

FOURTEENTH WORLD PETROLEUM CONGRESS

第十四届世界石油大会论文集  
下册

中国石油天然气总公司科技发展局



石油工业出版社



PDG

15977/30

## 前 言

第十四届世界石油大会于1994年5月29日至6月1日在挪威斯塔万格市召开。共有80个国家的2500多名国家石油公司和跨国石油公司的负责人、石油技术和经济专家、学者、国际石油和能源机构和官员出席。大会期间,各国代表共发表各类论文170多篇,并举办了部长级讨论会,讨论各国能源和石油政策。改选了世界石油大会主席、副主席等主要官员。还举办了由各国和石油公司参加的石油展览。

第十四届世界石油大会的主题是:在世界经济继续增长的今天,石油工业面临的机遇和挑战。围绕着这一主题,大会在勘探、开发、下游工业、天然气、储量、环境保护、研究、储运、商业和管理等九个领域,开展了22个论题的讨论。大会的论文涉及到世界石油工业的各个方面,有对某一领域的回顾与展望,有对某种先进技术的介绍和分析,也有对某方面形势的估计和评述。通过会议的讨论可以看出,当今世界石油工业发展的基本趋势是:世界油气剩余可采储量继续增长,油气仍是世界能源的主要构成,油气勘探、开发面临着难度加大、成本、价格和环境保护等多方面的挑战,国际石油合作正在更多的国家和领域拓展。

为了促使我国石油工业上游领域在技术和管理方面有新的进展,迅速缩短与发达国家间的差距,做好与国际石油工业的接轨工作,我们委托石油工业出版社和石油天然气总公司信息研究所将此次大会中的有关论文负责组织翻译、整理、编辑和出版,以供石油工业各级领导、工程技术和管理人员、大专院校师生参阅。

中国石油天然气总公司科技发展局

1994.9

# 目 录

## 石油化工

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| 使用过的塑料废弃物作为一种新的炼油和石油化工原料的展望..... | (3)  |
| 乙烯装置副产品的改质 .....                 | (10) |
| 石油化工与炼油相互关系的发展方向 .....           | (19) |
| 东亚国家石油化学工业的发展方向 .....            | (26) |
| 合成气用作石油化工原料的新机遇 .....            | (31) |

## 超重原油和天然沥青

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| 超重质油和天然沥青的加工：现有可供选择的技术及发展趋势 ..... | (43) |
| 油砂和重油的前景 .....                    | (54) |

## 天然气的加工

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| 世界天然气前景展望 .....                  | (67) |
| 最大限度地减少气田处理 —— 一条提高经济效益的途径 ..... | (71) |
| 管道新技术 .....                      | (78) |
| 降低液化天然气输出设施的成本 .....             | (87) |
| 当前天然气转化工艺的发展现状 .....             | (96) |

## 天然气的应用

|             |       |
|-------------|-------|
| 天然气的应用..... | (107) |
|-------------|-------|

## 储量

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| 石油工程师学会和世界石油大会关于石油储量定义的使用和实施..... | (133) |
| 储量划分的世界标准与地区标准的对比.....            | (142) |
| 增加资源分类是一种勘探决策的工具.....             | (149) |
| 罗马尼亚储量新评估的新成果.....                | (159) |
| 世界石油资源评价和分析.....                  | (165) |

## 供应与需求

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 90 年代的石油供应与需求 .....        | (181) |
| 2012 年欧佩克石油供应展望 .....      | (188) |
| 挪威在满足不断增长的欧洲天然气需求中的作用..... | (199) |
| 世界及亚太地区石油供需前景展望.....       | (205) |
| 未来三十年的两种全球能源方案.....        | (212) |

## 环境

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| 里约会议后的石油工业.....                        | (225) |
| 环境管理——工业界面临的挑战.....                    | (235) |
| 调整社会目标与石油开发：哥伦比亚 CAÑO LIMON 油田经验 ..... | (244) |
| 在更为苛刻的环境要求冲击之下的油气勘探与开发.....            | (250) |

## 安全

|                    |       |
|--------------------|-------|
| 石油工业安全管理回顾与建议..... | (263) |
|--------------------|-------|

## 可利用的资金、税收、风险评估

|                                                |       |
|------------------------------------------------|-------|
| 俄罗斯燃料能源工业的重建.....                              | (273) |
| 环境税和电力市场的放开：对资源报酬和油品市场的影响.....                 | (280) |
| 加拿大石油工业近期基本变化产生的冲击.....                        | (290) |
| 世界石油工业的资金短缺——神话与现实.....                        | (301) |
| 原油价格——风险评估中的基本因素.....                          | (310) |
| <b>环太平洋地区的发展</b>                               |       |
| 环太平洋地区石油工业的发展.....                             | (321) |
| <b>研究</b>                                      |       |
| 壳牌集团对勘探和开发的研究与发展的管理.....                       | (329) |
| 委内瑞拉为迎接国家石油工业未来挑战的研究活动管理.....                  | (338) |
| 中国石油工业科学研究与技术开发机构.....                         | (342) |
| 澳大利亚多学科综合能力的建立.....                            | (347) |
| 合作研究的成功——AOSTRA/ARC/CANMET/INDUSTRY 研究项目 ..... | (356) |
| <b>运输</b>                                      |       |
| 原油海运的现状：运量、船龄分布、航线、经济及所有权等.....                | (365) |
| 搞好石油运输——承运人及其措施.....                           | (371) |
| 输气管网：西欧管网体系、法律及经济框架.....                       | (378) |
| 输气管网：北美管网的体系、法律及经济框架.....                      | (389) |
| 加拿大国家能源委员会对管道安全的管理.....                        | (399) |
| 向市场经济过渡的环境下俄罗斯和其它独联体国家的石油管道运输.....             | (408) |

# 石 油 化 工



# 使用过的塑料废弃物作为一种新的炼油 和石油化工原料的展望

Dr. Rolf Holighaus and Dr. Klaus Schumann, Veba Oel AG, Postfach  
20 10 45, 45896 Gelsenkirchen, Germany; Fritz Wenzel, Veba Oel  
Technologie und Automatisierung GmbH, Johannastraße 2-8, 45899  
Gelsenkirchen, Germany

周建秋 译 陈立滇 校

## 摘 要

液相加氢对氯和惰性杂质不敏感,因而符合加工使用过的废弃塑料的工艺要求。所得产物具有高质量并可直接用作石化过程的原料。

本文将报道一个由 Veba Oel AG 操作的年加工能力为 20 万吨的加氢工厂,其中四分之一的加工能力用于废弃塑料的转化,其余用于加工减压渣油。该工厂使用一种新开发的“解聚器”,使用过的废塑料在其中被液化,使其与减压渣油混合后便于用泵输送。

本文将介绍第一年操作所积累的经验,以及增加废塑料处理能力的计划。新工厂的设计特点,包括成本估算,可说明其它炼油厂是否可以应用这一技术并将使用过的废塑料作为原油。

## 背 景

含烃类的废料被认为是一种日益严重的环境问题,同时这些废料又代表了一种资源,经过适当预处理后可作为炼油厂的原料。

欧洲重燃料油的销售将变得越来越困难,因为约束性的排放限值不久即将生效。重燃料油的主要来源是原油的减压渣油。称之为 Veba-Combi-裂化(VCC)的液相加氢工艺能够将这些渣油转化为高质量的馏份油并得到高的液体收率。该工艺也能用来以掺合的操作方式转化不同类型的废弃材料,如用过的润滑油、脱脂油、用过的溶剂、特别是混合塑料废弃物(MPW)。

液相加氢反应温度为 450~490℃,氢分压为 150~250bar。在此条件下大分子将被裂化,氢加入到断裂的有机键中,而硫、氯、氮等经分离后被转化成它们所对应的含氢化合物,这些化合物可被回收。

液相加氢对惰性固体不敏感,在加氢过程中可以通过专门的措施将这些固体物分离。该工艺的主要目标是将诸如煤、沥青或难于处置的有机废弃物等有机材料转化为有价值的洁净的烃类产品。

裂化过程首先发生在分子中相对较弱的化学键上。键的强度按碳/碳、硫/碳、氮/碳、氯/碳的顺序降低。废溶剂和其它有机废料的净化就利用了这一事实,如图 1 中所示的对乙烷、三氯苯和四氯联苯(PCB)的加氢就是如此。根本而言,氯被转化为 HCl,并就地中

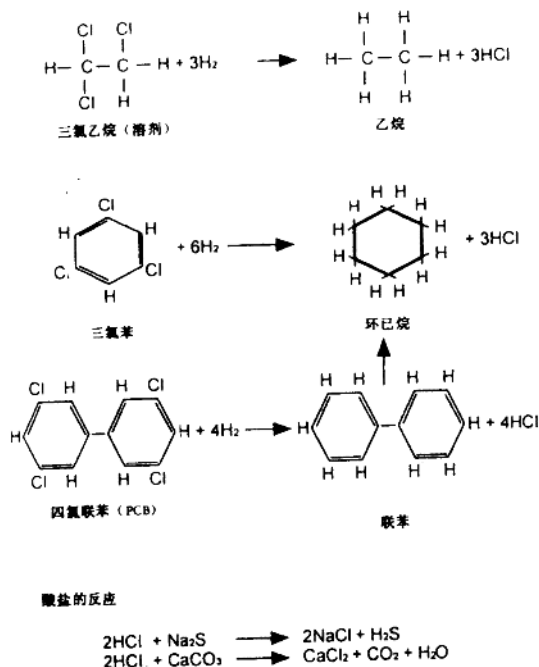


图1 氯化物的加氢

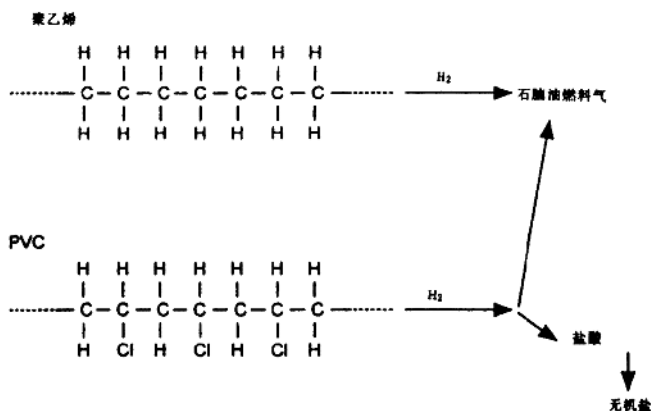


图2 塑料品通过加氢再利用

VCC 工艺的简化流程如图 3 所示。渣油与磨得很细的添加物 I 混合成浆，同时废弃物与中和剂（添加物 II）相互混合。两股物料掺合并与循环气和补充的氢气混合后，一起加热并被送入液相反应器，在反应器中按单程操作方式进行转化。

液相反应器（图 4）没有内部件，并按上流方式操作。温度控制通过冷却气急冷系统来实现。液相反应器出料后，未转化的油、添加物、进料中的氯衍生的无机盐以及惰性杂质在热分离器中完成与气化产物和循环气的分离。热分离器底部残余物料入真空闪蒸器进一步回收

和，例如用氯化钙中和形成氯化钙。

当废弃塑料含有 PVC 时，将其转化为洁净液态烃类的过程，包括聚合物大分子的裂化以及氯的脱除（见图 2）。生成的液态烃类基本上不含氯，可以直接作为石油化工原料再利用。

## VCC 技术

针对煤和渣油的转化，已经开发了 VCC 工艺，并得到了工业应用。该工艺的基础是曾在二战期间用来由煤生产汽油的 Bergius-Pier 技术。该工艺在开始的 15 年期间得到了很大的改进，特别是对渣油的转化实现了 95% 的转化水平，相当于液体体积收率值大大超过 100%。有机废弃物的转化利用了渣油操作的经验，将废弃物与渣油掺合后作为原料。

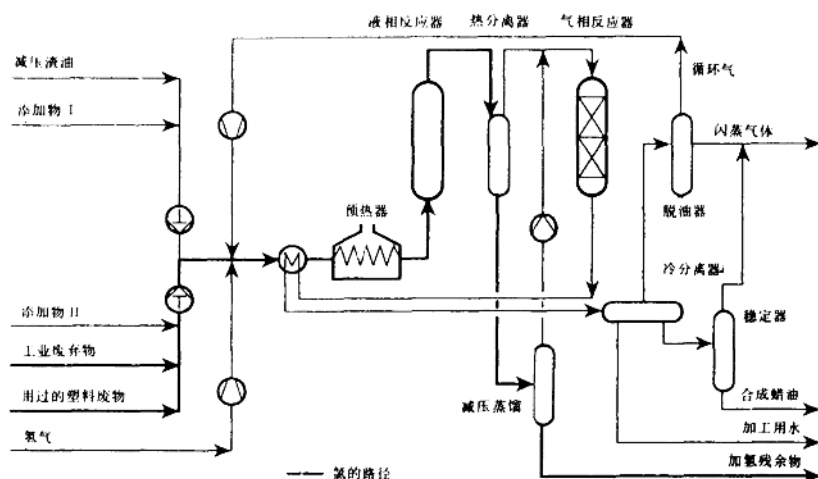


图 3 工业废弃物和用过的塑料废物的转化

馏份油。热分离器的顶部馏出物与回收的馏分油混合后导入直接连接的加氢处理反应器中，该反应器的操作压力与液相反应器相同，但与液相反应器系统相比操作温度略低。该二次加氢处理采用标准的固定床催化剂，生产出一种高质量的合成原油（见图 5），该过程可使其 SCO（合成原油，为已有炼厂的一种优质原料），特别是其氯含量低于 1ppm。

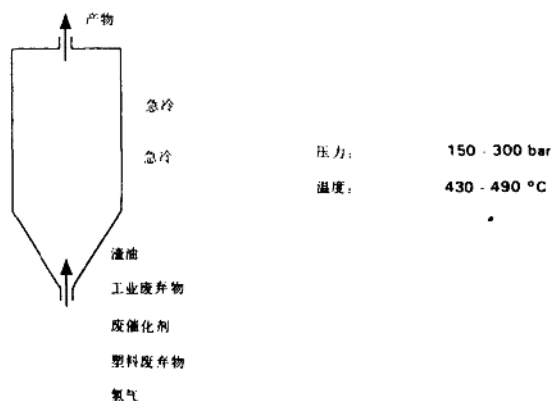


图 4 液相加氢原理

## 塑料废弃物的加工处理

塑料废弃物作为高压过程的原

料需要予以特别的关注。一种方案是将塑料废品研磨成粒径小于 1mm 的颗粒，并与渣油造浆，然后将此浆液用泵送入处理流程。这种思路的缺点是研磨费用很高，而且由于粘度的限制，塑料/油的比例只能限制在 10%（wt）以下。

另一种方案是将塑料在高温下解聚至一定程度，然后将此液化的物料用泵输送至加氢单元。该方法可以达到很高的塑料/油比例，并可以减少必须在加氢过程中予以中和的氯的数量。图 6 中总结了一次中试的结果。塑料废弃物通过解聚分裂成四个部分：气体、盐酸、凝析油和含有惰性物的解聚物。幸运的是大部分的氯可以盐酸的形式回收，但不幸的是烃类产物中没有一种其有机键所连的氯含量可以低到免去加氢处理的步骤。

|              | BCF B 45 | 脱脂渣油  | 产 物    |
|--------------|----------|-------|--------|
| C, %         | 85.03    | 83.49 | 87.03  |
| H, %         | 10.34    | 10.62 | 12.86  |
| S, %         | 3.34     | 0.98  | 0.0373 |
| N, %         | 1.18     | 0.92  | 0.0162 |
| O, %         | 0.60     | 3.70  | 0.05   |
| Cl, ppm      | 1720     | 10200 | < 1    |
| H/P 200 C, % |          | 11.00 | 32     |
| 200 350 C, % |          | 22.00 | 41     |
| 350 500 C, % | 0.60     | 19.00 | 27     |
| >500 C, %    | 99.40    | 11.30 |        |

图 5 向 VCC 流程中加入 30% (表面) 脱脂装置渣油氯的转化和产品质量

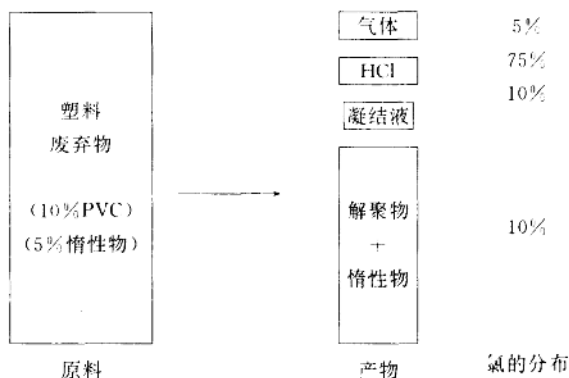


图 6 解聚化

## KOHLEOL-ANLAGE BOTTROP (KAB) 装置

该工厂已建成并投入运行,以演示改进的 Bergius-Pire 技术。为了给一个工业化全规模的煤液化厂提供设计数据,从 1981 年到 1987 年 4 月仅是加工了无烟煤。1987 年该工厂进行了改造,以便能以 24t/h 的能力进行渣油的转化。1988 年 1 月成功开工以后,增长中的渣油份额被含氯废料所取代。加工的废弃物包括废润滑油、废溶剂、数量减少的渣油、气体净化厂失效的活性炭,以及干的油漆渣等。

1992 年 4 月使用废充且未经挑选的塑料进行了一次大规模试车,将大约 60t 这种塑料转化成了高价值的合成原油。在这次试验中,废塑料被研细至 1mm 以下的颗粒。固体进料使用了现有设备而塑料则与渣油一起造浆,然后再泵入流程。

为克服将塑料直接送入 VCC 主物料流时的粘度限制,安装了一个新的操作单元(塑料废弃物的解聚化,见图 7)。它包括一个大的储藏设备 (1800m<sup>3</sup>),一个包括供热单元的解聚反应

器，以及用于分离来自解聚器的气体、凝析油和盐酸的装置。液化的塑料废弃物与渣油混合

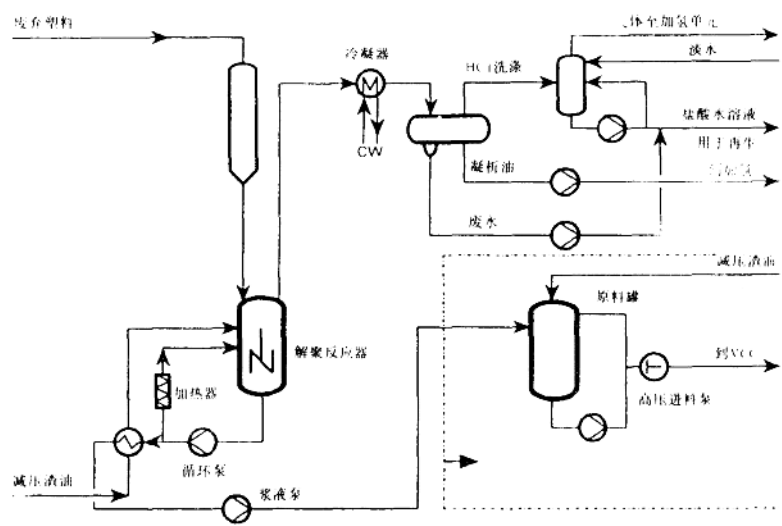


图 7 塑料废弃物的进料系统

后导入到加氢厂现有的原料罐中。

原料准备单元设计成 5t/h 的塑料废弃物处理能力，于 1993 年 9 月起用。设计能力可在 1993 年 11 月达到，并且有可能超过 50%。

### 与炼油厂连接的大规模 VCC 车间

如前所述，塑料废弃物总是与原油渣油掺和后再进行加氢处理。塑料/油比可以高达 1 : 3。生产出的部分合成原油还需进一步处理，让其进入重整装置（汽油）或裂化装置（减压瓦斯油）。因此将此（加氢）改质装置与炼油厂紧密连接具有很大的优越性，炼油厂还可向其提供能源和水，并可接收废物料流。图 8 是这种部局的示意图。

对一个总转化能力为  $1.35 \times 10^6 \text{ t/a}$  的工厂，其相应的进物料和出物料如图 9 所示。根据大型的基础工程以及大件设备的价格，对这样的工厂进行了投资估算。投资估算中已包括的流程部分在图 8 中用虚线勾出的“组合界区”表示。投资估算值高达 10.20 亿德国马克（1993 年价格）。

根据合成原油、减压渣油、能源等目前的市场价格，塑料废弃物必须给出大约每吨 200 德国马克的“入门费”，才能按照炼油厂的标准使这种加工操作有利可图。

### 新 进 展

至今只为 PIDV 试验所证实的概念如果得到应用，塑料处理的能力将可大为扩展。根据这些试验，解聚过程可控制为最大程度地提高凝结油的产量。这种凝结油不含任何固体。因此有机键连的氯通过缓和加氢便可除去。

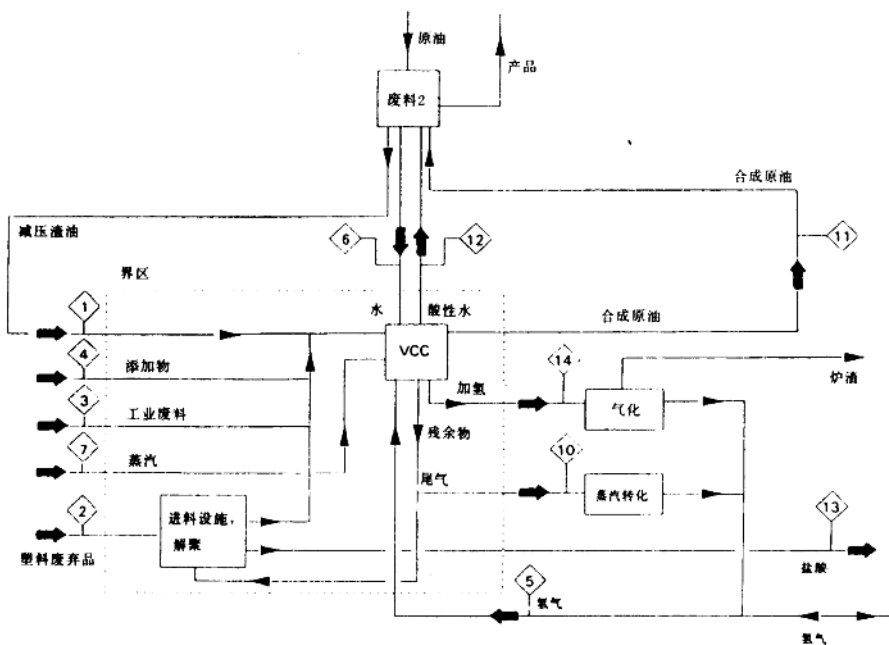


图 8 VCC 装置与炼油厂结合流程

利用 Bottrop 工厂已有的加氢反应器再外加额外的解聚转化能力, 用中等投资规模, 就可使 Bottrop 工厂具有每年数十万吨的塑料转化能力。

图 10 所示为解聚器作为一个分裂器工作, 其出口物料可用不同手段进行处理。

## 小 结

混合塑料废弃物 (MPW) 作为原料再利用自工业角度而言也是实现的。解聚/加氢的主要优点是:

- (1) 不必对不同种类的塑料进行分选, 可节省原料准备的成本;
- (2) 高的液体收率;

| 原料      | t/a       |
|---------|-----------|
| ① 减压渣油  | 1 000 000 |
| ② 塑料废弃物 | 270 000   |
| ③ 工业废料  | 80 000    |
| ⑤ 氢气    | 54 000    |
| Σ       | 1 404 000 |

| 产物      | t/a       |
|---------|-----------|
| ⑪ 合成原油  | 1 055 200 |
| ⑩ 尾气    | 160 000   |
| ⑭ 加氢残余物 | 78 000    |
| Σ       | 1 293 200 |

图 9 主要进物料/出物料数据

- (3) 高的合成原油质量, 使其不受限制地在现有炼油厂应用;
- (4) 不存在与原料有关的污染问题。

Bottrop 现有工厂的处理能力 (40000t/a) 通过适当投资, 在短期内就可大为提高。

对大规模工厂的费用估算表明, 使塑料废弃物通过加氢作为原料再利用与其它方法相比

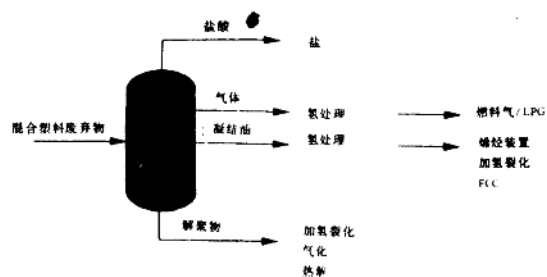


图 10 解聚化（高深度）

具有很好的竞争力，如果必须考虑严格的环保限制，则该方法与热利用方式相比也具有很好的竞争力。

## 乙烯装置副产品的改质

J. Cosyns, B. Torck, Institut Français du Pétrole, 1 and 4 Avenue de  
Bois Préau, 92506 Rueil-Malmaison Cedex (France)

钱蕴华 译 陈立滇 校

### 摘 要

乙烯装置的获利能力很大程度上取决于其副产品的改质。粗  $C_4$  物料的改质已成为很大的挑战。目前的问题在于如何使丁二烯过剩和异丁烯短缺二者之间得到合理调整。世界  $C_4$  市场的显著变化使矛盾开始产生。西欧和远东国家被迫用共聚化方法来转化掉含有丁二烯和异丁烯的粗  $C_4$  物料的增加量。同时,由于对无铅汽油需求的增长,以及洁净空气法案的条款,使得对 MTBE 的需求急剧上升。其裂化的方法只有提供了一个短期的解决办法,目前已用丁二烯的选择性加氢来取代,这样可以生产一部分正丁烯并保留了异丁烯供 MTBE 生产之用。正丁烯通过骨架异构化再转化为异丁烯以增加 MTBE 的生产。使正丁烯改质的另一途径是经过岐化制取丙烯。这一过程增加了蒸汽裂化装置的丙烯/乙烯比,同时避免了乙烯生产量的降低。本文将讨论以上三种工艺技术。

### 引 言

乙烯装置的获利能力不仅取决于乙烯与原料的价格比,同时也取决于副产品的改质。世界范围所进行的大多数长期预测,都认为乙烯、丙烯需求的增长速度超过了丁二烯(表1)。

表1 世界烯烃需求量平均增长率

|     | (%/a)     |           |           |
|-----|-----------|-----------|-----------|
|     | 1986~1990 | 1990~1995 | 1995~2005 |
| 乙烯  | 5.6       | 3.7       | 3.1       |
| 丙烯  | 5.9       | 4.5       | 3.9       |
| 丁二烯 | 4.4       | 2.5       | 2.3       |

丁二烯是在石脑油裂解制乙烯、丙烯时的副产品,到1995年为止丁二烯消耗的年增长率仅为2.3%,丙烯与乙烯的年消耗增长率各为4.5%与3.7%。可以预计,尤其是对于主要用石脑油为蒸汽裂解装置原料的那些国家,如欧洲与亚洲,丁二烯的过剩量将进一步增加。因而,粗  $C_4$  物料的改质将面临很大的挑战,目前面临的问题是如何在丁二烯过剩与异丁烯短缺之间进行合理调整。世界  $C_4$  市场这些明显的变化开始导致一些矛盾的产生。西欧与远东国家被迫通过共裂化的方法将含有丁二烯与异丁烯的粗  $C_4$  物料的增加量进行转化。同时,由于对无铅汽油的需求的增长以及洁净空气法案的条款,对 MTBE 的需求急剧上升。这一趋向已经导致了异丁烷脱氢生产异丁烯的一些大装置的建设。从另一方面看,某些乙烯生产者采取将富含丁二烯馏分再裂化的方法,实际上是破坏了有价值的异丁烯。此外,裂解炉结焦问题迫

使裂解深度降低以及随之而来的乙烯产率的降低。为提供更获利的解决办法, IFP 开发了从丁二烯生产有价值产品的新路线:

- (1) 丁二烯选择性加氢制正丁烯;
- (2) 正丁烯骨架异构生产异丁烯 (ISO-4 过程);
- (3) 通过歧化反应以 2-丁烯生产丙烯 (Meta-4 过程)。

## 通过选择性加氢使富含丁二烯的馏分改质

针对丁二烯过剩这一问题, 许多公司已经决定建立加氢装置, 如表 2 所示。

表 2 富含丁二烯馏份的加氢装置

| 公司                              | 地点                   | 开工时间 | 工艺     | 产品 |
|---------------------------------|----------------------|------|--------|----|
| <b>Europe</b>                   |                      |      |        |    |
| Ruhr Oel                        | Münchsmünster (德国)   | 1991 | IFP    | 丁烷 |
| Dea                             | Wesseling (德国)       | 1993 | IFP    | 丁烯 |
| Huls                            | Marl (德国)            | 1992 | Huls   | 丁烯 |
| Exxon                           | Fawley (英国)          | 1992 | IFP    | 丁烯 |
| Statoil                         | Stenungsund (瑞典)     | 1993 | IFP    | 丁烯 |
| Shell                           | Moerdijk (荷兰)        | 1993 | IFP    | 丁烯 |
| Basf                            | Antwerpen (比利时)      | 1993 | BASF   | 丁烯 |
| Norsk Hydro                     | Bamble (挪威)          | 1994 | IFP    | 丁烯 |
| Kaucuk                          | Kralupy (捷克斯洛伐克)     | 1995 | IFP    | 丁烯 |
| Repsol                          | Puertollano (西班牙)    |      | IFP    | 丁烯 |
| <b>Middle East-Asia-Pacific</b> |                      |      |        |    |
| ICI                             | Matraville (澳大利亚)    | 1990 | IFP    | 丁烷 |
| Daelim                          | Yeocheon (韩国)        | 1980 | Lummus | 丁烷 |
| Lucky                           | Yeocheon (韩国)        | 1991 | Lummus | 丁烷 |
| Samsung                         | Daesan (韩国)          | 1991 | Lummus | 丁烷 |
| Hyundai                         | Daesan (韩国)          | 1992 | IFP    | 丁烷 |
| Honam                           | Yeocheon (韩国)        | 1992 | IFP    | 丁烷 |
| Han Yang                        | Yeocheon (韩国)        | 1993 | IFP    | 丁烷 |
| CPC                             | Kaoshung (台湾)        | 1993 | IFP    | 丁烯 |
| Maruzen                         | Chiba (日本)           | 1993 | Lummus | 丁烷 |
| Petrokemya                      | Al-Jubail (沙特阿拉伯)    | 1993 | IFP    | 丁烷 |
| Oil Ref. Ltd                    | Haifa (以色列)          | 1981 | IFP    | 丁烷 |
| Chandra Asri                    | Serang (印度尼西亚)       | 1993 | Lummus | 丁烷 |
| Titan                           | Pasir Gudang (马来西亚)  | 1994 | IFP    | 丁烯 |
| NNPC                            | Port Harcourt (尼日利亚) | 1994 | IFP    | 丁烷 |
| Reliance                        | Hazira (印度)          | 1995 | IFP    | 丁烯 |

加氢可以是选择性的或是总体的。总体加氢主要产生丁烷，丁烷可毫无问题地再循环至蒸汽裂化装置或销售于液化石油气（LPG）市场。大约有 12 套总体加氢装置已在运转或正在建设中。这种情况在韩国尤其突出，该国对丁二烯的需求有限但裂化原料短缺。与此相反，如表 2 所示，欧洲开发的装置主要是将丁二烯选择性加氢生产正丁烯，因而本文侧重于这一特定情况。

表 3 富含丁二烯馏分的典型组成

| 操作苛刻度          | 石脑油蒸汽裂解 |      |
|----------------|---------|------|
|                | 低       | 高    |
| C <sub>3</sub> | 0.3     | 0.3  |
| 正丁烷            | 5.2     | 2.8  |
| 异丁烷            | 1.3     | 0.6  |
| 1-丁烯           | 16.0    | 13.7 |
| 2-丁烯           | 11.9    | 10.6 |
| 异丁烯            | 27.4    | 22.2 |
| 丁二烯            | 37.0    | 47.5 |
| 炔烃             | 0.4     | 1.8  |
| C <sub>5</sub> | 0.5     | 0.5  |

表 3 列出了富含丁二烯馏分的典型组成。

可以看出，丁二烯含量可高达约 50%，炔烃含量可达 2%。

这一馏分安全而有效的选择性加氢，需要一种能应付下列挑战因素的工艺过程<sup>[1]</sup>：

- (1) 控制这一高度放热反应释放的大量热量；
- (2) 避免丁二烯与炔烃的聚合；
- (3) 高活性高选择性催化剂的设计；
- (4) 基于详细的动力学模型对依原料组成而变化的产品选择性作出预测。

所提出问题中的前二点可以通过低压液相操作来解决。这种工艺的流程如图 1 所示。

丁二烯加氢大部分在主反应器中进行。流出物部分循环到第一反应器中，以降低丁二烯的浓度从而限制反应的放热性。过程的关键参数显然是循环/进料的比例。循环比过低时会导致催化剂床层中的热点；过高的循环比例则将降低丁烯的产率。中间体的浓度（在主反应之后）也是一个关键因素。部分丁二烯是故意使它保留在液体循环中以抑制丁烯加氢。后加工反应器的

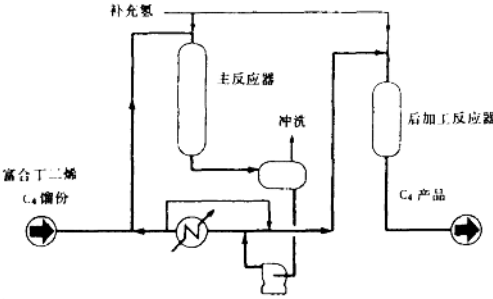


图 1 IFP 对富含丁二烯 C<sub>4</sub> 馏分的加氢过程

设计使得 1-丁烯/2-丁烯可维持较高的比例，或者最大量生成 2-丁烯。

聚合级 1-丁烯的生产需要使丁二烯的残留量不超过 50ppm，在某些情况下则需要在 10ppm 以下。常规的钯催化剂的异构化（双链转移）速率过高，不能在高转化水平下得到良好的 1-丁烯的收率，而高转化率是降低丁二烯残留物浓度所必需的。IFP 所开发的由 PROCATALYSE 工业化的双金属催化剂 LD-271，可以明显抑制不需要的异构化反应。通过调整钯的电子性质，即使在残留丁二烯浓度低于 10ppm 的情况下也能使 60% 的丁二烯转化为 1-丁烯。

1993 年 11 月 IFP 转让了 10 套富含丁二烯馏份的选择性加氢装置。其中 3 套装置已经运

表 4 工业性能实例

| 反应器数 <sup>①</sup> | 产品中丁二烯量，% | 丁烷增量，% |
|-------------------|-----------|--------|
| 1                 | 0.5       | 2.1    |
| 2 个串连             | 0.2       | 0.5    |

①预期周期为 2 年，不需要备用反应器。

转。表 4 总结了工业性能的两个实例。

## 通过正丁烯骨架异构生产异丁烯

由于到 2000 年之前 MTBE 需求的增长速率极快,许多公司都开发了通过骨架异构将正丁烯转化为异丁烯的过程。这一新过程的竞争对手是从丁烷混合物生产 MTBE 的过程。该过程先将异丁烷从丁烷混合物中分离出来,再将正丁烷异构化为异丁烷,然后将异丁烷脱氢为异丁烯。

上述两条路线的获利能力很大程度上决定于原料即丁烷和蒸汽裂解 C<sub>4</sub> 馏分的价格,这两项占生产成本的大约 70%。当 MTBE/优质汽油价格比接近 1.5 时,从正丁烯生产 MTBE 要比从丁烷生产 MTBE 更有吸引力。

富含丁二烯馏分的选择性加氢提供了一种主要含有正丁烯和异丁烯的物料。在将异丁烯转化为 MTBE 之后,可以得到很高浓度(~90%)的正丁烯物料,这是骨架异构化反应很好的原料。

### 1. 热力学和动力学因素

图 2 所示为因温度而异的各种丁烯的平衡浓度。可以看出,异丁烯的平衡转化率随温度的降低而增加。

考虑到可用于这一反应的催化剂的实际活性,操作温度一般必须在 400 °C 以上,才能使异丁烯的平衡转化约达 40%。

可以使用的催化剂有二类:分子筛催化剂和基于氧化铝的催化剂。两类催化剂都各有优缺点。分子筛催化剂的活性和选择性都较高,但对杂质较敏感,更难于再生,制成具有足够机械强度的球状非常困难。

氧化铝催化剂活性与选择性较低,但抗杂质的能力要好得多,易于用常规的蒸汽-空气脱焦法再生,而且机械强度很高。

### 2. IFP 工艺 (ISO-4) 的开发

为实现催化剂的高活性同时保持对异构烯烃的良好选择性,必须使操作条件最佳化。

1984 年起 IFP 就开始了轻质烯烃异构化领域内的催化剂开发<sup>[2,3]</sup>。这一类型的反应强烈地依赖于酸性中心的存在,一些强的酸性中心所起的作用是催化不希望的二次反应:烯烃聚合。反应机理是典型的酸催化机理,包括质子加成,烯烃双键后的碳离子的形成。

用于骨架异构化的催化剂是一种主要以氧化铝为基础的催化剂。这种氧化铝与 IFP 连续再生重整过程 (CO-tanizing 过程) 所用的催化剂载体相同。

基于这类选择性催化剂,IFP 进行了大量的中型装置的试验。对工业催化剂进行的中型装

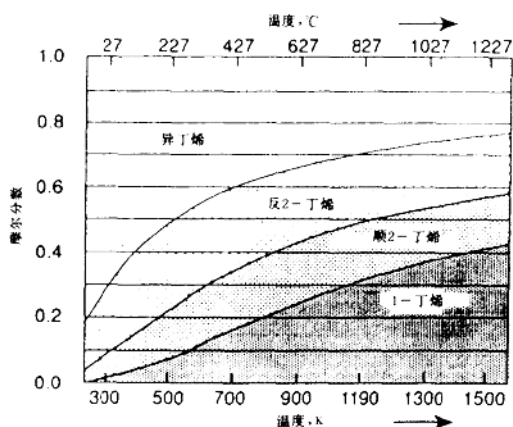


图 2 丁烯的平衡浓度