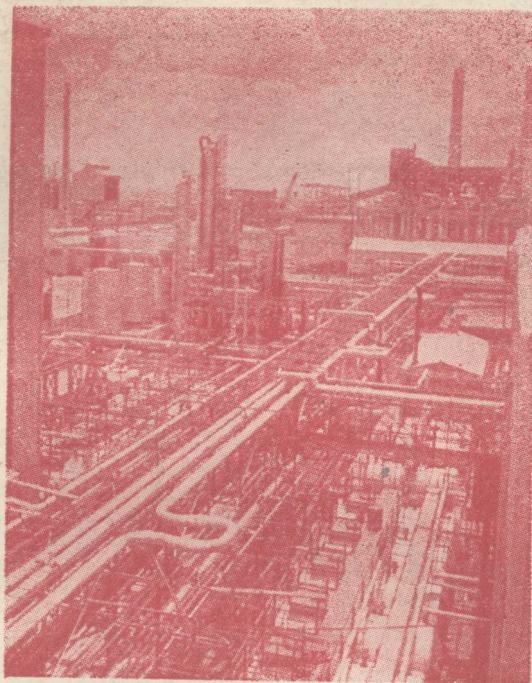




南非合成石油厂介绍

张乐澧译

石油工业出版社

內 容 提 要

本書譯自“英國化學工程”雜誌 (BRITISH CHEMICAL ENGINEERING) 1957年第5、6、7、8、期。書中主要介紹了南非合成石油工業的情況。全書共分造氣、合成、以及產品回收和加工等三部分。

這本書對我國石油工作者，特別是對從事合成石油工作的同志來說，是一本有參考價值的書籍。

統一書號：15037·569

南非合成石油廠介紹

張 樂 禮譯

石油工業出版社出版 (社址：北京六鋪炕石油工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第0832號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

787×1092 $\frac{1}{32}$ 開本 * 印張1 $\frac{1}{2}$ * 27千字 * 印1—2,500冊

1958年12月北京第1版第1次印刷

定價(10)0.18元

前 言

在第二次世界大战之前，已有不少旧式的費托合成工厂在德国建立，作为从煤得到液体燃料的途径之一。但在战后，而各国在合成流程的研究工作上合成工業并没有得到发展，有了不少收获。

南非到目前为止基本上还没有发现有石油儲藏，但却有大量的高灰分烟煤。因此就有需要发展煤煉油工業。1951年，南非石油、煤及煤气公司(S. A. Oil, Coal and Gas Corporation)开始筹建一个合成厂，沙索尔(SASOL)就是这公司的簡称。建設工程是由美国开洛格公司(M. W. Kellogg Co.)及西德的阿奇(Arge=Arbeit-Gemeinschaft Lurgi and Ruhrchemie)企業承包的。这两公司分別根据它們自己发展的方法建造了以反应器为中心的兩個不同系統，但也有一些设备是共同使用的。阿奇建造的是五个高速固定床反应器，作为合成第一段用。設計年产量为53 000吨的初級产品。开洛格建造的是兩套疏相流体化反应器，設計年产量約5110万加侖的液体产品；这个厂的石油总产量相当于南非石油需要量的20%。

在产品回收方面，建立时也是由兩公司分开設計建造的，因此在介紹时也將分別敘述。索沙尔产品种类很多，除了蜡与液体燃料外，还有三十余种副产品，主要为化工原料。

全書將分造气，合成及产品回收三部分来介紹。

目 录

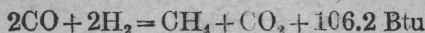
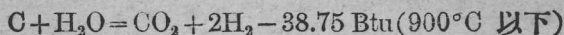
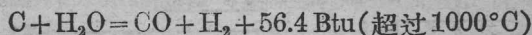
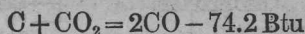
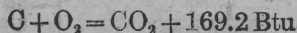
前言

第一章 原料气的制备	1
I. 原料气的来源	1
II. 气体的纯化	6
III. 气体的重整	9
第二章 合成	12
I. 阿奇合成部分	12
II. 开洛格合成部分	17
第三章 产品的回收及加工	23
I. 阿奇合成产品的精炼	23
II. 开洛格合成产品的加工及回收系统	27
III. 其他产品的回收	36

第一章 原料气的制备

I. 煤的气化

煤的气化是应用德国在 1930 年后所发展的鲁奇加压气化炉进行的，共有九套。原料为煤，蒸汽和氧气。氧气是用改良的林达法制备的。共有六套林达制氧设备，其中五套经常运转，一套备用。每套每小时生产纯度为 99.1% 的氧气 347 000 标准立呎，含 0.03% 氧的氮气 675 000 标准立呎及含 2.6% 氧的氮气 675 000 标准立呎。煤是应用高灰分的烟煤，自 $\frac{3}{8}$ 至 $1\frac{1}{2}$ 吋均可。总的说来，气化炉主要是一固定床加压发生炉，顶上加煤与底部出灰都是半连续式的。氧气与蒸汽的混合物在气化炉的顶部加入，混合物的成分要调节得使产生的煤气成分合乎需要，而且要维持温度，不使灰渣生成煤渣。当热的气体上升时就把煤加热，使其中挥发分在气化炉上部被蒸出。加压有利于多原子分子的气体生成，例如 CO_2 ， CH_4 及 H_2O 等，而提高温度有利于 H_2 及 CO 的生成。在气化炉中发生的主要反应为：



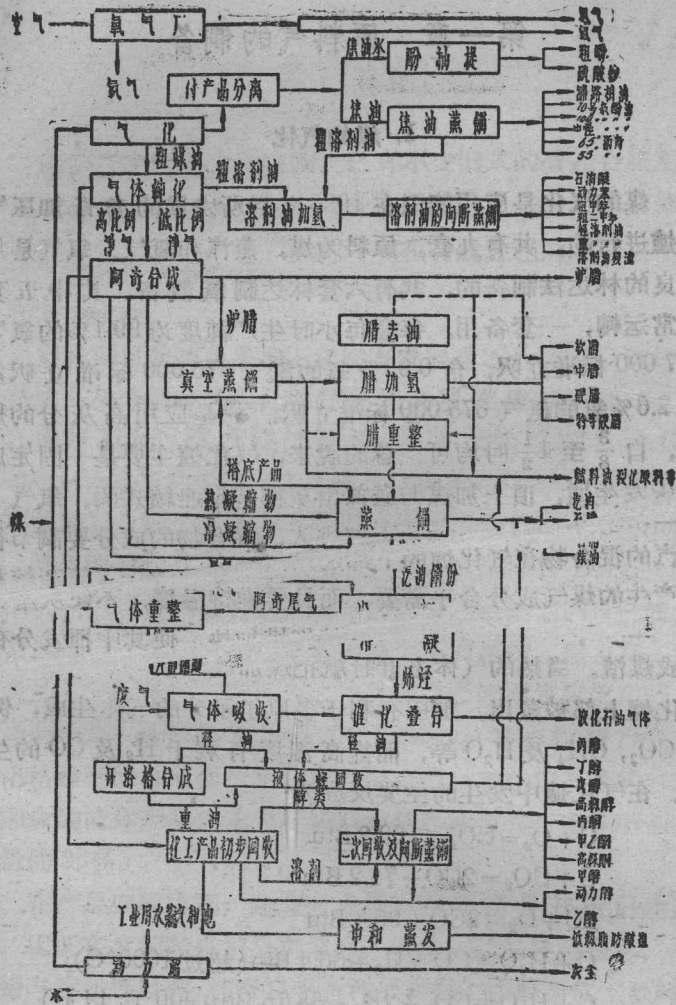
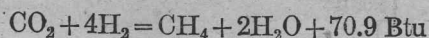
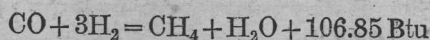


图1 全厂流程图



大部分的反应都是放热的，所以要用水套来吸收放出的热量。并同时产生了气化时所需要的蒸汽。气化爐的内部也用水冷却。

高压气化有下列优点：

- (1) 工厂佔的空间縮小(但設備投資也要增加一些)；
- (2) 有利于 CO_2 及 H_2S 的除去；
- (3) 气体輸送較容易。

但也有缺点：

- (1) 蒸汽轉化效率低，因此消耗量增加；
- (2) 甲烷的生成，对于合成的气体來說是不利的，但可用氧气蒸汽把甲烷重整去掉。

图 2 所示为一典型的沙索尔气化爐及附屬設備。这种爐子設計得特別适合于含 28—30% 灰分的煤。現用的煤灰分有較高的軟化点 (1260°C)，所以熔結就不成为严重的問題。

气化爐的操作过程如下：煤自斗中加入至容量为 $6\frac{1}{2}$ 吨的煤槽，每隔七、八分鐘加一次，然后用气化爐的气体把槽加压，煤再加到气化爐的旋轉分布器上。当槽中煤加完后，槽中气体就降至常压，放进儲气柜。

爐棚与煤分布器都被一垂直空心軸所支住，此軸从气化爐的頂部通底部，并用水冷却。在水套中发生的蒸汽在混合器中与氧及高压过热蒸汽混合。混合物进入气化爐底部的三根管子內，后者成三个环分布燃料床中。

出灰槽先用高压过热蒸汽加压，灰然后从气化爐排入槽

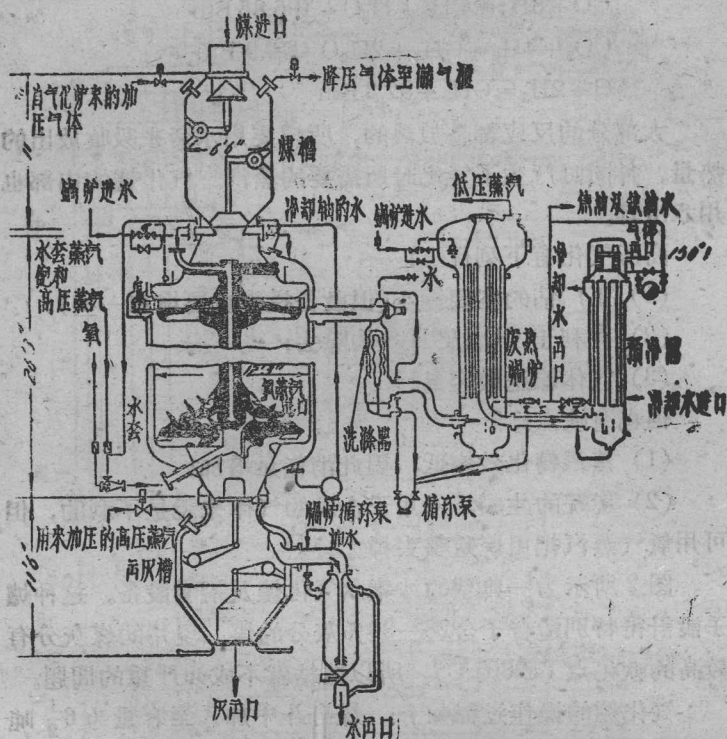


图2 鲁奇加压气化炉及附属设备

中，再把蒸汽放空，使槽成常压后把灰排至一斗中，最后用水冲洗除去。出灰槽的内部也襯以耐火磚。

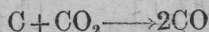
气体出口装了一个水力带动的刮刀，以保持清潔。气体出来后在洗滌器內被循环的焦油与焦油水洗滌。目前循环液中基本上沒有焦油，因为以前曾因此发生困难，气体在洗滌器中被饱和，洗去灰尘以及冷却，然后进入产生35磅每平

方吋表压(以下簡稱磅)蒸汽的发热鍋爐。此蒸汽再在燃气的过热器中过热后,放入工厂的低压蒸汽系統。燃燒的煤气就是从气化爐煤槽中放出来的。

气体从廢热器出来就通过压力控制閥到管狀的預冷却器,气化爐的压力就是用这个閥控制的。气体然后再进入煤气总管。

用在洗滌器中的焦油与焦油水是在廢热鍋爐和預冷却器中冷凝下来的,气体在后冷却器中进一步冷凝。此处气体温度已降至 70 至 80°F,用噴水的方法把最后一点氨洗下来。

H_2/CO 的比例可用蒸汽与氧气的比例来調节。当开洛格合成需高 H_2/CO 比例时。就应用高的蒸汽氧气比例;当作为阿奇合成的原料而需低 H_2/CO 比例时,就用高氧气蒸汽比例。在后一种情况下,为了压低温度,用 CO_2 循回至气化爐,由于有下列反应发生,也可少用一些氧气。



各种不同 H_2/CO 比的气体分析数据如下:

表1

	未純化气			淨气		
$CO_2 + H_2S$	28.2	30.2	32.5	0.8	0.9	0.9
O_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	22.4	19.8	16.4	31.5	28.5	24.8
H_2	38.0	38.6	29.4	53.6	55.6	59.5
CH_4	10.9	11.0	11.3	13.3	14.2	14.0
N_2	0.5	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8
H_2/CO 比	—	—	—	1.7	1.95	2.4

虽开洛格合成所需要的气体量几乎比阿奇合成多一倍。但“低比例”的气体产量仍比“高比例”气体多一倍,这是因为阿奇合成尾气(約佔原料气的 50%) 在重整車間重整后再加

到 洛格合成的原料气中。

II. 气体的純化

这个方法的原理是：在压力下， CO_2 与 H_2S 非常容易溶于冷的甲醇中，但降压后就容易从溶液中被放出来。随着降压就有温度下降发生，这主要是由于气体脱吸而造成的。由于此温度下降及设备传热效率高，此車間所需要外加的冷却与加热很少，只应用了少量的氨冷却(主要除去气体吸收热)、蒸汽加热及水冷却。

离开气化車間的气体含有大量 CO_2 及少量有害的 H_2S 、有机硫化化合物与芳香烃，另外还有一些微粒灰尘被帶过来。

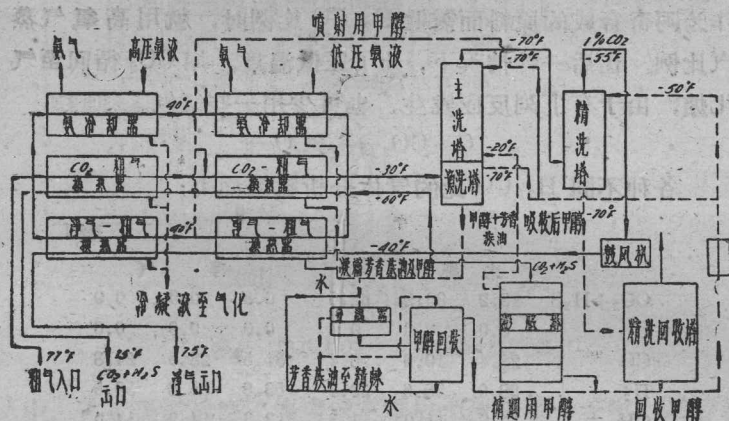


图3 Rectisol 气体純化車間流程图

如图3所示，Rectisol (用甲醇純化气体过程的商業名称)車間有三套相同的洗滌系統，有一套共同的回收系統。下面將說明其中一整套的操作。上面已談过，阿奇合成所需

原料气的成分与开洛格合成不同，所以气体是分开处理的。阿奇或开洛格都可能用其中的一套或二套，这是决定于所需气体量。通常阿奇合成所需纯化的气体量约为开洛格的一倍，有一半的阿奇合成尾气通过重整与 Rectisol 纯化后的气体汇合进入开洛格合成炉。每套每小时处理量约为 60 000 标准立米粗气或 42 000 标准立米净气。

为了要除去夹带的微粒以及任何的凝缩物，把气体首先通过一系列的旋风分离器，其中有足够的凝缩物可保证从气体中完全除去灰尘；然后每套都将粗气分成三部分进行第一段冷却。第一部分用高压氨蒸发来冷却，第二部分与从粗气分离出来的 H_2S 与 CO_2 换热，第三部分与已除去 H_2S 及 CO_2 的冷的净气换热。这三部分气体重新混合，温度约为 40°F ，所有凝缩物(主要为水，还有一些烃类)都放出来。

混合的气体再分成三部分，喷入甲醇，以防水气冻结，气体再被进一步冷却。第一部分用低压氨的蒸发来冷却，第二、第三部分分别与冷的 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 及净气换热：此时粗气约为 -30°F ，再混合在一起，凝缩物(包括甲醇，芳香族化合物，有机硫化物及一些水)被放出。

此时粗气就要进行洗涤，洗涤过程分成三段，即预洗、主洗与精洗。预洗与主洗分别在双层塔的上下两部分进行，清洗在另一个小塔中进行。预洗的主要目的是要除去剩余的微量芳香物和有机硫化物。在这一段中，甲醇的进口温度为 -70°F ，出口温度约为 -20°F ，自第二段冷却器中出来的冷凝物与预洗塔塔底出来的甲醇混合，一起回收。

大部分的 CO_2 及所有的 H_2S 都在主洗塔中除去。在这塔中，也是把 -70°F 的甲醇在塔顶喷入， -20°F 的甲醇在

塔底出来。低压氨在此塔的冷却管中蒸发，以除去气体的吸收热，并维持所需要的温度。此塔出来的甲醇，经六段膨胀至负压来回收。

在这个车间开始运输的时候，把 350 磅压力甲醇在有氨冷却管的主洗塔中循环，再让冷的高压甲醇膨胀至低压。这样就能得到更低的温度，如此继续至温度已足够冷却时为止。气体先经过换热也帮助了冷却的过程，冷却下来的时间在 24 小时以上。

离开主洗塔的 -70°F 的气体，进入精洗塔。在塔内气体与甲醇在 -50°F 相接触，气体中 CO_2 含量降至约 1%， H_2S 通常测不出来。

冷的净气用涡轮鼓风机送至阿奇或开洛格合成车间，中间经过与进入的气体换热，此时温度约为 75°F ，压力约为 335 磅。其他两套洗涤设备出来的气体也在这里汇合。

自预洗塔与第二冷却器出来的甲醇可分下列五步进行回收。

(1) 降低压力，放出吸收的气体。

(2) 把水加入至甲醇，使分成两层；一层为甲醇与水，另一层为芳香物与有机硫化化合物的混合物。此称为溶剂油 (Naphtha)。

(3) 把溶剂油从甲醇水溶液中分离出来，送至另一车间。

(4) 把剩在甲醇水溶液中的微量溶剂油蒸出。

(5) 甲醇水溶液在第二蒸馏塔中分馏，塔顶产品基本上是纯的甲醇，用冷却水冷却后送至主洗膨胀塔。

自主洗塔出来的甲醇，在膨胀塔中，分六段膨胀至约 4

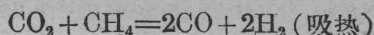
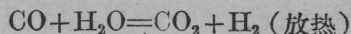
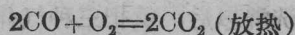
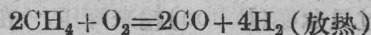
磅每方吋絕對压力。自兩負压段得到的膨脹气体在放空之前用二段压缩机把压力提高。其他四段中气体約含 98.5% CO₂ 及 1.5% H₂S, 在放空之前还用冷却未純化气体。

精洗塔的甲醇回收与上述方法相似。最后要用蒸餾除去剩下的 CO₂ 及 H₂S。为了防止甲醇的损失, 塔頂气体再送至两个膨脹塔。自这三个塔出来的甲醇回收后, 再不断地送回塔中应用。

换热设备設計得使进出的气体的温度只差 2°F。純化的气体除了具有非常低的 CO₂ 含量和絕對不含 H₂S 外, 低露点 (低于 -70°F) 也是一个很大的优点, 对防止輸送管腐蝕很有好处, 在远距离輸送中尤为重要。

III. 气体的重整

从合成的观点来看, 甲烷和氮与氫一样是惰性气体。为了要降低合成气中的惰性成分, 有必要把气体中的甲烷及其他烴类用氧气及蒸汽进行处理, 使其变成 CO 与 H₂。主要的反应如下:



整个过程是放热的, 所以必須把温度控制在較窄的范围内。

阿奇合成反应爐所用的合成气中甲烷不除去。开洛格合成应用的原料气体有三个来源: (1) 純化的淨煤气; (2) 阿奇

合成的尾气；(3)自开洛格产品回收車間的尾气。三种气体的典型成分如下，(單位为体积百分比)；

	淨 气	阿奇尾气	开洛格尾气
N ₂	1.0	2.3	14.1
H ₂	59.9	43.6	30.8
CO	25.0	25.5	1.9
CO ₂	1.0	1.0	18.6
CH ₄	13.0	27.6	27.2
C _n H _m	0.1	—	6.9
H ₂ O	—	—	0.5

通常阿奇尾气与淨气的用量是相等的。

气体的部分燃烧(重整)車間分成兩部分，每套开洛格反应器各用一部分。每套每小时处理量为55000标准立米，产量为每小时80000标准立米。每套包括一个CO₂洗滌塔，两个气体重整反应器及其附屬設備，另外有一个反应器專作备用。故共有五个反应器。

进入的开洛格尾气在340磅压力下用水洗滌，以降低CO₂含量。塔高69呎，直径9 $\frac{1}{2}$ 呎，填料为拉希环；每塔每小时水循环量为250000加侖。循环是用渦輪泵来維持的，含气体的水通过貝尔頓(Pelton)輪来降压，在經過除气塔后送回洗滌塔。

在把开洛格尾气洗滌以后，就把三种气体混合，組成大約如下：

N ₂	5.0%
H ₂	48.7%
CO	20.0%
CO ₂	1.9%
CH ₄	22.4%
C _n H _m	1.9%
H ₂ O	0.1%

原料气进入这車間的温度为 100°F ，而氧气在 360°F 进入，产品气体离开时的温度通常为 120°F 。

混合气是分成兩路分別进入两个反应器的。混合气首先与产品气体换热，达到約 800°F 后再与 400 磅的饱和蒸汽混合。蒸汽与烃类的重量比約为 2:1，混合物的温度为 700°F 。而后进一步与反应产品换热使混合物的温度增加至 1200°F 。这个温度是用一部分混合物由旁管通过来控制。混合物在 1200°F 通过混合噴嘴进入反应器的頂部。噴嘴是用不銹鋼做的，有一碰的尖端，用 450 磅的水冷却；在混合噴嘴中加入足够量的氧气，以使氧气与烃类的重量比为 1:1。这个比例必須严格地控制，在氧气中加入蒸汽，以防止万一氧气供应中断时回火。

反应器也为不銹鋼的。內襯耐火磚，外面有冷却水套。当内部温度为 2000°F 时，鋼皮温度不应超过 200°F 。

反应器下面部分填以鎳催化剂，但上部是空的。在这空間里发生“氧反应”，而“水蒸汽反应”主要在催化剂床曾发生。反应的温度超过 1700°F 。热的气体离开反应器底部后，先进入冷却用的鍋爐，再相繼通过两个原料气預热器；此时温度应为 750°F ，再通过一廢热鍋爐，重整气体得到进一步的冷却，并产生了 400 磅的蒸汽。进入此鍋爐的水也用这气体来預热，使气体温度降至約 400°F (約高于气体露点 80°F)。

在重整过程中会有一些碳生成，并可能有一些催化剂粉沫被气帶出，为了防止这些微粉进入合成反应器，气体还需在一个高 24 呎，直徑 6.5 呎的塔中，用每小时 21 000 加侖的水洗滌。塔內有擋板与泡罩板，以保証水与气体接触良

好，以把固体粒子完全除去。

气中有些水汽就在洗滌塔中冷凝，其余的水分在壳型管式冷却器中冷凝，并在分离槽中分出。部分冷凝水用于重整洗滌器，其余补充到 CO_2 洗滌系統中去。

重整后气体的成分如下：

N_2	3.7%
H_2	81.6%
CO	22.2%
CO_2	7.2%
CH_4	4.7%
H_2O	0.6%

可以按照需要来調节蒸汽与氧气的比例，以改变成分。

第二章 合 成

I. 阿奇合成部分

(1)合成反应器 在第二次世界大战以前和大战期間在德国所建的費托合成厂都是由大量較小的反应器組成，以滿足散热的需要。后来对散热是管徑和风速的函数这一点作了广泛研究，使得阿奇企業現在能够設計大得多的反应器和应用大得多的气体負荷。在沙索尔的五個阿奇反应器(四个运轉，一个备用)的产率相当于75个战前德国設計的小反应器。数目少，規模大的反应器显然在設備和仪表上节省很多。

每个反应器約長76呎，直徑为9呎8吋。反应器有一

个 2052 根管子的管束, 其中部分充满催化剂。每个反应器装 40 立米催化剂。在下面管板 (tube plate) 之下很短距离的地方有一爐柵, 以支住催化剂。这个爐柵是分段制成的, 当廢催化剂需要排出时, 可在反应器外用机械將爐柵放开。在管外有蒸汽产生。其压力是决定于所需要的反应温度。

自純化車間来的新气和反应器尾气以 1:2.3 混合組成原料气。原料气与热的尾气换热后就进入反应器頂部。新气原来的压力为 325 磅, 与尾气混合后一同被离心压缩机提高至 360 磅, 然后再进入反应器, 每个反应器每小时使用 20 000 标准立米的新气。其中氫与一氧化碳的比例为 1.7:1 至 1.8:1。甲烷为 13%。在反应中, 約有 70% 的一氧化碳被轉化, 氫的消耗量約为 CO 消耗量的 1.5 倍, 所以尾气中氫与一氧化碳比約为 2.0—2.2, 此比数比新气高。当进料为每小时 80 000 标准立米时, 約得到 40 000 标准立米的尾气, 其中包括全部原料气中的甲烷和一些反应中生成的甲烷, 所以甲烷在尾气中約佔 25%。

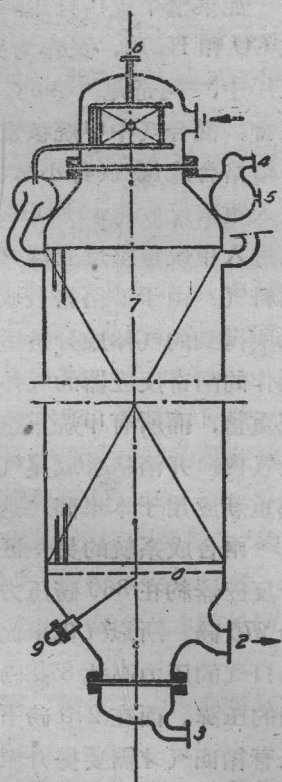


图 4 阿奇反应器

- 1—气体进口; 2—气体出口;
3—产品出口; 4—蒸汽出口;
5—水进口; 6—加热蒸汽进口;
7—管束; 8—支持催化剂的柵; 9—抽掉柵的机件。