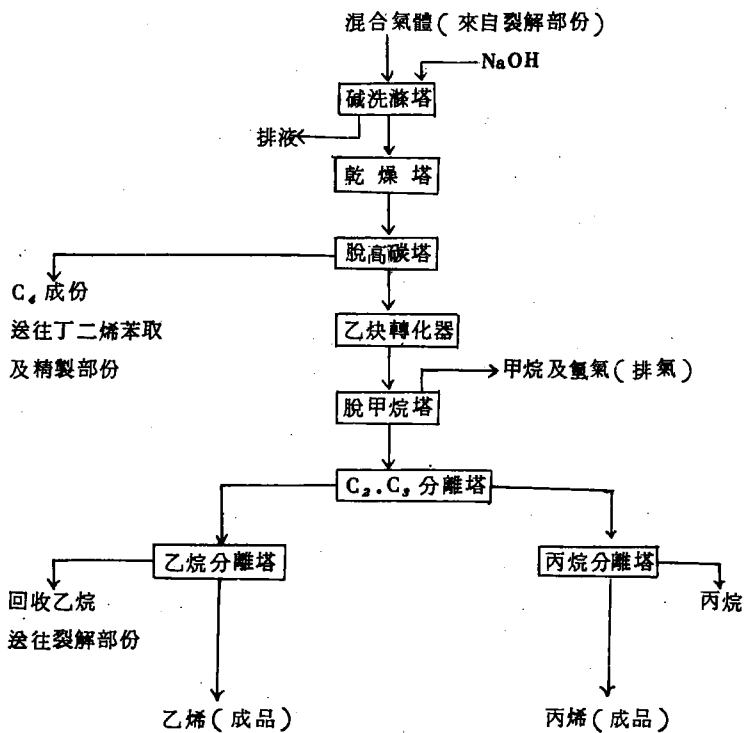
(一)裂解部份



(二)丁二烯萃取及精製部份



二) 乙烯、丙烯分離及精製部份



2-1-3 烯系烴製造流程圖說明

(一) 裂解部份

1 取自貯槽的輕油與來自觸煤重組區分離出的輕油餾份混合後，每kg輕油加入0.5kg的蒸汽，使輕油氣化，進入A-01（輕油裂解爐）在850~900°C之間進行裂鍊與脫氫作用，得到產物可分成三部份。

① 氣體部份包括C₄以下的烴類及氫氣等。

② 氣體部份沸點範圍10~200°C左右。

③ 燃料部份。然後經過廢熱鍋爐驟冷至260°C左右，再進入A-03（汽油分離塔），裂解溫度可以調整乙烯、丙烯及丁二烯的比例，溫度愈高乙烯產量愈多，丙烯及丁二烯的產量減少，溫度降低則反之。

蒸汽加入的主要作用是用以降低輕油的分壓，縮短輕油在爐內滯留時間，可以減少熱裂管內碳的生成率，或將生成炭轉化成水煤氣。

2 從乙烯、丙烯分離及精製部份回收的乙烷進入A-02（乙烷裂解爐），在820°C左右脫氫轉化成乙烯。然後經過廢熱鍋爐驟冷到260°C。

3 經由A-01及A-02裂解物滙合之後進入A-03（汽油分離塔）行加壓蒸餾，塔底分出的燃料油，流入低沸物回收塔直接通入蒸汽，行蒸汽蒸餾，將含於油內的低沸物吹趕回A-03。塔底即可得到工業用的燃料油（副產品）。

4 A-03塔頂分出的氣體，先經過冷凝器冷卻後進入A-04（氣液分離槽），冷凝的液體部份，進入氣提塔用蒸汽吹入除去溶存氣體而後送回輕油裂解爐（A-01），較輕的部份進入氣體回收塔加熱將C₄以下的成份驅出與不冷凝的氣體滙合送往乙烯、丙烯分離精製部份。而塔底得到裂解汽油，送往汽油氫化部份。

(二) 乙烯、丙烯分離及精製部份

1 從裂解部份送來的低壓裂解混合氣，先經壓縮機將壓力提昇9 atm，然後送入B-01（碱洗滌塔）分兩段洗滌，先經碱洗滌再用水洗滌以除去過剩的碱。本塔（B-01）的目的是用以除去裂解時產生的硫化氫與二氧化碳等物質，以減少設備的腐蝕。

2 洗滌後的混合氣體，先冷卻再進入B-02（乾燥器）除去水份，以免在以下的冷凍處理步驟中引起障害。

3 乾燥裂解混合氣，送入B-03（脫高碳塔）蒸餾將C₄以上的成份從塔底分出，送往丁二烯萃取及精製部份。

4 除去C₄成份的氣體，先經壓縮機加壓及加熱器加熱後進入B-04（乙炔轉化