

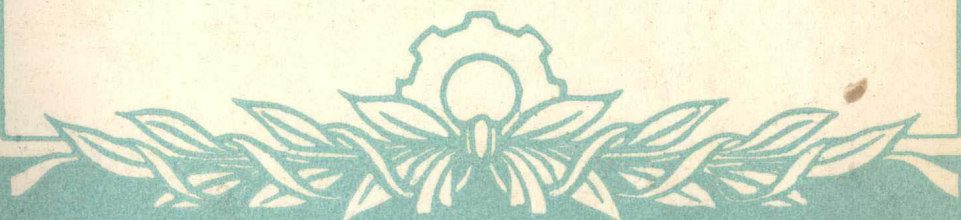
566

81.7566
FSR

中等专业学校教学用书

焦油加氢工艺学

撫順石油学院人造石油教研室編



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



焦油加氢工艺学

撫順石油学院人造石油教研室編

中国工业出版社

本书共分三篇，分別介紹焦油加氢的理論基础、工艺过程和工艺計算。

在理論部分，內容簡明通俗，重点闡明了加氢反应的实質和决定反应方向与速度的主要条件，并簡要地介紹了各种单体化合物的加氢反应規律。

在工艺部分，結合我国实际，較詳細地介紹了加氢基本工艺过程、生产操作要素和工艺过程中的特殊問題，并对催化剂的制造和活性鉴定、以及高压设备的結構和材質等，作了較全面的闡述。

高压下的工艺計算方法，占据本书的較大篇幅，主要介紹系統物料衡算，和各主要高压设备的設計計算。方法上以核算为主，广泛运用图表、并列舉了实例。书末尚附有可供計算参考用的图表。

本书是中等石油专业学校人造石油专业的教材，亦可供非人造石油专业学生、人造石油工厂技术人員和技术工人作参考。

焦油加氢工艺学

撫順石油学院人造石油教研室編

*

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可証出字第110号)

化工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

*

开本787×1092¹/₁₆·印张12·插頁1·字数262,000

1961年9月北京第一版·1961年9月北京第一次印刷

印数0001—737·定价(9-4)1.15元

統一书号：15165·890(石油-85)

前 言

本书是根据中等专业学校人造石油专业“人造石油工学”焦油加氢部分教学大纲而编写的。

我国石油工业的高速度发展，迫切需要大量的又红又专的石油工业建设干部，但过去教学工作中缺乏符合专业要求的教科书或教学参考书，使培养干部和提高教学质量的工作受到一定的影响。为此，我们根据党对教学工作的指示、石油工业发展的需要和几年来教学工作的体会和现有资料，由教研室几名教师集体编写了这本书。由于时间仓促，资料和参考书不足，以及受编写者的水平和实际经验所限，错误和缺点一定很多。请各校教师、同学、有关工程技术人员和工人同志给予批评指教，以便在再版时修正。

撫順石油學院人造石油教研室

1961.5.19.

目 录

第一篇 加氢过程的理論基础

第一章	加氢的基本概念	8
第1节	加氢原料与成品的比較	8
第2节	决定反应平衡和反应速度的主要条件	10
第二章	各种单体化合物的加氢反应	15
第1节	烷属烴类的加氢反应	15
第2节	不飽和烴类的加氢反应	16
第3节	环烷烴类的加氢反应	17
第4节	芳香烴类的加氢反应	17
第5节	含氧、氮、硫化合物的加氢反应	18

第二篇 加氢工艺过程

第一章	加氢原料的准备	21
第1节	加氢原料油的基本物理、化学性質	21
第2节	对加氢原料油的要求及其預处理	22
第3节	对加氢原料——氢气的要求及其精制	23
第4节	氢气和原料油的压縮与輸送	27
第二章	加氢催化剂	28
第1节	加氢催化剂的分类	28
第2节	加氢催化剂的組成及其作用	29
第3节	加氢工业常用催化剂的制造过程	31
第4节	加氢催化剂的活性鉴定	34
第5节	加氢催化剂的再生	38
第三章	基本工艺过程与操作	38
第1节	加氢工艺过程的分类	38
第2节	液相加氢过程与操作	42
第3节	气相加氢过程与操作	62
第4节	事故处理	69
第四章	催化重整	70
第1节	概說	70
第2节	催化重整法介紹	72
第五章	加氢产物的处理	77
第1节	加氢生成油的处理	77
第2节	液相加氢残渣的处理	79
第3节	加氢副产品的处理	80
第六章	加氢工艺的新发展	83

第 1 节	現行加氢工艺的优缺点	83
第 2 节	現行加氢工艺的改善和新工艺	85
第七章	加氢的工艺設備及其材質	90
第 1 节	加氢設備的材質	90
第 2 节	加氢設備的联接及其密封	92
第 3 节	加氢設備的构造及其作用	96
第 4 节	加氢設備的平面布置	108

第三篇 加氢过程的工艺計算

第一章	概說	110
第二章	物料平衡計算	111
第 1 节	液相加氢物料平衡	111
第 2 节	气相加氢物料平衡	122
第三章	高压下流体的性質及其計算	128
第 1 节	油品的基本特性	128
第 2 节	高压下流体的状态参数与可压缩性能	129
第 3 节	高压下流体的流动性能	135
第 4 节	高压下流体的热性質	137
第 5 节	高压下的相平衡状态	144
第四章	加氢装置单体設備的設計計算	148
第 1 节	加氢反应器計算	148
第 2 节	高压换热器計算	152
第 3 节	全对流高压气相加热炉計算	161
第 4 节	高压冷却器計算	174
第 5 节	加氢設備水力計算	177

引 言

焦油加氢工业是人造石油工业的一个组成部分，它已經在我国人造石油工业的发展中，起着重要的作用。我国科学工作者、工程技术人员与广大的技术工人，不仅已經掌握了这门近代科学技术和它的生产工艺过程，而且創造性地在催化剂、新工艺研究以及技术革新方面，作出了相应的贡献，使加氢工业更适应于我国资源条件和加氢产品的要求，使它更有效地为我国社会主义建設事业服务。

焦油加氢过程，是在較高的温度和压力下（ $360-550^{\circ}\text{C}$ ， $50-700$ 大气压），借催化剂的作用，把焦油各馏分加工成各种高品质的液体燃料，如航空汽油、車用汽油、航空煤油、灯油和柴油等；同时获得象潤滑油、石蜡、酚类、吡啶类和苯及其同系物等多品种的化工产品。

用焦油中的重馏分或全馏分进行加氢时，原料分子产生了深度的轉化，不仅馏分沸点大大降低，而且油品质量也大为提高，工艺技术上称之为破坏加氢过程。而用輕馏分（如中油馏分）进行加氢时，原料分子本身变化不大，主要是把油品中的杂质和不稳定物质除去或轉化成稳定物质，从而改善了油品的品质，也回收了部分化工产品，这种过程称为加氢精制。

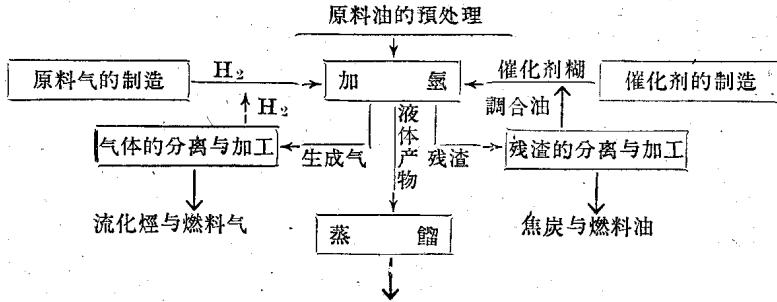
破坏加氢和加氢精制，在工艺装置、流程、生产技术和工艺计算方法等方面，基本上沒有多大差异，因此我們主要是针对焦油的破坏加氢过程，介绍其理论基础、工艺过程和工艺計算；但考慮到目前的发展趋势，对加氢精制机理和工艺方面的特殊問題，也給予了足够的重視。

除各种焦油（烟煤焦油、褐煤焦油和頁岩焦油等）外，年青的烟煤、褐煤和天然原油以及重質石油残油等，也都可以作为加氢的原料。它們在进行破坏加氢作业时，要求有不同的反应条件。固态燃料（烟煤和褐煤）經破坏加氢过程直接液化获取汽油时，需要通过三段加氢（液相、气相預饱和和裂化），这些过程要求的反应条件比較苛刻，設備結構比較复杂，操作相当困难，而且成本很高，生产能力又低，因此近代已不再发展以获取汽油为主要目的的煤糊加氢工业。而从固态的煤中通过加氢反应，获得更多更貴重的化学产品的工艺过程正在研究中，鉴于这种情况，我們將不介绍以煤糊为原料的加氢工艺过程。目前，焦油的破坏加氢与天然石油的加氢精制已有較大的发展，但当前我国加氢工业主要以人造石油工业中的焦油加氢为主，因此本书将着重介绍焦油的加氢工艺，对天然石油馏分的加氢精制品作初步介绍。

一般加氢工厂，除加氢反应装置本身外，还包括下列流程所示的各主要生产装置。为此，我們在加氢工艺过程中，对原料油的預处理、催化剂的制造和产物的加工等，都作了必要的闡述。造气过程在我院出版的“合成石油工学”中，已有較詳細的介绍，这里仅就原料气体的精制过程，作簡要說明。加氢工厂各主要生产装置流程如下图：

由于加氢工业是一种高温高压的作业，它对加氢設備結構与材質提出了严格的要求，工艺计算方法也与一般石油炼制方法不同，故本书对这部分内容也作了詳細的介绍。然而由于時間仓促，收集的資料不多，数据不全，加之編写者的水平和实际經驗有限，因此本书

内容还很不成熟，有待实践过程中发现问题不断修改，使之逐渐趋于完善。



附图 各种高级液体燃料和化工产品

第一篇 加氢过程的理论基础

第一章 加氢的基本概念

第1节 加氢原料与成品的比较

加氢作业的目的,是将氢含量較少的原料如煤、煤焦油、頁岩油、天然石油等,通过破坏加氢过程以得到氢含量較高的适合于国民經济需要的各种优質 发动 机 燃料及化工产品,如汽油、煤油、柴油、潤滑油、苯、甲苯和酚等。

对加氢的原料和产品进行分析,首先发现它們在元素組成方面有相当大的差别,如表1—1—1及1—1—2所示。

加 氢 原 料 原 素 組 成

表 1—1—1

原 料	C%	H%	O%	N%	S%	H/C × 100
古城子烟煤	82.1	4.8	11.8	0.7	0.6	5.58
古城子烟煤低温 焦油	79.6	8.02	10.99	1.0	0.39	10.05
褐煤焦油	82.6	9.24	7.64	0.29	0.23	11.18
撫順頁岩油	85.39	12.09	0.71	1.27	0.54	14.15
天然石油	83.5	12.9	3.6	—	—	15.45

成 品 油 料 元 素 組 成

表 1—1—2

成 品 油 料	潤 滑 油	柴 油	煤 油	汽 油	丁 烷	甲 烷
氢含量%(H/C × 100)	15.2	15.7	16.3	16.7	20.8	33.0
氧、氮、硫含量	最多	較少	較少	最少	—	—
氢含量次序	6	5	4	3	2	1

从各种原料与成品元素組成的数据中,可以得出如下結論。

一、成品的氢含量比原料的氢含量多,因此必須向原料中加入氢元素才能使其轉化为成品。为了补足原料和成品間氢含量的差額,其中以煤炭需要加氢为最多,焦油次之,頁岩油和石油最小。因此表現在完成加氢作业的难易程度亦不同,依煤—→烟煤焦油—→褐煤焦油—→頁岩油—→石油的次序而逐渐由难到易。

二、原料中含有大量的氧、氮、硫等元素,而成品中含量很少甚至不含这些元素,因此需要将其从原料中除去。这些元素在加氢过程中可以被还原,分別生成水、氨及硫化氢而被除去。需要除去的数量以煤为最多,焦油居中,石油最少。因此所要完成的还原作用依煤—→烟煤焦油—→褐煤焦油—→頁岩油—→石油的次序而递减。

三、各种液体加氢产品之間,氢含量的差别远較各种原料之間氢含量差别为小,因此用同一原料轉化为任何产品消耗氢气(包括还原反应所需要消耗的氢气在內)的差别較

少，故应争取生产价值最高的产品，一般为氢含量最多的产品。

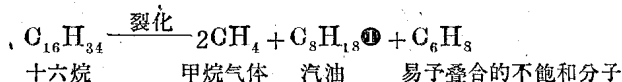
四、气体产品的氢含量，远比液体加氢产品为多，因此，为了节省氢气消耗应尽量减少气体产品的生成。

各种原料油和成品油的近似分子量表

表 1—1—3

原 料 名 称	近似分子量	油 品 名 称	近似分子量
烟煤	75.000	汽油	100
褐煤	75.000	煤油	150
烟煤高温焦油	400	气体油	200
烟煤低温焦油	350	石蜡油	250
褐煤发生炉焦油	350	柴油	
褐煤低温焦油	250	润滑油	400
頁岩油	320		
天然石油	400		

其次，从表1—1—3中可以看出，原料与产品之间的平均分子量亦有相当大的差别。特别是将原料转化为汽油时，平均分子量要大大地减小，这就要求将高分子裂解成低分子，即必须使原料裂化，在裂化分子中应增加氢元素的含量。然而在单纯的热裂化过程中，系统不能从外界获得补充的氢量，因此裂解产物分子所需要增添的氢量，只能由系统中其它分子的脱氢来供给。这些脱氢后的不饱和分子极不安定，容易叠合成比原料分子更大的分子。这种“氢转移的现象”可用下式表示：



显然甲烷和汽油中的氢碳比较十六烷烃高，其不足之氢量由其他分子供应。这部分分子由于脱氢而形成高度不饱和的化合物，因而极易于叠合成焦炭。可见裂解程度愈深，生成的气体产物和叠合物愈多。

破坏加氢过程之所以不同于热裂化过程，就在于它是在氢压之下进行裂解，其产物中的氢含量由外界供给，即裂解与加氢反应相辅而行，没有必要再进行氢的重新分配，因此抑止了脱氢与叠合反应的进行；同时，在氢压之下，气体产率也大大的降低，因而液体产物的体积收率可以提高到接近于 100%，这是因为原料中添加了大量的氢元素。

从以上原料与产品的对比中可以明显看出，在加氢过程中存在着加氢分解和还原等主要反应。

还原反应消耗了一定的氢量，因此含 O、N、S 多的原料破坏加氢时耗氢量就高，液体产率也就低，即氢元素的有效利用率低，或者说原料的自由氢的含量少。

原料的自由氢含量就是指原料中除掉用以还原 O、N、S 所消耗的氢量以外，剩下的可以构成各种烃类加氢产物的氢数量，它是以 100 克碳为基准用 $\frac{\text{H}}{\text{C}} \times 100 \textcircled{2}$ 表示。

如古城子烟煤中的总氢量为 4.8%，氢碳比为 5.85，则自由氢量为：

① C_8H_{18} 是代表相当于组成汽油馏分的分子。

② $\frac{\text{H}}{\text{C}} \times 100$ 代表自由氢含量，以区别于氢含量 $\text{H}/\text{C} \times 100$ ，对于不含 O、N、S 的产物，两者没有区别。

$$\frac{H}{C} \times 100 = \frac{100}{C} [H_{\text{总}}CH_{H_2O} + H_{NH_3} + H_{H_2S}] = \frac{100}{82.1} \left[4.8 - \left(\frac{11.8}{16} \times 2 + \frac{0.7}{14} \times 3 + \frac{0.6}{32} \times 2 \right) \right] = 3.81$$

自由氢量愈高的原料在破坏加氢过程中耗氢量愈少；反之则耗氢量愈多。因此自由氢含量较氢碳比更适于作为加氢原料之评价的指标。同时更确切地反映了原料与产品特性的差别。表1—1—4列举了各种原料与产品的自由氢含量。

原料与产品的自由氢含量

表 1—1—4

物 料	*H/C × 100	物 料	*H/C × 100
撫順古城子烟煤	3.81	潤 滑 油	15.2
开源小龙泽褐煤	2.98	重 油	15.7
烟煤低温焦油	8.74	煤 油	16.3
褐煤低温焦油	9.94	汽 油	16.57
撫順頁岩油	12.27	石 蜡	17.3
天然石油	14.9	瓦 斯 油	/
泥 煤	3.2	甲 烷	33.3
木 質	1.9		

不論在破坏加氢过程还是在加氢精制过程中，加氢反应的实质都在于提高原料（重質油料或輕質油料）的自由氢量（即除去O、N、S和提高总氢含量）。因此破坏加氢过程可以理解为在氢压下通过加氢反应来提高反应物的自由氢含量，抑止脱氢叠合反应，使裂解反应顺利地进行的，从而达到把高分子物質轉变成低分子貴重燃料的目的。

第 2 节 决定反应平衡和反应速度的主要条件

要想使反应沿着預定的方向进行，一方面必須創造反应正常进行的必要条件，另一方面还要排除其他方向或逆方向的可能。为了使加氢反应能够在工业上实现，除了滿足反应平衡所必須的条件以外，还必须具有足够高的反应速度。

控制加氢反应方向和速度的主要条件为：压力、溫度、催化剂等。

一、压力

在加氢过程中有效的压力不是总压力，而是氢气的分压力。

氢压是加氢反应的必要条件，在氢压下反应趋向于不飽和烴、芳香烴的加氢和含氧、氮、硫化合物的还原方向进行，其加氢深度与氢压成正比。氢压对乙烯和苯加氢深度的影响如表1—1—5所示。

由于加氢反应生成物总的体积較反应物为小，因此加大氢压会促使反应向生成液体产物的方向进行。这可以用热力学的关系式来表示：

$$\frac{dl_n K_p}{dp} = - \frac{\Delta V}{RT}$$

式中 $\Delta V = V_{\text{产物体积}} - V_{\text{反应物体积}}$ ；

K_p ——平衡常数；

P ——压力；

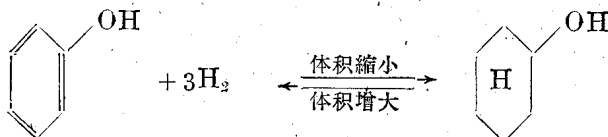
T ——绝对溫度 K° 。

氢压对乙烯和苯的加氢深度的影响

表 1—1—5

温 度, °C	氢压, 大气压	加氢后烯烃的残存量%	加氢后苯的残存量%
450	1	0.056	100
450	50	0.0011	37.8
450	200	0.00028	0.95
500	1	0.25	100
500	50	0.005	86.7
500	200	0.0012	9.2

当 ΔV 为负值, 即反应过程中总体积缩小时, 平衡常数随压力的提高而增加, 所以增加压力有利于体积缩小过程, 而不利体积增大过程。如酚的加氢:



氢压不但影响加氢反应深度, 而且还影响反应的速度, 因为在我們所研究的多相加氢反应过程中, 当催化剂组成和量为一定时, 反应是遵守质量作用定律的, 即加氢反应速度和氢的浓度成正比。

如酚在 170°C 时用合金催化剂在不同压力之下进行加氢实验, 结果说明氢的压力愈高, 加氢反应速度愈大。如图 1—1—1 所示。

氢压对加氢反应的影响在液相条件下与气相条件下是不相同的, 在液相加氢时, 只有溶解于油中而被催化剂所活化的氢才能参加加氢反应, 如果氢压过低, 在催化剂表面甚至会产生“飢荒”^①现象, 因此需要较高的氢压才能维持足够的反应速度。在气相加氢过程中, 提高氢压可以提高催化剂的工作效力(生产能力)和降低其中毒敏感性。

氢压对裂解反应的影响亦很显著, 由于裂解产物在氢压之下很快被饱和, 从而可以避免叠合产物的生成, 同时氢压之下还能抑止大量气体的产生, 因此只要维持足够的氢压, 就可以进一步提高温度, 使原料更深地分解和转化, 而不致生成大量的焦炭和气体, 表 1—1—6 说明提高氢压对叠合产物生成的影响。

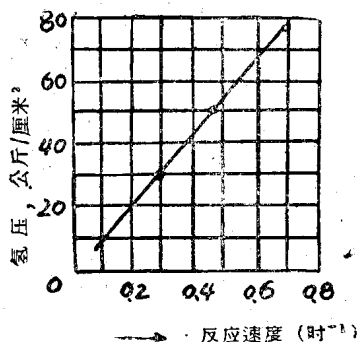


图 1—1—1 氢压对酚加氢反应速度的影响

对于热稳定性强的高分子物质如芳香烃, 只有在氢压之下被氢化以后, 才能进一步裂解成低分子, 这种反应称为氢解反应。

但在较高氢压之下对设备的材质和结构提出了严格的要求, 因此在工业上确定反应压力的具体数值时, 除了考虑到原料的性质及加工深度以外, 同时还应考虑到设备和工艺技术的可能及经济上的合理。一般生产上根据原料中沥青的含量确定采用的具体压力数据为:

① 飢荒现象, 是指在液相加氢过程中由于氢压过低, 溶解于油中而扩散至催化剂表面的活化氢数目不足而造成的, 结果会使加氢反应降低, 结焦反应与分解反应加剧。

焦油中瀝青含量	< 4 %	P=200-230大气压(如頁岩油)
焦油中瀝青含量	4-10%	P=300 大气压(如低温焦油)
焦油中瀝青含量	>10%	P=700 大气压(如高温焦油)

氢压对含蜡馏分破坏加氢的影响

表 1-1-6

进行破坏加氢的条件			汽油+损失 (重量), %	炭青質产率 (重量), %	氢耗量, %
温 度, °C	氢初压, 大气压	反应时间, 分			
425	25	144	39.3	4.0	0.3
425	50	182	42.6	3.4	0.6
425	100	182	36.0	0.1	1.1
425	200	31	42.0	0.0	1.5

二、温度

由于裂解反应是吸热反应过程, 因此提高温度会促使反应平衡向生成裂解产物的方向移动, 温度愈高裂解程度亦愈深。这可用热力学关系来说明:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

式中 K_P ——平衡常数;

ΔH ——反应热, 千卡/公斤;

C ——积分常数;

T ——绝对温度°K。

K_P 值的改变决定于 $\Delta H/T$ 。当 ΔH 的值为负数时(放热反应), T 增加 K_P 减小; 当 ΔH 的值为正数时(吸热反应), 相反的 T 增加, K_P 的值增大。

裂化深度的增加, 主要表现在汽油产率的增大以及酚的转化上, 表 1-1-7 列举了在 200 大气压下温度对加氢产物产率的关系。

温度对初焦油破坏加氢产物产率的关系

表 1-1-7

产 物	加 氢 产 物 的 产 率					
	300°C	350°C	390°C	430°C	480°C	510°C
汽油, %	7.2	13.4	19.7	30.4	41.0	46.0
酚类, %	18.8	19.0	7.5	1.1	/	/

加氢反应是放热反应, 故提高温度是不利于加氢反应而有利于脱氢和裂化反应的。較低的温度虽有利于反应向加氢方向进行, 但加氢反应速度比較緩慢。因此单从加氢反应来看, 在一定温度范围内提高温度是加速加氢反应的, 若超过此范围, 对加氢反应是不利的。另一方面从裂化反应来看温度升高 10°C, 裂化速度大約增加一倍, 因为裂化反应是吸热反应, 温度的提高对于反应是有利的, 所得的产品中輕馏分增加, 而同时气体的产率及損失亦随之增大。

由于高温的利用, 足以使分解反应的速度超过加氢反应速度, 所以在原料进行裂化后, 便有聚合化合物和焦炭产生, 为了抑制此种傾向, 在高温下需要有相应較高的氢气压力。一般气相加氢温度为 360—450°C, 而液相加氢温度可达到 460—480°C。

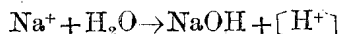
温度对于加氢过程的操作和安全的影响有着十分重要的意义，因为加氢反应放出大量的热量，需要经常不断地把反应热排除，才能保证反应温度的平稳，倘若反应热不能及时排除或热量除去过多就会造成反应温度的紊乱，并因此造成温度的急升及事故的发生，温度超过一定的限度时，催化剂也会因过热而失去活性。因此反应温度是生产上的主要控制指标，温度岗位的操作工人应时刻注视着温度指示计，及时进行调整，严格控制反应温度在规定的范围之内，（在氢压较高时，一般气相加氢反应温度取 $360-450^{\circ}\text{C}$ ，而液相加氢可提高到 $460-480^{\circ}\text{C}$ ）。

三、催化剂

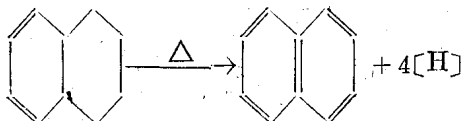
在破坏加氢过程中利用催化剂的活化作用，能大大地提高破坏加氢的反应速度，如果没有催化剂存在，虽然采用很高的温度与压力，反应仍然很难进行，不仅所需的时间长，而且产物的收率也很低。应当指出，催化剂仅能加速达到化学平衡，但不能改变既定条件下的化学平衡方向。

在加氢反应过程中，能够参加反应的只是原子状态或离子状态的活化氢，因为分子状态的氢是不活泼的，氢的活化方法有以下几种。

1. 化学方法：某些含氢化合物化学反应时能放出活泼的氢离子如：

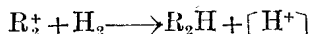
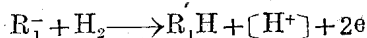
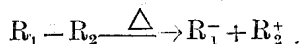


2. 纯热解法：某些含氢化合物热分解时能放出活泼氢，如四氢萘受热时的反应为：

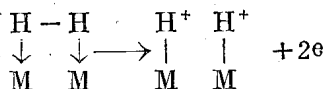


3. 催化法：即催化剂吸附氢并使其活化。

4. 自由基的激发法：有机化合物热分解时产生自由基与分子状态的氢发生碰撞后，而使其活化。如：



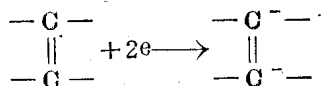
后三种方法适合于破坏加氢过程，而目前只有催化法具有工业意义。加氢催化作用原理，一般可以用吸附学说来解释，即氢分子被催化剂表面活性中心吸附，在吸附力场的作用下变形并离解为氢原子或氢离子：



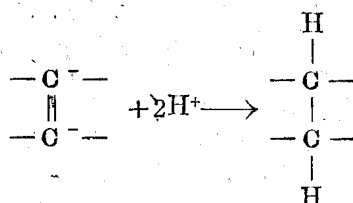
式中 M——为催化剂的金属原子（活性中心）。

不饱和化合物可被催化剂吸附而活化，或被其他分子放出之电子所电离而得以活化。

如：



被活化的氢离子和由电离而得以活化的不饱和分子在催化剂表面起加氢反应：



液相加氢过程的催化作用历程较为复杂，因为催化剂被包围在原料油中，参加反应的氢分子，须先经氢油界面渗入油内，然后再扩散至催化剂外表的油膜上，继而扩散至催化剂表面并被催化剂的活性中心吸附和活化，被活化的氢与表面上的原料油分子发生化学反应，反应产物脱附后按相反的途径向外扩散（如图1—1—2）。

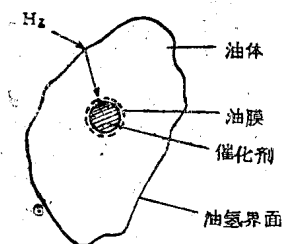


图1—1—2 液相加氢催化作用的历程示意图

因此决定加氢反应的总速度，除表面化学反应以外，还要考虑氢向催化剂表面的扩散速度。当表面化学反应速度大大超过扩散速度时，则总的反应速度受扩散速度所控制（即扩散控制过程），这时加强搅拌（如加大流速），以提高扩散系数，减少油膜厚度和增大油氢界面具有重要意义。而当表面反应速度比扩散速度小时，这时影响反应速度的是催化剂的活性（即表面化学反应控制过程），因此要采取扩大催化剂活性表面，增加孔隙体积等措施，以提高催化剂的活性。只有氢气的扩散速度等于催化剂表面化学反应速度时，过程的总的反应速度才能达到最大的强度。

在气相加氢过程中情况就不同，原料油是处于气相状态，原料油、氢气与催化剂能达到紧密的接触，氢气只要通过非常短的距离就可以达到催化剂的表面，所以决定气相加氢反应速度的是催化剂的表面化学反应速度。

工业上使用的催化剂通常有氢氧化铁（ $\text{Fe}(\text{OH})_3-\text{C}$ ），硫化钨—硫化镍— γ -氧化铝（ $\text{WS}_2-\text{Ni}_3\text{S}_2-\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ ），硫化钨—白土（ MoS_2 —白土），纯硫化钨（ WS_2 ），纯硫化钼（ MoS_2 ），硫化钼—活性炭（ MoS_2-C ），钼酸钴（ $\text{MoO}_3-\text{CoO}-\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ ），这些催化剂不但活性高低不同，而且也具有不同的选择性能，根据实验证明，按照活性的高低可排列成下列的次序：

加氢方面： $\text{WS}_2-\text{Ni}_3\text{S}_2-\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{WS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{WS}_2$ —白土

裂化方面： WS_2 —白土 $> \text{MoS}_2 > \text{WS}_2 > \text{WS}_2-\text{Ni}_3\text{S}_2-\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$

异构化方面： WS_2 —白土 $> \text{WS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{WS}_2-\text{Ni}_3\text{S}_2-\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$

从以上对比关系中，单从加氢作用方面来说 $\text{WS}_2-\text{Ni}_3\text{S}_2-\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 WS_2 催化剂是较好的。而 WS_2 —白土则是比较差的，并且该种催化剂极易被原料中的氮化物及氧化物中毒。但对于裂化与异构化作用方面来说 WS_2 —白土是较好的，而 $\text{WS}_2-\text{Ni}_3\text{S}_2-\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 WS_2 则是比较差的。因此催化剂对于加氢反应物质的方向、速度、产物的性质、产率、过程的操作条件有着极为密切的联系，所以近年来对催化剂的研究工作日益被人们广泛注意。

归纳本章的分析，可以得出这样的结论，即各种原料（煤、焦油、页岩油和天然石油等）的破坏加氢过程是在高温（360—550°C）、高压（200—700大气压）以及有特种催化剂的作用下进行加氢、分解、还原、及异构化等反应，根据原料的转化深度不同，来制得各种发动机燃料及化工产品。而各种石油馏分的加氢精制过程，是在稍为缓和的温度和压力下

(350—450°C 及10—150大气压)及在特种催化剂的作用下, 进行加氢与还原反应, 使烯烃饱和, 含氧、硫、氮化合物分别生成水、硫化氢及氨被除去, 以得到各种优质发动机燃料及化工产品。

第二章 各种单体化合物的加氢反应

破坏加氢是一种极其复杂多阶段的反应过程。除两个独立(平行)的加氢和分解反应以外, 随之尚有异构化、环化、叠合和氢解等二次反应产生。同时反应原料是由高分子复杂的有机化合物——烷烃、烯烃、环烷烃、芳香烃及含N、S、O的非烃类有机化合物所组成的混合物。因此在反应时, 原料中各单体化合物之间, 及原料与产品之间, 均能产生相互的制约作用, 因此对这些复杂化合物的混合物的破坏加氢反应过程, 很难用简单的化学反应式表示。

目前仅能对上述各单体化合物, 进行试验研究得出一些规律, 利用这些规律, 以说明复杂物质的反应过程。但是必须指出, 这种研究方法是有缺陷的, 在破坏加氢条件下, 混合物中各单体化合物相互间是有影响的, 使得单体物质的破坏加氢规律不能机械地应用到复杂的物质上来。

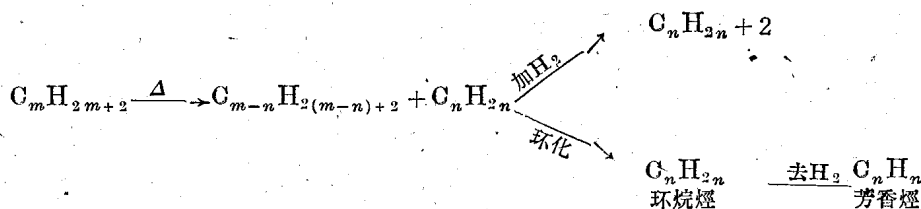
下面简单介绍各单体化合物的破坏加氢反应规律。

第1节 烷属烃类的加氢反应

烷烃在破坏加氢过程中是先裂化而后加氢的。

一、在单纯的热裂化条件下

具有五个碳原子以上的烷烃, 一般在热裂化的开始阶段, 生成分子量较小的饱和与不饱和化合物的分子, 随着热裂化程度的加深, 生成环烷烃、异构烷烃与芳香烃等, 这些烃类的生成是由于烯烃与烯烃之间, 以及烯烃和烷烃之间所发生的二次反应的结果。



裂化反应的速度和方向与烷烃的分子量、分子结构及反应条件——温度、压力、催化剂等有关。

烷烃的裂化速度和分子量(C数目)成正比。分子量愈大裂化速度愈大。如果戊烷在425°C时裂化速度为1, 则分子量大的烷烃的相对分解速度如表1—2—1所示。

各种不同分子量烷烃的分解速度对比表

表 1—2—1

C 数	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
相对分解速度	1	4	9	16	24
C 数	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₅	C ₂₀
相对分解速度	32	39	46	72	120

表1—2—1說明了分子量愈小的烷烴，对热稳定性愈大，即裂化的可能性愈小。

烷烴分解时，靠近两端的鍵易于断裂，靠近鍵中央者較难，增加压力可使断鍵位置向中央移动。在某种程度上可以解释——随着压力的增加，气体的产物相应地就减少。与烷烴裂化的同时，还有反应产物环烷烴的脫氢反应产生。随着分子量的增加，脫氢反应减少。分子量較低的烷烴 (C_2 、 C_3 、 C_4) 裂化时，易于产生脫氢反应。工业上利用此种性質以获得丙烯和丁烯。

反应方向与烷烴分子的结构有直接关系，大多数异构烷烴比正构烷烴的热安定性差些。但目前还不能作出普遍的結論。

催化剂对裂化反应起着重大的影响，利用催化剂可以使个别烷烴的裂化反应推到环化的方向，使之脫氢得到芳香族化合物。

二、在破坏加氢条件下

烷烴裂化时采用較高氢压，可以减少不飽和化合物的生成，从而在很大程度上避免叠合反应的进行，致使产物中氢含量增高，比重降低。

烷烴进行破坏加氢时，催化剂的作用不可忽視，它对不飽和烴的加氢完全与否起着重要的作用。表1—2—2为实验总结数据，实验是在 $400^{\circ}C$ ，初压为80气压下，加热130分钟，反应60分钟后的結果。

催化剂对烷烴加氢的影响

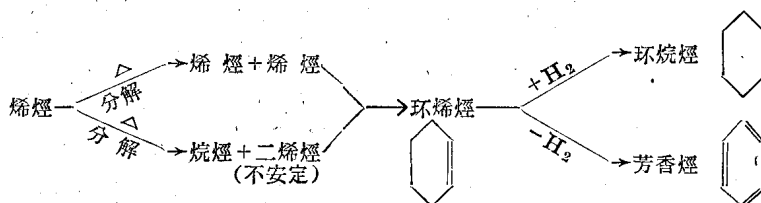
表 1—2—2

破坏加氢过程条件	产 率, %			气 体 損失, %	300°C以前馏份的組成, %				产物比重
	<200°C	<300°C	>300°C		烯 烴	芳香烴	环烷烴	烷 烴	
沒有催化剂	37.8	22.8	21.6	17.8	12.1	0.6	14.5	33.4	0.7450
MoO_3 催化剂	46.5	16.8	23.0	13.7	10.1	1.1	9.9	42.2	0.7356
$AlCl_3$ 催化剂	34.2	18.20	29.2	18.4	8.8	2.1	8.8	32.7	0.7461
$MoS_2 + CoS$ 催化剂	44.9	19.25	14.2	21.7	2.1	2.0	9.5	50.4	0.7187
裂化	32.9	27.7	25.4	14.0	25.3	0	9.7	25.6	0.7454

所以，应用催化剂能促进反应，使不飽和烴加氢得較完全，使环烷烴脫氢得到芳香烴，并避免迭合反应，也就是沒有迭合产物。同时也能使原料更深的裂化，即得到更多的輕馏分。这就是催化剂对烷烴加氢反应所起的作用，在一定程度上說明了复杂物質的破坏加氢反应。

第 2 节 不飽和烴类的加氢反应

不飽和烴的加氢反应与烷烴分解产物烯烴的加氢反应相似：



主要是分解与迭合反应，低温有利于迭合，高温有利于分解。在氢压与催化剂的作用下进行加氢反应，分子量愈大的烯烴愈易加氢，异构化反应則随催化剂的性質而异。