

国外加氢技术问答

加氢技术交流协作组编译

石油化学工业出版社

说 明

为了帮助我国石油炼制工人和技术人员了解国外加氢技术情况，特编译《国外加氢技术问答》一书。

本书是根据美国全国炼油工作者协会 (NPRA) 和西部炼油工作者协会 (WPRA) 1959—1976 年历届年会讨论的加氢问题摘译整理的。这些讨论记录先后发表在 1960—1977 年的《油气杂志》和《烃加工》等杂志上。

本书主要是根据历年《油气杂志》发表的讨论记录摘译整理的，同时还根据《烃加工》作了补充。为了便于阅读，本书把全部问答编成两大部分：加氢精制部分和加氢裂化部分。每一部分又分为工艺、催化剂、机械设备三部分。文中每个问题后的日期，除特别注明者外，皆为《油气杂志》发表的日期。为了便于查阅原文出处和作者，故以英文缩写写出解答人的姓名。

本书由参加“加氢技术交流协作组”的茂名石油工业公司、南京石油化工厂、荆门炼油厂研究所、抚顺石油三厂和抚顺石油研究所等五个单位翻译。钱鸿业、黄宗灏同志审校，最后由姚国欣同志整理。

由于编译水平所限，定有许多不妥和错误之处，请读者批评指正。

加氢技术交流协作组

内 容 提 要

本书介绍了美国全国炼油工作者协会和西部炼油工作者协会1959—1976年历届年会上关于加氢精制与加氢裂化的讨论。内容包括工艺、催化剂、机械设备等问题。

本书可供炼油厂、设计、科研等有关专业的工人和工程技术人员参考。

国外加氢技术问答

加氢技术交流协作组编译

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787 × 1092¹/₃₂印张9³/₄字数217千字印数1—6,750

1978年10月北京第1版 1978年10月北京第1次印刷

书号15063·油173 定价0.78元

目 录

加氢精制部分

一、加氢精制工艺	1
(一) 直馏和二次加工汽油的加氢精制	1
(二) 煤油加氢精制	25
(三) 直馏和二次加工柴油的加氢精制	28
(四) 宽馏分加氢精制	40
(五) 催化原料油加氢处理	42
(六) 润滑油加氢精制和加氢处理	62
(七) 渣油加氢脱硫	65
(八) 加氢原料油预处理	76
(九) 操作参数	79
(十) 反应热	80
(十一) 氢气和氢耗	81
(十二) 循环氢脱硫和硫磺回收	90
(十三) 加氢含硫含氮污水处理	91
(十四) 分析方法和分析仪器	93
(十五) 其它	94
二、加氢精制催化剂	98
(一) 发展趋势	98
(二) 物化性质	98
(三) 形状和粒度	101
(四) 使用性能	111

(五) 预处理和预硫化·····	122
(六) 使用周期和再生·····	129
(七) 评价方法·····	148
(八) 催化剂装填和卸出·····	150
(九) 催化剂中毒·····	164
(十) 废催化剂处理和金属回收·····	166
三、加氢精制机械设备·····	169
(一) 氢气压缩机·····	169
(二) 反应器堵塞及其处理·····	173
(三) 反应器超温及其处理·····	198
(四) 换热器结垢及其处理·····	199
(五) 加热炉·····	212
(六) 高压油泵和高压阀·····	214
(七) 气提塔·····	215
(八) 设备腐蚀和防腐·····	217
(九) 加氢原料油罐的保护措施·····	221

加氢裂化部分

一、加氢裂化工艺·····	233
(一) 发展趋势·····	233
(二) 方法特点·····	237
(三) 原料油和产品·····	239
(四) 转化率和产品分布·····	252
(五) 开工方法和开工率·····	262
(六) 注水·····	267
(七) 氢气和氢耗·····	269
(八) 计算机控制·····	275
(九) 污水处理·····	275
二、加氢裂化催化剂·····	277

(一) 催化剂的预硫化.....	277
(二) 催化剂的使用周期和再生.....	277
(三) 催化剂的中毒和损耗.....	283
(四) 催化剂的形状和粒度.....	285
三、加氢裂化机械设备.....	286
(一) 反应器结构、超温、堵塞及其处理.....	286
(二) 压缩机的维护和操作.....	297
(三) 换热器和冷却器.....	303
(四) 加热炉.....	304
(五) 高压油泵.....	304
(六) 能量回收设备.....	305
(七) 高压阀和高压管线.....	306
(八) 设备腐蚀和防腐.....	307

加氢精制部分

一、加氢精制工艺

(一) 直馏和二次加工汽油的加氢精制

1. 关于含有大量C₄/C₅馏分的粗汽油（即石脑油）脱硫到1ppm以下的问题，有什么经验（因为在反应生成油中H₂S和微量烯烃可能重新结合在一起）？（1976.5.31）

A（环球油品公司）：确实出现重新结合。从反应器出来的产品仍然是热的，有少量烯烃。有H₂S存在，结果生成硫醇。在许多情况下，这可用简单的降低操作温度的办法来防止。

S（恰特国际石油公司）：我觉得这个问题特别有趣，因为我们刚刚解决了类似的一些问题。我们更换了我们的粗汽油加氢精制装置的催化剂，把含硫量降低到0.5—1ppm。我们先进行预硫化，接着进行运转。一直升到我们的正常操作温度327—332℃（这是一套21公斤/厘米²的装置）。

我们的经验，在反应生成油中硫是2—2.5ppm。然后，我们每次把温度降低5.5℃，实际上我们提高了脱硫率。现在我们的操作温度是299—302℃，含硫量降到0.7ppm。

L（壳牌化学公司）：在加工裂化原料油时或者是操作温度太高时会出现这种问题。在前者的情况下，用铂-镍催化剂会有所帮助，因为它的加氢活性很高。提高氢分压，以前就提出过，也会有所帮助。在加氢精制装置上产生烯烃，

33778

反应温度需要在338℃左右，但是后面又会出现问题。在这种情况下，推荐用高活性的钼-钴催化剂，因为这样可以在比较低的反应温度下运转。C₄和C₅馏分在反应器中可能不产生烯烃，但是如果在反应生成油中有任何一点烯烃存在，它就会十分容易的与H₂S结合形成硫醇。

T (凯特金催化剂公司): 在反应生成油中H₂S与烯烃重新结合，在热力学上确实是可能的。可是，这仅仅是在溴价较高和(或)一定的H₂S分压下才成为问题。

就粗汽油来说，能计算出下列化学平衡的硫含量：

产品溴价 温度, ℃:	1.0	2.0	4.0
	平衡硫, ppm P _{H₂S} , 公斤/厘米 ²		
300	0.6	1.2	2.5
375	2	4	8
400	1.5	3	4

所以，在375℃，溴价2.0和H₂S分压0.25公斤/厘米²时，平衡硫含量会达到1ppm。显然，没有一种催化剂能改变这种平衡。

2. 用一般的加氢精制催化剂，饱和轻质烯烃(如丙烯)，单独处理或与其它组分混合，谁做过这方面工作？有什么问题？(1976.5.31)

M (美国氰胺公司): 用一般的加氢精制催化剂饱和轻质烯烃是一种比较容易的事。唯一的麻烦事是控制温度。由于放热量很大，所以在一次通过操作时不能把100%的轻质烯烃都加氢掉。但是，可以与另一种原料油调合或者与循环的饱和产品调合。在另一种情况下，我们建议设计一种装置。通过反应器的温升可以达到28—55℃。

3. 粗汽油加氢脱硫装置由低硫原料(~20ppm)切换到高硫原料(500ppm或更高)，而生成油含硫仍要求小于1

ppm时，需要作那些改变？(1975.6.16)

T (克拉克石油炼制公司)：两个月前我们遇到这个问题，我们换了一种活性较高的催化剂，至今一直很成功，脱硫到 1 ppm 以下。

W (凯尔-麦吉公司)：我想这里的答案是提高温度和压力，如果可能的话。氢耗量将会增加。从根本上讲，装置工艺限度和有效的催化剂容积将是极限因素。

S (大陆石油公司)：我们只是通过计算考查了这个问题。我们相信进料含硫超过 20 ppm，只需很小的改变。利用二级反应动力学计算表明，空速应该降低 10% 以下，或者将温度提高几度。

M (谢夫隆研究公司)：我是当一级反应速度常数来计算的，结果相差 28℃。还有两点要考虑，钢材可能不适用于高硫进料，如果原装置是为低硫进料设计的。另外，用低硫进料时轻微的换热器泄漏可以忽视，但用高硫进料时就成为一个问题了。

H (海岸各州石油化学公司)：这要根据进料中的硫化物类型而定。高石蜡基粗汽油比环烷基油容易对付。含噻吩硫较多的裂化油品甚至更难处理。如果硫含量增高来自石蜡基硫化物，用与 20 ppm 进料相同的条件也能达到 1 ppm 以下。

我们有一套粗汽油加氢脱硫装置，操作上没有改变，进料含硫量可以由 500 提高到 1500 ppm，不改变温度也能使出口含硫量维持在 1 ppm 以下。这时我们处理的大多数是中东原油。

在另外一些场合，需要提高温度及(或)降低空速使含硫量脱到要求的水平。也可能要提高氢分压以保持住催化剂

在高温下的活性。

K (马拉松石油公司)：含500ppm硫化物的典型直馏粗汽油在316°C反应温度、6.0空速、8.8公斤/厘米²氢分压和优质催化剂的存在下脱硫是合适的。如果装置用20ppm的进料操作已经很卡边，用高密度催化剂(如0.752—0.768克/厘米³)或许能有所帮助。由于H₂S的产生增加了，你也可以提高脱硫气提塔的蒸汽/进料之比。因此，你应该核对一下气提-再沸器系统以及反应器和进料加热炉。

F (加拿大石油炼制公司)：除了考虑改变催化剂粒度，也可以考虑密相催化剂充填，可以多装15%。

4. 在粗汽油加氢脱硫反应器中用多大颗粒的催化剂?
(1975.6.16)

S (哈斯基石油公司)：在夏安炼厂和盐湖城炼厂的粗汽油加氢精制装置上我们用 ϕ 1.6毫米的小球催化剂，在科迪炼厂我们用 ϕ 1.6毫米的挤条催化剂。

S (大陆石油公司)： ϕ 3.2毫米和 ϕ 1.6毫米的我们都用。我只能回忆起有一次为了某种原因我们从一个尺寸换成了另一个尺寸。

T (克拉克石油炼制公司)：我们所用的小球和挤条催化剂都是 ϕ 1.6毫米的。

W (凯尔-麦吉公司)：我们用 ϕ 1.6毫米的小球催化剂。

L (菲利普石油公司)：我们用 ϕ 3.2毫米和 ϕ 1.6毫米的挤条催化剂。

H (海岸各州石油化学公司)：我们用 ϕ 1.6毫米的小球和挤条以及 ϕ 3.2毫米的小球。我们正要淘汰 ϕ 3.2毫米的催化剂。

D (大西洋富田公司)：我们正好相反。为了减小压力降，正准备将 $\phi 1.6$ 毫米换成 $\phi 3.2$ 毫米的挤条，因为我们并不认为在全气相系统中使用 $\phi 1.6$ 毫米催化剂对活性有什么真正的好处。

R (美国氰胺公司)：我们氰胺公司对美国国内的粗汽油加氢精制装置上所用的催化剂粒度进行过调查。有85—90%的装置用挤条催化剂，其中有60%是 $\phi 3.2$ 毫米的，40%是 $\phi 1.6$ 毫米的。

我们的方向性意见是认为粒度较大，差压可以小一些，物理强度好一些，而活性则几乎没有损失。

粗汽油加氢精制几乎是100%的气相，反应并不受扩散的限制，因此较大的催化剂粒度并不太影响活性。当然，对于混合相反应器就不是这种情况了，这时小颗粒催化剂对活性确实是有好处的。

5. 75%直馏汽油加25%焦化轻汽油的进料中总氮含量10ppm，在压力35.15公斤/厘米²、空速(体)5.0的条件下加氢精制，脱硫率90%，需要多高的温度和多大的氢油比(氢分压)？请说明催化剂类型。(1974.5.6)

F (帕斯科公司)：当然温度决定于催化剂使用周期，但是范围是从316℃(新鲜催化剂)到385℃(运转末期)。氢油比决定于硫和烯烃含量，最低是107标米³/米³，最高是178.1标米³/米³。在这样低的压力下，钨镍催化剂脱氮较好。我们有一套装置就是在这个条件下运转。

N (克朗中央石油公司)：我们用直馏汽油：焦化汽油=85:15的原料油在316℃、氢油比160.3标米³/米³的条件下加氢精制，用钨镍催化剂，脱氮率95%，氢纯度85—90%，得到的汽油含氮6ppm。

M (美国氰胺公司): 我们同意帕斯科公司的意见。最低氢油比在107标米³/米³左右, 因为需要使出口氢分压为10.55公斤/厘米² (绝)。这是我们推荐保证催化剂运转周期的最低数字。

6. 为了节约新建加氢精制装置的投资费用, 我们想用—个反应器进行直馏重汽油和催化轻循环油混合油的加氢脱硫。如果汽油用于双金属催化剂重整的进料 (要求含硫量在1 ppm以下), 会出现什么问题? (1972.4.24)

M (亨特石油炼制公司): 我想至少在理论上是能做到的, 并能生产出合格的重整原料油。但是, 在混合进料时, 两种油都要照顾到, 我发现装置的建设费用, 比建两套装置的费用还要多。假如不能切换操作, 我不认为它是可行的。

D (大西洋富田公司): 如果装置设计合理、催化剂适用、分馏塔的分割性能好, 这样一种操作是可行的。设计分别的加氢装置可能更经济一些, 因为在分馏时, 采用混合进料会增加操作费用。如果实行切换操作, 油罐费用会增加。无论哪一种做法, 都存在着两种产品不能同时符合规格的可能性。

R (美国氰胺公司): 我同意上述观点。切换操作可能更好一些。如果在一起运转, 粗汽油已经满足双金属催化剂重整的含硫要求, 但为了适应脱氮的要求, 可能还要进一步精制。较重的含氮化合物在变成氨以前, 逐步分解为较轻的含氮化合物。这一点和较重的含硫化合物直接分解变为 H₂S 不同。

W (大加拿大油砂公司): 我有精制—种混合油的经验, 证实了氰胺公司关于含氮化合物逐步分解的结论。汽油—

馏分油的分馏设备控制上的困难，更加剧了含氮化合物的麻烦。分馏塔切割温度的微小变化，非常明显地使粗汽油的含氮量增加、干点提高。一家公司将一种沸程介于粗汽油和循环油之间的物质加到进料中，解决了分馏问题。这样改善了分馏设备的操作，达到了合乎要求的分离。

K (CRA公司)：我们用一套馏分油加氢精制装置，加工焦化循环油和轻煤油的混合油，生产喷气燃料。

T (环球油品公司)：氰胺公司的R谈到含氮化合物最终可能进到重整原料油中去。近几年来我们研究了一些装置的各种进料情况，我想你们也可能发现某些含硫化合物没有完全分解。你可以在重油中、也可以最终在重整原料油中，把这些含硫化合物分解掉。

7. 重整进料的加氢脱硫，在使用径向反应器方面有什么经验？催化剂的使用效率是否与下流式反应器相同？
(1971.5.3)

P (大西洋富田公司)：我们华特逊炼厂有两套重整进料加氢脱硫装置，一套用径向反应器，另一套用高径比小的竖式反应器。两套的空速相同，没有发现催化剂的脱硫脱氮活性有什么差别。但是，如果存在结焦问题，径向反应器的催化剂使用周期比竖式反应器的催化剂长一倍。我们发现，在停工后用振动径向反应器的办法，可以使催化剂床层的压力降大大降低。显然，这种操作方法把一些垢片和焦炭从篮筐中振出而落在环形空间的底部。

L (菲利普石油公司)：重整进料加氢脱硫，我们既用了径向反应器也用了下流式反应器。从脱硫效果看，似乎没有多大差别。但是，如果因结垢或细粉产生压力降，径向反应器通常需要倒出并过筛。而下流式反应器的压力降有时候

则可以采用取出一些顶部催化剂补上新催化剂的方法来消除。

8. 作为双金属催化剂重整所要求的原料油，把含硫500ppm（重）和含氮50ppm（重）的粗汽油（焦化油和直馏油的混合油）加氢精制到含硫1.0ppm（重）和含氮0.5ppm（重）的生成油，谁有什么经验？需要什么样的操作条件：液时空速、反应温度、压力、循环气量和氢气纯度、循环气中的硫化氢、催化剂的类型等？（1971.5.3）

T（顾问）：空速5.0、温度329℃、循环气量267标米³/米³，采用钨钴催化剂。

C（联合石油公司）：我们进行焦化汽油和直馏汽油混合油的联合加氢精制已经好几年了。这种原料油含硫1.0—1.3%、含氮200—300ppm，加氢精制产品含硫<1ppm、含氮1ppm。操作条件是缓和的。

P（大西洋富田公司）：我们的原料油与联合石油公司的非常相似。目前我们的脱硫装置用Nalco-471催化剂。因为我们是高压，产品含氮量可以降到1ppm左右，含硫在2或3ppm左右。工艺条件是：液时空速1.35、入口温度354℃、出口温度399℃、压力52.7公斤/厘米²、循环气量5.04万标米³/时，循环气中氢气纯度为86%（体）。我们正计划把Nalco-471换成脱硫活性更好的Nalco-474催化剂。

T（顾问）：那不是焦化汽油，是热裂化汽油。看来与他们的焦化汽油差不多。

9. 以前建的很多铂重整装置预分馏塔都是从侧线取出重整进料。加氢精制装置上不用汽提塔，要生产出适用于双金属催化剂重整的反应器进料，需要些什么措施？（1971.5.3）

B (阿希兰石油公司): 我们在加氢精制反应器后面的预分馏塔上设有汽提塔。我们发现, 最好是从预分馏塔的底部取出重整进料或者安装汽提塔。

W (中部合作公司): 为了生产出适合于双金属催化剂用的重整原料油, 加氢精制装置上需要有汽提塔。除非预分馏塔是在加氢精制装置和重整装置之间, 在这种情况下, 重整装置的进料必须是来自塔的底部。

10. 在用钨镍催化剂把79—204℃的催化裂化汽油加氢精制生产重整进料时, 为了把含硫量降到1ppm以下, 反应器的温度、压力和空速应该多大(背景: 当含氮量降低到<1ppm时, 我们发现加氢精制以后的汽油仍含有10—20ppm(重)的总硫)? (1971.5.3)

T (顾问): 我们没有做过这方面的工作。但是, 我们预计所需要的条件要比热裂化汽油加氢精制缓和一些。

11. 在温度 316—343℃及49—56公斤/厘米²压力下, 催化重汽油轻度加氢精制时, 加3毫升四乙铅后, 研究法辛烷值的下降与原料油初馏点有关系吗? 催化重汽油加氢精制时, 我们为了满足硫醇规格的要求, 将烯烃大量饱和, 从而造成辛烷值下降。有谁注意到这个问题没有? 辛烷值下降到什么程度(用溴价每降低一个单位辛烷值下降的单位数来表示)?

用牺牲饱和反应来提高硫醇的敏感性以达到平衡, 有些什么经验? 是怎样实现的? (1970.2.16)

F (信号油气公司): 我们认为初馏点与辛烷值的下降之间有一定的关系。我们发现初馏点171℃的催化重汽油加氢精制时, 研究法辛烷值基本不变或下降很少, 而加铅后的马达法辛烷值却有所提高。空白辛烷值虽稍有下降, 但由于

脱硫，感铅性更好了，足以弥补损失。典型的辛烷值如下：

	加 氢 前	加 氢 后
研究法，空白	90.3	88.3
研究法，加 3 毫升四乙铅	95.0	96.4
马达法，空白	79.8	80.0
马达法，加 3 毫升四乙铅	83.5	87.0

这部分油占全部催化汽油的25—30%。我们把这部分油与轻循环油一起加氢精制。总硫量由1.2%（重）下降到0.1%（重）。汽油馏分含硫量下降到0.001%（重）。

F（信号油气公司）：加氢后催化汽油溴价在1和1.2之间。

C（谢夫隆研究公司）：在所说的操作条件下，用好的催化剂，大部分烯烃都能饱和，因而造成了辛烷值下降。下降程度差不多与烯烃含量的减少成正比。通常初馏点提高，烯烃含量下降。

12. 重整原料油浅度加氢精制以后，碱氮含量能不能表示总氮含量？（1970.2.16）

S（马拉松石油公司）：我们发现碱氮和总氮之间有一定关系。实际上，在我们的装置上，我们就是测碱氮表示脱氮率。

M（美国石油公司）：这种关系是存在的。但是，不能说与原料油类型无关。如果你的重整原料油变了，在用碱氮关系时就要十分小心。

13. 粗汽油加氢精制，在选择钨钴、钨镍和钨钴镍催化

剂时有那些影响因素？裂化和直馏柴油怎么样？

关于脱氮、脱硫和多环芳烃加氢时，你选择钨钴、钨镍或多金属催化剂时一般的原则是什么？

钨镍加氢精制催化剂比钨钴催化剂好在什么地方？精制重整原料油时，相对的费用，催化剂使用周期及操作条件怎么样？（1970.2.16）

T（海湾石油公司）：我们有几种比较好的钨钴镍型的加氢精制催化剂。根据具体情况作仔细分析，可以选出一种最好的。一般要包括小型评价工作在内。

Z（联邦石油炼制公司）：我们发现，现在预硫化的钨镍催化剂与早先的钨钴催化剂相比，在相同的催化剂使用周期和操作条件下，反应温度要低28—55℃，脱硫率还高50%左右。

操作压力为42公斤/厘米²，温度为316℃。馏分油含硫量在0.2%（重）左右。在试验时催化剂使用周期约为14米³/公斤。

我们还有一套加氢精制装置，用钨钴催化剂，粗汽油脱硫可脱至<2ppm。10%馏出温度为93℃，干点为152℃。这套装置运转到现在，催化剂的使用周期为254.8米³/公斤。但是，我们并没有因为它的使用周期已达到254.8或262.5米³/公斤而决定抛弃这种催化剂。主要是由于要赶上铂重整本身更换或再生催化剂。到那时候，我们考虑催化剂使用周期已足够长了，才把它废弃掉。

这套装置的处理量为4769.6米³/日，循环氢为2.8万米³/时，反应器入口温度为343—349℃，反应器压力为22.5—24.6公斤/厘米²。

F（信号油气公司）：通常我们用钨钴催化剂进行重整