

石油馏分的加氢

张其耀編著

石油工业出版社

內容提要

本書告訴讀者：固体燃料中的煤和液体燃料中的石油為什麼不同，同样的液体燃料为什么又有輕質和重質的分別，為什麼同一种輕質液体燃料，如汽油又有好壞的分別；我們具体用什么办法來把固体燃料变成液体燃料，把較重的液体燃料变成較輕的液体燃料；怎样才能使質量差的液体燃料变成上等的液体燃料。這些是本書的主要內容。另外，本書还介紹了怎样制造氬气和催化剂。

本書不仅給讀者介紹了一些加氫工业的基本知識，同时对具体操作也講得很詳細。

本書可供石油加氫工厂或其他高压厂的工人閱讀。

統一書號：T15037·838

石油餾分的加氫

張其耀編著

石油工业出版社出版（地址：北京六鋪胡同石油工業部內）

北京市音像出版業營業許可證出字第0.3號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

850×1188毫米开本 * 印刷 4版 * 106千字 * 印1-2,000册

1960年3月北京第1版第1次印刷

定价（10）0.71元

目 录

第一章 概 論

§ 1 加氫作业的历史发展.....	1
§ 2 加氫作业的简单原理.....	5
§ 3 石油餾分中单体物質的加氫反应.....	8
§ 4 石油餾分加氫作业的一般流程.....	11

第二章 原料氢气的制造

§ 1 从固体燃料制造氢气的方法.....	14
§ 2 从气体燃料制造氢气和其他的氢气制造方法.....	28

第三章 加氫作业中的催化剂

§ 1 催化剂的选择及使用.....	30
§ 2 几种著名催化剂的性能.....	33

第四章 石油餾分加氫作业的分类

§ 1 液相加氫.....	38
§ 2 气相加氫.....	43
§ 3 催化重整.....	48

第五章 影响加氫作业的几个因素

§ 1 原料油的性質及产品油的要求.....	55
§ 2 反应溫度.....	59
§ 3 反应压力.....	61
§ 4 催化剂.....	63
§ 5 新氢气的組成和循氢純度.....	64
§ 6 油气比.....	68
§ 7 空間速度及接触時間.....	70
§ 8 加氫深度.....	73

第六章 加氫作业的工艺設備

§ 1 加氫作业工艺設備的組合.....	75
§ 2 高压容器.....	78

§ 3 高压輸送設備	85
§ 4 加熱設備	86
§ 5 分離器，冷卻設備	90
§ 6 高壓管綫	93
第七章 加氫工厂中的設備管理	
§ 1 高溫高壓下的鋼材及使用標準	96
§ 2 高壓設備的聯結及密封	104
§ 3 設備的檢查方法及試驗方法	107
§ 4 設備管理的重要性及管理辦法	112
第八章 加氫設備的運轉	
§ 1 運轉前的準備	116
§ 2 運轉的開始	117
§ 3 運轉的維持	117
§ 4 運轉的停止	119
第九章 加氫生成油的處理和付產品的回收	
§ 1 加氫生成油的處理	120
§ 2 加氫工厂中付产品的回收	123
第十章 加氫作业的安全	
§ 1 生产中必須注意安全	124
§ 2 強力的調度和操作管理	126
§ 3 預防措施	127
第十一章 加氫作业的优缺点及发展方向	
§ 1 加氫作业的优点	129
§ 2 加氫作业的缺点	131
§ 3 加氫作业的发展方向	132

第一章 概 論

§1 加氫作业的历史发展

我們日常生活和工业、交通运输业使用的燃料大体可分两类：液体燃料和固体燃料。液体燃料比固体燃料有許多优点，如容易汽化，便于引火和发动引擎；組成变化較小，可以均匀燃烧；有較大的热值，单位重的发热量較高；此外由于它們是液体，便于輸送。由于液体燃料的上述优点，它就得到了更广泛的用途。但是同时也使液体燃料生产的任务增加。在許多国家除了大力的寻找石油資源以外，人們还設想能不能把固体燃料改变成液体燃料。

根据科学的发展和化学組成的启示，人們很早就知道，自然界存在的燃料主要是碳和氫两种元素，其中液体燃料就是碳和氫的化合物，在这化合物中氫的比例越大，燃料就越輕。而固体燃料，如煤虽含有碳氫化合物，但主要是由碳組成的。于是，人們就想到，要把固体燃料变成液体燃料就得把煤中的碳量相对減少，而把氫含量相对增加。

但是能不能作到这一点，以及到底那些燃料可以更适合于我們加进氫去？18世紀70年代白尔且洛曾利用高温分解碘化氫取得新生态氫气，把含油率为4—5%的煤在压力下进行加氫，获得了油和瀝青；1910年白尔格士高压釜中又用分子氫来处理高沸点石油生成了饱和的加氫汽油。接着他又在1913年在150大气压的氫压下和400—450°C的温度下对煤进行加氫，使80%的煤轉化为气体，液体和其他烃类产品。

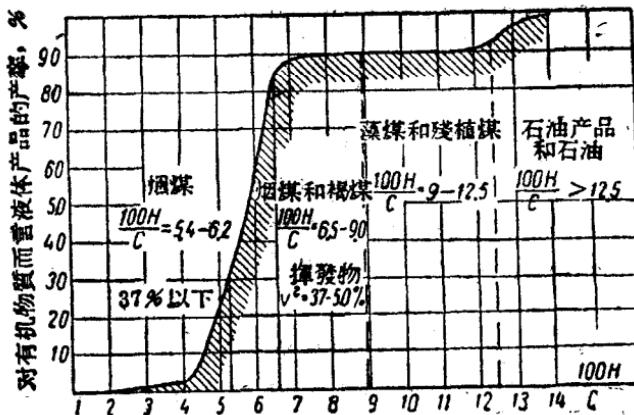
在燃料的加氫方面，苏联的学者也以他們自己的研究工作作出了巨大的貢献，A.Д.彼得洛夫、M.C.聶姆佐夫、И.Б.拉波波

尔特、B.I. 卡尔若夫、Д.И. 奥罗奇科、A.B. 洛佐伏依等都是許多新的加氢理論的奠基者。

在寻找加氢的良好原料方面，苏联学者作了很多研究工作。拉波波尔特作出了一张图表，表示煤中的有机物质的比例（100 H:C）跟加氢时液体产品的产率之间的依赖关系。

从这张图表上知道，所有的矿物燃料可分为下面五类：

类 号	名 称	100H:C
1	石 油	12以上
2	藻煤-残植煤	9—12
3	烟煤-褐煤	6.5—9
4	某些烟煤	5.4—6.5
5	贫烟煤	5.4以下



燃料中100H:C和加氢后液体产品的产率之间的关系

拉波波尔特肯定适合于加氢的燃料只有第一、第二和第三类，因为汽油的100H:C的比值约为18，这三类原料比较接近。拉波波尔特同时估计出加氢时氢气的用量。白尔格士在他的实验中也发现了煤炭加氢操作的难易和煤的生成年代有关，他认为褐煤和晚期煤加氢比较容易。

1924年皮尔又发现钼和钨是抗硫很強的加氢催化剂。利用这

种催化剂在200大气压和450°C下使褐煤焦油一次转化为汽油。

加氢进入工业化是到1927年才开始的。

由于德国石油资源贫乏，加氢工业化的成功使德国得以利用它丰富的褐煤直接液化加氢或煤焦油加氢，以增加液体燃料的来源。到1944年左右德国利用加氢法生产的各种油料，一年可达三百万吨，占德国当时油源的80%以上。航空基本汽油及航空汽油用的添加剂，为当时各厂的主要产品。但是这时正是希特勒法西斯统治时期，希特勒德国把这些科学成果和生产成果并没有用于改善人民的生活，而是用于发动战争，屠杀世界和平人民。把这种科学成就用于为人民谋福利是在希特勒死后，民主德国成立了才开始的。

今天民主德国有三个大型加氢工厂，在以褐煤焦油为原料而进行加氢作业。这些工厂不论在技术上和综合利用上都有重大的提高。

在这里需要提出一点，就是现在的加氢和过去的有了重要的变化。过去人们是以煤为主进行加氢。但煤炭液化加氢或煤焦油加氢制取轻质油料时，建厂投资较贵，产品成本较高，在二次世界大战才结束时，加氢工业曾一度冷落，被认为是一种不合算的工艺方法。

但加氢工业具有许多优点，如加工损失少，操作灵活性大，可利用价格便宜的各种原料。所以在一度消沉后，加氢工业又逐渐为人注意。但与从前相比，在途径上却有了一个很大的变化，从前加氢是从固体燃料出发，以制取液体燃料为目的，而现在加氢作业多半作为油料精制的方法以改善油品品质为目的。这样就保留了加氢作业的优点，增加了加氢作业的处理能力，降低了加氢作业的成本，提高了加工的利润。

在最近十年以内，许多国家对加氢工业也不断努力发展。苏联虽有大量的天然原油和巨大的炼制能力，但也在发展煤炭炼油及以原油精制为目的的加氢工业。捷克的斯大林加氢厂，也是规模

巨大的石油馏份加氫的工厂。西德利用他原有的四个加氫工厂，进行天然石油渣油的加氫。此外1957年西班牙更建成一个低温高压加氫厂，利用固定床催化剂作单程加氫，每年可处理14万吨頁岩焦油。此外許多国家大量采用加氫精制的方法，中压或低压的加氫精制大有代替旧的酸碱洗涤法的趋势。

我国的加氫工业，远說是在1939年就建立了。这就是今日的撫順石油三厂的前身——撫順煤炼油厂。但这个工厂的建立是日本帝国主义为掠夺我国資源，扩大其侵略战争而兴建的。这个工厂原設計是用煤直接加氫生产航空汽油，但是始終沒有获得成功，生产中事故很多。最后不得不在1943年改用印度尼西亚天然原油中馏分为原料进行生产，1944年最高年处理量也只有几千吨。1945年日本投降后这个工厂又遭到了国民党反动派的严重破坏，加氫车间停止了生产。

1948年10月撫順解放了，石油三厂从此开始了新生，工人当家作主了。石油三厂的职工就在党的领导下，以无比的劳动热情开始了恢复和扩建工作。当时最困难的問題是技术力量缺乏。在日本統治时代，我們的工人只許作笨重的体力劳动，主要技术工作都由日本人操作。在日本投降时把一切資料图纸都烧毁了。当时的确沒有一个人熟悉操作过程。在日本人回国时曾說：“这个工厂將永远停工，永远再开不了！”但是中国工人阶级，在中国共产党的领导下克服了一切困难，終于在1951年6月建成了一套加氫装置，並順利投入生产。我們用这套装置，以石油一厂碱洗1号輕柴油原料，生产70号車用汽油和灯用煤油，試制成功89号航空汽油。1953年3月第二套加氫设备投入了生产，进行了1号輕柴油两段加氫（預飽和、裂化），使产品質量得到更进一步的提高。以后又逐渐改进了催化剂，使1号粗輕柴油进行一段加氫，达到了产品質量的要求。

1954年，苏联专家建議把加氫方向由頁岩油改到低温煤焦油加氫。这样就开始了液相加氫研究工作。从1955年起，全厂进行

了全面扩建，自行设计，建设高液相和瓦尔卡中压液相加氢装置，先后于1958年建成，并投入运转。几年来这个工厂生产了优质汽油、灯油、柴油等燃料及航海罗盘油、橡胶溶剂油等高级产品。1958年的处理量就比解放前提高了十几倍。最近又试制成了许多新产品，在催化剂制造方面，我们也取得了很大的成绩。

§2 加氢作业的简单原理

顾名思义，加氢作业的目的，是想对氢含量较少的原料将外界的氢元素加进去，以增加原料中的氢含量，得到具有某种氢含量的产品。因为在将煤、煤焦油、页岩油、天然石油等各种原料，和汽油、煤油、柴油、润滑油等各种成品油料分析以后，如假定炭含量都作为100的话，在它们的氢含量和所含的氧、氮、硫等杂质含量之间，具有表1所例的鲜明对比数字：

加 氢 原 料 方 面

表1甲

原 料	烟 煤	褐 煤	烟煤高 温焦油	烟煤低 温焦油	褐煤发 生 焦油	褐煤低 温焦油	页 岩 油	天 然 石 油
氢含量%	6.5	8.5	7.6	9.0	11.0	11.5	11.7—14.3	12.7—14.5
氧、氮、硫 含量%	15.0	33.5	7.4	11.5	9.7	2.9	9.5—2.3	5.0—2.0
氢含量的 次序	8	6	7	5	4	3	2	1

将上表分析之后，可見页岩油和天然石油的氢含量最高，褐煤焦油次之，烟煤焦油更次之，而各种煤炭的氢含量最少。

将上例两表加以对照之后，发现加氢原料和成品油料之间，最大的差别是成品油料中的氢含量比加氢原料中多，成品油料中的杂质含量比加氢原料中少。因此为了将加氢原料变为成品油料，必须向原料内加氢，以增加氢的含量，同时利用加氢作用，来减

成 品 油 料 方 面

表 1 乙

成品料油	潤滑油	柴 油	煤 油	汽 油
氢含量%	15.2	15.7	16.3	16.7
氧,氮,硫含量	最多	較多	較少	最少
氢含量次序	4	3	2	1

少杂质的含量。而目前所采用的加氢设备和加氢作业，正可完成上述目的，所以才能发展成为新兴的独立的工业。

由上面的敘述也可看出，加氢作业的难易，根据所用原料的不同和产品的不同而变化，根据所用原料的氢含量和成品油料的氢含量两者差額的多少而变化。差額少时加氢容易，差額多时加氢較难。例如由頁岩油加氢为柴油和潤滑油就容易，由烟煤焦油加氢为汽油和煤油較难。一般的說来，在取得同一的成品油料时，各种不同原料加氢的易难次序可如下例：

石油→頁岩油→褐煤焦油→烟煤焦油→煤炭

根据着这种次序，可对于所要加氢的原料是否易于加氢作业，得到初步的結論。

不仅原料和成品之間氢含量差額的多少將影响加氢作业的难易和氢气消耗量的多少，同时因原料中的杂质氧、氮和硫在加氢作用中也将与氢化合成水、氮、和硫化氢而除去的。因此原料中所含杂质較多时，加氢作业进行較繁，氢气耗量較多。原料中所含杂质較少时，加氢作业进行較簡，氢气耗量較少。为此，希望所用的原料中含有較少的杂质。

由上面各种成品油料炭含量为100时氢含量为15.2—16.7这一点可以看出，由各种差別較大的加氢原料，进行加氢作业以后所取得的各种油料成品，在組成方面差別是較小的，即由同一原料变为不同的油料产品时，氢气消耗量是相差不大的。因此不仅

为了生产工艺的合理要选择原料，並且为了降低成本提高产值也要尽力生产优良的油品，使經濟核算尽量有利。

由于进行加氢作业是在高温之下发生作用的，各种加氢原料还要发生若干裂化作用。通过这种裂化作用可以使大分子量的原料，裂化成为低分子量的成品。这种分子量的不同情况，可由表2看出：

各种原料油和成品油的近似分子量表

表 2

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		煤油	150
烟煤高溫焦油	400	气体油	200
烟煤低溫焦油	350	石蜡油	250
褐煤发生爐焦油	350	柴油	
褐煤低溫焦油	250	润滑油	400
頁岩油	320		
天然石油	400		

这种裂化作用它不仅无害于加氢作用，並且为加氢作用創造了有利的条件。問題是由裂化作用发生氫位轉移而引起的焦化作用和聚合或縮合作用，必須加以控制，以免影响加氢作业的順利运转。同时在裂化过程中，不可避免地要生产若干低級碳氫化合物的气体，这些气体在氫气作用之下，会消耗大量的氢气变成完全饱和的烷类。因此为了节省氢气的用量，在加氢作业的裂化过程中，須要尽力减少气体产品的生成。

各种加氢原料中的水分，固体物和杂质，对于加氢作业是有害而无利的。水分的蒸发和凝聚白白消耗了热量和冷却水，水蒸气的生成也減低了氢气的分压。且水对催化剂的作用也有害。而

粉末状的固体物及杂质在系统中流动可磨损管线及附件，吸附在催化剂表面上可减少催化剂的活性中心，影响催化剂的使用寿命，在器壁上和管线中的积聚，减少了加氢系统中的自由空间，逐渐会引起差压升高传热系数降低以至管线堵塞的现象，使作业运转不能顺利进行。因此在应用的各种加氢原料中，对于水分固体物和杂质都要尽力减少或除去，要有一定的严格限制。

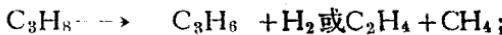
单纯的把原料和氢气混合在一起，即令是在高温高压之下，也不大容易发生加氢作用的。还必须利用活性较高抗硫性强的催化剂，通过这种催化剂的活性中心，以新生状态的氢来发生加氢作用，使加氢作业顺利进行。因此适宜的催化剂便是加氢作业的关键问题了。

加氢作业虽是放热反应，但原料在发生加氢作用以前，必须先预热到需要的温度，才能在高温高压下进行加氢作业。在发生加氢作用以后时放出的大量热量必须及时的加以利用和消除，才能使气体状态的产物凝结为液体状态的油料。因此如何利用前面已经加氢的原料放出的热量，来预热和提高将要进行加氢作用的原料的温度，也是一个重要的工艺问题。

§3 石油馏分中单体物质的加氢反应

石油馏分系一种复杂的化合物和混合物，含有多种的碳氢化合物和它们的氮、氧、硫的衍生物。来源不同的石油，具有不同的组成和性质，为了便于了解在加氢作业中发生的变化起见，现在先就石油馏分中各种碳氢化合物的一般反应作简略的概述。

(甲) 烷烃：烷烃是一种饱和的碳氢化合物，在高温下进行加氢作业时，首先是发生裂化作用，而生成低级的烷烃，烯烃和氢气。它的作用情况可如下列：



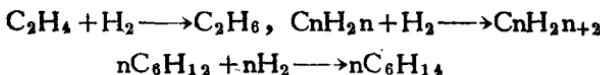
发生裂化作用生成的烯烃，在氢气作用之下，很快的又变为烷烃。根据若干学者研究的結果，烷烃的裂化有下列几个特点：

(1) 烷类的分子量越大，裂化作用的速度就越快。如取425°C时戊烷的裂化速度为1，则己烷为4，庚烷为9，辛烷为16。脱氢作用则随分子量的增大而越小。

(2) 烷类裂解时，低压下两端的碳键易于断裂，压力增加断键位置逐渐向中央移动。

(3) 烷类裂化作用的結果，因所用催化剂的不同而不同。

(乙) 烯烃：烯烃是极易发生加氢作用的，加氢生成相当的烷类，如：

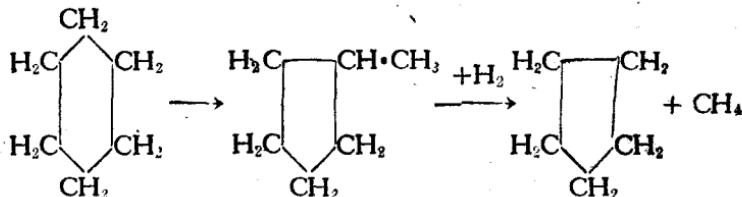


但加氢生成的烷类，可以发生再分解作用，同时也可有环化作用而生成环烷。

在低温300°C以下和低压20大气压力以下，烯类易起聚合作用，因之含有过多烯烃的石油馏分，在低温时易有聚合作用生成胶状物质。

烯烃的加氢速度，是随分子量的增加而减低，但减低的速度很慢。

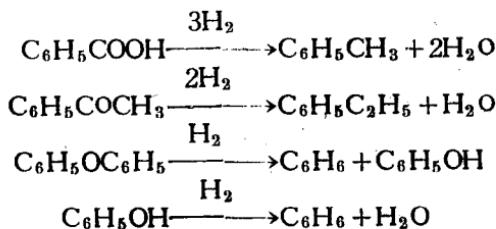
(丙) 环烷烃：在裂化加氢过程中，环烷烃的主要反应，是发生异构化及断环作用，生成低沸点的烷烃或其他烃类，脱氢現象较少。如环己烷的作用为：



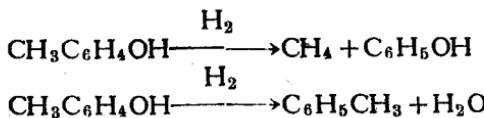
(丁) 芳香烃：芳香烃在裂化时主要生成物为綜合产物，同时生成产量的低沸点的分解物和氢气。但在氢压及催化剂作用

下，芳香烃多不起缩合作用，先加氢生成相应的加氢产物，再行分解生成苯的同系物和氢化物。

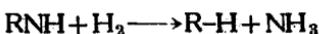
(戊) 含氧化合物：石油馏分中主要的含氧化合物，是各种结构形式下的酸类，和少量的酮和醛。随着温度，氢压和催化剂的不同，他们有不同的反应过程，但主要的是氢化和脱水作用，生成若干缩合产物，或相应的烃类，如：



高级酚类加氢生成低级酚类和芳香烃的作用反应是：

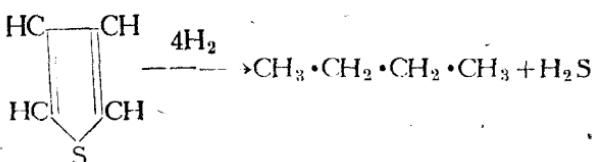


(己) 含氮化合物：石油馏分中含有多种的含氮化合物，如吡啶、喹啉、咔唑等物质，在加氢过程中这些物质先行加氢，再行裂解，生成低级的环烷类和氮。其反应情况可简写为：



这些含氮化合物中的氮是很不容易完全除尽的。少量氮化物的存在，使油品易于带色和生胶。咔唑更对气相加氢催化剂硫化钼有毒。所以含氮化合物的脱除，是加氢作用中的一件艰巨工作。

(庚) 含硫化合物：石油馏分中的含硫化物是硫醇，硫化物，噻吩等物质。在高温及氢压下，先行加氢再行分解，生成烷烃，芳香烃和硫化氢，以噻吩为例其反应情况为：



含硫化合物的加氢脱硫，在較低温度和氢压下也很易进行，为氮、氧、硫三种杂质中最容易脱除的一种物质。正是由于这种原因，近年来大力发展着加氢精制，用較低压力和温度的条件来精制多硫的原油，取得了广泛的重視。

C-N、C-S、及C-O等键的安定性远不如C-C键稳定，因此这些键基容易进行氢解，而使氮、氧、硫成为氮、水和硫化氢而除去。

S4 石油馏分加氢作业的一般流程

在一个以石油馏分为原料进行加氢作业的工厂里，儘管所用石油馏分的性质不同，所用的催化剂有所不同，氢气制造方法有所不同，加氢作用时也許是气相也許是液相，加氢操作的压力也許是高压也許是中压或低压，但整个工厂的加氢作业的流程基本上是一致的。它主要的内容为总括如下。

(甲) 氢气的制造：在造气体生产中是根据原料的来源，经济核算的合理性，决定造气原料和造气方法。生的气体要尽力去除其他气体及杂质，努力提高原料气中的氢气纯度。这样的气体加以压缩，使达到需要的压力，即可送至加氢车间应用。

(乙) 催化剂的制造：根据加氢原料的特性和要求生成的油料的性质，先决定采用的催化剂和它的形状。利用具有一定规格的原料进行制造，并将所得的催化剂妥善保管和运送，最后放入到加氢装置中或先和原料油进行混和再送入装置中。

(丙) 原料油的储运和处理：按照原料油的供应地点和情况，作好储运和保管工作。为了减少原料油中不纯物质，应再根据情况进行分馏，过滤或分离等措施。使原料油尽力纯洁。再

利用油泵压到需要的压力，送到加氢装置里面去。

(丁) 加氢装置的准备：在加氢作业中加氢装置是最关键的设备，根据原料油的性质和选定的操作温度和压力，进行建设和按装所需要的加氢装置。在每次生产运转前必需充分检查和试验后再行应用，在每次运转完毕后必需充分清扫补修和检查以备再用。加氢装置是加氢工厂中投资最贵，要求最严的一部分，必需永远要保持正常良好的可用状态。

(戊) 加氢产品的处理：在各种石油馏分进行加氢作业后，都可得到相似的产品，为了满足不同成品的已有规格，还必须进行分馏，安定处理，催化重整，以及混加四乙铅等工作。根据实际的需要，这种加工有时是很简单的，有时又很复杂的。例如以页岩轻柴油制取柴油或煤油，只需要洗涤和分馏等两三个简单的步骤。如从页岩轻柴油制取具有一定辛烷值的汽油，则须在洗涤，分馏等步骤以外，还须混加四乙基铅液，以提高它的辛烷值。而在自煤焦油制取航空汽油的时候，手续就麻烦的多，不仅需要分馏等中间手续，而且有时要将第一次所得的加氢生成油，进行第2次加氢处理，甚至第三次加氢处理或作其他的处理。因此加氢产品的处理工作，也是一件重要而繁复的工作。

(己) 加氢作业中付产物的回收：为了充分利用国家的资源，为了利用一切可能利用的物品来降低加氢作业的成本，在一个加氢工厂里，是需要尽力利用各种副产物和作好能量回收的。例如在造气阶段，便可以考虑是否可从造气原料中回收硫黄，回收稀有金属铑，利用造气废热来发生蒸汽，在作加压水洗时放空的二氧化碳可否用来作液态二氧化碳或乾冰，利用造气得到的炭尘来作催化剂的担体，利用制氧设备来付产保护性氮气等。在加氢过程中也应该充分利用热能交换，回收加氢作用中放出的热量，回收加氢原料中所含硫化物生成的硫化氢，加氢原料中所含的氮生成的氨，加氢废气中带走的轻质油料，作好加氢废气的分离和加工，以及在煤焦油的加氢作业中酸类的尽力回收。在产品处理阶

段，更要爱惜每一滴油，防止油气的日常损失，及充分利用酸液碱液等。在催化剂制造中，也应该回收可以利用的各种物质。

(庚) 加氢作业中的辅助设施：完备的供电，供水和供汽的设施，强力的检修和零件制造设备，灵敏的仪表，及时的分析，以及为了指导生产而进行的研究试验，为了保证成品规格而要作的质量检查，都是一些必要而不可少的辅助部门和作业。虽然它们有些并不直接包括到加氢作用里面去，但对加氢作用起着耳目手足的作用，可以保证消化良好——加氢顺利进行，而不能忽视的。

总之一个加氢工厂是一个完整的有机体，一个加氢作业是一个前后连续的系统作业，一个小螺丝钉出了问题，也可能使一个庞大的加氢设备陷于瘫痪。这一点的要求是较为严格的。

根据以上的叙述，可把石油馏分加氢作业的一般流程图绘列如图1。

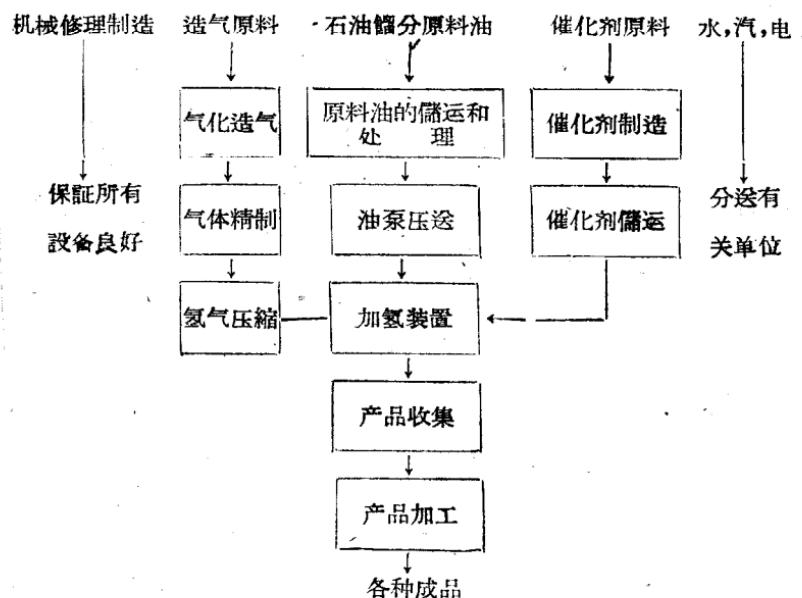


图 1 石油馏分加氢作业流程图