

北京图书馆
31646
中文交卷

技术资料汇编

加氢二十五年

1950-1975



抚顺石油三厂

加氢二十五年

(1950—1975)

内部资料
注意保存

抚顺石油三厂

一九七六年



A792715

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

中国应当对于人类有较大的贡献。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

加氢二十五年

目 录

第一章 绪论	1
第一节 石油三厂加氢简史	1
第二节 加氢工艺概述	21
第二章 页岩轻柴油气相裂解加氢	38
第一节 碱煮精制页岩一号轻柴油气相裂解加氢	38
第二节 酸碱精制页岩一号轻柴油气相裂解加氢	41
第三章 页岩一号粗柴油气相加氢	43
第一节 页岩一号粗柴油两段加氢	43
第二节 页岩一号粗柴油气相精制加氢	45
一 工艺流程	45
二 正常运转条件	46
三 主要技术改造	48
四 催化剂寿命与产品加工方案	53
五 中压气相精制加氢	57
第四章 页岩二号粗柴油, 中榨油的加氢精制	60
第一节 页岩二号粗柴油气相精制加氢	60
第二节 页岩中榨油精制加氢	61
第五章 页岩气体汽油气相精制加氢	63
第一节 页岩气体汽油气相精制加氢	63
第二节 分段加油	65
第三节 页岩热裂化柴油气相精制加氢	70
第六章 页岩粗柴油及其加氢生成油的性状及组成分析	72
第七章 低温煤焦油液相及气相加氢	77
第一节 低温煤焦油高压液相裂解加氢	77
第二节 低温煤焦油中压液相裂解加氢	83
第三节 低温煤焦油中油相裂解加氢	88
第八章 苏联原油、工业异辛烯加氢, 合成甲醇及苯加氢	90
第一节 苏联原油煤油馏份气相裂解加氢	90
第二节 工业异辛烯加氢	92
第三节 合成甲醇	97
第四节 苯加氢	101

第九章 大庆柴油馏份气相加氢	105
第一节 大庆含蜡重柴油气相裂解加氢	105
第二节 大庆焦化轻柴油气相精制加氢	109
一 引言	109
二 工艺流程	110
三 原料及生成油性状	112
四 主要技术改进	115
第十章 大庆直馏重柴油加氢裂化	121
第一节 第一、二次加氢裂化试运	121
第二节 第三、四、五次加氢裂化试运	124
第十一章 2号、3号、4号低比重航煤的工业化试生产	127
第一节 3号航煤的试生产	127
第二节 4号航煤的试生产	130
第三节 2号航煤的试生产	132
第十二章 九号航煤试制	135
第十三章 3705催化剂的汽化加氢精制	141
第十四章 润滑油加氢“一顶三”新工艺	152
第一节 3715、3714催化剂的润滑油加氢	152
第二节 3722催化剂的润滑油加氢	166
第三节 3652 催化剂的加氢裂化	178
第十五章 3731新型分子筛催化剂润滑油加氢	202
第十六章 高压加氢操作要点	239
第一节 工艺流程概述	239
第二节 历年来工艺流程的改进	240
第三节 操作要点	241
第四节 影响加氢操作的主要因素	254
第十七章 高压加氢设备	256
第一节 概述	256
第二节 加氢反应器及其材质	257
第三节 加氢反应器的内部结构	263
第四节 高压换热器	269
第五节 纯对流式高压加热炉	272
第六节 高压冷却器	272
第七节 高压分离器	274
第八节 高压泵	275
第九节 循环氢压缩机	276
第十八章 高压加氢设备维护	277
第一节 引言	277
第二节 安全设施	278

第三节	高压设备材质.....	280
第四节	高压加氢管道的电弧焊接.....	293
第五节	高压管道与管件及其管理.....	297
第六节	高压设备的检查鉴定.....	308

附 录

附录 1	一些气体在空气中的着火点和爆炸范围.....	313
附录 2	一些油品在空气中的着火点和爆炸范围.....	313
附录 3	关于有毒气体的防止.....	313
附录 4	厂房内有毒气体的允许浓度.....	313
附录 5	名词解释.....	314
附录 6	加氢催化剂一览表.....	316

第一章 绪 论

第一节 石油三厂加氢简史

我厂是日伪时期留下的旧厂，当时日本帝国主义为了大量掠夺我国资源，为解决侵略战争中军用燃料不足，于1936年春开始筹建，同年冬天施工，由三家日本公司分别包建制氢、加氢、压缩三个主要车间，主要设备系由日本制妥后运来。日本帝国主义建这个工厂的目的是想利用抚顺烟煤为原料，采用德国柏白斯（Bergius）高压添氢法，经过液相及气相两段加氢制取航空汽油及车用汽油，作为侵华战争的军用燃料，妄图变中国为日本帝国主义的殖民地。

工厂于1937年底基本建成，1938年初开始设备空运，至同年5月才得到了液相生成油（即一段加氢生成油）直到1941年5月才以液相生成油为原料产出了气相生成油（二段加氢生成油即航空汽油的原料），虽然把装置开了起来，但产率与一次转化率都很低，循环油量很大，成本高，质量差。开始用的原料煤是抚顺露天矿烟煤，但因抚顺露天矿烟煤，碳氢比高，试验失败以后经当时日伪大连石油研究所小型试验证实，认为不宜采用，而改用碳氢比较低的胜利矿焦煤。1941年12月8日日本帝国主义发动太平洋侵略战争，日帝对军用燃料油的需用更为迫切，因而1943年12月停止了液相加氢而采用印度尼西亚苏门答腊岛的天然石油的轻灯油馏份，进行气相裂解加氢，生产航空汽油。1944年最高年产量仅为航空汽油1685吨，车用汽油1507吨，氧气818589立方米，甲醇22.0立方米（当时有日产1立方米甲醇的小规模试验装置，利用剩余气体，制造甲醇）。

1945年日本帝国主义投降，工厂陷入国民党反动派手中，不但没有生产，而且将主要设备与器材盗卖一空，使工厂受到了严重的破坏。

1949年全国解放后在党和毛主席的英明领导下，立即着手了工厂的修复工作，克服了重重困难，仅用一年多的时间，在1951年7月恢复了生产，成为我国第一座石油高压加氢工厂。

解放25年来，在毛主席无产阶级革命路线指引下，我厂广大职工坚持独立自主，自力更生，艰苦奋斗，勤俭建国的方针，发扬革命精神，不断排除修正主义路线的干扰和破坏，使我厂生产能力不断提高。特别是经过无产阶级文化大革命的战斗洗礼，全厂广大职工以阶级斗争为纲，狠批了刘少奇、林彪及其一伙的反革命修正主义路线，坚持党的基本路线，坚持无产阶级专政下继续革命，深入开展“工业学大庆”群众运动，贯彻“鞍钢宪法”，使老厂到处“旧貌变新颜”生产蒸蒸日上，新技术、新工艺不断涌现，产品品种不断增加，新型加氢催化剂不断试制成功，投入生产，加氢处理量1975年比1952年增高17倍，工厂上缴利润亦逐年增加，1975年比1952年增加了25倍，闯出了一条我国自己的加氢发展道路，这是毛泽东

思想的伟大胜利，是党的基本路线的伟大胜利，是无产阶级文化大革命的伟大胜利。

1951年开工初期，我们使用的原料是碱煮精制一号页岩轻柴油，含氮量为0.03%。采用自己研究，自己制备的1:9硫化钼—白土催化剂(代号3521)。在200气压下，360—460°C，空速0.52吨/米³·时条件下进行气相裂解加氢。加氢产品为70号车用汽油与灯用煤油，并试制成功89号航空汽油。

在我国第一个五年计划期间，我厂进行了扩建，1953年修复了第二套高压加氢设备，采用了页岩一号粗柴油的两段加氢，即预饱和加氢和裂解加氢的新工艺流程。预饱和加氢使用自制的硫化钼—活性炭催化剂(3531)。在生产过程中，由于原料油中所含氮、氧、硫和不安定化合物易在换热器和反应器系统结焦，给生产带来了很大困难，经采用了一系列如增设半液相反应器等技术措施后，使原料油在深度裂解前，先经过缓和的预加氢以除去大部分不安定的杂质，克服了结焦的关键。保证了装置的顺利运转。

1954年我厂进行了苏联库页岛原油及中亚细亚原油煤油馏份的气相裂解加氢，目的为制取航空汽油及航空煤油等优质产品。使用1:3硫化钼—白土催化剂(3511)，在200气压、400—418°C，空速0.54—0.67吨/米³·时的条件下，进行气相裂解加氢，成功地生产了一批航空汽油及航空煤油的基础油。

1955年根据国家需要，为了大量生产照明煤油和轻柴油，我厂加氢装置改为一段加氢精制，原料油采用页岩油直馏柴油馏份，如一号粗柴油、二号粗柴油及其蜡馏所得的冷榨油作为原料，使用3531催化剂，在200气压、360—470°C条件下进行气相加氢精制。产品为70号车用汽油、照明煤油、轻柴油及少量重柴油。在运转过程中，还试用过页岩中榨油作为加氢原料油。在空速0.49—0.72吨/米³·时条件下，生产车用汽油及柴油。重柴油收率为35%。

1957年为了考察降低操作压力对产品质量的影响，曾探索性地进行了页岩一号粗柴油中压气相加氢精制试验。操作压力降为70气压，空速0.7吨/米³·时、温度417°C，加氢结果：脱氮率62%，脱硫率76—81%，中压加氢精制耗氢量较200气压减少50%；但产品质量不稳，汽油含胶质高，柴油安定性也不够好。

同年末，为了配合兄弟单位生产，我厂开始加工页岩气体汽油（即轻质油），并创造了以页岩一号粗柴油为主的分段加入页岩气体汽油的加工流程（简称“分段加油”），克服了页岩气体汽油在200气压下预热过程中的结焦问题。页岩柴油，焦化粗汽油与裂化粗汽油也同样采用了分段加油的方法，解决了上述问题；在与一号粗柴油混合处理时，均可以制得合格的航空煤油。

1958年在党的总路线的光照耀下，我厂建成了我国第一套烟煤低温焦油高压液相加氢装置，并于1959年试运投产。采用抚顺古城子烟煤低温焦油为原料，以氧化钼—半焦(3592)为催化剂，在200气压，460—480°C的条件下进行高压液相裂解加氢。试运结果表明：低温焦油液相裂解加氢的沥青转化率，重油转化率、中油产率、氢耗量等主要指标均已达到了预期要求。

1959年我厂在中国科学院大连化学物理研究所配合下，仅用四个月时间，建成了一套烟煤低温焦油中压液相加氢装置，并顺利地投入了试运，试运结果表明：低温焦油通过中压液相加氢可以制取低级酚、汽油及柴油。其操作条件如下：压力为70气压，温度为450°C，氢油比1000:1，空速0.6—0.7吨/米³·时，催化剂为氧化钼—半焦(3592)。在上述条件下，中压液相加氢可以顺利运转而不致结焦。

同年我厂曾以烟煤焦油中油为原料，使用纯硫化钨催化剂（3561），在200气压，400~412°C，空速为0.53吨/米³-时的条件下，制得了合格的91号航空汽油。

1960年我厂在大搞综合利用和多品种生产时，曾进行过合成甲醇的试制，在不到半年的时间里，自行设计并建成了一套日产粗甲醇三吨的装置，合成甲醇采用氧化锌—氧化铬催化剂，压力200气压，温度260~410°C，使用水煤气与新氢气为原料，成功的制出了粗甲醇，并通过精馏，生产出合格的二级品精甲醇。

1961年开展了大庆含蜡重柴油的加氢试验工作。1962年初正式在工业装置上生产，以含蜡重柴油为原料，制取车用汽油，照明煤油等产品。催化剂先后使用了1:9硫化钨—白土（3521），1:3硫化钨—白土（3511）及硫化钨—白土（3622）等品种。前后共运转了九个周期，其中六个周期使用3622催化剂。1962年冬在生产上实现加硫措施后，生产工艺基本定型。运转周期最长可达5600小时。

1963年4月为了考察页岩热裂化柴油加氢精制，在工业上及经济上的合理性，曾使用石油一厂页岩热裂化柴油为原料，催化剂采用纯硫化钨（3581）和硫化钨—活性炭（3531）。反应条件与页岩一号粗柴油基本相同。结果证明：热裂化柴油加氢精制性能与一号粗柴油比较，无显著差异。

同年5月根据国家需要，进行了工业异辛烷的试制工作，原料为兰州炼油厂生产的工业异辛烷，采用硫化钨—硫化镍—氧化铝（3591）催化剂，加氢条件为：压力180—200公斤/厘米²，温度325—350°C，空速0.9—1.8米³/米³-时，成功地产出了合格的异辛烷。

1964年为了满足广大农村灯用煤油日益增长的需要，我厂改用大庆焦化轻柴油为原料。大庆焦化轻柴油是大庆渣油经延迟焦化装置加工后生产的粗柴油。用纯硫化钨（3581）催化剂，在200气压360—450°C，氢油比600米³/米³的条件下，进行加氢精制。经在工艺上进行了一系列较重大的技术改进后，终于使焦化轻柴油加氢精制得以正常投产，并使焦化轻柴油加氢精制的空速提高到2.8米³/米³-时，并生产出质量合格的车用汽油，照明煤油及轻柴油等产品。

加氢裂化是六十年代发展的炼油新工艺，是近年来炼油技术的一个重要发展，它的特点是操作灵活性大，采用不同原料油，操作条件，即可生产各种优质目的产品，产品收率高，产品几乎不含烯烃、硫、氧、氮等杂质，是一种比较先进的深度加工炼制过程。1965年在中国科学院大连化学物理研究所的共同努力下，我厂加氢裂化半工业装置正式投产，加氢裂化使用自制的氧化钨—氧化镍—硅钨催化剂（3652）。原料油为大庆330~490°C直馏重柴油。温度为420~450°C，压力为150公斤/厘米²，通过加氢裂化制备出合格的铂重整原料油，低冰点航空煤油和低凝固点柴油。这套装置是我国第一套自行研究，自行设计的加氢裂化装置。它的建成与投产，打破了美帝的垄断，实现了我国加氢工人独立自主，自力更生的宏愿。

1965年10月为了扩大航空煤油的来源，使航空煤油立足于国内，立足于战争。我厂遵照石油部的意见，在加氢装置上试生产了一批低比重，宽馏份航空煤油，产品按不同的规格简称称为2号、3号、4号航煤。

在同年10月4日，首先在加氢二套进行了3号航煤组份的试生产。加氢原料为用大庆直馏重馏份中，加有20%的焦化蜡油所生产的Ⅳ型催化裂化柴油，在反应压力200大气压，温度360—400°C，体积空速1.3的操作条件下进行加氢精制，经蒸馏切割所得的145—266°C馏份，同石油二厂生产的-50°C直馏煤油按55:45体积比进行小型调合后，冰点为-57°C，比

重为0.8024,其他各项理化指标,均达到T—C航煤规格,加氢产品除3号航煤组份外尚有汽油和0^o柴油。

在3号航煤胜利完成的基础上,转而试生产4号航煤,加氢原料改用石油二厂热裂化与延迟焦化的汽、柴油全馏份,按自然比混合而成(热裂化汽油:热裂化柴油:延迟焦化汽油:延迟焦化柴油=30:31.5:13.5:25(重%))。经加氢精制并切取85~265℃馏份后,加入33号添加剂0.155%,产品冰点达-42℃以下,比重0.750以上。产品的各项理化指标:除比重,冰点外,均与苏联T—2航煤规格接近。

2号航空煤油工业试生产,是在完成4号航空煤油生产后继续进行的。原料系石油二厂热裂化,延迟焦化汽,柴油按自然比例混合而成。经加氢精制并切取140—230℃馏份,产品冰点-50℃,比重0.7750以上。实践证明:利用上述混合油为加氢原料,加氢精制后切取140~230℃馏份,可直接达到2号航煤要求指标。

无产阶级文化大革命的伟大胜利,推动了工农业生产的新高潮。1969年燃化部,在抚顺地区组织了三氢大会战(制氢、加氢精制、加氢裂化的大会战),在燃化部军管会的亲切关怀下,在厂革委会的领导下,加氢工人高举“鞍钢宪法”伟大红旗,向七十年代加氢新技术、新工艺开展了声势浩大的进军。

1970年4月在我国第一颗人造卫星上天特大喜讯的鼓舞下,我厂加氢裂化催化剂攻关小组遵循伟大领袖毛主席关于“我们必须打破常规,尽量采用先进技术”的教导,仅用几个月的时间,就胜利地完成了直接用水玻璃和铝酸钠合成Y型分子筛的试验。Y型分子筛具有活性高、抗毒性强、选择吸附性好等特点。但目前国内仅几处进行试生产,而且成本高,工艺复杂,不能满足工业生产需要。为了解决Y型分子筛合成的工业化问题,攻关小组昼夜奋战连续进行50多次试验,终于打破了硅溶胶的老工艺,在工业装置上实现了Y型分子筛的合成工艺。

为了用增产汽油的实际行动,支援中国革命与世界革命,狠狠打击帝、修、反。1970年5月我厂在Y型分子筛工业合成取得胜利的基础上,开展了汽油化催化剂(3705)的研制工作,在大庆精神鼓舞下,依靠三结合的威力,仅用九个多月的时间,就使汽油化催化剂试验成功。通过工业装置试运证明:3705催化剂在相同条件下,以焦化轻柴油为原料的裂化活性为原有3581催化剂的一倍以上,为6434催化剂的两倍以上。3705催化剂的工业运转寿命也超过了3581催化剂。这种分子筛汽油化催化剂的试制成功,为加氢工艺的发展提供了新的途径。

按照燃化部对沸腾床渣油加氢裂化大、中、小装置一起上的意见,“三氢”沸腾床攻关小组于70年3月开展冷模工作,8月改装装置,11月就投入了沸腾床渣油加氢裂化的试验工作。先后共进行两次试验。通过试验证明:我厂加氢车间第五套半工业化装置所改装的沸腾床渣油加氢裂化装置的工艺流程,基本是合理可行的。

1970年末,燃化部要求我厂利用加氢的工艺生产润滑油。我厂根据部的要求立即进行润滑油加氢“一顶三”试验,发扬了“外国有的,我们要有,外国没有的,我们也要有”的精神。

于一九七二年首次在我厂工业加氢装置上,投产使用的润滑油加氢催化剂,是以氧化铝及无定形硅铝为担体,加上钨、钼、镍为金属组份的3714、3715及3722号催化剂,采用大庆碱二、三线蜡油为原料,生产出了首批润滑油产品,从而结束了我厂只能生产燃料油品的历史。

采用3714、3715及3722等我厂自制的新型催化剂，以大庆减二，三线油为原料时，在200公斤/厘米²、410°C、空速1.0时⁻¹条件下，可以获得轻质润滑油产品。但由于上述催化剂加氢降凝效果不足，以致不能生产重，中质润滑油，且润滑油产品有析蜡现象，给润滑油加氢“一顶三”新工艺的进展带来困难。

1973年在3722等催化剂的基础上，在试验室里试制成功一种以β沸石为担体以钨镍为金属组份的新型分子筛催化剂，即3731。通过中试放大等大量工作，终于在一九七三年二月在工业加氢装置上投产。当使用大庆减二、三线蜡油为进料时，在操作条件为200公斤/厘米²、400°C、空速1.0时⁻¹的条件下，可以生产出车用机油，柴油机油等十余种润滑油产品，通过工业装置一年多的长时期运转证明：新型分子筛催化剂用于大庆蜡油的加氢降凝，无论从催化剂的加氢活性、选择性、稳定性等方面都取得了较好的结果。

加氢润滑油“一顶三”工业化装置，自73年10月投产以来，至75年8月已连续正常运转26个月之久，其间虽屡经空速，原料油，气量和故障处理，开、停工等多种操作条件的变化，而3722、3731催化剂始终保持着较为稳定的活性，产品质量亦比较平稳，为了在“一顶三”装置上做提高空速，试产燃料的试验，于74年4月至6月上旬在加氢一、三套装置上进行了试生产，试验结果表明：一段3722催化剂的体积空速可自生产润滑油时的1.0提高至1.5~1.6，二段3731催化剂的体积空速可提高至1.7~2.0。在上述空速的基础上，“一顶三”产燃料油时，汽油的辛烷值比用3652催化剂时略高（达70左右），多种柴油（-35°C、-20°C农用柴油，10号重柴油）的质量也优于3652；同3652催化剂的液收比较，3652催化剂的液收高于3731，前者为96%，后者仅86.2%。

解放二十五年来，我厂的加氢工艺取得的进展，这是毛泽东思想的胜利，是毛主席无产阶级革命路线的胜利。二十五年的实践，使我们深深体会到：要创造加氢新工艺，进行工艺革命，一定会出现各种矛盾，但只要我们以毛主席光辉哲学思想为指针，以阶级斗争为纲，坚持高度革命精神和严格的科学态度相结合，在斗争中创新，在实践中依靠群众的智慧和力量，分析矛盾，解决矛盾，再大的困难也可以克服，就能推动加氢工艺革命沿着毛主席指出的“走自己工业发展道路”胜利前进。今后我们决心进一步发扬彻底革命的精神，为加氢工艺赶超世界先进水平，作出更大的贡献。

遵照毛主席关于“要认真总结经验”的教导，为了向兄弟单位学习，互相交流加氢工艺的经验，以深入开展技术革命和技术革新运动，多、快、好、省的迎接我国第五个五年计划，特将我厂二十五年来加氢工艺资料，汇集成册，但由于水平所限，汇编中的缺点和错误在所难免，衷心地希望提出指正。

1950—1975年历年来加氢装置处理的原料、品种，操作条件，产品性状及其使用的催化剂见表1—1，1950年—1975年历年来加氢装置主要技术经济指标，见表1—2。

表 1—1 1950—1975 历年米加墨装置处理原料品种、操作条件及产品性状表

生产年月	1		2		3		4		5		6	
	原料	1951	1953	1954	1954	1954	1954	1955	1955	1955	1955	1955
原料	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油	页岩干煤*1轻柴油
催化剂	3521	3521	3511	3511	3511	3511	3511	3511	3531	3531	3531	3531
催化剂组成	1:3硫化铝-白土	1:3硫化铝-白土	1:3硫化铝-白土	1:3硫化铝-白土	1:3硫化铝-白土	1:3硫化铝-白土	1:3硫化铝-白土	1:3硫化铝-白土	硫化铝-活性炭	硫化铝-活性炭	硫化铝-活性炭	硫化铝-活性炭
加工方法	高压	高压	加氢	加氢	加氢	加氢	加氢	加氢	高压	加氢	加氢	精制
压力(大气压)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
温度(℃)	360~460	360~470	360~470	360~470	360~470	360~470	360~470	360~470	360~470	360~470	360~470	360~470
空速(吨/米 ² ·时)	0.52	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.9~1.0	0.9~1.0	0.9~1.0	1.0~1.1
催化剂纯度(%)	~80	~80	~80	~80	~80	~80	~80	~80	~70	~70	~70	~85
氢油比(米 ³ /米 ³)	2660	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700	~1200	~1200	~1200	~1200
耗氢量(米 ³ /吨)												
比重 _{d₄²⁰}	0.8172	0.8258	0.8258	0.8258	0.8258	0.8258	0.8258	0.8115	0.8174	0.8174	0.8174	0.8629
恩氏分馏, 初馏点(℃)	154	198	198	198	198	198	198	139	162	162	162	184
10%	212	226.5	226.5	226.5	226.5	226.5	226.5	172.5	215	215	215	235
50%	249	250	250	250	250	250	250	288	292	292	292	288
90%	309	297	297	297	297	297	297	294	308	308	308	341
干点	320	311	311	311	311	311	311	307	330	330	330	361
硫含量(%) (重)	0.4	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.022	0.76	0.76	0.76	0.79
氮含量(%) (重)	0.03	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	1.03	1.03	1.03	1.13
溴价克/100克	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
苯胺点℃	64.4	—	—	—	—	—	—	—	50.5	50.5	50.5	46
碘价克/100克	59.2	74.4	74.4	74.4	74.4	74.4	74.4	30	81	81	81	93
可磺化物质%	—	—	—	—	—	—	—	—	56.5	56.5	56.5	58.5
酚类(%) (重)	—	—	—	—	—	—	—	—	3.04	3.04	3.04	1.78

比重 _{d₂₀⁴}	0.7503	0.7555	0.7684	0.7120	0.8008	0.8138
恩氏分馏初馏点℃	44	47	38	30	79	88
10%	77.5	96.5	76	50	184	196
50%	185	188	165	114	249	274
90%	279	257.5	248	217	299	327
干点	303	309	285	238	330	365
硫含量% (重)	0.01	0.01	—	—	0.013	0.026
氮% (重)	—	—	—	—	0.041	0.069
溴价克/100克	—	—	—	—	—	—
凝固点℃	—	—	—	—	69	71
磺价克/100克	1.8	2.0	8.5	—	3.1	6.14
可磺化物质%	—	—	10	—	19.5	22
酸价% (重)	—	—	—	—	0.28	0.277
生成油收率% (重)	93	96	84.9	90.7	98	98
<200°% 对生成油收率, 汽油%	52.5	57.5	—	86.5	16	11
灯油%	43.9	51.5	48.5 (航煤)	7.4	7.4	7.0
0°柴油%	56.1	48.5	15	—	86.6 (59.8)	—
重柴油%	—	—	33.9 (航煤)	—	(32.3)	92.5
—	—	—	—	—	55 (6)	—
主要工艺指标					259	
催化剂寿命周期(日)	~90	~114				
每米 ³ 催化剂处理量(吨)	~1100				4530	
备注						

续表 1-1

生 产 年 份	13 1959~1960		14 1960		15 1961		16 1962		17 1963.5	
	号 月	料	页岩*粗柴油十气体汽油	大庆含蜡重柴油	新氢+水煤气合成甲醇	工业异辛烯	原料	合成	W-Ni-Y-Al ₂ O ₃	高压加氢精制
加 工 方 法		低 温 焦 油 全 馏 份 3592	氧化相—活性炭 3531	氧化相—白土 3511	ZnO-Cr ₂ O ₃					
加 工 方 法		三 氧 化 铝 — 半 焦 中 压 液 相 裂 解 加 氢	高 压 加 氢 裂 制	高 压 裂 解 加 氢	合 成					
加 工 方 法		压力(大气压) 70		200	200					180
加 工 方 法		温度(℃) 440~460		360~470	360~410					325~350
加 工 方 法		空速(吨/米 ³ ·时) 0.78(对工作原料) 0.50(对新鲜原料)	1.0~1.3	0.41	5800					0.9
加 工 方 法		催化剂纯度(%) 68~70	~40	70~75	H ₂ +CO>70%					77
加 工 方 法		氢油比(米 ³ /米 ³) 1000	~800	2500~3000						4000
加 工 方 法		耗氢量(米 ³ /吨) 352(对新鲜原料)								189
比 重 d ₂₀		(I)	(I)							0.7283
恩氏馏程,初馏点(℃)		1.0446	—	1.0597	0.8186	0.8220				90
10%		166	215	194	65	267				104
50%		239	324	242	110	296				109
90%		—	—	—	239.5	325				116
干点		—	—	—	298.5	366				97.5%馏出温度 133
硫含量 克(重)		S% (重)0.254	0.389	0.355	326.5	395				S% 0.003
氮含量 克(重)		C% (重)88.20	—	83.70	0.89	0.024				N% 0.0057
溴价 克/100克		H% (重)9.22	—	9.09	0.583	0.013				折光率 n _D ²⁰ 1.4180
苯胺点 ℃		N% (重)0.692	0.766	0.698	—	13.6				馏分 172
滴点 克/100克		沥青% 4.7	5.31	4.8	38.4	95.6				蒸汽压 87mmHg
可硫化物 %		固体份% 0.634	11.61	4.74	92.7					分子重 143
酸 亮(重)		<230% 8.0	—	7.0	39					酸度 6.019
		<350% 50.0	17.5	48.5						空白辛烷值 83
		<230℃中馏含量 63.5	—	—						烯烃亮(重) 82.8
										非芳烃亮(重) 7.2
										胶质 5.4

比重 d_{20}^{20}	0.9005	0.7334	0.7467	0.7021	0.7070
恩氏分度初馏点 $^{\circ}\text{C}$	114.5	59	32	64.64	62
10%	206.5	103	77	64~67* 馏出	102
50%	—	206	216	量 98%	108
90%	384.5	292	316	酸值 0.066	115
干点	—	343	245	含醚量0.34%	97.5% 135
硫含量% (重)	0.115	0.014	0.011	醚含量0.14%	S 0.003
氮 % (重)	0.676	0.024	0.004	硫含量: 无	蒸汽压 209
溴价 克/100克	72	—	2.8	外观: 淡绿色	酸度 0.086
冰点 $^{\circ}\text{C}$	C 亮 83.83	59.3	81.5	实际酸值 痕量	
碘价 克/100克	H 亮 10.31	4.31		烧蚀% (重) 95	
可磺化物 %	沥青% 0.76	7		非烃, 芳烃% (重) 5	
酯 % (重)				硫醇酸% 无	
生成油收率% (重)	90.5~93	97.5	47	30.5% (粗甲醇)	97.5% (重)
<200 $^{\circ}$ %		47.5	47		
对生成油收率汽油 %	<230 $^{\circ}$ % 25	41	32.6		
灯油 %	<350 $^{\circ}$ % 75	47	37.5		
0 $^{\circ}$ 柴油 %		—			
重柴油 %		11.5			
主要工艺指标	①沥青转化率 55.2% ②对新原料的沥青转化率76% ③重柴油转化率36.6% ④轻柴油转化率17.1%				
催化寿命周期 (日)	工作原料中催化剂量 1.125%	348	102		
每米 ³ 催化剂处理量 (吨)		5700	935		
备注	() 全馏份 () 柴油馏料 () 工作原料 全馏份, 残油油=3:1				

顺 生 原 油 类 别 成 分 加 工 方 法	18		19		20		21		22		
	1963	1964	1964	1965, 11	1964	1965, 10	1965, 10	1965, 11	1965, 11	1965, 11	
加	页岩热裂化柴油 (7.3) 十裂汽油 (1.6)	3581	3602	热裂化柴油 热裂化柴油 热裂化柴油 热裂化柴油 3975.1:4513.5:28(重)	大灰热裂化柴油	Ⅱ型热裂化柴油	热裂化柴油 热裂化柴油 3581	热裂化柴油 热裂化柴油 3581	热裂化柴油 热裂化柴油 3581	热裂化柴油 热裂化柴油 3581	
氯	WS ₂ 高压加氢精制	WS ₂ 中压加氢	WS ₂ 高压加氢精制	WS ₂ 高压加氢精制	WS ₂ 高压加氢精制	WS ₂ 高压加氢精制	WS ₂ 高压加氢精制	WS ₂ 高压加氢精制	WS ₂ 高压加氢精制	WS ₂ 高压加氢精制	
素	200 446 0.62 73 1500	80 298~301 0.2~0.3 85~87 1800 440	200 380~470 2.07 70 660	200 380~470 2.07 70 660	200 380~470 2.07 70 660	200 380~470 2.07 70 660	200 380~470 2.07 70 660	200 380~470 2.07 70 660	200 380~470 2.07 70 660	200 380~470 2.07 70 660	
件	压力 (大气压) 温度 (°C) 空速 (吨/米 ³ -时) 催化剂 (克) 氢油比 (米 ³ /米 ³) 耗氢量 (米 ³ /吨)	比 重 d ₂₀ 4 密度分馏, 初馏点 (°C) 10% 50% 90% 干点 硫含量 % (重) 氮 % (重) 溴价 克/100克 苯胺点 °C 磺价 克/100克 可磺化物 % 酸 % (重)	0.8491 170 217 248 286 308 0.51 0.875 57.2 49.8 — 44.5	0.8767 20 1.5008 凝点 °C +5.5 苯含量 % 99.5 甲苯含量 % 0.25 烷 烃 % 0.25 硫 % <3ppm	0.8134 108.5 209.5 252 300 318.5 0.058 0.08 35.5 65.2	0.8734 182 214 258 308 干点 324 溴价 36.87 磺化值 50.25	0.8734 182 214 258 308 干点 324 溴价 36.87 磺化值 50.25	0.8734 182 214 258 308 干点 324 溴价 36.87 磺化值 50.25	0.8734 182 214 258 308 干点 324 溴价 36.87 磺化值 50.25	0.8734 182 214 258 308 干点 324 溴价 36.87 磺化值 50.25	0.8734 182 214 258 308 干点 324 溴价 36.87 磺化值 50.25

比重 ₂₀ ⁴	0.7882	0.7774	0.7880	0.7663
馏底分馏初馏点℃	60	馏点℃ + 3	74.5	60
10%	130	环己烷% 99.5	186.5	100
50%	222	中环烷烷% 0.5	239.5	205
80%	274	20 D 1.4267	294.5	286
干点	314	319	干点 325	317
硫含量% (重)	0.0079	0.0013	溴价 1.03	溴价 < 2.5
氮 % (重)	0.0268	0.004	碘化值 16.75	
溴价 克/100克	4.7	1.08		
苯胺点 ℃	60.7	75.5		
碘价 克/100克	—			
可磺化物 %	18			
酚 % (重)				
生成油液收率 (重)		环己烷液体收率		60~280℃ 航煤馏份
<200℃	36.5	94.2%	40	(对生成油收率
对生成油收率汽油 %	5.0		86.5	84.65% (重))
灯油 %	81.5			
0°柴油	—			
重柴油	13			
主要工艺指标				
催化寿命周期 (日)				
每米 ³ 催化剂处理量 (吨)				
备注				1. 加*33 催化剂0.155% 2. *航煤收率系大型生成油在10立升苯胺点装置上之切割收率

续表 1-1

期	号	23	24	25	26	27
生	年	1965. 11	1965~1966	1970, 12	1970, 12	1970, 12
原	料	热裂化汽油;热裂化柴油;热裂化汽油;热裂化柴油=30:31:5:13:5:25 (重)	大庆重柴油	大庆粗裂油	大庆 蜡 油	大 庆 蜡 油
催	剂	3581	3552	3705	3705	3705
化	剂	纯 硫 化 钨	W-Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	W-Mo-Ni-Re-Y-分子筛	W-Mo-Ni-Re-Y-分子筛	W-Mo-Ni-Re-Y-分子筛
组	成	加氢精制生产3',4',2'-低比重	加 氢 裂 化	汽 油 化	汽 油 化	高 压 加 氢 精 制
加	工	法				
加	压力 (大气压)	200	150	200	200	200
	温度 (°C)	370~388	420~455	385~430	400~408	400~465
氢	空速 (吨/米 ² ·时)	1.5~2.0 (体)	1.0	1.0~2.0	1.0~1.5	0.75~1.5
条	循环纯度 (%)	大于75	大于80	70~75	大于75	>75
件	氢油比 (米 ³ /米 ³)	800~1100	1500~2000	800~1500	1200	1500
	耗氢量 (米 ³ /吨)		250			
	比 重 d ₄ ²⁰	0.7717	精制指标:	0.8202	0.8201	(1)
	恩氏分馏: 初馏点 (°C)	45	初馏点	195	195	0.8354 0.8598
		91	330±10°C	234	289	280 5%384
		205	50%	273	381	382 408
		292	400±10	323	95% 470	435 485
		317	95%	346	凝点°C 26°C	509 558
	硫含量 % (重)	按价 54.3	470±15	—	研 磨 0.016	— 95%582
	氮 % (重)	磺化值 28.3		—		凝点°C 48 48
性	溴价 克/100克			200ppm		研 磨 ppm300 300
状	苯胺点 °C			24.8		
	磺价 克/100克					
	可磺化物 %					
	酸 价 % (重)					

比重 _{d₄²⁰}	0.7563	生成油控制指标:	0.7373	0.7584	0.8120
恩氏分馏初馏点℃	58	<320℃转化率	生成油中	>320℃凝点	187
10%	100	不小于60%	初~155° 馏份	28.4℃	5% 316
50%	205		①收率39.18%	砷量	342 355
90%	286		②比重: 0.7019	0.0014%	442 466
干点	317		③辛烷值 67		513 538
硫含量% (重)	硫价<2.5				95% 552
氮% (重)					凝点℃ 32 48
溴价克/100克					砷量 ppm 8.87 15
苯胺点℃					
磺价克/100克					
可溶性物%					
酸%					
生成油收率(重)	140~230℃ ² 航煤收率				
<200°%	27~28% (重)	9.4%	总收率98% (体)	总液收率 (体) 91.4	<300°% 23.3
对生成油收率汽油%		-60° 航煤35%	<200°% 50.5	<200℃ 36.3%	
灯油%		低凝点柴油13%	<300°% 87	200~320°% 21.1	
0° 柴油%				>320°% 34	
重柴%					
主要工艺指标					
催化剂寿命周期(日)	催化剂已使用 154 天处理原料油	催化剂总因子系数			取量率
	5800 吨单位催化剂处理原料	0.189/天			(1) 大于93% (1) 大于93%
	5775吨/天, 催化剂				千90%
每天 ¹ 催化剂处理量(吨)		半工业化试验			运转 220 天后取量率仍大
备注	1. 产品催化除汽油10% 馏出量 重柴除外, 全出有潜力 2. 产品收率较低				(1) 渣二、三线 (320~580 ℃), 渣三 (340~580℃)

续表 1-1

生 产 年 份	28 1971, 2	29 1971, 6	30 1971, 11	31 1972, 4	32 1972, 4
原 料	大庆常压渣油	酚油 + 洗油	大庆常三、减一, 二, 三馏混合油	大庆常二, 三馏混合油	大庆常三 线
催 化 剂	5531	3591	3713:3715 = 1:2 (体)	3722	3722
催 化 剂 组 成	氧化钼 - 活性炭	W-Ni/γ-Al ₂ O ₃	W-Mo-Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ W-Mo-Ni-Y-Al ₂ O ₃	W-Mo-Ni-BF ₃ -η-Al ₂ O ₃	W-Mo-Ni-BF ₃ -η-Al ₂ O ₃
加 工 方 法	流化床加氢裂解*	流化裂解加氢裂解*煤油	润滑油-源三	润滑油	加氢精制
加	压力 (大气压)	188	200	200	200
氢	温度 (°C)	400	415~445	380~425	400~410
条	空速 (吨/米 ³ -时)	0.2	0.5~0.75	1.0~1.4	0.75~1.15
件	循环纯度 (%)	大于75	大于70	75~85	75~85
	柴油比 (米 ³ /米 ³)	150~1700	1400	1200~1500	1000
	耗氢量 (米 ³ /吨)			134	
原	比 重 d ₄ ²⁰	1.026	0.8470	0.8369	0.8440
	露点分馏, 初馏点 (°C)	174	284	5% 364	337
	10%	197	364	381	405
	50%	242	430	444	472
	90%	276	499	526	536
	干点	296	95%514	95% 546	95% 54.9
料	铁含量 克 (重)	0.3	钨 232ppm	钨 PPM 272	钨 ppm 303
	氮 含量 克 (重)	0.875	凝点 °C +44	凝点 °C +48	凝点 °C 48
性	渣 价 克/100克	硫化值88		V ₁₀₀ (厘沱) 6.32	残炭 % 0.3
	凝点 °C			粘 度	灰份 % 0.002
状	磺 价 克/100克				
	可磺化物 克				
	硫 份 % (重)				
	Fe, Ni <0.1%				
	V <0.001%				

比重 _{d₄} 恩氏分度初馏点℃ 10% 50% 90% 干点	(I) 0.8229 90 218.5 305 200% S 13 300% 36 49.1	(II) 0.8686 <350% ¹⁶⁸ 550~550% ^{43.2} >550% ^{39.0} S% ^{0.121} >550% ^{转化率} 12.0 (对原料) <350% ¹ ①挥发17.12 ②挥发0.021 ③S% ^{0.059}	生成油 120 160 30% ¹⁸³ 50% ¹⁹⁷ 70% ²¹² 95% ²⁴² 干点270 催化值6	(I) 0.8076 5% ¹²⁴ 178 278 369 95% ^{>600} 干点 挥发% ^{0.0017} 2.281 S% ^{0.008} -23 >320% ^{28.7} >320% ²⁶⁺⁸	(II) 0.7589 — 101 212.5 337 340 342 0.00101 1.174 — — 11 26+8	渣相油 0.8199 214 361 429 498 — 挥发ppm 16.0 凝点℃ 46 V ₁₀₀ (厘沱) 5.52 残炭% ^{0.032} 灰份% ^{0.0005}	渣相油 0.8260 333 354 427 501 517 挥发ppm 20 凝点℃ 47 V ₁₀₀ (厘沱) 5.23 粘指 115
收率及 产品 分布	生油油收% (重) <200% 对生油油收率汽油 灯油 0%柴油 重柴%	<200% ⁵³ 生油中, *9柴油 ^{40~45%} 汽油 ^{40~50%} 柴油 ^{10%}	重整原料 ^{20.1%} (初~150°) 煤油 ^{37.8%} (150~260°) 变压器油 (260~340) 高凝机油 ^{10%} (>340°) 常压底油 余量	高分渣相生成油 收率 ^{93.0%} (重) 热分气相生成油 收率 ^{5.4%} 气态烃 ^{2.3}			
主要工艺指标	催化剂粒度0.08820毫米						
催化剂寿命周期(日)							
每水 ³ 催化剂处理量(吨)							
备注	• 半工业化试验结果 (I) 汽油生成油 (II) 混合生成油					①—二反庚3713三, ②—四反庚13 ③(I)为271催化剂之 生成油(二为出口原料), (II)为四反出口原料	

比 重 d ₂₀ 4	0.7650	0.7742	0.7750	0.7720	热分解相油	0.7680
恩氏分馏初馏点℃ 10%	42	凝点℃ - 5 V ₁₀₀ 8.36	凝点 10.6 V ₁₀ 35.4	20% 80	5% 318	残价 14.70
50%	106	V ₁₀₀ 8.36	V ₁₀ 35.4	50% 190	10% 356	矿灰 1.6
90%	372	V ₁₀₀ 8.36	V ₁₀₀ 7.08	60% 250	50% 432	凝点 + 16
干点	397	粘质比 5.35	粘比 5.02	70% 307	90% 504	V ₁₀₀ 3.75
硫含量 (重)	V ₁₀₀ 7.62	粘油 75	凝点℃ - 14	80% 380	95% 510	粘指 100
氮含量 (重)	V ₁₀₀ 2.68	<190°馏份	粘指 80	90% 432	V ₁₀₀ 3.59	粘比 3.39
挥发物 %	凝点℃ + 13	之辛烷值 68	<190°馏份辛烷值	95% 454	S % 0.007	>320°% 38.1
挥发物 %			73	V ₁₀ 24.73	研氢 ppm 4	η D
挥发物 %				V ₁₀₀ 5.62	凝点 38.5	V ₁₀ 12.7
挥发物 %				粘比 4.40	残炭 0.0025	
挥发物 %				凝点℃ - 9	灰份 0.001	
挥发物 %				研氢 ppm 8		
收率及产品分类	生成油收率 % (重) <200 % 对生成油收率汽油 % 柴油 % 0°柴油 重柴油	凝收 84% 其中: 汽油 27% -35柴油 16.2% 轻质精油 25.2% 中质精油 21.6%	凝收 79% 生成油中: 汽油 (<180°) 30.21% 柴油 9.23% 300~360° 4.47% 360~480° 23.41% 480~500° 8.1% >520° 6.4%	凝收 78% (重) 其中 <180° 49.93% 180~270 14.36% 270~360 7.69% 360~470 19.92% 470~530 7.2% >530 0.9%		凝收 86.2% (重) 其中 190~270 27.6% 190~300° 12.1% 300~360° 8.5% 360~440° 23.76% 440~520° 7.88% >520° 0.42% 损失 19.96%
主要工艺指标	精制油研氢要求 <25ppm	精制油研氢要求 <25ppm	精制油研氢要求 <25ppm	精制油研氢要求 <25ppm	精制油研氢要求 小于 25ppm	精制油研氢要求 小于 25ppm
催化剂寿命期 (日)						催化剂寿命估计 1/2 年以上 (3652 在空中 1.0 时仅 10 个月左右)
每米 ³ 催化剂处理量 (吨)						与 3652 相比 催化剂消耗 10 个单位, 生成油损失 约高一倍, 灯油点灯 约高一倍, 灯油点灯 试验同 3651 均不合
备注						

表 1—2 1951—1975 年来加拿装置主要经济技术指标

年	价															加 工 方 法	气 相 裂 解	加 氢 精 制	加 氢 化	滑 油 加 氢—Ⅱ—Ⅲ			
	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960	1963	1964	1965	1966	1967	1968						1969	1970	1971
处理量增长率%	100	115	223	423	798	923.2	978	1146	1345	1186	1318	2772	3797	1851	1157	2517	2300	1502	1218	1967	1955	1700	
生成油收率% (载)	95.17	93.3	96.07	98.07	98.45	98.5	97.82	97.8	92.24	95.7	97.68	99.5	99.2	99.03	97.9	—	—	98.5	91.5	96.4	92.8	93.3	
加工总损失率%	8.84	9.32	5.77	2.72	2.24	2.24	2.93	4.69	1.19	1.93	1.15	0.82	0.66	1.85	1.65	1.56	1.09	1.84	1.70	1.32	1.66	1.14	
加工费用元/吨原料油	153	188	129	88	64	59	67.6	—	—	94.83	76.98	43.43	—	—	—	—	—	—	—	—	62.88	56.99	34.21
主要消耗指标:																							
无烟煤(焦炭)吨/吨原料油	0.584	0.537	0.406	0.30	0.262	0.236	0.229	0.255	0.356	0.442	0.233	0.158	0.149	0.167	0.272	—	—	0.346	0.33	0.246	0.257	0.191	
氢气标米 ³ /吨原料油	701	697	532.5	464	331	306	293	295	361	389	332	214	188	236	415	—	—	320	357.4	245	243	184	
蒸汽,吨/吨原料油	6.68	6.80	3.92	2.69	2.34	1.14	1.59	1.3	2.4	1.96	1.84	1.17	0.94	0.65	0.96	—	—	0.11	0.14	0.023	0.027	0.034	
工业水,吨/吨原料油	269.8	225.2	142.3	84.7	54.8	42.4	49.1	54	63	65	56.8	42.8	9.5	29.7	25.5	—	—	10.7	8.93	7.72	8.1	9.9	
电力,度/吨原料油	989	1141	662.5	464	281	228	246	222	277	279	266	181	25.3	242	42.5	—	—	47.1	86.9	46.7	46.2	52.9	
上述原料增长率%	100	—	1000	1644	3336	3451	4000	3247	3877	—	—	4615	8570	1540	3530	2830	2290	1300	3540	3120	2500		

注:因原料影响,1961、1962年数字无代表性,故不作对比

第二节 加氢工艺概述

一 高压催化加氢的发展史

所谓高压催化加氢，就是使分子量较大的可燃性原料，如煤、焦油、原油等，在高温的作用下，以及在高压氢气和催化剂的存在下，进行裂解和加氢等反应，以得到分子量较低的优质产品的过程。兹从分子量及元素组成上来比较几种典型的燃料：

表 1—3 不同燃料的分子量及其碳氢比

燃料种类	分子量	碳氢比 ($\frac{100H}{C}$)
甲烷	16	33
汽油	约 100	16.7
煤油	约 150	16.3
柴油	约 200	15.7
润滑油	约 400	15.2
页岩油	约 320	11.7—14.3
烟煤低温焦油	约 350	9.0
烟煤	>5000	6.5

从表 1—3 的数据中可知：产品的氢含量较原料的氢含量为高，如果能在适当的条件下，将煤或重油的分子量变小，并提高产品的氢含量，这就有可能将经济价值低的燃料，转变为经济价值高的产品。重油热裂化及煤干馏过程中，发生氢的再分配作用。由于没有外来的氢气，所以在生成含氢量较高的轻质油品的同时，不可避免地有重合反应发生，即伴随生成含氢量更低的焦炭。正因为这个原因，热加工过程不可能将重质原料全部转化为轻质油料。

如果能从外界供给氢气，那么就有可能避免重合反应，而将原料全部转化为轻质油品，这就是高压催化加氢工艺的基础。

催化加氢工艺，就原料油在加氢过程中的相态而论，可分为液相加氢与气相加氢，取决于加氢条件（温度、压力、原料油馏份的轻重、空速及氢油比等）。而就加氢的方法与目的来分，有加氢精制，加氢裂化和润滑油加氢等。这些方法的不同处，除了加氢条件外主要在于采用了不同性能的催化剂。因而，不同方法中的原料油在加氢过程中的相态，既可以是气相，亦可以是液相或半液相。

兹将上述各项概述如下：

催化加氢制取液体燃料的工艺研究是在 1910 年开始的，研究肯定了 450°C，200 大气压下，可将重质石油馏份，焦油及煤，转化为液体燃料及气体。十余年后，加氢方法得到了工业上的应用。1926 年在德国建成第一个高压加氢工厂，但由于催化剂活性迅速下降及其它技术困难，未能投入正常工业生产。后来，由于找到了钨、钼系的抗硫催化剂，从而大大提

了焦油的转化率。但为了保护催化剂的活性和获得更多的目的产品，在工艺上又把加氢过程分为两段进行，即液相加氢与气相加氢。在改进催化剂的基础上，加氢工艺获得了迅速的发展。由于德国缺乏天然气资源，德国纳粹分子为了发动侵略战争，就竭力利用本国所能供应的褐煤和煤焦油，来建立加氢工厂。先后共建立十一个工厂，采用高压液相裂解加氢工艺。所谓液相裂解加氢，就是被加氢的物料在反应空间内呈液相状态，过量的循环氢气通过液相，同时在液体内扩散而溶解于油中。油、氢气和催化剂的密切接触，使需要的加氢反应得以顺利进行。液相裂解加氢的主要目的是：减少原料的分子量，补足原料和成品间氢含量的差额，防止不饱和的裂化产物在催化剂上产生叠合反应及除去原料中的杂质。1944年纳粹德国用加氢生产的石油产品，占全年总产量700万吨的47%。在加氢产品中航空燃料占60%，加氢产品汽油的成本，要比用常规流程取得的汽油，价格高两倍。由于高压液相裂解加氢过程需在高温高压下操作，操作压力高达300~700气压，投资和生产成本都很昂贵，所以在二次世界大战后，这项技术就一直没有得到发展。尤其在1940年催化裂化工艺开始工业化后，高压加氢的发展，更受到了限制。直到五十年代，找到了反应活性及异构性能优良的加氢裂化催化剂后，液相加氢才取得了较大规模的发展。

高压气相裂解加氢，早在四十年代已得到广泛发展。气相裂解加氢的目的是将煤油、柴油馏份在催化剂上分解，以得产品汽油等轻质烃产品。因此气相裂解加氢又称汽油化过程。过程在高压氢气及催化剂存在下进行，因而产品汽油质量稳定，受铅性好。近年来曾致力于寻找抗毒性强，同时具有异构化及芳构化性能的高效率催化剂，以强化工艺过程。

1950年以后催化重整工艺的出现，促进了加氢精制工业的发展。一方面，催化重整的原料油要求加氢精制装置进行预处理，以便通过重整反应获得高辛烷值汽油及芳烃。另一方面，催化重整所得的大量廉价副产氢气，大大降低了加氢的成本。钨酸钴催化剂的出现使加氢精制工艺得以广泛的发展；从而使加氢精制工艺成为石油炼制中重要的加工过程之一。

加氢精制方法，不仅仅限于对各种轻质燃料油和润滑油的精制，而且对催化裂化原料油的加氢改质和燃料油的加氢脱硫，也已在炼厂中广泛应用。

加氢精制的主要目的是除去油品中的硫、氮、氧、烯烃、金属杂质及其它有害组份。以改善油品的安定性、辛烷值、感铅性、粘度指数、烟点、倾点、颜色、气味及燃烧性能等指标。

采用加氢精制时，油品产率远较酸碱精制及溶剂精制为高，其原因是酸碱精制及溶剂精制脱除硫、氮、氧等化合物（例如：噻吩、吡啶、酚等）是以整个化合物除去的，而加氢精制时，当噻吩、吡啶、酚加氢时，生成低分子烃类和硫化氢、氨和水。加氢生成的低分子烃类仍作为产品保留在油品中，仅除去硫化氢、氨及水。故加氢精制产品收率较高，液体体积收率常大于100%。

加氢精制的操作压力一般在30~200气压，温度一般在310~450℃，氢油体积比小于350，耗氢量是依原料油的性质而改变的。加氢精制的理论氢耗量约为：原料的溴价每降低一个单位，每立方米原料的耗氢量为1.0~1.5立方米，原料的硫含量每下降1%，每立方米原料的耗氢量为9~8立方米。但由于系统漏泄，循环氢纯度偏高，新氢中一氧化碳含量高等因素，实际耗氢量远较理论耗氢量数值为高。

目前加氢精制被广泛用来预处理催化重整的原料油。硫含量和金属含量高的直馏汽油馏份，以及硫、烯烃、氮和金属含量高的各种热裂化或催化裂化汽油馏份，这些都是质量不好

的重整原料。但这些原料经过加氢精制后，就可变成优质的重整原料。因为通过加氢精制可以除去大部分硫和金属，烯烃和氮含量也可减少。

硫含量高的煤油和柴油经加氢精制后的产品几乎不含硫醇，硫的总含量也大大下降，颜色也得到改善，而沸程却变化不大。含氮高的页岩粗柴油加氢精制后，脱氮效果也很高。原料含氮1%，加氢生成油氮含量降到0.01~0.02%。柴油的加氢精制可用来改进柴油质量，以适应发动机的清洁、稳定、耐腐蚀等要求。

我厂历来曾采用高压气相精制加氢工艺，在200气压、360~470℃温度下，以页岩粗柴油及大庆焦化轻柴油为原料，在3581催化剂作用下大量生产车用汽油、照明煤油及轻柴油等产品，满足国民经济建设的需要。

加氢裂化是六十年代出现的新技术，于1961年才正式工业化。近代炼油技术发展的中心之一是最大限度地提高炼厂的轻油收率。加氢裂化是实现这一目标的有效途径之一。它的特点是能由高凝固点的重质油品中得到大量低凝固点的航空煤油、高辛烷值汽油和低凝固点柴油。目前加氢裂化已被认为是生产大量低凝固点、高烟点航空煤油的较佳方法。此外加氢裂化操作灵活性大，仅需改变原料油及操作条件即可生产各种优质目的产物。产品收率高，体积收率达100%，产品几乎不含烯烃、硫、氧、氮等杂质，是一种比较理想的深度的加工炼制过程。

加氢裂化是一种在氢压下的催化过程。它包括加氢精制、异构化和加氢裂化等化学作用。加氢裂化可以补催化裂化之不足，虽然它的投资和操作费用较催化裂化高，但是加氢裂化能使用比催化裂化较轻和较重的原料油。而且比较容易地改变产品中气体、汽油和中间馏份的比例。

加氢裂化采用的原料油范围很广，从粗汽油馏份直到重柴油馏份，甚至丙烷脱沥青后的减压渣油也可以加工。它可以将重质油全部转化为轻质油品，而不产生焦炭。加氢裂化的操作压力不高于200气压，一般在100~150气压，温度约300~450℃。

加氢裂化的方法有七、八种之多，按所使用催化剂与原料油接触的方式，可分为固定床、沸腾床及悬浮床法。所谓固定床加氢裂化是将颗粒状催化剂放置于反应器中，原料油和氢气经加热到适当温度，在反应器中进行反应。它们可以采用一段或两段法进行生产。两段法通常以生产最大量的汽油为目的。若原料中含氮量不十分高，则可采用一段法以生产最大限度的中间馏份。沸腾床使用粉末状催化剂，加入于一个中空的反应器中，油和氢气在反应温度下，自下而上通过反应床层，保持一定线速度，使催化剂床层膨胀沸腾，生成的油品由反应器顶部导出，而催化剂不被带出。在操作过程中可随时排除和加入催化剂。沸腾床可处理重残渣油。悬浮床加氢裂化目前尚在试验性生产阶段。

自从加氢裂化正式工业化后，加氢工艺已成为现代炼厂的重要组成部分。加氢裂化可以与催化裂化、延迟焦化相结合。也可以用加氢裂化代替催化裂化。1968年在科威特建成了世界第一个全氢炼厂。该厂除常减压蒸馏装置以外，其他装置均系加氢过程。在新建炼厂中，为了达到提高产品质量，节约原油使用量及灵活调节产品品种，已广泛采用加氢裂化与催化裂化或延迟焦化相结合的工艺流程。

润滑油加氢是1956年开始工业化的，它属于液相精制加氢，在六十年代得到很大发展，总处理量达到润滑油总生产能力的60%。

现代的常规润滑油生产装置中，一般是通过溶剂（糠醛、酚等）抽提，除去原料油中的

稠环芳烃，以改善油品的安定性；通过脱蜡装置除去其中的高分子直链烷烃，以降低油品的凝固点；通过白土后处理除去不饱和烃、胶质、沥青质、环烷酸等杂质，以改进油品的安定性、腐蚀性和色度。以上三种加工过程统称为“老三套”。

通过加氢装置对润滑油的原料或半成品进行加氢精制或选择性加氢裂化，生产润滑油。称之为润滑油加氢。

又根据加氢的目的、原料、工艺条件不同，分别称为润滑油加氢一顶一、一顶二、一顶三。

从润滑油生产过程来看，“一顶一”主要是用较缓和条件的加氢精制以代替白土后处理。目的在于改善油品的色度、安定性，并轻度地降低其中S、O、N等杂质含量。但是这种轻度加氢精制不能饱和芳烃，更不能进行加氢裂化，只能由于脱硫、脱氮而产生一些分子的重新排列，因此粘度系数提高不多。

“一顶二”主要是用较深度的加氢精制代替溶剂抽提和白土精制，其目的：除包括“一顶一”外，还能使稠环芳烃加氢开环，或加氢饱和，深度地脱除氮，除去胶质，以解决油品的安定性，增加油品的粘度指数。

“一顶三”主要是用加氢精制或加氢选择性异构裂化，全部代替溶剂抽提，脱蜡和白土处理，其目的包括“一顶二”外，还能使高分子正构烷烃异构裂解，以降低油品的凝固点。

二、加氢精制与加氢裂化的简要反应机理

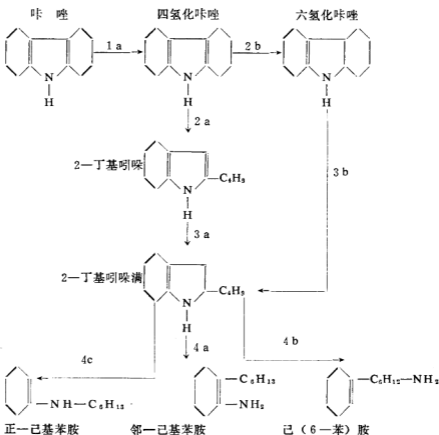
(一) 加氢精制机理

加氢裂化过程通常包括两段：第一段是为了从原料油中脱除硫、氮、氧及金属杂质；第二段是进行加氢裂化反应，以取得所要求的烃类馏份。因此第一段可以看作是精制或净化段，而第二段才是真正的加氢裂化段，虽然第一段也产生一些加氢裂化反应，但其主要作用则是为第二段准备原料。若原料中含氮量不十分高（例如含碱性氮小于200ppm的大庆原油的340~495℃的馏份油），且使用高抗氮型的催化剂时，则可采用一段法以生产最大限度的中间馏份（喷气燃料、柴油等）。

由于在加氢过程中硫、氮、氧的反应速度，以氮为最小，也就是说氮的脱除比脱硫、脱氧要困难得多，因此我们可以通过自进料中脱除化合氮的过程，来阐述加氢精制的反应机理。

试验结果表明：添加的含氮杂质极易从“干净”油（例如白油）中脱除，而在同样条件下处理重柴油或含氮的多环芳烃时，氮的脱除就不很完全，因而可以认为氮化合物的脱除，在很大程度上取决于能与之争夺催化剂表面的另外物质的存在。可以设想，稠环芳烃比烷烃或环烷烃更具有碱性，因而对催化剂表面的争夺是在大量的碱性烃类与少量的氮化合物之间进行着。这些氮化合物既有碱性的也有非碱性的，其脱除的过程很可能是经过氢化的形态，这使所有氮化合物具有更强的碱性。

通过对五员环氮化合物咪唑加氢脱氮反应机理的研究认为：至少经历五次加氢与裂化步骤，方可将氮以氨的形式脱掉。



如以 a 路径反应为例，从吡咯到邻-乙基苯胺过程中的 1a, 3a 是与催化剂的加氢功能有关，而 2a、4b 则与催化剂的酸性有关。由此可以看出：用于脱氮的催化剂必须具有以上双重功能，这两种功能的配合，应很好地加以平衡。这种催化剂一般用 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为担体（酸性组份），并加入少量卤素以提高酸性。常用的加氢组份是 V_B (Cr、Mo、W) 和 V_A 族 (Fe、Co、Ni) 金属原素的组合形式，加氢活性除了与总金属含量有关外， V_B 、 V_A 族金属之间必须配比合适。加氢脱氮催化剂的总金属量，一般要比直馏馏份油加氢脱硫催化剂要高得多。加氢组份除上述的双元金属外，还加入其它金属作助剂（如加入四价金属磷酸盐 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 等）。

此外，试验结果还表明：提高操作压力可以促进脱氮反应，提高反应压力可以达到双重效果，较高的压力能提高氮化合物的加氢速度，同时也把争夺催化剂表面的芳烃转化成碱性较弱的产物。产品中氮浓度随压力上升而逐步降低。

氮化合物一旦被催化剂活性中心吸附后，即进行加氢反应，接着逐步进行加氢裂化，最终变成氨与烃类。

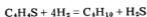
催化剂吸附氮化合物的能力，在很大程度上取决于催化剂的酸性。当把催化剂的表面用碱毒化，但仍保持相同的催化剂组成的催化剂的脱氮能力，大为降低。这说明了酸性中心对

脱除氮化合物的重要性。

已经证实：原料中稠环芳烃的存在将极大地降低催化剂的脱氮能力。因此可以认为：被稠环芳烃所部分堵塞的亦正是此酸性中心。由此可见，脱除氮化合物（特别是由高沸点馏份脱除氮化合物）时所遇到的某些困难，与存在的其它物质的性质有密切的关系，而与氮化合物本身的性质，关系不大。

典型的加氢精制反应包括下列几种：

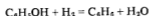
1. 脱硫：包括硫醇、硫醚、噻吩等硫化物。噻吩脱硫反应式为：



2. 脱氮：包括吡啶、喹啉、吡咯等氮化物。吡啶的脱氮反应式为：



3. 脱氧：酚的脱氧反应式为：



4. 烯烃饱和：包括直链烯烃与环状烯烃。反应式为：



5. 脱金属：虽然脱金属过程的精确机理还不清楚，但很明显，金属有机化合物是因分解而被脱除的。金属杂质由于吸附或因化学反应而留在催化剂上。

6. 脱除卤化物：有机卤化物在通过催化剂时几乎全部分解，生成的大部分无机盐在加高压水时被洗去。

当加氢精制反应温度接近 400 °C 时，有轻微的环烷芳构化反应发生，碳-碳链也开始断裂。但在一般的操作条件下，芳烃不会饱和。

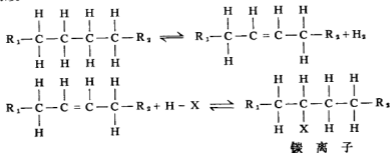
(二) 加氢裂化反应机理

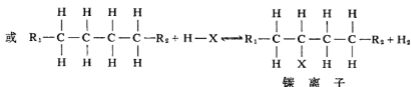
加氢裂化反应（第二段反应）是以生产主要目的产物为目标的，它通过将含氮很少的进料加氢裂化而得。这种反应与第一段（加氢精制）的加氢裂化反应完全不同，而是一种真正的碳离子反应。

有人考察了压力对“干净”油加氢裂化（第二段）的影响，结果表明，由 105 大气压提高到 210 大气压时加氢裂化反应加强，但继续升高压力反而使加氢裂化反应减弱；这种结果与前面讨论的第一段加氢裂化反应完全不同，在第一段，压力增强使加氢裂化反应增强，这进一步说明了这两种加氢裂化反应机理是不同的。

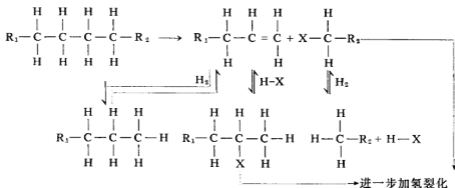
可以认为碳离子型加氢裂化反应的次序如下：

1. 激发





2. 加氢裂化



自上图可以看到：反应被两种可能性中的一种所激发，或者是直接脱氢生成烯烃，接着与酸反应生成碳离子，或者是烃类与酸直接反应生成碳离子与氢分子。

在较高压力下，两种激发反应都将显著减慢。在实际加氢裂化阶段，较高的压力将有利于第二种激发反应的逆反应而导致反应终止。也就是说碳离子与氢反应生成饱和烃，并使酸再生。这种反应特别重要，因为当压力增加时，低沸点烃类的产量将比高沸点烃类的产量降低得更多。白油加氢裂化时发现：分子量最低的产物 C_2-C_4 馏份在 105 大气压时的产率最高； $\text{C}_5-204^\circ\text{C}$ 馏份及 $204-274^\circ\text{C}$ 馏份的产率在约 210 大气压时最高；而 $274-343^\circ\text{C}$ 馏份产率则在 630 大气压时最高。在 210 大气压时汽油馏份对 $274-343^\circ\text{C}$ 的比值约为 5:1，而在 630 大气压时这两个馏份的产率相同。由此可见，压力在加氢裂化（第二段）过程中的作用是双重的。它非常显著地降低了激发反应的速度，并使初期裂化产生的碳离子转化为饱和烃。因而抑制了二次裂化反应，但异构化反应受到压力的影响要比裂化反应少得多，这可以认为是存在着能量问题的一种反映；裂化反应比异构化反应需要更多的能量所致。

典型的加氢裂化反应包括下列几种：

1. 烷烃：在加氢裂化条件下烷烃裂化时，由于高的氢分压与催化剂的作用，烷烃首先裂化成一个烯烃分子和一个小的烷烃；烯烃进一步加氢变成烷烃。烷烃可以异构化变成异构烷烃。在加氢裂化催化剂以 W 及 Ni 为主金属时，虽然于相当高的总转化率的条件下，未裂化的正构烷烃并不发生异构化反应，烷烃的裂化反应速度，取决于原料分子碳链的长度，反应速度随碳链加长而增加，异构烷烃比相应的正构烷烃容易裂化。加氢裂化产品中 C_1 及 C_2 烃类很少，气体烃类中大部分是 C_3 及 C_4 的异构体，根据研究结果，烷烃裂化与异构化反应速度常数的比值为 $K_{\text{裂化}}/K_{\text{异构化}} = 1.6$

2. 烯烃：烯烃极易加氢成烷烃。页岩油全馏份加氢研究表明：硫化钼催化剂在 260 氢压、 300°C 时，可将所含烯烃的 2/3 至 3/4 加氢，至 380°C 时，则接近全部加氢。抚顺页岩气

体汽油加氢，在硫化钼—活性炭或钨酸钴催化剂上，70气压，380—400°C即可顺利加氢。

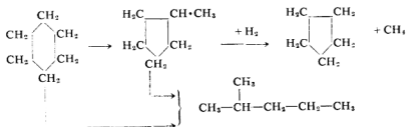
破坏加氢条件下，烯烃也可环化生成环烷烃。只要有活泼的加氢催化剂存在，热聚合可能性不大。

但低分子量的烯烃，特别是双烯烃，热聚合速度较大。在氢压下，如无催化剂存在，仍可发生聚合反应。如乙烯在氢压下加热，可得液态产物。工业上，页岩气体汽油在预热过程中也有聚合生焦现象。

烯烃加氢后所生成的烷烃，可进一步环化或异构化。生成的烷烃亦可进一步裂化，但由于采用了高加氢活性的金属组元，故产物的饱和程度很高。较高分子量的石蜡烃往往在异构化的同时裂化成低分子烃类。

3. 环烷烃

环烷烃加氢裂化时主要进行异构化反应，带有长侧链的环烷烃首先断链，然后异构化，单环环烷可进一步异构化或裂环，生成低沸点烷烃和其它烃类。以环己烷为例可表示如下：



环烷烃破坏加氢，主要进行异构化反应，裂环生成低沸点烷烃及烷烃。具有侧链的环烷烃，极易断裂侧链。如环己烷在硫化钨催化剂上，250气压及408°C时，90%转化为甲基环戊烷，十氢萘则在220气压及408°C，90%转化为低沸点烃类。十氢萘不如四氢萘安定，破坏加氢生成单环环烷及烷烃，四氢萘则生成苯的同系物。

在50气压、500°C，使用硫化钨催化剂，可使环烷部分脱氢，同时环烷急剧裂化。使用硫化钨—硫化镍催化剂，于50气压、485°C，即可使甲基环己烷及环己烷，分别有90%和80%转化为相应的芳烃，而无副反应。在破坏加氢条件下，环烷烃没有叠合反应。

4. 芳烃

破坏加氢条件下，由于高活性的催化剂和高高压存在，芳烃不象热裂化过程起叠合反应。

以硫化钨为催化剂，200气压下，苯在322°C有99%转化为环己烷，如温度再升高，至408°C，环己烷又进行异构化反应。萘则在366°C，90%转化为十氢萘。如温度升高，则又进行裂化反应。

甲苯、二甲苯也可加氢成相应的环烷，苯环上取代甲基愈多，加氢速度愈慢。取代甲基位置不同，加氢速度也不同，如对二甲苯加氢速度就比间二甲苯和邻二甲苯要快。

芳烃加氢热力学平衡，随其分子量及缩合环数增加而渐趋不利，缩合反应倾向也增加。高度缩合的芳烃，其加氢反应条件与<325°C馏份芳烃不同。缩合芳烃的存在是气相加氢催化剂失去活性原因之一。因此通常将重质油破坏加氢分成液相及气相两段进行。

抚顺页岩一号粗轻油，单环芳烃含量14.1%，双环芳烃6.6%。当其在硫化钼—活性炭

催化剂上, 380~360°C、200 气压操作条件下进行精制加氢时, 其中芳烃较之氧、氮、硫化物及烯烃, 难于加氢, 仅40~60%转化。生成油中仍含有相当数量的芳烃。

5. 含氧、含氮化合物

破坏加氢原料中含有酚、酮、醇、酸、酯等多种氧化物。其中含量最多、最重要的为酚类化合物。酚类很容易起缩合反应, 在没有催化剂情况下, 即使在氢压下, 仍有缩合产物生成。许多含氧化合物皆有强烈缩合反应性能, 这可能是煤焦油和页岩油破坏加氢时, 某些设备结焦原因之一。

抚顺页岩油都含有大量含氮化合物。它既使裂解加氢、铂重整和催化裂化等过程催化剂中毒, 又是油品不安定的主要原因。因此对含氮化合物的研究, 有重要的实际意义。

吡啶和烷基吡啶在较低温度和氢压下, 使用镍催化剂加氢, 生成相应的氢化吡啶与氢化烷基吡啶。温度较高、氢化吡啶又裂解加氢生成烃类、胺类及氨。

吡咯用镍、铂催化剂加氢可得氢化吡咯, 氢化吡咯较吡咯碱性强, 且较之易于加氢。吡咯环较吡啶环容易加氢。

综上所述, 在破坏加氢条件下, 单体化合物化学反应可总结为:

1. 烷烃分解成分子量较小的烷烃和烯烃, 生成的烯烃又加氢成烷烃。烷烃和烯烃都可进行异构化和裂化反应。烯烃还可环化。
2. 环烷烃可裂解, 异构化和脱氢。
3. 芳香烃和含氧、氮、硫化物, 先加氢使双键饱和, 同时氧、氮、硫分别以水、氨、硫化氢形态除去。饱和产物再进行异构化或裂解反应。
4. 单体化合物反应方向, 取决于催化剂特性和操作因数。
5. 破坏加氢正常条件下, 叠合反应一般可以避免。但催化剂活性不佳, 操作条件不当, 亦可生成叠合产物。

(三) 润滑油加氢“一顶三”反应机理

润滑油加氢“一顶三”采用两段加氢的加工流程, 第一段是原料油的加氢精制, 主要反应是多环芳烃的加氢饱和和含氮化合物的加氢分解。表1-5列出了原料油和加氢精制油(即一段加氢的液相油)的溶剂脱蜡油性状, 由表1-5数据可以看出这两种反应的转化率均达到90%以上。同时由于反应温度较低(约370°C), 环的开裂程度较浅, 尤其是单环的

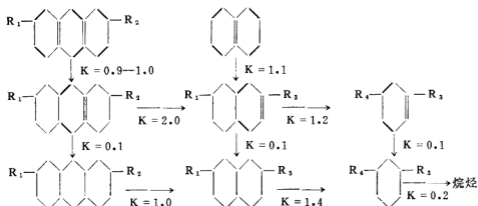
表1-5 原料油和加氢精制油的溶剂脱蜡油性状

油 品	溶剂脱蜡收率(重)	凝固点°C	芳 烃 含 量(重)				结 构 分 析			100°C	
			单 环	双 环	多 环	非 烃	C _A	C _P	C _N	粘度厘沱	粘度指数
原 料 油	66.6	-3	15.0	7.2	4.8	5.5	13.5	68.8	17.7	7.28	97
加氢精制油	68.5	-3	13.5	0.8	0.6	0.6	5.1	65.3	29.7	6.35	110

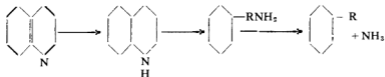
芳烃和环烷烃, 前者变化甚微(15.0%对13.5%), 而由结构分析得出的 C_N 值则由17.7%增加到29.7%, 这是由于芳香环加氢饱和和成环烷的速度大于环烷烃开环反应速度的结果。另外还有一少部分环上的侧链断裂及正构烷烃裂化反应, 生成轻质燃料油馏份, 实际生产中这

部分只占进料的5%左右。综上所述,一段加氢精制过程可以用下列反应式来表示,其中K代表相对反应速度:

1. 多环芳烃加氢



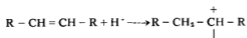
2. 氮化合物加氢分解



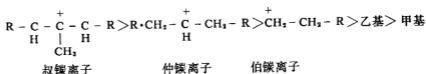
第二段是加氢脱蜡段。由于所选用的分子筛具有均一的孔道系统,根据吸附测定,估计分子筛的孔径约为7—8Å(一般Y型分子筛孔径为9—10Å,丝光沸石孔道的主轴为7.1Å,次轴为5.9Å),因此对直链烷烃具有选择吸附能力;而这种分子筛的SiO₂/Al₂O₃分子比高达20以上(Y分子筛为4~5,丝光沸石为10)。因此,它又具有很高的裂化活性。分子筛经过铵交换,灼烧和镍交换后,具备了加氢活性和酸性裂化活性,就成为对正构烷烃的优异选择性加氢裂化催化剂,从而达到脱除润滑油料中高分子正构烷烃,即石蜡组份的目的。这种过程一般称为(催化)加氢脱蜡以区别于常用的溶剂(物理)脱蜡过程。

关于烷烃在分子筛等酸性催化剂上的加氢裂化反应机理,目前都认为是属于镍离子机理,其过程可以简单归纳为:

1. 烷烃首先在催化剂金属的加(脱)氢中心上生成烯烃。
2. 烯烃与催化剂酸性中心上的H⁺(氢质子)络合生成碳离子



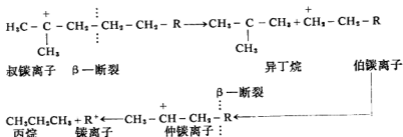
3. 这种碳离子可以进行分子重排和裂解,其中有两最重要的规律:
 - (1) 各种碳离子的稳定性按下列顺序而递减。



(2) 碳离子裂解时对带正电荷碳原子在β位置上的碳原子上断裂,即所谓β-断裂。

根据以上两条规律,按碳离子机理产生烷烃裂化的特点是:裂化产物中甲烷、乙烷含量极微,生成的轻质烃至少是丙烷、丁烷,而且每一种烷烃的异构/正构之比值很高,一般达到2-4,甚至超过热力学平衡。

上述两条规律可以用以下反应式表示:



从加氢脱蜡反应结果也充分说明上列碳离子反应机理。由物料平衡中可以看出,气体产物中甲烷、乙烷产率极微,可以忽略不计。另外由异丁烷和正丁烷产率可以计算出丁烷馏份中异构/正构之比值为2.54。表1-6是几种不同加工过程的丁烷馏份中异丁烷含量及与热力学平衡数据比较。从表1-6中可以看出加氢脱蜡的异丁烷含量略高于国外所宣传的异构加氢裂化。如果加氢脱蜡中只产生上述正构烷烃的加氢裂化,那么,由加氢脱蜡和溶剂脱蜡得

表1-6 不同加工过程丁烷馏份中异丁烷含量

过 程 名 称	丁 烷 馏 份 中 含 异 丁 烷 率 (体)
异构裂解	68-71
加氢脱蜡	72-76
C ₄ 异构化:	
低温AlCl ₃	50-60
中温临氢异构	40-60
热力学平衡:	
200℃	60
370℃	44

到的润滑油应该具有相同的性状。但是,事实并不如此,表1-7是由同一加氢精制油分别经加氢脱蜡和溶剂脱蜡所得脱蜡油的性状比较。

表 1—7 溶剂脱蜡油与加氢脱蜡油比较

试 样	溶 剂 脱 蜡 油	加 氢 脱 蜡 油
收率重%对精制油	68.5	约30
凝固点℃	- 3	- 5
粘度, 厘沱		
100℃	6.35	8.77
50℃	26.3	45.5
粘度指数	110	75
芳烃含量, 重%		
单 芳	13.5	15.9
双 芳	0.7	2.0
多 芳	0.6	1.3
非 芳	0.6	1.6
结构分析 (红外法)		
C _A	5.1	5.9
C _P	65.2	57.5
C _N	29.7	36.6

由红外结构分析可以看出, 加氢脱蜡油的 C_P 值比溶剂脱蜡油显著降低, 而 C_A 值与分子结构中 $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ ($n \geq 4$) 链的多少有关, 既然两种油的凝固点相近, C_P 值的降低只能是与环状分子中侧链 ($n \geq 4$) 的断裂有关, 由于侧链的断裂, 分子的平均紧密度增高, 使得油品的粘度增高, 粘度指数降低。实际情况正是如此, 加氢脱蜡油的粘度较高 (8.77对 6.35), 粘度指数较低 (75对 110)。产生这种情况的原因, 推测是由于所用分子筛的孔道偏大, 除了正构烷烃外, 一部分带侧链的环状结构也参与了反应, 不但影响润滑油的质量, 也使润滑油收率降低。另外, 也可能在分子筛笼子结构的外表面附近的活性位上, 产生一些侧链断裂反应。尤其是在高压条件下, 这部分活性位的作用显得更为突出。因此, 今后有必要从提高分子筛对正构烷烃的选择性及提高催化剂的加氢性能, 从而提高其在低压 (80气压以下) 下的活性稳定性, 这两个方向来继续改进加氢脱蜡过程。

三、操作因素对破坏加氢过程的影响

对一定原料进行破坏加氢时, 除催化剂外, 压力、温度、空间速度、氢油比等操作因素, 对过程能否顺利进行, 对产品的质量与收率均有很大关系。了解这些影响, 将有助于最惠操作条件的确立。

(一) 压力的影响

破坏加氢过程中有主要意义的是氢气的分压, 而不是总压力。

单体化合物, 如酚加氢时, 在一定温度下, 增加压力会使平衡向生成产物方向移动。氢压

愈高，酚加氢反应速度也愈快。

茂名页岩油全馏份固定床精制加氢的研究表明脱氮反应速度与氢压近似于直线关系，亦即在同一温度下，达到相同的脱氮深度，氢压愈高，允许的空间速度愈大。如固定空速，则脱氮深度与氢压成正比。随着压力增高，脱硫深度也增高。

表 1—8 在硫化钼催化剂上，茂名页岩油脱氮，脱硫深度与压力关系

压力 (气压)	空间速度, 公斤/升	温度 °C	生成油中含氮量 % (重)	空间速度, 公斤/升	温度 °C	生成油中含硫量 % (重)
260	1.22	400	0.036	1.25	360	0.09
200	1.22	400	0.065	1.18	360	0.13
80	1.22	400	0.37	1.27	360	0.16

抚顺页岩一号粗柴油精制加氢工业试验，也表明氢压对加氢深度有很大影响。试验采用硫化钼—活性炭催化剂，空间速度 0.93 吨/米³-时，温度 415°C 左右，以溴价、脱氮率、脱硫率、脱酚率与压力关系作图，见图 1—1：

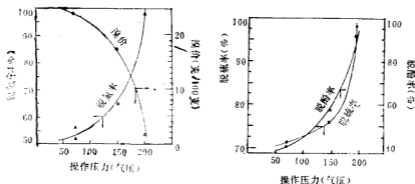


图 1—1 操作压力对页岩一号粗柴油加氢深度的影响

氢压对加氢裂解也有很大影响。如压力太低，脱氮、缩合以及不可逆的高度缩合芳烃的吸附，将使催化剂表面积炭，活性丧失。工业上气相加氢催化剂寿命，要保持半年以上，当原料、空速、温度等条件固定后，有一最低压力。对于抚顺页岩粗柴油精制加氢，最低的氢压为 130 气压，在此压力以上，催化剂方可长期运转并获得满意的产量和质量。

(二) 温度的影响

操作温度对破坏加氢反应速度影响很大。调节反应温度，是改变产量，质量的重要手段。

单体化合物如酚，在有催化剂的条件下加氢，增高温度将使平衡向生成反应物的方向移动，裂解产物也会增加。如酚在 300°C 加氢成环己醇，至 400°C 环己醇全部裂解，生成苯、环己烷和环己烯。

破坏加氢原料, 在 400°C 以上, 异构化和裂解反应才变得显著。

中国科学院化物研究所, 研究了抚顺页岩残油 200 气压液相裂解加氢, 使用铁-活性炭催化剂, 用量 2.3%, 证明温度愈高, 裂解加氢程度愈深, 如表 1—9 所示:

表 1—9 抚顺页岩残油液相加氢温度的影响

反应温度 °C	430	435	438	442	444	439	原料油
空间速度 (容)	0.29	0.21	0.21	0.29	0.41	0.52	
产油比重	0.8952	0.8543	0.8228	0.8453	0.8667	0.8751	0.9121
产油 < 300°C (重) %	22	35	59	53	37	30	4
< 300°C 馏份酸碱不饱份之和 %	18.8	17.3	15.5	15.8	16.4	17.3	30

抚顺页岩粗柴油气精制加氢初期, 催化剂层温度 380 °C 左右, 末期逐步提至 460—470°C, 产品质量可保持不变。

(三) 空间速度的影响

空间速度是以单位反应容积 (气相加氢即指催化剂容积) 上, 单位时间通过的, 以重量或容量表示的原料数量。

从表 1—9 还可以看出, 抚顺页岩残油液相加氢, 空速增大, 裂解反应与加氢反应程度都降低。

一般来说, 在温度、压力一定的条件下, 空速增加, 原料油转化率及加氢深度下降, 表现为生成油比重升高, 产品中含硫量、含氮量及产品溴价增加。但空速过低, 由于接触时间较长, 二次裂解反应加剧, 虽然总转化率可以提高, 但生成气态烃类也相应增加。

随原料油的性质和采用的催化剂活性不同, 所选用的空间速度也不相同。空速增大意味着处理能力的增加, 因而在不影响原料油总转化深度前提下, 应该尽量提高空速, 以达到优质多产的目的。

(四) 氢油比的影响

工业上破坏加氢过程是在大量循环氢气流中进行的, 因为提高氢油比例, 将使反应向加氢产物方向进行。在悬浮床液相加氢过程中, 提高氢油比将增加氢气在油中的溶解速度, 因而加速了氢气到催化剂表面的扩散速度, 也就加速了加氢反应。但气速过大, 则将导致在反应器中停留时间过短, 或者油品蒸发过速, 将对过程不利。最适宜的氢油比应由实验决定。例如: 抚顺页岩残油液相加氢试验, 确定其最适宜的氢油比为 1300~1500 左右, 如表 1—10 所示。

气相加氢过程中, 原料在催化剂表面生成薄膜, 它经常与氢气和催化剂接触。氢通过很短距离即可进入催化剂表面, 故反应可认为, 系在氢与原料蒸汽单相混合物中进行。

氢油比除考虑化学平衡外, 还根据氢气作为热载体来决定。当反应温度较高, 放热反应较大, 氢油比就应维持大一些。

表 1—10 氢油比对抚顺页岩残油加氢的影响

实 验 编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反应温度℃	430	431	430	426	427	428	444	444	445	443	439	439
空间速度(容)	0.37	0.41	0.40	0.40	0.40	0.40	0.41	0.38	0.42	0.39	0.40	0.40
氢油比 米 ³ /米 ³	1710	1580	2040	2120	3160	3070	1440	1370	1535	2050	2100	3000
产油<300℃收率% (重)	17	20	18	16	15	15	37	42	33	30	30	28
<300℃馏份酸碱性饱和份之和%	19	19.7	20.7	19.4	22.7	22.4	16.4	18.9	17.1	18.4	20.1	18.5

我厂规定：页岩粗柴油加氢精制氢油比为1:1000，天然油柴油馏份加氢精制氢油比为1:500，而天然油与页岩油混合油氢油比为1:800。

四、高压催化加氢近年来的发展动向

自从1959年国外第一套催化加氢裂化装置投产以来，催化加氢裂化得到了迅速和普遍的发展，投产装置的加工能力成倍增长。近年来高压催化加氢发展动向，概括起来有：

(一) 加氢裂化原料油的干点愈来愈高，并且已经延伸到残渣油

加氢裂化的原料随着新催化剂的发明，逐步自粗汽油延伸到残渣油。当前加氢裂化比一般的催化裂化能处理沸点更高，杂质含量更多的原料。兹取1958至1966年用于工业设计的原料干点数据变更如下：

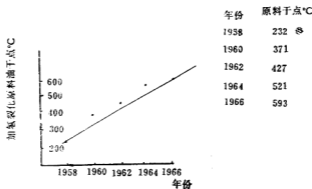


图 1—2 1958—1966年加氢裂化原料油的干点变化趋势

(二) 新一代催化剂的诞生

具有代表性的新一代贵金属钨—分子筛系催化剂取代了60年代的钨、钼、镍于硅—铝担体上的催化剂。新一代催化剂的特点是：不怕氮，也就是有相当量氮的存在下，分子筛的酸

性仍能继续发挥作用。因而，可以允许加氢精制段的流出油，不用洗涤脱除氨与硫化氢，就送去加氢裂化段，实现加氢精制与加氢裂化联合，减少了换热器及加热炉等设备，减少了热损耗，如果脱除氨中的氨和硫化氢，则钨—Y型分子筛的加氢活性可进一步提高。另一方面由于加氢裂化时反应温度可以下降 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，第二段反应器可采用比第一段加氢精制廉价得多的钢材，制造费用可大幅度下降。由于钨—Y型分子筛催化剂的出现，使加氢裂化装置的总投资费降低了20%左右。目前，典型的贵金属加氢裂化催化剂的组成是80%的含0.5%钨的Y型分子筛($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比为4.7，阳离子是35% Mg^{++} ，10% Na^+ ，55% H^+)与20%的含0.3%钨的活性氧化铝粘结剂的混合瓷片。如：以生产中间馏份为主时，则在担体中除了分子筛外再加入10%左右层状白土。

(三) 催化剂倾向于系列化反应器装填多层次

无论低压加氢或高压加氢精制过程所用的催化剂倾向于用同一种直径3毫米的3% CoO 、15% MoO_3 的瓷片催化剂(担体为5% SiO_2 稳定的95% Al_2O_3)。另一方面，由于发展了钨—Y型分子筛催化剂，在反应器的装填催化剂方式上也有了改进。从用单一品种的催化剂装填，发展至采用双催化剂的装填。曾对比了此两种装填方式的加氢精制效果：一种情况是加氢精制反应筒中全部装常用的5% SiO_2 稳定的95% Al_2O_3 无定形担体的3% NiO 、15% MoO_3 加氢精制催化剂；另一种情况是加氢精制反应筒上部装总量4/5的上述同样的加氢精制催化剂，只是下部换装总量1/5的0.5%钨—Y型分子筛加氢裂化催化剂，反应条件与生成油中有机氮含量如下：

表1—11 常用加氢精制与双催化剂加氢精制脱氮效果比较

催化剂装法	双催化剂加氢精制		
	普通加氢精制	上部装总量的4/5的无定形担体钨-钼催化剂	下部装总量1/5的钨-Y型分子筛催化剂
平均床层反应温度 $^{\circ}\text{C}$	381	388	371
压力, 公斤/厘米 2	105	105	105
各自体积空速	1	1.25	5.0
总体积空速	1	1	1
氢油比 (标米 3 /米 3)	6.000	6.000	6.000
生成油含氮 ppm	34.0	48.0	9.4

自表1—11结果可以看出：普通加氢精制生成油有机氮含量为34.0ppm，双催化剂加氢精制生成油有机氮含量为9.4ppm，脱氮效果大五倍。

(四) 超大型的工艺装置

加氢裂化工艺，近来已经进展到装置越大越经济的程度。在工业上，一般采用一个或二个大的反应器，每个反应器高23米，直径4米，重675吨。生产时根据原料及产品的特点可以用作一段(二个反应器并联或单用一个反应器)亦可用作二段加氢(一段为加氢精制，二

段为加氢裂化)。

实践证明:不管装置大小,都显示了操作的灵活性。在一天内改为生产最大量喷气燃料方案,没有发生突然事故。可以预料,向大型装置发展的趋向将继续。大型合成氨工厂的经验应用在加氢裂化方面将是无疑的。

(五) 加水提高加氢裂化催化剂的抗氮性能

无定形硅铝担体的镍钼催化剂,用于加氢裂化时同钯—Y型分子筛催化剂一样,怕有机氮化物的毒害。如果原料油中的有机氮含量大大超过5ppm的话,它们的加氢裂化和加氢饱和和活性就显然受到限制。一般的解决办法就是在加氢裂化系统前面加一个加氢精制段,或采用更大的加氢裂化床层,以使原料油中的有机氮含量降到催化剂可承受的5ppm以下。这样加氢裂化装置的投资费用和合金钢材用量当然就增加了很多。

最近发展了一种在加氢裂化系统中,控制地加水的办法来提高加氢裂化催化剂的抗有机氮作用。一定量的水能抑制有机氮的影响,可降低催化剂的反应温度,达到要求的转化率。其有利点是:(1)反应温度降低,催化剂寿命就自然延长。(2)加氢裂化催化剂能承受较高的有机氮化合物,降低了予加氢精制的投资费和操作费。

加水量约为0.2~2.2%对原料油,加水的方式可从氢气中带入,或在原料油中加入能产生水的物质,如正丁醇等。停止加水后,催化剂活性继续上升到一个最高点,然后下降,这种现象是可逆的,因而可以重复。

水的作用可能是阻止有机氮中毒物接近催化剂表面,或是增加催化剂对这些杂质的承受性。因而可在较低的反应温度下,达到较高的转化率,而且产品分布也较好(干气少,汽油少,柴油多),更突出的是使循环油中的难转化的稠环芳烃加氢转化。

下面是加水提高加氢裂化催化剂的抗氮性能的例子:

原料油:

馏程°C	291~547
组成 % (重):	
饱和烷烃	35.0
芳烃	35.2
S %	1.54
N %	0.387

第一个反应筒装含3%NiO,18%MoO₃,3%P,3%SiO₂与73%Al₂O₃的催化剂,在反应温度393°C,压力176公斤/厘米²,体积空速1.0,氢油比1424标米³/米³的条件下加氢精制原料油,使有机氮降到50ppm以下,有机硫降到40ppm以下。生成油闪蒸脱除氮和硫化氢以后,送入第二反应筒,所装的催化剂与第一个反应筒相同,在压力176公斤/厘米²,体积空速0.5,氢油比1424标米³/米³与反应温度396°C的条件下,运转了11天,然后在原料油中加入相当于水量1.0%(重)的正丁醇,催化剂活性立即提高,在24小时后单程转化率40%(体)的反应温度为391°C,运转稳住到168小时,停止加水,催化剂活性继续上升,12小时后达到最高峰。同样40%(体)的单程转化率反应温度为377°C,比开始不加水运转时低了19°C,在此以后催化剂活性开始下降,24小时后单程转化率40%(体)平稳在396°C,这一情况与加水前相同。在整个过程中产品质量与分布均没有任何显著变动。

第二章 页岩轻柴油气相裂解加氢

第一节 碱煮精制页岩一号轻柴油气相裂解加氢

页岩直馏及焦化、裂化所得粗柴油含氮高达1%、含酚约3%。1951年我厂投产时，由于对加氢工艺认识不够，为了避免自制的催化剂迅速失活，采取碱煮原料油的方法，除去其中易使催化剂中毒的氮、氧化合物。以期取得含氮较少的柴油，进行气相裂解加氢。但页岩粗柴油经碱煮精制后，油品损耗极大，且耗用大量酸碱、腐蚀设备。实践证明，是不合理的精制方法。故于1953年停止使用。

经碱煮精制后的页岩1号轻柴油，含氮为0.03%、含硫0.4%，是化学精制所得精制程度较深的油品。1951年我厂开始生产时，首先采用这种原料，以1:9硫化钼—白土为催化剂，在200气压及380°~460℃条件下，裂解加氢生产汽油和灯用煤油。为了满足农村大量需要的灯油，所以没有采取旨在将轻柴油全部转化为汽油的循环裂解加氢流程。

一、工艺流程

工艺流程如图2-1所示：

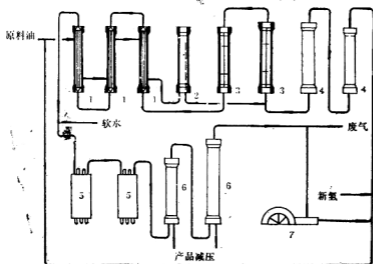


图2-1 碱煮精制页岩1号轻柴油裂解加氢流程图

1. 换热器
2. 半液相反应器
3. 反应器
4. 电预热器
5. 浸没式冷却器
6. 产品分离器
7. 氢气循环压缩机

整个高压装置包括三台换热器，两台电预热器，三台反应器，还有两台浸没式冷却器和两台高压产品分离器。此外还有高压油泵、水泵及中压、常压设备，图中未予标明。

工艺流程的特点之一，是半液相反反应器的采用。在它的进口，温度较低，约300~340°C，原料油还没有全部汽化，故称半液相反反应器。它是为处理含氮、氧等杂质较多的原料而设置的。因为半液相反反应器只有循环氢注入，故氢分压较低，在这样温和的条件下进行预加氢反应，可除去原料油中最不安定的组份。由于部分地除去有害的杂质，就减轻了主要反应器内催化剂中毒程度。这就是能在200气压下，以对氮中毒极为敏感的硫化钼—白土催化剂处理含氮较多的原料，还能保持催化剂寿命数月之久的重要原因。预加氢过程的反应热用以预热原料，使半液相反反应器内温度约可提升50~80°C，以补助电预热器热源的不足。

工艺流程的另一特点为并联加热。大部分循环氢与原料油混合，经换热器与半液相反反应器加热，然后与经电预热器加热过的新氢、循环氢混合，进入第一反应器。第二反应器引出的反应生成物，经换热器与冷却器冷至30°C左右。在高压产品分离器中，生成油与气分离。生成油再减压至5~6气压，在中压分离器放出贫气；再减压至常压放出富气，然后生成油即用泵送往蒸馏车间，经过碱洗和水洗，再经分馏即得汽油和灯油。

高压产品分离器分出的气体，经冷却后一小部分排出，以维持系统循环氢纯度，大部分由氢气循环压缩机吸引，升压后重新送入系统循环使用。循环氢中一部分，直接送入半液相反反应器和反应器内，调节反应温度，称为“冷氢”。在循环压缩机上装有专送冷氢系统的管线，称为“单独冷氢管线”。操作不正常温度突升时，冷氢需要量剧烈增加，即可增开一台循环氢压缩机，将其全部气量，通过此专用管线送入冷氢系统。待温度下降后即可停止。

气体冷冻分离装置开工时，高压系统排出废氢减至20气压，送分离装置回收氢气。有时也利用中压分离器放出的贫气，此时中压系统亦应维持20气压。分离工段不开工时，废氢、贫气、富气则用作燃料。

为防止反应生成的碳酸铵盐在低温析出，在冷却器入口注入软水。软水与反应产物一道排出，可用以回收铵盐和硫化氢。

二、正常运转技术条件及原料产品性状列于表2—1

表2—1 页岩碱煮1号轻柴油运转条件

操作压力 (气压)	操作温度 (°C)	循环氢纯度 (%)	空间速度 (吨/米 ³)	氢油比 (标米 ³ /米 ³)	冷氢用量 (标米 ³ /米 ³ 油)	新氢耗量 (米 ³ /吨油)	产油收率 (%) (重)
200	360~460	~80	0.52	2660	400	※610	93

表2—2 页岩碱煮1号轻柴油加氢产品性状

分析项目 油品类	比重 D ₄ ²⁰	恩氏分馏(°C)							氮 %	硫 %	磷 价 克/100克	苯 胺 点 °C	<200°C 馏份 %(容)	
		初 馏 点	10%	30%	50%	70%	90%	终 沸 点						残 液 和
原料油	0.8172	154	212	231	249	270	309	320	0.9	0.03	0.4	59.2	64.4	—
生成油	0.7503	44	77.5	151	195	232.5	279	303	3.0	—	0.01	18	—	52.2

※ 新氢耗量较大的原因有二：(1)当时处理量较小。(2)新氢纯度低，只有90%，并含CO 3.5%。

新氢中一氧化碳含量经常在2.5~3.5%个，别情况甚至达到5~6%，但操作中并未因一氧化碳偏高而引起催化剂迅速失活和大量放热现象。但一氧化碳加氢反应，耗去了大量氢气。故以后增设了铜氨液洗涤装置，以除去一氧化碳。

系统硫化氢含量以0.1%左右为好，过高将引起设备腐蚀，过低对催化剂有影响。

运转中氢油比不得小于1400，温度波动范围不得超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。中间产品主要控制 $< 200^{\circ}\text{C}$ 馏份不得低于50%，加氢指标一般不控制，如加氢程度不够，色泽则由白变黄，很容易发现。

为了保证循环压缩机和换热器安全运转，系统差压不得超过35气压。

三、催化剂寿命及产品质量

1:9 硫化钼—白土催化剂具有裂解与加氢性能。虽然采用了半液相反应器，氮、氧等杂质还是显示了有害的影响。如空间速度0.52吨/米³时，初期平均反应温度即需390 $^{\circ}\text{C}$ ，活性丧失也相当迅速，根据运转数据推测运转周期，不过三个月左右。每立方米催化剂约可处理1080吨原料油，空间速度增高不仅初期温度高，活性丧失也更为迅速。

页岩轻柴油裂解加氢产品的特点是含硫低，品质安定，芳烃较少，含正构烷烃较多。因此车用汽油受铅性极为良好，空白时辛烷值为49单位，加四乙基铅液1毫升，即可达70~71单位。车用汽油收率达50~52%，其余为品质优良的灯用煤油。

所得产品还曾试制过航空汽油基油与航空煤油。结果参见表2—3。

表2—3 页岩碱煮1号轻柴油裂解加氢所得航空汽油与航空煤油

项 目	航 空 汽 油 基 油	基油+30%工业异辛烷	航 空 煤 油
辛烷值:			
空 白	59.5	67	—
加P—9 4毫升/公斤	84	89(加3.015毫升/公斤)	—
馏程:			
初馏点 $^{\circ}\text{C}$	43	48	140
10% $^{\circ}\text{C}$	66	77	161.5
50% $^{\circ}\text{C}$	96	103.5	188
90% $^{\circ}\text{C}$	126	133	224
97.5% $^{\circ}\text{C}$	157	160	249
残 留 %	0.8	1.0	—
残 渣 和 %	2.0	1.8	2.0
蒸汽压 (雷特) (毫米汞柱)	326	254	—
冰 点 $^{\circ}\text{C}$	< -60	< -60	-49.5
酸度 (KOH毫克/100毫升)	0.44	0.1	0.02
碘 值 克/100克	1.02	2.7	3.46
硫 %	0.005	0.002	0.008

项 目	航 空 汽 油 基 油	基油+30%工业异辛烷	航 空 煤 油
芳 烃 %	16.5	—	15
胶质 毫克/100毫升	1.8	—	—
闪 点 ℃			35
运动粘度 20℃厘沱			1.43
热 值 仟卡/公斤			11120
灰 份 %			0.0015
比 重 D_4^{20}	0.7130	0.7205	

其余指标如腐蚀、水溶性酸碱、机械杂质及水份，颜色、透明度均合于规定，故不列出。

所产航空汽油曾进行过地面试车与试飞。证明完全合用。但由航空汽油基油组成看出：页岩油为石蜡基油，通过裂解加氢并未改善其组成，特别是近年来航空发动机要求高品质航空汽油，低标号如89号航空汽油，已不能满足当前需要。

表 2-4 航空汽油基油组成

烃 类	烷 烃	芳 烃	环 烷 烃	炔 烃
组 成	1	10.5	17.7	70.8

试制的航空煤油也进行过地面试车，试车结果证明：使用页岩碱煮精制1号轻柴油裂解加氢产品，可以制得合乎当时规格的航空煤油。

第二节 酸碱精制页岩1号轻柴油气相裂解加氢

我厂于1953—1955年采用酸碱精制1号轻柴油进行气相裂解加氢。其工艺流程，基本与碱煮精制1号轻柴油相同。

酸碱精制1号轻柴油含氮高达0.2%，即使与经预饱和加氢精制的生成油混合加氢（混合比2:1~3:1），采用1:9硫化铝—白土催化剂，空间速度0.64吨/米³·时，运转周期也不过30~33天。因此，选用含硫化铝较多的1:3硫化铝—白土催化剂，代替了原先1:9的催化剂。1:3硫化铝—白土催化剂用同样空速只能运转40天左右，产品收率可由93%提高到96%左右，汽油辛烷值加铅后，较使用原有催化剂略低1~2单位。

为了延长运转周期，在稳步加大处理量的基础上，降低了空间速度，其结果十分明显，表2-5为实际运转结果：

表 2-5 空间速度与1:3硫化铝—白土催化剂寿命

空间速度 (吨/米 ³ ·时)	0.644	0.582	0.562	0.535	0.541	0.472
催化剂生产力 (吨/米 ³)	612	707	836	846	874	1160
催化剂寿命 (日)	40	53	65	68	70	114

酸碱精制1号轻柴油裂解加氢产品，仍制取车用汽油与灯用煤油，并进行过航空汽油与航空煤油试制，基本上与碱煮精制1号轻柴油结果相同。

正常运转技术条件及原料产品性状参见表2—6。

表2—6 页岩酸碱精制1号轻柴油运转条件

操作压力 (气压)	操作温度 ℃	循环氢纯度 %	空间速度 吨/米 ³ ·时	氢油比 米 ³ /米 ³ 油	冷氢用量 米 ³ /米 ³ 油	新氢耗量 米 ³ /吨油	产油收率 % (重)
200	360~470	~80	0.41	1700	300~400	500	96

表2—7 页岩酸碱精制1号轻柴油及加氢产品性能

分析项目 油品类	比重 D ₄ ²⁰	恩氏分馏试验℃							残损和	氮 %	硫 %	碘价 克/100克	苯胺点 ℃	<200℃馏 份% (容)
		初馏点	10%	30%	50%	70%	90%	终沸点						
原料油	0.8258	198	226.5	238.5	250	264	297	311	0.9	0.2	0.45	74.4	41	—
生成油	0.7355	47	96.5	146	188	219	257.5	309	0.8	—	0.01	20.1	—	57.5

由表2—7中，可看出氢消耗量比表2—2已大大降低了，这是由于油量增多，漏损部分及溶解损失部分在消耗氢气中份量相对地降低了。操作熟练程度提高，也减少了减压时氢气跑损。产油收率提高，除催化剂的原因外，当时冷却器已改进为喷淋式，换热器也有所增加，冷却效果的加强也是收率提高的原因之一。

还曾经降低裂解加氢深度以求多产灯油。<200℃馏份降低至26%左右，新氢耗量可减少至430米³/吨，产油收率可达97~98%。操作类似于精制加氢。虽然硫化钼—白土催化剂并不宜于此用途，但温升仍较和缓，仅为生产汽油时60%左右，平均反应温度也下降了20℃左右。如按此操作，催化剂寿命一定更长。用未精制的1号粗柴油为原料，在硫化钼—白土催化剂上进行精制加氢试验，发现催化剂活性急剧变坏，估计催化剂寿命仅为处理酸碱精制1号轻柴油1/3左右。

第三章 页岩一号粗柴油气相加氢

第一节 页岩一号粗柴油两段加氢

一、页岩1号粗柴油预饱和加氢

为了合理利用资源减少加工损失,在碱煮精制1号轻柴油裂解加氢装置投入生产时,便开始了页岩1号粗柴油预饱和和加氢的研究工作。1953年进行了试运转。试运转的工艺流程如图3-2所示。

页岩1号粗柴油含氮高,因此预加氢催化剂选用了制造简便、加氢性能较强的硫化钼—活性炭催化剂(硫化钼占10%)。操作条件如表3-1,原料及产品性状如表3-2。

表3-1 页岩1号粗柴油预饱和和加氢操作条件

操作压力 (气压)	操作温度 ℃	循环氢纯度 %	空间速度 吨/米 ³	氢油比 标米 ³ /米 ³ 油	氢气耗量 标米 ³ /米 ³ 油	生成油收率 %
200	360~460	~85	0.68	1600	570	97.2

表3-2 页岩1号粗柴油及加氢产品性状

分 析 项 目	比 重 D ₄ ²⁰	恩 氏 分 馏 试 验 (℃)							氮 %	硫 %	碘 价 克/100克	苯 胺 点 ℃	<200℃ 收 率 %
		初馏点	10%	30%	50%	70%	90%	终馏点					
1号粗柴油	0.8465	150	201	241	263	281	317	328	0.94	0.58	54	46.2	—
预饱和加氢生成油	0.7931	63	161	215	249	264	291	330	0.03	—	—	—	22

试运转进行基本顺利,证明硫化钼—活性炭催化剂脱氮能力很强,反应温度在400~420℃时,产品中含吡咯成份不超过0.03%,温度降至360~390℃也不超过0.07%。产品性质安定,生成油为水白色,长期放置转为淡黄色,且收率高,氢耗量也不大。预饱和生成油经碱洗后再分馏,还可以生产部分车用汽油。

试运中发现了换热器与半液相反应器结构上的缺点,即氢油容易短路,而换热器的结焦、结垢情况也较前严重。

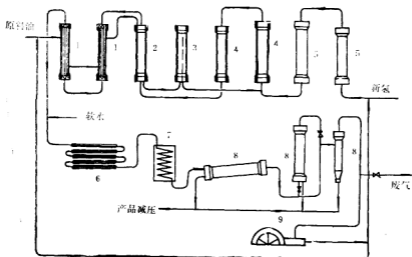


图 3—1 页岩*1粗柴油预饱和和加氢流程图

1. 换热器 2. 换热器兼半液相反应器 3. 半液相反应器 4. 反应器 5. 电预热器 6. 套管冷却器 7. 浸没式冷却器 8. 产品分离器 9. 氢气循环压缩机

二、页岩 1 号粗柴油预饱和和生成油裂解加氢

预饱和和生成油含氮、氧、硫等杂质极少，因此半液相反应器已无作用，工艺流程中取消了半液相反应器，并相应地增设了加热炉。因加热炉还在试验性质，暂时保留了电预热器。如工艺流程图所示。见图 3—2。

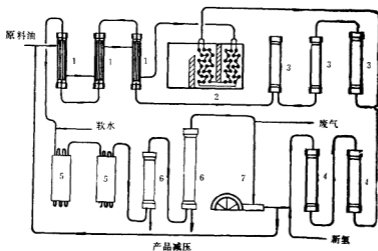


图 3—2 页岩粗柴油预饱和和生成油裂解加氢流程图

1. 换热器 2. 加热炉 3. 反应器 4. 电预热器 5. 冷却器 6. 产品分离器 7. 循环压缩机

试运转中发现预饱和和生成油含硫低，必须加硫，否则催化剂活性衰退很快。而且旧有加热炉能力不够，因此采取了在处理预饱和和生成油时，混对三分之一1号轻柴油的措施，从而解决了增硫和热源不足的问题。运转时，空速可达0.62吨/米³-时，氢耗量约500标米³/吨原油。产品仍以车用汽油和灯用煤油为主。航空汽油、航空煤油的试制情况，由于页岩油固有性质的影响，产品质量未见好转，仍存在着辛烷值低，凝固点高等问题。

两段加氢由于设备缺陷和部分材质不合规格，因而在短期试运转后即停工。后来由于页岩油产量增长，国家迫切需要灯油与轻柴油，又考虑到最大限度发挥设备能力，降低加工费用，认为两套设备都进行页岩粗柴油精制加氢，更符合国民经济发展利益。虽然当时已具备进行两段加氢的一切必要条件，但考虑到上述原因，终于在1955年改为页岩粗柴油一段精制加氢。

两段加氢短暂的试运转，特别是预饱和和加氢的试运转，为页岩粗柴油精制加氢奠定了基础。

第二节 页岩一号粗柴油气相精制加氢

页岩粗柴油通过气相精制加氢，可除去绝大部分的含氧、氮、硫的化合物。烯烃几乎全部加氢，芳烃40—60%亦转化为环烷烃。因而大大改善产品质量，既可生产车用汽油、灯用煤油和柴油，也可生产轻汽油、航空煤油和柴油。气相精制加氢可以认为是页岩粗柴油较合理的加工方法。

除页岩1号粗柴油外，2号粗柴油、冷榨油、焦化粗柴油，均曾用作气相精制加氢的原料。

1955年开始以页岩1号粗柴油为原料，使用硫化钼—活性炭催化剂，在360—470°C、200气压下，进行气相精制加氢，制取汽油、灯油和少量重柴油等产品。

一、工艺流程

工艺流程由于历年来不断的革新，有了很大改进，用对流式高压加热炉代替了电气预热器；高、中压产品分离器改为卧式，并装上透视式液面计，冷却器也由浸没式改为喷淋式，传热效率及检修操作都较前改进；大部分腾出来的高压容器用作反应器，因而提高了装置生产能力；流程也大为简化。工艺流程见图3—3所示。

页岩粗柴油与循环氢混合，经换热器，加热炉及半液相反应器，然后再与在加热炉内预热过的新氢，进入第一反应器。反应生成物由第二反应器引出，经换热器管束内侧，冷却器冷至30°C，在高压产品分离器内，生成油与生成气分离。生成油减压至10气压，在中压分离器内放出贫气，再藉残压6—8气压，将生成油送往蒸馏车间，再分离出油、水和富气。油经碱洗、水洗、蒸馏得成品，废水则送去回收铍盐。

生成气大部分重新用作循环氢，由循环氢压缩机送入系统，小部分作为废氢排出，废氢含氢约65—70%，可送往深冷分离装置回收氢气。

工艺流程仍然保留了半液相反应器。其间曾企图取消半液相反应器，把新氢从换热器送

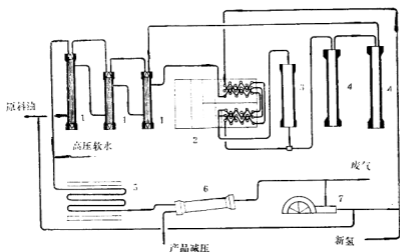


图 3—3 頁岩粗柴油加氢精制流程图

1. 换热器 2. 加热炉 3. 半液相反应器 4. 反应器
5. 冷却器 6. 产品分离器 7. 循环压缩机

入。但是反应器催化剂层间差压急剧增长，内保温筒，因受外压（大于10气压）失去稳定而破坏。换热器结焦也严重。后来证明：在取消半液相反应器时，由于操作的原因，有时反应器内会呈半液相状态。而处理量加大以后，流体流速比以前增长了一倍。加之催化剂本身强度较差，而原来流体流向是由下向上，催化剂颗粒因跳动而摩擦加剧。这些都导致催化剂粉碎，使得催化剂层间压力降急剧增加。而在半液相反应器后部，原料油已全部汽化，反应器中催化剂却不会因流速增大而粉碎。新氢由于它的化学性质和物理状态，加剧了頁岩1号粗柴油结焦倾向，所以新氢不宜与原料油混合加热。此外新氢中含有0.5~1.0%二氧化碳，循环氢中含有0.1~0.2%的氨，常温下极易生成碳酸铵盐堵塞管线，所以新氢又不宜在低温时与循环氢混合。因此，必须保留半液相反应器和新氢单独加热的工艺流程。

二、正常运转条件

正常运转条件如表 3—3 所示：

表 3—3 頁岩1号粗柴油精制加氢操作条件

操作压力 气压	操作温度 ℃	空速 吨/米 ² 时	循环氢纯度 %	氢油比 标米 ³ /米 ³	新氢耗量 标米 ³ /吨	产油收率 % (重)
200	360~470	0.9~1.0	65~70	~1200	305	98

物料平衡如下

入 方:	原 料 油	100公斤	出 方:	生 成 油	980公斤
	新 氢	60.5公斤		废 气	25.3公斤
				贫 富 气	30.4公斤
				反 应 水	4.6公斤
				硫 化 氢	7.9公斤
				氨	12.3公斤
	总 计	1060.5公斤		总 计	1060.5公斤

根据工业生产装置多次测定计算结果,反应热为180~200仟卡/公斤。并在实验装置(70气压)与工业装置(200气压)上测定了气体在页岩1号粗柴油生成油中的溶解度系数(α),如表3-4所示:

表3-4 气体在1号粗柴油加氢生成油中溶解度系数

装置类别	溶解系数							
	α_{CO_2}	α_{CO}	α_{N_2}	α_{H_2}	$\alpha_{C_2H_4}$	$\alpha_{C_2H_6}$	$\alpha_{C_3H_8}$	$\alpha_{C_4H_{10}}$
工业装置	—	—	0.19	0.24	0.75	0.91	1.63	0.83
实验装置	1.6	0.16	0.13	0.09	0.46	1.80	—	—

由于色层分析的误差,而丙烷、丁烷在精制加氢过程中产量较少,又极易溶解于油中,因此 C_3 以上数值,只是近似值,但可帮助我们估计条件改变后的氢气消耗量,所以仍然列出供参考。

页岩1号粗柴油及其生成油性状如表3-5所示:

表3-5 页岩1号粗柴油及其产品性状

分析项目 油 品 类 别	色泽	比重 D_{4}^{20}	恩氏分馏($^{\circ}C$)					200 $^{\circ}C$ 收率 %	硫 % (重)	氮 % (重)	硫 % (重)	苯胺点 $^{\circ}C$	碘化值 %	溴 值 克/100克
			初馏点	10% 50% 90%			终沸点							
				10%	50%	90%								
1号粗柴油	暗褐	0.8474	162	215	259	308	330	5	3.04	1.03	0.76	50.5	66.6	51
生成油	水白	0.8008	79	184	249	299	330	16	0.28	0.014	0.013	69	19.5	1.95

正常操作控制指标,以控制苯胺点为宜。根据经验,如苯胺点大于 $68^{\circ}C$,则加氢各项质量指标均可达到要求。如生产航空煤油,苯胺点必须大于 $70^{\circ}C$,才能使芳烃加氢深度达到航空煤油质量要求。在生产灯用煤油长时间内,由于色泽与含氮量有关,曾以小型蒸馏切割灯油色泽小于5号色,作为控制指标,同时还以生成油比重, $<200^{\circ}C$ 馏份作为控制的参考。

运转中要求氢油比不小于1100,循环氢纯度不小于65%,硫化氢小于(或等于)0.1%,氮小于0.1%,操作温度正常波动范围为 $\pm 2^{\circ}C$ 。如生产航空煤油,循环氢纯度应在70%左右。生产柴油可降到60%左右。

根据经验,加氢反应温度与空速和循环氢纯度有直接关系。操作工人常用提高循环氢纯度的办法,来提高反应温度,特别是半液相反应器温度。

正常运转注入软水量约为原料的0.06%,还可因原料不同,而适当调整加入的数量。

精制加氢过程,主要是加氢精制反应,当反应器温度急升时,可以换用已加过氢的油品(称为惰性油)。惰性油不再进行加氢精制反应,也不再放出反应热。使得温度因反应热中断而下降。这叫做“换惰性油”降温措施。通常用页岩1号粗柴油加氢所得重柴油,柴油或灯油用作惰性油。加氢反应速度因压力下降而减缓。当温度过高,换惰性油或停油也不能降温时,可打开循环氢或废气放空阀,降低系统压力,即可防止事故的发生。事实证明,除因高温部分管线爆炸或着火外,一般只要氢气放空即可,不需要油再放空。

因此,对反应器温度急升规定了如下措施:温度较规定的最高点上升 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$,开动一台氢气循环压缩机单独送入冷氢系统。再上升 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 换惰性油。如再上升 10°C ,则可紧急停油。当催化剂层温度达 $500\sim 530^{\circ}\text{C}$,则应打开氢气放空阀降压。有时措施中紧急停油与开放空阀降压是同时进行的。因为在高温过程中,突然停油的瞬时,反应温度还会上升,远不如注入惰性油安全。

系统差压规定不大于35气压。否则即应减少循环氢,甚至减油,以保安全。每一反应器压力降不得大于5气压,否则催化剂粉碎,反应器内筒变形,催化剂磨损坏。

三、主要技术改进

在页岩1号粗柴油精制加氢的几年运转中,由于不断地改善操作条件,从而大大提高了产量与降低了成本。兹将这方面成果分述如下:

(一)适当地降低了循环氢纯度

在系统总压固定的条件下,循环氢纯度的高低,体现了氢分压的变化,直接影响加氢深度和最终产品质量。精制加氢过程氢气消耗占加工费用约70%左右。氢气消耗中除化学变化耗去的氢(对页岩1号粗柴油为 $180\text{米}^3/\text{吨}$)外,还有一部分是由于溶解在产品中和排废气而消耗的。循环氢纯度愈高,就使这一部分消耗愈大,使得总的耗氢量增大。适当降低循环氢纯度,兼顾到产品质量与氢气耗量(决定产量与成本),是一个重要的问题。

1956年2月在工业装置上,进行了降低循环氢纯度的试验,其结果如表3—6所示:

表3—6 循环氢纯度与产品质量关系
(操作条件:200气压,400~409℃ 空速速度 $0.81\text{吨}/\text{米}^3$ 时,氢油比1100~1200)

循环氢分析部			加氢生成油分析		
H ₂	CH ₄	N ₂	比重 D ₄ ²⁰	苯胺点 ℃	渣价 克/100克
74.5	11.5	13.2	0.7976	68.6	1.406
71.0	11.5	17.2	0.7977	68.7	1.550
67.3	12.0	19.9	0.7992	69	1.603
64.5	12.0	23.2	0.7982	68.2	—
62.3	12.0	25.3	0.8013	67.5	1.551
59.7	12.0	28.8	0.8025	67.6	2.314

上表以比重来衡量裂解程度，苯胺点、溴价来衡量加氢深度。循环氢分析除了了解纯度外，还可知道不纯组份累积的情况。

当循环氢纯度维持80%左右时，苯胺点72°C，碘价0.94(相当于溴价1.49)。由此可知，循环氢纯度降低时，加氢深度随之降低，从表3—6也大体可看出规律。不过在试验范围内，循环氢纯度大于60%时，苯胺点与溴价变化幅度都不很大。

在油量固定，减少补给氢气时，排出的废气量就逐渐减少，直至完全不排废气。由于甲烷在油中溶解度大于氮三至四倍，所以不纯组份中氮含量直线上升，甲烷含量却几乎不变。由于循环氢比重增大，试验过程中系统差压增加了10%左右。如在增加油量及氢气量的同时降低循环氢纯度，后部仍排氮气，则氮含量较低，如循环氢纯度71%、氮13%、甲烷等烃类15%。

循环氢纯度与新氢耗量关系如表3—7所示：

表3—7 新氢(90% H₂)耗量与循环氢纯度关系

循环氢纯度 %	~80	~78	~75	~70	~65
新氢耗量 米 ³ /吨油	440	400	370	330	300

自上述可见，降低循环氢纯度，可以在送氢量不变的条件下提高加氢设备能力，1956年由于降低循环氢纯度和采取其他节约氢气的措施，我厂在不增加制氢设备的条件下，产品比1955年增长79%，从而显著的降低了加氢成本。

根据工业装置长期运转结果证明，页岩粗柴油生产航空煤油时，循环氢纯度应大于70%，生产灯油时，应大于65%，生产柴油时，大于60%即可。所得产品完全符合要求，催化剂的寿命与活性也能满意。

(二) 适当地增大空间速度

在1956年前，由于多次增大工业装置的空间速度，从而使各项技术经济定额得到降低。页岩1号粗柴油加氢精制的空间速度，已逐步增大至0.6~0.9吨/米³时范围。1956年又进行了空间速度加大试验。

空间速度增大后，由于处理量增大，氢气消耗量也相应降低。如：维持循环氢纯度70%，空速0.82吨/米³时，氢气(纯度90%)耗量330标米³/吨原油，而维持同样循环氢纯度，空速增至1.10左右，氢气耗量降低到315标米³/吨原油。主要溶解与排废气、漏损，在氢气耗量中的比例降低了。

工业装置在增大空速的同时，一般也减少了氢油比，主要是希望当处理量增大时，系统差压不致于增大。经验证明，氢油比适当地由1900标米³/米³油调整到1100标米³/米³油时，无论在操作上或产品质量上均未遇到困难。唯运转初期催化剂活性较强，氢油比应维持较大(如1400标米³/米³油左右)，然后徐徐降低，以策安全。

空速增大后，产品质量稍有降低的倾向。故必须针对不同产品要求，严格规定不同的空速。利用页岩一号粗柴油加氢生产航空煤油，空速一般应控制在0.85吨/米³时以下，生产灯油时，空速一般应控制在0.9~1.0吨/米³时，生产柴油时，空速一般应控制在1.0~1.2吨/米³时。

(三) 提高操作压力

采取降低循环氢纯度、氢油比和提高空间速度的措施，固然可获得增大产量，降低成本的效果。但对改善产品质量，延长催化剂寿命将得相反结果。为了达到后一目的，根据我厂高压设备内外径比均在1.3~1.4有比较可靠安全系数的特点，进行了提高压力的实验。

试验是在1958年进行的，处理的原料油是页岩一号粗柴油和气体汽油，后者是按“分段加油”管线直接注入半液相反应器和第二反应器的，二者的比例为7:3（容积），采用硫化铝—活性炭催化剂，空间速度为1.05，氢油比维持1200左右，在200~215气压范围内试验结果，如表3—8所示：

表3—8 操作压力对产品质量的影响

操作压力 (气压)	操作 温度 ℃	循环 纯度 %	液 品 分 析						
			比重20/4℃	溴价 克/100克	苯胺点 ℃	磺化值 克/100克	硫 %	氮 %	酚 %
混合原油			0.8260	67.5	44.2	42	0.66	0.60	1.86
200	440.5	70.5	0.7826	3.47	61.8	15	0.027	0.034	0.182
205	439.5	72.4	0.7837	3.09	62.8	15	—	0.0237	0.192
210	440.2	73.2	0.7854	3.18	63.0	15	—	0.0311	0.152
215	440.4	73.6	0.7810	2.41	—	—	—	0.0198	0.130

显然加氢深度都趋于好转，无论苯胺点、磺化值、溴价、酚、氮、都说明了这个趋势。

新氢耗量在试验过程变化不大。在320~330米³/吨原油范围内，而循环氢纯度却由70.5%增长到71.8%。说明总压升高，循环氢中不纯组份如：甲烷等分压增高，在油中溶解数量增大。

反之，如降低压力至150气压，仍使用硫化铝—活性炭催化剂，在空间速度0.7~0.93吨/米³·时范围内，加氢深度较200气压显著降低。

(四) 解决了页岩一号粗柴油预热过程中的结焦关键

页岩一号粗柴油小型加氢试验中，即已发现电预热器（约250℃）中结焦严重，工业生产中也发现换热器结焦，传热效率降低。为了维持系统热平衡，不得不在连续运转数月后，停止生产检修换热器，清除换热管上污垢与焦层。清焦前，换热器传热系数仅60~100千卡/米²·℃·时；清焦后，可达160~200千卡/米²·℃·时。两次清焦期间的连续生产时间叫清焦周期。每一清焦周期总处理量变动不大，约12000~14000吨。随着单位时间处理量增大，清焦周期将缩短。如表3—9所示：

表3—9 清焦周期与单位时间处理量的关系

平均加油量 (吨/时)	清焦周期 (小时)	总处理量 (吨)
3.76	3247	12,280
5.1	2418	12,296
9.75	1455	14,170
9.4	1312	12,250

由于延长清焦周期，可以缩短非生产时间，减少检修人力与材料消耗。1955年以来，进行了分析研究，采取了一些措施，兹分述于下：

1. 页岩一号粗柴油预热过程结焦原因的分析。

首先分析了生产装置中换热器的污物。随温度范围不同，污物有很大差异：小于150°C区域，污垢为黑褐色类似油泥的物质；150~250°C区域则为疏松有黑色光泽的焦状层；大于250°C区域则为质地致密黄褐至暗褐色薄层。分析结果表明：结焦温度愈高，污物的氢碳百分比愈低，亦即缩合物愈多，污物中氮含量都远高于一号和二号粗柴油，灰份也随结焦温度上升而增加。有些分析证实灰份中含有Fe⁺⁺。故结焦是一个复杂的物理、化学作用的总和。污物分析如表3—10所示：

表3—10 换热器污物的分析

取样地点	温度范围 °C	氮 %	碳 %	氢 %	灰份 %	100 H/C
第一换热器下部	<100	9.41	41.41	5.69	10.19	13.72
第一换热器上部	100~150	6.11	57.48	5.57	11.69	9.7
第二换热器下部	150~200	3.88	72.69	5.83	13.55	8.01
第二换热器上部	200~250	3.17	69.69	5.72	30.86	8.2
第三换热器	>250	6.99	28.67	1.98	59.27	6.9

考虑到页岩一号粗柴油含有24.2%的烯烃和24%的非烃，非烃主要由含氮、氧、硫化物组成，油性不安定，可能是结焦的主要原因，为此，进行了页岩一号粗柴油贮藏与加热试验。贮藏后，加热一号粗柴油胶质都显著增长，试验结果如表3—11所示：

表3—11 页岩一号粗柴油贮藏及加热试验

项 目	名 称	新 油	一 周 后	两 周 后	加 热 前	加 热 后
胶 质		1.9	3.0	2.4*	1.5	3.4

* 可能是已有沉淀，故胶质分析值减少。

因此又进一步比较了页岩一号粗柴油，及由其中得到的胶质，与换热管上的污垢，分析结果证明污垢与胶质的元素组成是很相近的。分析结果如表3—12所示：

表3—12 一号粗柴油及其胶质与换热器污垢元素分析

名 称	碳 %	氢 %	氮 %	硫 %	氧 %	灰份 %	100H/C
一号粗柴油	85.3	12.1	0.92	0.56	1.12	微	14.2
一号粗柴油硅胶吸附胶质	75.5	7.2	5.4		11.9	微	9.55
换—2焦(有灰)	72.69	5.23	3.88		4.05	13.55	8.18
换—2焦(无灰)	84.2	6.9	4.6		4.3	—	8.18

可以设想,首先是胶质或大分子物质在换热器表面析出,温度升高胶质续有生成,且析出更多,并有一部分进行缩合反应,生成含氢更少的物质。小于150℃区域主要是胶质析出,150~250℃区域缩合反应较显著。大于250℃区域油品迅速蒸发,所携带的机械杂质就沉积在换热器表面。

新氢(90%的H₂和3.5%的CO)对页岩一号粗柴油结焦有特殊的影晌,如新氢与原料油混合通过换热器则大量生焦,清焦周期只有循氢与原料油混合加热清焦周期1/3左右。小型结焦实验表明:新氢与原料油结焦速度相当于循环氢与原料油的八倍,但在循环氢中添加一氧化碳结焦的实验尚未获得满意的结果,故对于新氢促进结焦作用的机理尚待进一步研究。

2. 减轻预热过程结焦的措施

针对上述原因,采取了如下措施:

(1) 原料油过滤:

1957年装设了过滤器,旨在除去原料油中机械杂质。过滤器内有圆柱形多孔滤板,原料油在压力下(2—6气压)通过覆盖在滤板上的滤层,滤掉机械杂质。过滤层采用白布,滤渣为黑褐色油泥状物质,含25%灰份,余为高分子物质。当过滤器入口压力超高,即切换过滤器,并清扫滤渣。采用过滤器后换热器结焦情况并未根本改变,但清焦周期延长了15~16%,高压油泵单向阀磨损减轻,减少了检修次数。

(2) 原料油以惰性气体密闭

为了减少原料油贮存时胶质的生成,曾在试验装置中以氢气密封原料油容器,原料油结焦速度降低1/2,焦生成量减少到7%。工业装置也考虑采用二氧化碳密封原料油罐。

由于污垢中有Fe⁺⁺,故含酚的原料油不宜贮存过久,以免生成酚铁,在高压系统以硫化铁状态析出。如结合酚回收,事先原料油脱酚,效果就更好。

对于新氢结焦,只能从工艺流程上适当安排,避免新氢与原料油在预热过程中混合。

以上措施都没有根本改变页岩粗柴油的性质,只能减缓结焦。根本解决方法,如在结焦温度前预加氢或预叠合,都是有希望的方法,尚待进一步工作。

(五) 流程改进—半反移至加热炉前

1958年4季度,加氢装置采用了分段加油的工艺流程,解决了页岩气体汽油的结焦关

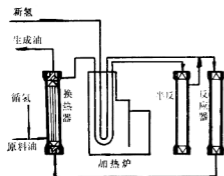


图3-4 改进前流程图

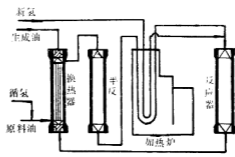


图3-5 改进后流程图

键。但随着发生了换热器传热效率下降，加热炉负荷上升及热源不足的问题。当时根据工人同志的建议，改装了流程，把半液相反应器移到加热炉前，有效的解决了这个问题。

改进前后工艺流程如图 3—4、3—5 所示：

表 3—13 改进前后平均温度的比较

改 装 前 后	温 度 ℃	半 反	一 反	二 反	三 反	总平均温度	最高温度	最高温度与 平均温差
改 装 前		364.6	417.3	449.6	461	432.6	467	34.4
改 装 后		421.7	407.6	449.8	461.2	442.6	464	21.4

表 3—14 系统热量分配

系 统 热 量 分 配	改 装 前		改 进 后	
	每 吨 原 料 平 均 (任 卡)	总 值	每 吨 原 料 平 均 (任 卡)	总 值
热 交 回 收 热 量	233,000	2,560,600	238,000	2,370,000
加 热 炉 供 给 热 量	50,000	552,000	58,800	585,000
半 反 给 热	21,300	235,200	86,000	857,000
一、二、三反总给热	194,000	2,129,000	198,000	1,976,000
加 热 炉 给 热，占 总 给 热 百 分 数		9.7%		10.1%
半 反 给 热 占 总 给 热 百 分 数		4.28%		14.8%

从表 3—14 可知，工艺流程改进后，半反给热占系统总热的百分数，由改进前的 4.28% 提高到改进后的 14.8%。达到了有效利用半反的反应热，解决了热源不足的关键。并由于降低了反应层温度，从而提高了催化剂的平均利用率。

四、催化剂寿命与产品加工方案

(一) 催化剂寿命

硫化钼—活性炭催化剂虽然加氢活性不如纯硫化钼催化剂，但其热稳定性好，在频繁地更换原料油种类、数量的条件下长期使用，仍得到相当满意的结果，特别是运转中期反应温度 420~430℃ 范围内，几乎查觉不出活性衰退迹象。1955 年以来运转实际情况如表 3—15 所示：

表 3—15 硫化钼—活性炭催化剂实际运转情况

空 间 速 度 (吨/米 ³ ·时)	循 氢 纯 度 (%)	原 油 种 类	催 化 剂 生 产 力 (吨/米 ³)	运 转 周 期 (日)
0.61~0.845	75~80	一号粗柴油为主	2068	187
0.47~0.70	75~80	一号粗柴油为主	2010	148
0.64~0.905	70~78	一号粗柴油为主	4010	220
0.78~1.17	69~78	一号及二号粗柴油	4568	212
1.02 (平均)	60~65	二号粗柴油为主	3520	195
1.1 (平均)	65~70	一号粗柴油为主	4530	259

上表所列数据，并不是催化剂运转到全部失活时的结果。例如1957年更换催化剂时，曾取出旧催化剂鉴定过活性，证明催化剂仍有很高活性。按照更换催化剂时运转温度与可能达到温度推算，可达到每立方米催化剂处理7000吨原油的水平。运转周期可达290天，加上定期检修时间，运转周期将达一年左右。

(二) 产品加工方案

页岩一号粗柴油精制加氢产品具有含硫少、胶质低、酸度小、烯烃少的特点，故产品活性很大，一般可以切割成车用汽油、灯油及柴油等产品。工厂实际加氢生成油经碱洗后，按两个方案切割：

表 3—16 页岩一号粗柴油加工方案

类 别	成 品 收 率 (对加氢生成油) % (重)			
	70号车用汽油	灯 用 煤 油	0号轻柴油	1号重柴油
灯 油 方 案	7.4	86.6	—	5.5
柴 油 方 案	7.4	59.8	32.3	—

车用汽油受铅性良好，可用作高辛烷值特殊用途的车用汽油。其受铅性如表 3—17 所示：

表 3—17 页岩一号粗柴油加氢所得车用汽油受铅性

加铅量 (克/公斤油)	空 白	+0.6	+0.8	+0.9	+1.0
辛烷值	58.4	70.1	72.3	73	74

车用汽油规定铅含量不大于1.3克，因此加氢所得车用汽油，可制76号车用汽油。灯用煤油质量较佳，各项指标如燃灯试验、光度等均良好，唯色度不够稳定。轻柴油仍然保持了页岩柴油十六烷值较高的特点，但含蜡份多、凝固点较高，一般只能

作0号轻柴油，如欲生产10号轻柴油，则在蒸馏切割时，需多切部分轻馏份并入轻柴油中。因此，灯油收率将减少10%左右，分馏所得含蜡尾油可作一号重柴油。经脱蜡并稍加精制后，即可得凝固点-10~-20°C的变压器油。所得软蜡经氧化后，可制作脂肪酸等贵重化工原料。

经过多次试验证明：从页岩一号粗柴油精制加氢生成油中可制取T_C-1、与T-2航空燃料，试制出的T_C-1航空煤油经多次试车，证明合乎规格。

页岩一号粗柴油加氢试制航空煤油时，原料及生成油性状如表3-18所示：

表3-18 试制航空煤油时原料油及生成油性状

实 验 编 号	1		2	
	原 料 油	生 成 油	原 料 油	生 成 油
空间速度 吨/米 ³ -时		0.84		0.74
比 重 D_{4}^{20}	0.849	0.781	0.842	0.792
恩氏分馏温度 °C				
初馏点	158	80	161	76
10%	208	168	201	167
50%	261	240	237	225
90%	304	292	274	270
终沸点	325	312	300	308
碘化值 %	51		52	
溴价 克/100克	50		58	
酚 %	3.04	0.14	4.69	0.15
硫 %	0.56	0.022	0.56	0.01
氮 %	0.94	0.008	0.83	
苯胺点 °C		71.2		66.2

页岩一号粗柴油加氢试制航空煤油性状如表3-19所示：

表3-19 一号粗柴油所得航空煤油质量情况

项 目	单 位	质 量 数 据	T _C -1 航空煤油规格
收 率	% (重)	28.5	—
比 重	D_{4}^{20}	0.7880	不小于 0.775
初 馏 点	°C	146	不大于 150
10%	°C	158	不大于 165
50%	°C	172	不大于 195
90%	°C	195	不大于 230

项 目	单 位	质 量 数 据	T _C -1 航空煤油规格
98%	℃	218	不大于 250
残 损 值	%	1.5	不大于 2
粘度 20℃	厘 沱	1.23	不小于 1.25
酸 度	毫克KOH/100毫升	0.1	不大于 1.0
闪 点	℃	37	不小于 28.0
油 点	℃	<-50	不大于 -50
冰 点	℃	-60	不大于 -60
磷 份	克/100克	2.8	不大于 3.5
实际酸值	毫诺/100毫升	0.8	不大于 7
芳 烃	%	22	不大于 22
蒸 气 压	毫 米 汞 柱	—	—
硫	%	0.01	不大于 0.25
腐 蚀		合 格	合 格
水溶性酸碱		无	无
灰 份		0	不大于 0.005
机械杂质、水份		无	无

页岩一号粗柴油所制航空煤油，其热值均大于规格（10250仟卡/公斤），故表中从略。

为了制取航空煤油，空间速度应 ≤ 0.85 吨/米³-时。加氢深度不够时，磺价和芳烃会超过规格。操作控制上，以终沸点的 $< 315^{\circ}\text{C}$ 一号粗柴油为原料，应控制生成油苯胺点 $> 67^{\circ}\text{C}$ ，以 $< 340^{\circ}\text{C}$ 一号粗柴油为原料时，应控制生成油苯胺点 $> 70^{\circ}\text{C}$ ，才能达到必要的加氢深度。

页岩粗柴油制取航空煤油的关键在于粘度与冰点。为了保证其合格，故限制了航空煤油收率。加氢生成油中适合作 T_C-1 航空燃料的140~250℃馏份达50%以上，而合格的成品收率仅30%左右。

页岩一号粗柴油加氢生成油可按以下二方案加工，参见表 3-20。

表 3-20 页岩一号粗柴油加氢生产航空煤油的方案

方 案	产 品 名 称 收率%	石 油 馏	T-2	70号	T _C -1	灯 用 煤 油	重 柴 油
			航 空 煤 油	车 用 汽 油	航 空 煤 油		
T _C -1航空煤油方案	—	—	6	—	23.6	36.4	34
汽油煤油方案	1.0	—	—	28.6	—	36.4	34

五、页岩一号粗柴油中压气相精制加氢

1957年曾采用硫化钼—活性炭催化剂,在中型试验装置及工业规模上进行试验。中型运转结果表明:在70气压及400°C采用0.75公斤/升·时空间速度,脱氮率42~58%,脱硫率68~89%,加氢深度不够,加氢生成油小于220°C馏份不安定,不能作成品,还需与气体汽油混合再度加氢后才能作成品。大于220°C馏份可作10号柴油。

工业规模试验结果大致相同,于70气压,空速0.7吨/米³·时,温度416~418°C条件下,脱氮率61~63%,脱硫率76~81%。生成油切割后可得10%左右车用汽油,加铅后辛烷值为66,但含胶质高,需轻度酸洗。其余为柴油,可作10号或20号轻柴油,但安定性也不够好,要作为产品,尚需进一步加工。

虽然采用硫化钼—活性炭催化剂70气压精制加氢产品收率达98%,耗氢量较200气压下减少了50%,但由于产品质量差,必须进一步加工,故结果是不够满意的。

中压气相精制加氢装置是原有设备改装而成的,改装后的设备保留了三个反应器、三个换热器、一个加热炉。反应器内部结构没有改动,仍保留有托催化剂的花板及混合板两层,每层有冷氢的引入管,反应器有效容积3.3米³,装入催化剂量为2.76米³。催化剂为硫化钼—活性炭(3531)。该催化剂已用过1372小时,已处理过原料油约4万吨。

中压气相精制加氢试运共进行253小时,处理原料油653吨,加氢生成油收率98.3%。试运期间曾测定了物料平衡,考察了各项因素,如:温度、压力、空速、氢油比对加氢的影响。结论如下:

(一)页岩一号粗柴油在压力为70、110、及150气压下,温度为380~440°C,空速0.7~1.5(体),氢油比965~1326:1,在硫化钼—活性炭催化剂存在下进行中压加氢运转是顺利平稳的。在整个试验期间,系统未发现显著的差压。证明结焦问题并不严重。

(二)耗氢量比200气压加氢过程显著降低,耗氢量为216~270米³/吨。约较200气压耗氢量降低50%。

(三)试验表明空速对加氢深度影响较显著,在压力较低的加氢条件下,空速影响更大,在70气压、空速0.7、平均温度417°C时,脱氮率62%,脱硫率76~81%。空速自0.7加大至1.5,脱氮率下降22%,脱硫率下降12.4%。脱氮率下降26.7%。试验表明:空速较高时(0.92)温度影响比较显著,在较低空速下,提高温度对产品质量影响不大。

(四)压力对加氢深度有一定影响,但只有在压力为150气压以上才变得显著。脱硫率、脱氮率、脱氮率都迅速上升。

(五)取70气压、空速0.7的加氢生成油洗涤后进行大型切割分馏,所得产品馏程全部能符合规格,但安定性较差。航空煤油胶质、芳烃均高于规格。灯油色度及含硫量均超过规格,轻柴油安定性差。产品收率如下:航煤7.4%、灯油29.5%、轻柴油65.8%。

(六)页岩一号粗柴油中压精制加氢反应热为945仟卡/千克,反应接触时间为21.4秒。根据氢平衡结果表明。原料油加氢后氢含量增加0.48%。

1. 气体分析:

表 3-21 页岩一号粗柴油中压气相精制加氢物料平衡

分析项目	新 氢		循 环 氢		燃 料 氢	
	%	米 ³	%	米 ³	%	米 ³
CO ₂	0.5	3.77	0.3	0.3	0.8	2.93
O ₂	0.1	0.75	0.1	0.1	0.1	0.37
CO	3.2	24.1	3.3	3.3	3.4	12.44
H ₂	88.5	666.56	85.0	85.0	82.6	302.66
N ₂	5.8	44.5	9.1	9.1	8.9	32.6
C ₁	1.9	14.32	2.0	2.0	2.5	9.15
C ₂			0.2	0.2	0.9	3.29
C ₃					0.7	2.56
合 计	100.0	754	100	100	99.9	365.6

2. 重量平衡

入 方		出 方	
原 料 油	2570 公斤	生 成 油	2527 公斤
新 氢	156 公斤	高 低 压 废 气	102 公斤
		氢	8.85 公斤
		硫 化 氢	9.05 公斤
		生 成 水	53.2 公斤
		漏 损	25.6 公斤
合 计	2726 公斤	合 计	2725.7 公斤

表 3-22 原料油 (页岩一号粗柴油) 性状

恩 氏 分 馏 ℃				溴 价	全 氮 %	碱 性 氮 %	硫 %	酚 %	芳 烃 %
10%	50%	90%	终 沸 点						
212.5	244	281.5	302	56.66	0.260	0.45	0.57	3.662	39.5

表 3-23 中压加氢生成油性状

压力(气压)	空 速	温 度	氮 %	硫 %	酚 %	溴 价	苯 胺 点
70	0.7	416	0.228	0.136	1.84	16.75	56.8
110	0.7	414	0.235	0.124	1.80	18.87	56.5
150	0.7	414	0.192	0.125	1.21	15.31	60.6

表 3—24 不同条件下切割的汽油、柴油性状 (空速 = 0.7)

试 料 名 称	70气压418℃	70气压418℃	150 气 压	150 气 压	110 气 压	110 气 压
	汽 油	柴 油	汽 油	柴 油	汽 油	柴 油
辛烷值	54		53			
加铅前	68.9		69.2			
加铅后	14.8		11.5			
收 率 %						
比 重 D ₄ ²⁰	0.7781	0.8272	0.7756	0.828	0.7782	0.8257
初 沸 点 ℃	82	207	64	203	97	197.5
10% ℃	127	220	122	219	130	215.5
50% ℃	159.5	241.5	150.5	241	151	243
90% ℃	182	278	173.5	284	177	287.5
终 沸 点 ℃	200	306	192	322	198.5	328
290℃ 馏份				91.5		92
凝 固 点		-19.5		-18		-18
闪 点		—		85.5		81.5
粘 度 20℃		3.19		3.22		3.21
硫 含量		0.0785		0.054		
氧化后		0.20		—		
S %	0.101	0.1199	0.0775	0.1133	0.069	0.1128
蒸 汽 压	33	—	38			
胶 质	57.8	—	21.7		41.6	

第四章 页岩二号粗柴油、 中榨油精制加氢

第一节 页岩二号粗柴油气相精制加氢

页岩二号粗柴油系页岩油在常减压蒸馏装置中切割的馏程，较一号粗柴油稍重，由于切割效率不高，二号粗柴油相当宽的一段馏程与一号粗柴油重叠，基本的物理化学性质与一号粗柴油相近，加工流程因而也是相同的。

页岩二号粗柴油馏程为180~365°C，超过了常用气相加氢原料的沸点范围，并含有相当数量的蜡，凝固点在+1°C左右，不合夏用轻柴油规格。因此常先经过冷榨脱蜡，脱蜡油称为冷榨油。冷榨油凝固点为-1°C，其余性质没有改变。二号粗柴油与冷榨油都可用作气相精制加氢的原料。由于精制加氢不能显著降低油品的凝固点，所以更乐于采用冷榨油为原料，为了叙述方便，这里所指二号粗柴油实际上包括二号粗柴油和冷榨油。

二号粗柴油正常运转条件如表4-1所示：

表4-1 页岩二号粗柴油精制加氢操作条件

操作压力 (气压)	操作温度 °C	空间速度 吨/米 ³ 时	循环纯度 %	氢油比 标米 ³ /米 ³	新氢耗量 标米 ³ /吨	产油收率 % (重)	催化剂
290	360—470	1.0—1.10	60—65	~1200	295	98	氧化钨—活性炭

页岩二号粗柴油，由于馏份较重，沸点较高，半液相反应器内反应热较小，后部反应器反应热较大，反应热分布比较均匀，控制温度比较方便。整个系统温度梯度较一号粗柴油为大。反应热根据工业生产装置测定，为200—220仟卡/公斤。页岩二号粗柴油杂质较多，深度精制加氢比较困难，为此确定以加工生产汽油与轻柴油为目的。故采用较大的空间速度和较低的循环氢纯度。页岩二号粗柴油及其加氢产品性状如表4-2所示，

表4-2 页岩二号粗柴油及其产品性状

油 品	性 状	色 相	恩 氏 分 馏 (°C)					硫 %	氮 %	硫 %	苯 胺 点 °C	碘 值 %	溴 值 克/100克	凝 固 点 °C	
			比 重 D ₄ ²⁰	初 沸 点	10%	50%	90% 终 沸 点								<200 °C 收 率 (%)
二号粗柴油	暗 褐	0.8629	184	236	288	341	361	1	1.78	1.13	0.79	53	58.5	46	-1
生成油	白至淡黄	0.8138	88	196	274	327	365	11	0.277	0.069	0.026	71	22	3.86	-2

页岩二号粗柴油加氢生成油经过水洗、碱洗、蒸馏即可取得7%车用汽油和92% 0号柴油。车用汽油受铅性极为良好，其结果如表7—3所示：

表4—3 页岩二号粗柴油加氢车用汽油受铅性

加铅量, 克/公斤油	空 白	+0.6	+0.8	+0.9	+1.0
辛 烷 值	59.8	71.6	73.7	74.7	75.3

页岩二号粗柴油加氢生成油由于含氮较多，初生成油为白至淡黄色，放置在空气中颜色即逐步加深，由黄，深黄、棕色至最终变成褐色。因此用硫化钼—活性炭催化剂生产灯用柴油将是困难的。

工业装置中测定的物料平衡，如表4—4所示：

表4—4 页岩二号粗柴油物料平衡

入 方: 原 料 油	1000公斤	出 方: 生 成 油	980 公斤
新 氢	58.5公斤	废 气	25.7公斤
		贫 氢 气	20.3公斤
		反 应 水	2.5公斤
		硫 化 氢	8.1公斤
		氮	12.9公斤
总 计	1058.5公斤	总 计	1058.5公斤

页岩二号粗柴油运转时，催化剂活性丧失较一号粗轻油稍快，但运转周期仍可维持一年左右。在预热过程，结焦也较一号粗柴油严重。

第二节 页岩中榨油精制加氢

页岩油绿油经过温榨和中榨脱蜡后，即得中榨油，通常中榨油用作裂化原料油，或用作重柴油。其馏程为180—420°C，沥青含量不高，榨蜡后机械杂质也不多，适于作为混相全馏份固定床加氢原料。1955年按照前述流程（图3—3）进行过试验，使用硫化钼—活性炭催化剂，结果如表4—5所示：

表4—5 中榨油精制加氢操作条件

操作压力 (气压)	操作温度 (°C)	空 间 速 度 吨/米 ³ 时	循 氢 纯 度 %	氢 油 比 标准米 ³ /米 ³	新 氢 耗 量 标准米 ³ /米 ³	产 油 收 率 % (重)
200	420—430	0.49—0.72	78—80	2100	440	97.9

中榨油精制加氢空间速度不宜过大，当空速为0.49时，反应温度与一号粗柴油空速0.68时相当。连续运转时，反应温度上升较快，催化剂寿命显然比一号粗柴油短促，如空速由0.49提高至0.72，反应温度几乎提高了10°C。中榨油轻馏份较少，在半液相反应器反应不多，温升较少。因此需要外界补给的热较多。中榨油加氢生成油为黄绿色，放置后变为褐色。氢耗量及氢油比接近当时一号粗柴油的水平。

表 4—6 中榨油及其产品性状：

性 状	色 泽	恩 氏 分 馏 (°C)								>200 °C	<300°C	氮	硫	苯 胺 点	碘 化 值	酸 价
		比重 ₄ ²⁰	初馏点	10%	30%	50%	70%	90%	终沸点	馏 份	馏 份	%	%	°C	%	克/100克
中榨油	褐色	0.9147	175	280	335	361	389	420	—	—	13	0.74	0.62	—	27	49.5
生成油	黄绿	0.8326	70	185	271	310	345	400	—	12.5	43	—	0.02	73.2	21	—

由表 4—6 看出精制深度还不够深，但裂解深度已相当满意，<300°C馏份增加了30%。中榨油生成油可按以下方案切割，见表 4—7：

表 4—7 中榨油加氢产品加工方案

油 品 类 别	车 用 汽 油	10 号 轻 柴 油	残 油
收 率 % (重)	6	58	35
(以生成油为基准)			

车用汽油加铅1.2毫升/公斤后，辛烷值可达75。10号轻柴油也完全合格，并保持了页岩轻柴油的优点，十六烷值高达50以上，残油凝固点为19°C，一般适合夏用重柴油规格。

第五章 页岩气体汽油气相精制加氢

第一节 页岩气体汽油气相精制加氢

页岩气体汽油系油母页岩干馏气体中回收所得的粗汽油。含有大量烯烃及硫化物以及少量二烯烃，性质极不安定，不能直接用作车用汽油。如采用酸碱精制，则酸洗与再蒸馏损失较大，且含硫量仍难符合国家规格要求。故一般采用中压（50—70气压）气相精制加氢，以制取满意的产品。1957年以后，石油一厂、二厂开始生产大量页岩气体汽油，当时即利用我厂高压气相加氢装置进行加工，并按页岩粗柴油精制加氢流程，单独处理或与页岩粗柴油混合处理。但因其性质极不安定，预热过程结焦严重，不能长期运转。以一号粗柴油与轻质油按3:1的比例混合加氢时，清焦周期平均不到一个月，最短的仅20天。而换用一号粗柴油与轻质油按3:2比例混合的原料油时，仅运转十二天即因系统差压超高而被迫停产。单独处理轻质油时，结焦的情况更严重，仅运转五天，热交低温出口温度便由330℃降到290℃最后经多次试验，采用了“分段加油”方法，克服了结焦的关键，使加氢运转得以顺利进行。

一、页岩气体汽油单独气相精制加氢

页岩气体汽油单独气相精制加氢，其工艺流程，催化剂和操作条件，基本与页岩粗柴油气相精制加氢相同。其操作条件及产品性状详见表5—1及5—2；物料平衡见表5—3。

表5—1 页岩气体汽油单独气相精制加氢操作条件

催化剂种类	操作压力 气压	操作温度 ℃	循环纯度 %	空速 吨/米 ³ 时	氢油比 标米 ³ /米 ³	工业氢耗量 标米 ³ /吨	产品收率 % (重)
硫化钼—活性炭	200	360~450	270	1.15	600~800	256	96.8

表5—2 页岩气体汽油及其加氢生成油性状

油品名称	色泽	比重 d ₄ ²⁰	恩氏蒸馏范围				溴价 克/100吨	氮 %	硫 %	苯胺点 ℃	酚 %	硫化值 %	
			初馏点 ℃	10% ℃	50% ℃	90% ℃							终馏点 ℃
页岩气体汽油	深红	0.7670	54.5	85.5	131.5	198	257.5	75.37	0.14	0.65	25.2	0.26	
加氢生成油	水白	0.7490	54.5	83	128	203.5	266	0.24	0.015	0.039	50.0	0.12	20.7

表 5-3 页岩气体汽油气相加氢精制物料平衡

入方: 原料油, %	100.0	出方: 生成油, %	96.8
工业氢 (90%) %	3.54	废氢, %	1.97
		贫气, %	2.22
		富气, %	1.42
		氨, %	0.17
		硫化氢, %	0.66
		反应水及损失, %	0.30
合 计	103.54	合计, %	103.54

在工业装置中, 还测定气体汽油加氢反应热为125千卡/公斤。

页岩气体汽油精制加氢与页岩粗柴油精制加氢主要不同点在于:

页岩气体汽油精制目的在于脱硫及烯烃加氢, 这种反应较脱氮易于进行, 在200气压下操作, 可允许较大空速, 空速在0.83~1.15吨/米³-时间变化, 产品质量无大影响。同时反应温度约较页岩粗柴油精制加氢低40~50°C, 催化剂层温度380°C时, 脱硫可达很深的程度, 生成油中含硫仅0.02~0.03%。

因为烯烃加氢、脱硫等反应, 在较低温度即可进行, 所以半液相反应器温升比页岩粗柴油高。由于反应热较小, 后部反应器温度却低于页岩粗柴油。同样, 氢油比也可小一些。

页岩气体汽油含硫多, 而含氮少, 系统循环氢中硫化氢含量显著增高了。如处理页岩粗柴油, 软水加入量为0.084吨/吨原油, 循环氢中硫化氢为0.05%, 而处理页岩气体汽油, 软水加入量为0.072吨/吨原油, 循环氢中硫化氢却高达0.31%。生成油碱洗时, 碱耗量也增加了。显然原料油中氮还原生成的氨, 有助于硫化氢、二氧化碳以硫化铵、碳酸氢铵形态除去。故处理含硫高、含氮低的原料油, 应注入氨水代替软水, 或增加软水用量, 以调节循环氢中硫化氢含量。

页岩气体汽油在预热过程中结焦, 严重影响装置的连续运转, 不仅使换热器效率下降, 或加热炉负荷增大, 更严重的是系统差压因结焦而急剧增加, 运转两周就因差压增至35气压无法继续运转。检修中发现, 换热器小于200°C范围内, 管上污垢为易于清扫的红褐色污垢, 在空气中易于着火。大于250°C范围, 污垢为亮黑色油焦, 密集管间极难清扫, 为系统差压增大的原因之一。半液相反应器被焦粉及催化剂块所堵塞, 由于催化剂层结焦与结块造成反应物料短路, 使之局部过热, 温度激升, 而且催化剂层阻力增加, 将使反应器衬筒内外压力不平衡, 甚至受外压而损坏, 因此页岩气体汽油预热过程结焦, 严重影响安全生产, 其严重性远超过页岩粗柴油。

页岩气体汽油加氢产品, 可切割85%车用汽油和14.5%灯用煤油。车用汽油辛烷值很低, 空白辛烷值仅46.5, 而气体汽油却为63。按规定加铅后, 辛烷值也不到70, 只能作56号或66号车用汽油。为此页岩气体汽油单独加氢是不适宜的。

表 5-4 页岩气体汽油所得车用汽油辛烷值

加铅量 克/公斤	0	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0
辛 烷 值	46.5	46.5	50.5	55.4	66.7	70	73

第二节 分段加油

由于使用页岩气体汽油而导致的系统结焦现象，可分为如下三种：一是低温部分，（ $<150^{\circ}\text{C}$ ），生焦量较少，只有一层硬皮敷在换热器的管壁上，呈褐色，容易清扫。二是在高温部分（ $200\sim 280^{\circ}\text{C}$ ），结焦呈亮晶体、硬而脆，密集于换热器管间，较难清扫，这是系统产生差压和传热效率降低的主要原因。三是半液相反应器催化剂上部密集一层厚约 $200\sim 300$ 毫米焦粉似物质，使流体分布不均，催化剂层中间气流减少，容易发生局部反应温度超高，直接影响安全生产。

表 5—5 结焦物分析数据

取样地点	试样外观	胶质		沥青		固形物		网形物元素分析%				
		%	%	%	%	C	H	S	N	O		
换热器 $<150^{\circ}\text{C}$	褐色	4.08	5.53	90.39	49.3	5.2	12.53	4.71	18.06			
换热器 $200\sim 280^{\circ}$	黑褐色	2.8	1.94	95.26	65.3	6.07	4.78	4.16	10.32			
平反上部	黑色	1.01	2.19	96.8	24.4	1.59	26.43	0.22	0.49			

根据表 5—5 数据，初步认为结焦关键在于原料油的性质，而生产过程条件也有很大影响。因而，加强原料油的预处理和改进工艺流程，便成为我们解决结焦关键的方向。

在原料油预处理工作上，我们曾试用过原料油过滤，酸洗和混对惰性油等措施。在设备改进方面曾安装过旋风分离器。但均未彻底解决页岩气体汽油结焦的问题。

根据一系列小型及工业装置的试验证明：页岩气体汽油在 $150\sim 285^{\circ}\text{C}$ 间最容易结焦。为此，我们设想，如果能采用混合加热的方法越过结焦温度，将可能防止结焦。在进一步分析了页岩气体汽油加氢作业时发现：换热器虽严重结焦但处于结焦温度条件下的换热器联结管线及加热炉管中，却从未结焦。从分析比较的结果得知，唯一的差别是，油及氢气通过管线流速很高，达 10 米/秒以上，而通过换热器流速不过 1 米/秒。因此气体汽油不通过常用的管壳式换热器，直接在加热炉内加热，或直接送入反应器内。由于在加热炉内流速很高，进入反应器后即可在催化剂上加氢，就可能避免结焦。为了回收反应热以维持系统热平衡，将结焦程度较轻的一号粗柴油注入换热器。这就是分段加入不同种类原料油的加氢方法，也即“分段加油”。

最初采用的分段加油流程是把页岩气体汽油直接送入反应器，而页岩粗柴油仍按正常流程送入系统。但是由于冷的分段油，压低了反应器温度，因而页岩气体汽油的处理量受到了限制，同时发现分段加油处的差压逐渐增大，这是由于页岩气体汽油在反应器内迅速气化，其中少量的大分子物质被析出，缩合成层复盖在催化剂床层上所致。

为了克服上述不正常情况，并适当增加分段油量，我们又分别在两个反应器入口同时加入页岩气体汽油，但这样无法保证操作的平稳。最后我们将分段油送入加热炉的入口，并将半液相反应器设置在加热炉的前面，使加入的页岩气体汽油，在加热炉前与半液相反应器出口的流体混合，以越过结焦温度。此时，流体中尚存在一部分液体，可防止页岩气体汽油中高分子物质的析出，这就解决了反应器上部因结焦而产生差压的现象。至此，分段加油法始

告成功。

一、工艺流程

页岩气体汽油分段加油流程图如图 5—1 所示：“分段加油”流程的主要特点为：

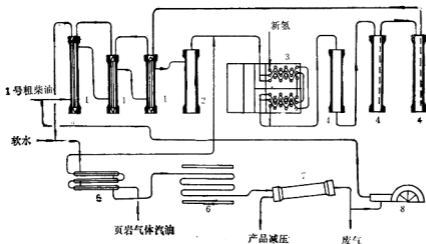


图 5—1 页岩*1粗柴油及气体汽油分段加油精制加氢流程图

1. 换热器 2. 半液相反应器 3. 加热炉 4. 反应器 5. 气体汽油换热器
6. 冷却器 7. 产品分离器 8. 氢气循环压缩机

半液相反应器设在加热炉前，页岩粗柴油仍入换热器，在半液相反应器内预加氢后，始与气体汽油相混。气体汽油直接注入加热炉，或先在套管换热器内与生成油换热后进入加热炉。这样，页岩粗柴油单独入半液相反应器，即可利用其预加氢反应热，维持系统热平衡。而预加氢后的粗柴油的安定性已较好，对易结焦的气体汽油又有一定稀释作用，气体汽油则越过了最易结焦的换热器（因其流速低，并处于最易结焦的温度范围）。在通过加热炉时流速较大，又有页岩粗柴油稀释，就不会在炉管内结焦。为防止预热过程中可能生成的叠合物在催化剂表面析出，故在第一反应器上部增设了结焦筒。原料油先经蛇管，在结焦筒中部沿切线方向喷入，将叠合物分离后，再由筒上部逸出，然后向下通过催化层。采用上述流程后，换热器结焦大为减轻，克服了气体汽油精制加氢的主要困难，惟由于气体汽油未经过换热器，减少了热的回收，故加热炉与冷却器的负荷均相应增大。采用这样的流程，处理混合比为 3:1 的一号粗柴油与气体汽油混合油，空速为 1.1 吨/米³时，清焦周期可达 100 天左右。因而，分段加油是处理页岩气体汽油较好方法之一。

二、操作与生产指标

按图 5—1 所示流程进行操作时，因半液相反应器位于加热炉前，升温较难。故开始加

油时需先加气体汽油。等第一反应器温度达 300°C 时，即由加热炉入口加入气体汽油，开始加入量不宜过大，约在 0.04~0.15 吨/米³时之间，以后每一小时，增加一次，增加量为 0.15 吨/米³时。待半液相反应器温度达 260°C 时，即可加入一号粗柴油，开始加入量亦不宜过大，和气体汽油一样逐渐增加，直至规定数量为止。减油、停油时需先减气体汽油，每 15 分钟减少量为 0.15 吨/米³时。

“分段加油”时，原料混合比允许有较大的变化，气体汽油含量可在 15% 至 50% 间波动，正常维持在 25~33%。正常空速以 1.1~1.2 吨/米³时为宜，过高则产品质量较差。不同空速下加氢生成油的质量如表 5—6 所示：

表 5—6 不同空速对加氢生成油质量的影响

混合比(重)		空速 吨/米 ³ 时	碘 克/100克	氮 %(重)	硫 %(重)	苯 点 ℃	酚 %(重)	硫化值 %
一号粗柴油	气体汽油							
59.2	40.8	0.97	—	0.02	0.014	62.8	0.18	18.5
58.5	41.5	1.15	2.65	0.024	0.014	59.3	—	17
59.8	40.2	1.63	4.01	0.055	—	59.7	0.9	19

按“分段加油”法操作后，换热器结焦现象显著减轻。每次检修结焦筒时，发现重质叠合物或焦粉，这证明在一定程度上达到了预期的目的。同时，催化剂层表面结块现象也有所减轻，已不致发生系统压力增大，难以继续运转的困难。但催化剂结块可能是由于操作不正常，气体携带重质叠合物，或者结焦筒内重质叠合物溢流至催化剂层。因此每次清焦检修时，还必须取出第一反应器催化剂，筛选除去粉沫及结块，并补充少量新催化剂。使用硫化钼—活性炭催化剂，每米³催化剂约可处理 8000 吨原料油。催化剂寿命在一年以上。

“分段加油”的生产指标及主要技术定额，可按页岩一号粗柴油及气体汽油的指标及原料比例进行推算而得。产品质量控制标准与控制方法，亦与一号粗柴油相同。

三、产品方案与技术经济

页岩气体汽油加氢生成油，约可切割出 85% 车用汽油与 14.5% 灯油煤油。页岩气体汽油若与一号粗柴油混合加氢（即分段加油），其产品方案可按一号粗柴油及气体汽油加氢产品指标进行推算。除生产车用汽油、灯用煤油、柴油外，也可生产重整原料油、航空煤油、柴油等。由于页岩油加氢汽油 10% 馏出温度常高于规格，影响了车用汽油收率。故将汽油分成轻汽油和油漆溶剂油，即可增加汽油及溶剂油收率，而且车用汽油馏份轻，辛烷值增高，制取同一标号汽油，加铅量可以适当减少。

页岩气体汽油单独加氢所得车用汽油辛烷值较低，按规定加铅后，辛烷值低于 70。页岩气体汽油与一号粗柴油混合加氢时，汽油辛烷值可提高到 70 号。

“分段加油”法处理页岩气体汽油时，主要技术经济定额如表 5—7 所示：

1960 年 8 月，曾利用页岩一号粗柴油与页岩气体汽油，按一定的混合比例，在 200 气压下，以纯硫化钨为催化剂，试制航空煤油，操作条件如下：空速 0.75~0.8 米³/米³时，最高点温度 435~440°C，总平均温度大于 397°C，循环氢纯度大于 70%，氢油体积比 1600:1 到

表 5—7 分段加油法技术经济定额
(一号粗柴油70%，气体汽油30%)

项 目	数 量	项 目	数 量
收率，% (重)		主要消耗定额 (对原料油)	
加氢生成油收率	97.82	工业蒸气，标米 ³ /吨	293
总轻油收率	94.1	蒸汽，吨/吨	1.59
加工总损失率	2.93	工业水，吨/吨	49.1
		电力，度/吨	246

2186:1，页岩一号粗柴油与页岩气体汽油体积比为4~6:1。气相加氢生成油质量如下：比重0.7712~0.7792，溴价小于2.2，苯胺点大于70.5，水溶性酸碱中性，颜色水白，分馏后，可以取得合格的TC—1航空煤油，产品收率如下：航空煤油19~23.3%，汽油13~16%，灯油38.6~42.9%，柴油22~24.8%，在工业蒸馏装置上切割时，控制143~220℃馏份，可以保证航空煤油的冰点和粘度合格。

表 5—8 生产航空煤油的消耗定额表

项 目	收 率	氢耗量	催化剂	软 水	工业水	蒸气(燃料)	电	蒸 汽
油 品	%	米 ³ /米 ³	米 ³ /米 ³	吨/米 ³	吨/米 ³	米 ³ /米 ³	度/米 ³	吨/吨
TC-1航煤	95.39	662.03	0.000293	0.125	15.82	61	26.7	0.1
一般灯油产品	96.12	519.45	0.000218	0.125	13.1	70.5	26.2	0.1

原料油与加氢生成油的性能如表 5—9 所示：

表 5—9 原料油与加氢生成油比较表

	页岩一号粗柴油	页岩气体汽油	加 氢 生 成 油
加油量，米 ³ /时	8.1	1.3	
比重，d ₄ ²⁰	0.8493	0.7670	0.7852
恩氏分馏试验：℃			
初馏点	166	50	62.5
10%	200	79.5	131
50%	250	124	226
90%	294	301	287
终馏点	309	232.5	320
200℃馏份，%	—	39	36
溴 价	47	65	1.82
苯胺点，℃	50	33.1	71.6
芳香烃，%	—		13
含硫量，%	0.47	0.613	0.0057
酸 度	—	—	0.08
酸，%	2.079	1.06	0.0756

表 5—10 产品质量及收率

项 目	车 用 汽 油	航 空 煤 油	照 明 煤 油	轻 柴 油
重量收率, %	13	18.8	42.9	24.8
恩氏分厘, °C				
初馏点	38.5	141.5	179	241
10%	67	160	208.5	—
50%	99	174	237.5	292
90%	127	189	275	320
终馏点	143	—	288.5	350
冰点, °C		-61.5		
20°C粘度, 厘沱		1.27		
酸 度		0.0334		0.334
闪点, °C		37		126
含硫量, %		0.0065		0.0057
灰 份%		0.0005		0.003
硫 醇		0.0003		
胶 质		0.8		
芳香烃%		13.43		
磺 价		2.02		
腐 蚀		合 格		合 格
十六烷值				62.46

四、小 结

分段加油的流程改进, 经历七年之久, 自改进后共加工轻质油达十万吨以上, 清焦周期由过去的不足30天延长到100天以上。这节约了清焦过程中的材料消耗与笨重的体力劳动。并相应的减少了非生产时间, 七年来共增加了有效生产时间二百余天。

分段加油措施的实现, 为极不稳定的页岩轻质油的加工找到了出路。这不仅保证了产品的质量, 节省了大量酸碱的消耗, 且大幅度的降低了加工损失率。如果对页岩轻质油采用酸碱洗涤过程, 其加工损失率在15%左右, 而我厂采用的加氢精制方法, 轻质油的液体收率在97%以上。

分段加油的工艺流程同样可以适用于性质极不稳定的油品的加工过程。

目前分段加油流程尚存在的缺点是: 废热回收率较低, 在改进前, 由于进料全部与生成物料换热, 装置的废热回收率可达60%左右, 而改进后, 由于加入的轻质油未进行预热, 只与一部分经过换热的原料和循环氢混合后直接进入加热炉。因此使废热回收率下降到45~50%, 并相应的增加了加热炉和冷却器的负荷, 这尚有待今后进一步的改进。

第三节 页岩热裂化柴油气相精制加氢

为了考察页岩热裂化柴油加氢精制时，在工艺技术上的可能性与经济上的合理性，1963年4月曾在气相加氢装置上，分别采用3581及3531催化剂，进行页岩热裂化柴油与一号粗柴油加氢精制的对比性试验，兹将试验情况总结如表5—11

表5—11 试验用原料油性状

油 品	比重, d_{4}^{20}	恩 氏 蒸 馏 温 度					小于 300℃馏份
		初 馏 点	10%	50%	90%	终 馏 点	
热裂化柴油	0.8491	170	217	248	286	308	95.5
一号粗柴油	0.8500	175	210	252	311	342	86.5
轻质油	0.7704	56	88	129	203	260	—

油 品	硫%	氮%	碱性氮%	溴价	碘化值	苯胺点℃	凝固点℃
热裂化柴油	0.51	0.875	0.469	57.24	44.5	49.8	-16
一号粗柴油	0.63	0.883	0.509	49.7	54.5	43.9	-7.5
轻质油	0.77	0.14	0.038	62.37	51	<28	—

表5—12 工艺操作条件及主要技术经济指标

项 目	3581 催 化 剂		3531 催 化 剂	
	一号粗柴油 + 轻质油	裂化柴油 + 轻质油	一号粗柴油 + 轻质油	裂化柴油 + 轻质油
混合比	7.3:1.6	7.3:1.6	7.3:1.6	7.3:1.6
操作压力, 公斤/厘米 ²	200	200	200	200
平均温度, ℃	450.2	446.3	400.5	397.2
最高点温度, ℃	475	475	428	429
循环氢纯度, %	71.1	73.1	70.7	70.8
体积空速	0.76	0.76	0.82	0.82
气油比, 米 ³ /米 ³	1500	1500	1500	1500
耗氢量, 米 ³ /吨	518	493	390	380
生成油小于200℃馏份, %	41.0	36.5	28	24
生成油小于300℃馏份, %	92	96	91	96
大于200℃馏份转化率, %	21.5	18.5	7.5	5.1
脱氮率, %	96.3	96.4	98.2	98.2
脱硫率, %	93	98.5	98	98.5

表 5—13 原料油与生成油性状

项 目	3581 催 化 剂				3531 催 化 剂			
	一号粗柴油+轻质油		裂化柴油+轻质油		一号粗柴油+轻质油		裂化柴油+轻质油	
	原 料	生成油	原 料	生成油	原 料	生成油	原 料	生成油
比重, d_{4}^{20}	0.8351	0.7796	—	0.7882	0.8375	0.7960	0.8350	0.8000
馏程, 初馏点, $^{\circ}\text{C}$	75	52	83	60	83	73	75	79
10%, $^{\circ}\text{C}$	148	115	179	130	158	158	161	158
50%, $^{\circ}\text{C}$	241	217	241	222	248	236	240	233
90%, $^{\circ}\text{C}$	307	293	283	274	306	297	290	281
终沸点, $^{\circ}\text{C}$	338	332	305	314	339	345	318	325
小于 200 $^{\circ}\text{C}$ 馏份, %	18	41	17	36.5	19	28	18.5	24.5
小于 300 $^{\circ}\text{C}$ 馏份, %	88.5	92	95	96	88	91	93	96
硫, %	0.67	0.041	0.56	0.0079	0.62	0.013	0.48	0.0078
氮, %	0.784	0.0294	0.736	0.0268	0.807	0.017	0.738	0.012
碱性氮, %	0.435	0.0155	0.131	0.0073	0.370	0.0059	0.375	0.0039
残价, 克/100毫升	57	4.72	59.4	4.7	67.4	2.65	45.4	2.53
磺化值	52	16.5	48	18	54	14.5	47	15.5
苯胺点, $^{\circ}\text{C}$	43.2	62.5	46.6	60.7	46	67.6	46.6	65.8
凝固点, $^{\circ}\text{C}$	-10.5	—	-19.5	—	—	—	—	—

采用页岩热裂化柴油为原料在气相加氢工业装置上, 先后以3581和3531催化剂进行与一号粗柴油加氢精制的对比性试验, 初步可以证明:

一、页岩热裂化柴油的理化性质与一号粗柴油比较基本上是相近的, 两次试验结果表明, 裂化柴油进行加氢精制, 在工艺上是可行的。与一号粗柴油比较, 尽管裂化柴油的反应热较小, 但其反应热仍足以维持正常运转。此外在操作控制上, 也未发现新的困难。

二、页岩热裂化柴油的裂解性能较差, 故生成油小于 200 $^{\circ}\text{C}$ 馏份, 较一号粗柴油约低 3~4%, 小于 300 $^{\circ}\text{C}$ 馏份约高 4~5%; 每吨原料油耗氢量也比一号粗柴油稍低。

三、热裂化柴油加氢精制性能与一号粗柴油比较无显著差异, 其生成油质量较一号粗柴油为优。经小型切割所得之汽油及灯油, 无论其质量或收率均较一号粗柴油所切割者稍优。

第六章 页岩粗柴油加氢生成油的性状及组成分析

页岩粗柴油及其生成油的评价需通过蒸馏，一般理化分析，硅胶吸附及元素分析等程序。其中以硅胶吸附分离尤为主要。对于页岩油，由于它含有较多的非烃，而影响吸附分离的效果，因之又必须进行如下的予处理。即：

一、除去酸性非烃。用浓度20%（重），用量为20%（体）的氢氧化钾水溶液，在室温下，分三次洗涤试样油品，放出碱渣后即得碱洗油。

二、除去碱性非烃。用浓度20%（重），用量为20%（体）的硫酸水溶液，在室温下，分三次洗涤碱洗油，放出酸渣后即得中性油。

三、用浓度为85%，用量1.5%（体）的浓硫酸洗涤中性油，放出酸渣，用碱中和并水洗数次后即得精制油，它可以做为硅胶吸附分离的试样。

兹将分析数据列表于后：参见表6—1至6—6。

表6—1 原料油全馏份烃族组成

油 别	族 组 成	烷，环烷 %	烯 烃 %	芳 烃 类				非 烃 与 胶质 %
				总 量	单 环	双 环	多 环	
原 料 油	一号粗柴油	37.85	25.12	25.2	11.62	10.89	2.61	9.63
	气体汽油	36.5	34.9	19.4	16.6	2.84	0	5.64
	冷榨油	27.43	25.16	34.85	18.83	9.16	7.31	8.28
生 成 油	一号粗柴油：气体 汽油 = 2.7:1	76.6	2.38	19.6	15.1	4.5	0	0.77

注：表6—1 所列的生成油的加氢操作条件为：

压力：200 气压；操作温度：360~470℃，体积空速1.0~1.3

催化剂种类：碱化铝—活性炭(3531)

表 6—2 原料油窄馏份烃族组成

油别	馏份℃	烷、环烷 %	不饱和烃 %	芳香烃%			非烃及胶质	
				总量%	单环芳烃	双环芳烃		多环芳烃
页岩 一号轻油	初馏~200℃	28.2	35	29	29	0	0	6
	200~250℃	35.1	29.8	27.7	16	11.7	0	5.4
	250~300℃	30.9	32.3	28.6	11.9	16.7	0	6.3
	300~干点	46.3	16.7	21.46	9.13	6.21	6.12	14.5
页岩 轻质油	初馏~150℃	37.3	37.7	18.4	10.4	0	0	5.5
	150~200℃	35.4	36.7	20.5	20.5	0	0	5.5
	200~干点	32.1	24.1	33.64	16.74	16.9	0	6.4
页岩 冷榨油	初馏~200℃	33.9	37.4	15.3	16.3	0	0	14
	200~250℃	41	25.1	23.8	9	14.8	0	8.1
	250~300℃	31.3	16.9	43.63	33.56	10.07	0	4.96
	300~干点	21.4	29.1	35.6	11.3	7.3	17	12.1

表 6—3 原料油窄馏份性状

油别	馏份范围℃	收率%	η_D^{20}	密度, 克/100克	分子量	C%	H%
页岩 一号轻油	初馏~200℃	5.3	1.4473	56.42	135	82.99	12.89
	200~250℃	15.96	1.4628	46.99	160	84	12.58
	250~300℃	34.96	1.4608	38.72	229.7	83.76	12.67
	300~干点	43	1.4787	38.66	263.7	84.64	12.38
页岩 轻质油	初馏~150℃	55.5	1.4309	53.48	116	83.78	12.74
	150~200℃	25.8	1.4447	58.71	—	—	—
	200~干点	18	1.4777	64.23	181.5	85.73	12.38
页岩 冷榨油	初馏~200℃	5.81	1.4520	57.56	155.6	83.73	12.24
	200~250℃	16.26	1.4690	49.8	—	83.98	12.06
	250~300℃	33.75	1.4770	49.6	—	84.29	11.68
	300~干点	43	—	26.6	—	84.23	11.74

表 6—3 原料油窄馏份烃族性状

油 别	理化性质	初馏点~200℃(150℃)			200~250℃			150~200℃			250~300℃(200~干点)			300~干点		
		凝 点	不凝 液 和 凝 液	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃	凝 液 芳 烃
直 馏 石 油	外观	无色透明	无色透明	淡棕色	淡棕色	淡棕色	无色	无色	淡棕色	淡棕色	淡棕色	无色液体	无色液体	无色液体	淡棕色	淡棕色
	20℃ η _D	1.4210	1.4433	1.5008	1.4310	1.4435	1.5070	1.5449	1.5830	1.440	1.4495	1.503	1.5615	1.572	1.4450	1.4550
	密度, 克/100	95.4	6.6	0	189	50.4	17.6	55.3	1	85.3	49.8	49.7	59.75	0	62.3	48
	分子 量	141.5	136	—	175	167	145.7	146.5	141	200	199.6	193	180	172	260	248
	C% H%	84.46	85.77	87.6	84.7	86.5	88.15	88.25	87.25	84.31	85.02	87.66	87.52	—	84.21	84.29
直 馏 石 油	外观	无色透明	无色透明	淡棕色	淡棕色	淡棕色	无色	无色	淡棕色	淡棕色	淡棕色	黄色液体	黄色液体	黄色液体	黄色液体	黄色液体
	20℃ η _D	1.4080	1.4211	1.4940	1.4210	1.4408	1.5089	1.4341	1.4460	1.5124	1.5650	1.5650	1.5650	1.5650	1.5650	1.5650
	密度, 克/100	116.6	45	0	120.1	30.7	—	—	88	88.65	93	—	—	—	—	—
	分子 量	127.3	98.66	—	—	—	—	—	183.5	183.8	223.3	—	—	—	—	—
	C% H%	83.45	85.99	89.21	84.18	86.84	87.96	—	—	86	86.97	87.94	—	—	—	—
直 馏 石 油	外观	无色透明	无色透明	淡棕色	淡棕色	淡棕色	无色	无色	淡棕色	淡棕色	淡棕色	黄色液体	黄色液体	黄色液体	黄色液体	黄色液体
	20℃ η _D	1.4235	1.4460	1.5120	1.4380	1.4570	1.5325	1.5858	1.4445	1.4605	1.5015	1.5700	1.5617	1.4530	1.4590	
	密度, 克/100	110	54	1	96.65	48.32	57.4	—	0	67.3	57.36	63.2	51.5	0	46.4	
	分子 量	84.25	87.88	86.21	84.53	—	87.92	—	242	245.5	238.5	303	229	300.2	292.5	
	C% H%	84.25	87.88	86.21	84.53	—	87.92	—	84.99	86.31	87.52	—	87.81	85.24	—	

表 6—4 加氢生成油窄馏份烃族组成

馏份范围℃	初馏点~122℃	122~150℃	150~200℃	200~250℃	250~290℃	290*~干点
收率%	11.25	5.36	15.80	20.7	20.6	24.8
烷、环烷、环烷烃	86	83.3	78.5	69.2	71.7	77.7
正构烃%	—	—	—	14.5	43.8	53.5
异构十环烷%	—	—	—	54.7	27.6	24.2
烯烃	0	0	0	2.0	3.4	5.0
芳烃总量%	13	1.63	20	27.1	22.2	14.5
单环芳烃%	13	1.63	20	23.6	13.31	7.0
双环芳烃%	0	0	0	3.5	4.34	5.2
三环芳烃%	0	0	0	0	4.55	2.3
非烃及胶质	0.1	0.3	0.5	0.77	0.84	1.33

注：原料油为页岩一号粗柴油，页岩气体汽油=2.7:1

表6—5 加氢生成油窄馏份烃族性状

理化性质	初馏点~122℃		122~150℃		150~200℃		200~250℃		
	烷、环烷	单环芳烃	烷、环烷	单环芳烃	烷、环烷	单环芳烃	烷、环烷	单环芳烃	双环芳烃
外观	无色	无色	无色	浅黄	无色	浅黄	无色	浅黄	黄色
η_D^{20}	1.4065	1.4810	1.4180	1.4935	1.4290	1.4870	1.4370	1.5170	1.5590
黏价, 毫克/100克	0	2.16	0	2.0	0	3.24	3	3	6
分子量	105	—	99.3	113.4	104	—	167	153	157.8
C	—	—	84.02	87.21	82.91	87.98	83.85	87.69	87.75
H	—	—	14.72	10.41	15.12	9.87	14.09	9.87	10.08
理化性质	250~290℃				290℃~干点				
	烷、环烷	单环芳烃	双环芳烃	三环芳烃	烷、环烷	单环芳烃	双环芳烃	三环芳烃	
外观	无色	浅黄	黄色	棕黄	无色	浅黄	黄色	棕黄	
η_D^{20}	1.4400	1.5130	1.5465	1.5970	1.4460	1.5105	1.5655	1.6100	
黏价, 毫克/100克	3.7	3.7	18	28.7	5.8	4.5	30.6	39.9	
分子量	201	202	187.4	149	279.5	233	96.8	217	
C	83.81	88.76	88.9	87.79	84.19	87.92	88.82	—	
H	14.16	9.85	9.30	9.53	14.29	10.25	9.95	—	

注：原料油为页岩一号粗柴油，页岩气体汽油=2.7:1

表 5—6 页岩二号粗柴油加氢生成油各窄馏份性状

催 化 剂 类 别		3531				3581			
		初~200	200~250	250~300	300~干点	初~200	200~250	250~300	300~干点
收	率 %	28	25.4	32.0	12	21.9	21.6	31.2	22.5
沸	初沸点℃	66	215	258	301	57	202	259	296
	10%℃	115	223	271	326	104	213	260.5	310
	50%℃	164	235.5	284	342	154	225	272	328
	90%℃	206	248	298	—	194	243.5	290	—
程	干点,℃	233	276	322	—	226	256	303.5	—
含	氮 量%	0.016	6.032	0.068	0.073				
碘	值,克碘/100克	5.4	4.0	2.4	1.10	6.0	7.16	5.6	4.0
折	光 率 n_D^{20}	1.4380	1.4608	1.4572	—	1.4330	1.4598	1.4614	—
凝	固 点℃		-18	+4.5	+28		-18	-3.5	+22
碳、 环 烷%	烷、环烷总量	69	71	82.6	87.5	68.1	68.5	84.0	78.4
	正 构 烷	—	24.1	30	70	—	37.5	45.5	49
	芳 香 烃%	28.8	26.2	16.5	10	29.8	29.5	14.5	17.6
	非 烃 及 胶 质	0.1	0.2	0.5	1.13	0.1	0.3	0.5	2

第七章 低温煤焦油液相及气相加氢

第一节 低温焦油高压液相裂解加氢

一、前 言

高压液相裂解加氢，是以高分子的原料，如煤或煤焦油，在液相及粉状催化剂的作用下，经裂解加氢转化为沸点较低的产品。

我厂高压液相加氢，是以低温煤焦油重馏份作原料，压力为200气压，温度460~480°C，藉悬浮床催化剂作用，进行裂解加氢。加氢产品中小于230°C轻馏份送往甲酚回收装置，作为脱酚原料。其中230~325°C馏份送往气相加氢装置，其中大于325°C重油馏份返回高压液相加氢装置，用作循环加氢原料。本装置反应器容积13米³，按空速0.4吨/米²-时计算，处理新鲜重焦油能力为5.2吨/时，折合工作原料为13吨/时。本装置从1959年5月建成开始试运转，到1960年10月止，有效运转时间计5917小时，共处理工作原料43617吨。

二、工艺流程

古城子低温焦油全馏份与液相加氢生成油，按一定比例混合蒸馏后，以大于325°C重油作为工作原料。经高压油泵送到换热器入口，与在残渣换热器中预热的新氢及循环氢混合，通过三个串联的换热器，与高温分离器上部出来的油气和尾气换热，再与循环残渣混合后，进入加热炉。加热后的原料油，依次进入两个串联的反应器中，进行裂解加氢反应。从最后一个反应器上部出来的反应产物，进入高温分离器，油气、尾气、与残渣在此分离，从高温分离器上部引出。经换热器、冷却器、最后在高压分离器中分离出尾气与生成油。生成油经两段减压，从中压分离器内分出中、常压气。

从高压分离器内分出的尾气，由循环压缩机吸入，大部分与残渣油换热后送入换热器，一部分用作高温分离器的间接冷却气，另一部分用作冷氢和高温分离器的搅拌冷氢。其余的尾气经减压阀排出系统用作燃料气。为防止反应的副产物—氨盐堵塞管道，在冷却器入口注入软化水冲洗。

自高温分离器下部排出的残渣，经换热与冷却后，一次减压到常压，在残渣油槽内逸出残渣气。然后，一部分作为循环残渣送到油泵的搅拌槽内，混入催化剂糊，与工作原料混合后进入加热炉，其余的残渣送往残渣分离装置。用离心机分离为分离油与分离残渣，稀残渣含固体份10%，送回油泵作循环残渣。

高压液相工艺流程图见图7—1所示：

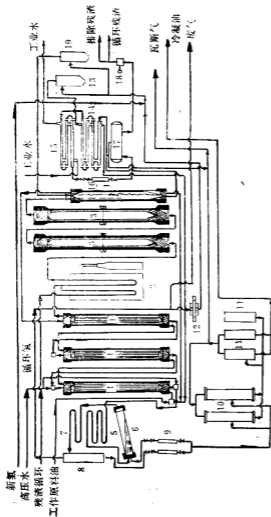


图7—1 高压液相工艺流程图

1. 换热器；2. 加热器；3. 反应器；4. 高温分离器；5. 冷凝油冷却器；6. 气液分离器；7. 循环气冷却器；8. 气液分离器；9. 减压；10. 中压分离器；11. 高压分离器；12. 循环气；13. 循环气分离器；14. 脱液冷却器；15. 脱液冷却器；16. 脱液冷却器；17. 脱液分离器；18. 压缩机；19. 冷凝器

高压液相加氢工艺流程的主要特点是：

- (一) 原油进加氢生成油分馏塔
- (二) 催化剂制成糊状连续加入与排出，大部分以残渣油形式循环，保持反应器入口催化剂含量为6.1~9.0%。
- (三) 设立高温分离器，在高温高压下分离残渣油。
- (四) 采用工业氢与循环氢及催化剂糊和残渣油预热后，再分别在换热器和加热炉中与原料油混合，以降低系统差压。
- (五) 为了有利于加氢生成油和循环氢气的分离，采用中温(~200°C)和常温(~40°C)两段高压分离，这样既解决了循环氢压缩机入口气体温度过高的关键，也解决了加氢生成油流动困难的问题。

三、操作条件

装置处理量对工作原料约为10米³/时，由于新氢供应不足及油量变动，通常维持在5~6米³/时，循环残渣通常维持在5~6米³/时，

催化剂用量，一般对工作原料为0.5~1.0%，表7-1列出了高压液相加氢的三个运转条件。

在液相加氢操作中，最主要的操作控制指标是：维持残渣中含有一定的固体份，依靠调节反应温度，以保证一定的重油转化率，并确切地维持高温分离器液面的平稳。当液面计失灵时，操作人员通常是参考高温分离器残渣出口温度和残渣减压的压力来维持操作。

表7-1 高压液相加氢运转条件

	1	2	3
压力，大气压	200	200	200
温度范围，℃	478~485	480~483	484~488
总平均温度，℃	482	485	486
空速，吨/米 ³ 时	0.8	0.8	0.8
催化剂加入量，%	0.50	0.50	0.50
反应器入口固体份，%	9.00	8.10	6.10
循环纯度，%	58.8~63.8	53.8~61.8	49.5~63.6
氢油比，	970	990	930
工业氢耗量 标米 ³ /吨工作原料	487	483	483

四、原料及产品性状

抚顺古城子烟煤低温焦油与液相加氢生成油，按一定比例(恒定期间为5:6)混合蒸馏，分成小于230°C脱酚原料油；230~325°C气相加氢原料油及大于325°C重油—即液相加氢的工作原料。加氢后得到液相生成油及残渣油，在一部分残渣中添加一定数量的催化剂后即

成为循环残渣油，在加氢系统内循环，另一部分排出的残渣油，经离心机分离后，得到分离油与分离残渣。前者送回系统循环，后者排出到系统外。

原料氢气为本厂所生产之新氢气，加氢后分别得到尾气、中压气、常压气和残渣气。

上述各种油品和气体分析数据，分别列表如下：参见表7-2与表7-3。

表7-2 油品分析数据

分析项目	煤焦油		工作	循环	工作原料	生成	生成油	残渣	分离	分离
	全馏份	原料	原料	残渣	循环残渣	油	<325℃	油	油	残渣油
固体份% (重)	0.18	0.07	15	8.0	—	—	1.0	4.13		
沥青% (重)	5.9	5.0	1.21	6.8	0.27	—	1.14	2.08	2.38	
灰份% (重)	0.084	0.056		—	0.041	0.033	0.030	—	—	
真空蒸馏10—12采柱										
残压时<325℃% (重)	94.2	92.4	85.3	—	—	—	65.9	89.0	—	
凝固点℃	26	30	16	—	—	—	18	23	22	
元素分析:										
碳% (重)	83.20	86.22	89.26	—	86.55	83.20	89.34	89.26	88.95	
氢% (重)	9.22	9.10	8.93	—	10.51	10.10	9.46	8.4	8.53	
氧% (重)	0.75	0.74	0.70	—	0.59	0.53	0.76	0.68	0.65	
硫% (重)	0.30	0.24	0.10	—	0.10	0.16	0.09	—	—	
电位氮% (重)	—	—	—	—	0.30	0.31	—	—	—	
粘度60℃	390	572	205	—	—	—	313	285	370	
80℃	105	250	170	—	—	—	180	170	189	
苯胺点	—	—	—	—	20.4	18.7	—	—	—	
溴价	—	—	—	—	46.83	77.2	—	—	—	
酸% (重)	—	—	—	—	2.6	5.99	—	—	—	
水份%	0.61	—	—	—	1.6	—	—	—	—	
抽提分析:										
10%NaOH	—	—	—	—	34.0	—	—	—	—	
10%H ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	4.0	—	—	—	
80%H ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	9.5	—	—	—	
98%H ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	32.6	—	—	—	
饱和份	—	—	—	—	—	20.0	—	—	—	
色泽	黑	黑	草绿	—	黄	黑	草绿	草绿	草绿	
比重50℃	1.010	1.017	1.047	—	(20℃) 0.950	(20℃) 0.919	1.051	1.038	1.038	
恩氏分馏试验:										
初馏点℃	204	315	245	—	189	38	259	248	235	
5% (重)	229	—	291	—	161	171	297	295	283	

分 析 项 目	作 品 类 别	煤焦油	工 作	循 环	工作原料	生 成	生成油	残 渣	分 离	分 离
		全组分	原 料	残 渣	+ 循环残渣	油	<325℃	油	油	渣
10%		249	—	306	—	197	200	319	314	306
20%		275	—	—	—	242	228	—	—	—
30%		302	—	—	—	272	235	—	—	—
40%		—	—	—	—	294	243	—	—	—
50%		—	—	—	—	312	253	—	—	—
<200℃ (重)		—	—	—	—	10.5	10.0	—	—	—
<230℃ (重)		5.05	—	—	—	17.34	35.82	—	—	—
<325℃ (重)		39.4	5.83	18.5	—	60.63	97.1	19.13	15.75	11.88

表 7—3 气 体 性 状

成 份	新 氢	循环氢 (尾气)	中 常 压 气	残 渣 气
CO ₂	1.0	0.7	2.2	1.2
O ₂	0.1	0.1	0.1	0.2
CO	2.9	4.9	3.7	4.7
H ₂	90.9	66.5	33.7	53.7
CH ₄	1.9	18.4	15.6	16.1
C ₂ H ₆		3.0	12.2	5.3
C ₃ H ₈		1.4	13.0	4.1
C ₄ H ₁₀			3.7	
C ₅ H ₁₂			3.7	
分子 量	4.30	9.71	25.2	13.7
N ₂	3.2	10.7	10.1	12.1

表 7—4 物 料 平 衡 及 转 化 指 标

恒 定 号	1	2	3	总 平 均
物料平衡:				
入方				
转化重油	100.0	100.0	100.0	100.0
氢 (100%纯度)	3.47	—	3.20	3.41
合 计	103.47		103.20	103.41
出方				
中 油	77.17	81.58	74.78	77.01
气体轻	92	—	34.58	22.26

续表

恒 定 号	1	2	3	总 平 均
生成水	1.87	1.87	1.87	1.87
硫化氢	0.15	0.19	0.29	0.21
氨	0.49	0.52	0.49	0.49
酚 (溶于水中)	0.02	0.03	0.03	0.02
损 失	2.85	—	1.21	1.55
合 计	103.47	—	103.20	103.41
主要转化指标:				
沥青转化率%	84.2	82.5	86.4	84.6
重油转化率%	54.48	56.8	61.82	58.88
中油空时产率%	0.336	0.368	0.372	0.351
液体总收率%	9.30	93.15	89.78	91.31

根据恒定 2 之数据, 绘制成了烟煤低温焦油加工物料平衡流程图如图 7—2

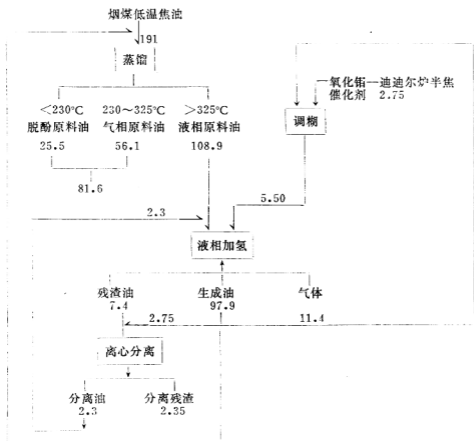


图 7—2 烟煤低温焦油液相加氢物料平衡流程图

五、结 论

(一) 以含沥青高达5~6%的抚顺古城子烟煤低温焦油 $< 325^{\circ}\text{C}$ 馏份为原料, 采用氧化钨以迪迪尔炉半焦为担体的催化剂, 用量为0.5% (对工作原料), 在 $482\sim 486^{\circ}\text{C}$, 总压力200气压, 氢分压140气压及空速 $0.8\text{吨}/\text{米}^3\text{时}$ 条件下进行液相加氢, 耗氢量为3.4% (对转化重油) 中油收率77%, 气体烃产率22.5%, 沥青转化率81.6%, 重油转化率56.9%, 中油空时产率 $0.35\text{吨}/\text{米}^3\text{时}$ 。

(二) 通过5917小时运转, 累计处理工作原料43617吨, 长期实践证明, 操作人员已基本掌握了运转规律, 特别是控制残渣油固体份, 高温分离器液面等较复杂的技术, 虽然处理量波动很大, 开停比较频繁, 但使用含沥青较高的抚顺古城子烟煤低温焦油, 仍可顺利地长期运转, 不致结焦和堵塞。

(三) 液相加氢加工费用, 对每吨工作原料为50.61元, 对每吨转化重油为88.95元, 对每吨生成中油为115.5元, 由于煤焦油成本高, 中油还需高压气相加氢才能获得合格产品, 经济效果不如天然石油。

第二节 低温焦油中压液相裂解加氢

一、前 言

1956年出现一种在稀释剂及氢存在下沥青质石油热裂解方法。这种方法由于操作压力为70气压, 一般称为中压液相裂解加氢法。操作温度为 $420\sim 450^{\circ}\text{C}$, 在这个条件下, 稀释剂裂解释出的活性氢及经催化剂活化的工作氢抑制了大量结焦, 使原料顺利地裂解, 过程中只生成少量焦, 可随残油排出, 因此油品产率较裂化, 焦化高。又由于稀释剂供氢及伴随生焦的氢气重分配, 氢气耗量, 气体烃产率较高压液相裂解加氢为低。实际上兼有二法之长。中压液相裂解加氢产品几乎不含沥青、碳渣, 可在中压下经过固定床催化剂精制加氢而得成品。精制加氢可在同一套中压设备内进行, 这就节省了氢气动力消耗与热源补给。试验过程中采用四氢萘作溶剂, 工业化过程中证明用精制加氢所得轻油($200\sim 220^{\circ}\text{C}$)馏份, 或含有这种馏份的重汽油, 煤油和重柴油作溶剂, 也可得到满意效果。

中压液相加氢的流程要求如下: 欲进行加工的减压残油需先渗混一定比例的加氢生成油, 再和粉状催化剂及氢气混合。然后经换热器和加热炉把进料油混合物在70气压下加热至 $420\sim 440^{\circ}\text{C}$, 进料物在反应器内, 进行加氢反应后, 即进入高温分离器, 使加氢生成油与催化剂油渣分离。含有催化剂的油渣经冷却、减压后, 在离心机内分出的重油, 可作燃料油或制备催化剂油糊之用。加氢产品从高压分离器导出, 再进行加氢精制, 产品可分割为汽油、柴油和轻燃料油, 其中柴油馏份占的比例较大, 其性质也较稳定。上述流程曾在国外某工业装置上进行过放大试验, 以循环中油代替四氢萘, 维持工作原料中小于 325°C 馏份在二分之一左右, 不论高沥青、天然石油、及褐煤焦油都得到成功。

中国科学院化物研究所进行了我国各地烟煤低温焦油中压液相加氢试验。选择了四氢萘及高温焦油轻度加氢生成油, 低温焦油轻度加氢生成油与烟煤低温焦油轻馏份三种溶剂, 证明

前者最佳，后者最差。稀释剂好坏与具有饱和碳原子的单核、双核芳烃含量多少有关。又比较了铁-迪迪尔炉灰及钼-迪迪尔炉灰两种催化剂，证明后者无论在重油转化率、沥青转化率上都优于前者。而且用较差的溶剂也能顺利运转，中型试验和工业规模试验以抚顺烟煤低温焦油为原料，采用钼-迪迪尔炉灰为催化剂，不另用溶剂，结果也很好。

研究发现，可用中压液相生成油中高级酚作溶剂，不仅如此，高级酚还可转化为低级酚。为低级酚的生产找到新的来源。这是中压液相裂解加氢重大的发展。按此方法，生成油收率达90.5%，氢（纯度100%）耗量1.26%，气体产率仅8.2%。这就为充分利用我国丰富的烟煤资源，制取液体燃料及化学产品、提供新的途径。

为了进一步取得工业装置试验结果，我厂加氢工人在1958年克服了种种困难，在短短的3个月时间内，只用了20万元的投资，便建成一套年处理量为2万吨的中压液相加氢工业装置。该装置从1959年到1960年间累计共运转约4000小时，处理原油5676吨。在此期间，还进行了重质酚转化为轻质酚的探索性试验。通过试验，初步取得抚顺古城子烟煤低温焦油中压液相加氢的各项转化指标，基本上掌握了操作技术，并解决了若干重大问题。

二、工艺流程

工艺流程如附图7—3所示：新鲜原料与循环残渣及新催化剂糊在计量槽内混合计量后，用喂油泵及高压泵加压送进系统，新氢气（或气相加氢废气）与循环氢混合后，经油水分离器亦在残渣换热器换热后，再与原料油混合，经油换热器换热，然后进入加热炉，加热至反应温度，进入反应器进行反应。

生成油气及残渣在高温分离器内分离，残渣经残渣换热器换热及残渣冷却器冷却后，减压至常压，送入残渣罐。生成油气经换热器及冷却器冷却后，送入产品分离器，进行油气分

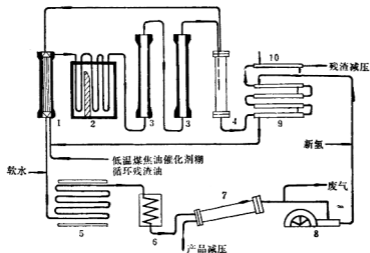


图7—3 抚顺烟煤低温焦油中压液相裂解加氢流程图

1. 换热器 2. 加热炉 3. 反应器 4. 残渣分离器 5. 降浴式冷却器 6. 浸没式冷却器 7. 产品分离器 8. 氢气循环压缩机 9. 残渣换热器 10. 残渣冷却器

离。生成油再经两次减压。先在中压分离器和常压槽分出中压气，然后以常压泵送出装置。产品分离出的气体，大部分由氢气循环压缩机吸入后送往系统内循环，小部分及中、常压气均送入全厂燃料系统。

为了防止产品中铵盐在冷却器内形成碳酸铵盐结晶而堵塞管线，在冷却器入口注入软水。设备中装设了同位素钴液面计和自动减压装置，以保持液面平稳。设备中尚采用了辐射对流式加热炉。

三、原料及产品性状

工作原料系抚顺古城子烟煤低温焦油馏份与循环残渣按3:1混合而得。

由于中压液相加氢没有脱氮、脱硫、及芳烃加氢反应，生成油的性质基本上与煤焦油相同，性质不稳定，故不能直接出产品，汽油馏份必须脱酚和酸洗才能合格，柴油馏份由于十六烷值低，残碳高，故质量不能合格。

由于中压液相加氢装置没有单独分馏装置，故与高压液相加氢生成油混合蒸馏，重油作为高压液相加氢原料，中油和脱酚后的汽油馏份再经高压气相加氢，以制取合格产品。

关于原料及产品性状和气体分析结果：见表7-5、7-6。

表7-5 气体分析结果

项目	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	平均分子量
新 氢 气	0.5	0.1	3.5	88.2	1.9	5.8	4.37
循 环 氢	1.0	0.2	3.5	66.5	18.9	9.9	9.34

表7-6 原料及产品性状

名 称	全 馏 份 焦 油	工作原料(3:1)	残 渣 油	生 成 油
比重D ₄ ²⁰	1.0446	1.0597	—	0.9095
初馏点℃	166	194	215	114.5
10%馏出温度℃	238.5	242	324	206.5
90%馏出温度℃				384.5
<230℃馏份%	8.0	7.0	—	25
<350℃馏份%	50.0	48.5	17.5	75
C% (重量)	88.20	83.70	—	83.83
H% (重量)	9.22	9.09	—	10.31
N% (重量)	0.692	0.698	0.765	0.676
S% (重量)	0.254	0.355	0.389	0.115
沥青% (重量)	4.70	4.89	5.31	0.76
固体份% (重量)	0.634	4.14	11.61	—
<300℃馏份分析	46(酸45.5)	42	—	40
10%砷抽提出酸份% (体积)	2	2	—	4

续表

名 称	全 催 份 焦 油	工作原料(3:1)	残 渣 油	生 成 油
10%酸抽提出之砷性份% (体积)	4	4	—	4
60%硫酸抽提出之砷性份% (体积)	10	8	—	4
80%硫酸抽提出之不饱和份% (体积)	29	38	—	20
98%硫酸抽提出芳烃% (体积)	9	6	—	28
抽余物(烷)% (容量)	9	6	—	28
残价, 克/100克	82.3	59	—	72
< 230 °C 酚含量 (重量)	63.5	—	—	—

四、操作情况及转化指标

反应器容积为3.4米³, 催化剂除初期曾用过气相加氢废弃的硫化钼—活性炭催化剂外, 均用自制的氧化钼—半焦催化剂。

工作原料为焦油全催份与循环残渣油按 3:1 组成; 操作温度 440~460°C, 压力 70 大气压, 氢分压 45~50 气压, 氢油比 1000~1500。

运转中情况基本顺利, 仅有一次因经验不足, 温度高, 汽油比大, 温升速度快, 轻油蒸发迅速, 导致结焦, 总结操作经验并按上述指标严格控制后, 即不再发生。

预热过程结焦也不严重, 加热炉温度较高的辐射管中, 有薄层疏松焦层, 可用空气气化后, 清扫干净。由于油中含有固体份, 加热炉弯头腐蚀较严重, 深者达 5 毫米左右, 阀件也有不同程度磨蚀, 除尽可能采取硬合金外, 减少高压流体流速是一个减轻磨蚀的有效措施。

重质酚转化, 只进行了短时间试验, 试验中采用两种原料, 一种系以煤焦油中、重质酚及煤焦油重油按 1:1 组成; 一种系以页岩油重质酚及残渣油按 3:1 组成。进行后一种原料试验时, 曾发现残渣油中固体份波动较大, 系统阻力增加, 减压系统堵塞。

表 7-7 列出煤焦油中压液相加氢及重质酚转化的各两组较典型数据, 藉以说明具体操作条件及主要转化指标。

表 7-7 中压液相重质酚转化数据

过 程 名 称	中压液相加氢		重质酚转化	
	1	2	3	4
操作条件				
压力, 气压	70	70	70	70
氢分压, 气压	45—50	50	50	45.5
反应平均温度, °C	435—440	450	450	449
空速 (对工作原料), 吨/米 ³ 时	0.78	0.965	0.96	1.15
空速 (对新原料), 吨/米 ³ 时	0.586	0.705	0.96	—

过 程 名 称	中压液相加氢		重质酚转化	
	编 号	1	2	3
工作原料中催化剂量, %	1.125	1.5	2.0	3.0
工作原料中固体份量, %	4.14	7.25	3.65	6.81
氢油容积比	1000	700	700	590
工作原料组成	煤焦油、残油 油3:1	煤焦油、残 油油3:1	煤焦油重油 高凝酚: 1:1	高凝酚、残 油油 3:1
主要转化指标:				
沥青转化率%	55.9	48.5	73.5	87.1
对新原料沥青转化率%	76	117	73.5	—
重油转化率%	36.6	24.1	17.6	48.8
中油收率(对转化重油)%	47.5	48.2	69.8	64.7
中油空时产率 吨/米 ³ 时	0.051	0.0893	0.0865	0.168
重质酚转化(对原料中高凝酚)%	—	47	32.8	36.7
轻质酚转化(对转化酚)%	—	17.1	86.0	92.0
轻质酚空时产率, 吨/米 ³ 时	0.0187	0.0194	0.0655	0.13
主要经济指标:				
工业氢用量, 标米 ³ /吨新原料	352	—	—	—
工业氢用量, 标米 ³ /吨工作原料	267	—	—	—
总油收率, % (重)	90.5	93.1	95.4	91.9

注: 催化剂组成均为氧化钨一迪的炉卒焦。

五、中压液相装置改用辐射式加热炉

中压液相装置是在1960年改用辐射式加热炉的。原设计的中压液相加热炉为对流式, 但由于当时材料不能及时供应, 为了使装置早日建成, 乃将对流式加热炉改为辐射式加热炉。

加热炉为立式方形炉, 炉体尺寸为4890×3425×8869, 分辐射室(3000×2435×6355)对流室(2435×450×6835)两部分; 炉前按不同高度设置四个火嘴, 炉管为φ60/90 U形钢管(格5钼), 管长6835, 共18组, 其中辐射管11组, 对流管7组。烟道气由一台25马力的鼓风机(7000)标米³/时,)抽送循环。

兹将两种炉型的投资额等指标列表比较如下: (见表7—8)

表7—8 两种不同炉型各项指标比较表

加 热 炉 型 式	占地面积(米 ²)	钢 材(吨)	耐火材料(吨)	投资额(万元)
对 流 式	60	62	120	25
辐 射 式	100	12	45	12.6

六、结 论

以抚顺古城子烟煤低温焦油为原料,采用氧化铝一半焦为催化剂,用量对新原料为1.5~2.0%,(对工作原料为1.125~1.5%)空速0.6~0.7吨新原料/米³时,在450°C,70气压(氢分压45~50气压),氢油比1000左右,可以顺利运转,不致结焦。

在上述条件下,中油空时产率为0.0893吨/米³时,其中低级酚空时产率0.0283吨/米³时,沥青总转化率51.2%,新原料沥青转化率达75.1%,总油收率达90%以上。

在上述条件下,中压液相加氢生成油不能制取合格产品,必须经高压气相加氢或酸硷洗涤才能得到合格产品。

利用石油一厂页岩轻油抽提所得重质酚,进行了轻质酚转化探索性实验,初步结果证明,重质酚转化率可达36.7%,轻质酚收率可达90%以上,轻质酚空时产率可达0.13吨/米³时。但由于试验未系统进行,工艺流程尚待进一步研究。

采用页岩油为原料的研究工作,虽然作得不多,但已证明,抚顺页岩直馏残油(>420°C馏份)可用中压液相裂解加氢法裂解,在70气压,以铁一迪德尔炉灰为催化剂,460°C进行加氢,残油转化率达69%,沥青转化率86%,稀释剂可用页岩油热裂化循环油或其它中油馏份。匈牙利高压研究所试验还证明:抚顺页岩油全馏份经过中压液相裂解加氢和精制加氢,可取得15%车用汽油,18%航空煤油,44%轻柴油。页岩油中含酚很少,低级酚更少,因此采用中压液相裂解加氢与精制加氢串联流程是可能的。但尚须作进一步研究。

第三节 低温焦油中油气相裂解加氢

1959年8月份,曾利用气相加氢装置进行了古城子烟煤低温焦油小于325°C馏份的气相加氢试验,原料油为古城子烟煤低温焦油高压液相加氢生成油与原焦油全馏份,经混合蒸馏后所得的小于325°C馏份,其中170~230°C馏份为脱酚油。其生产流程如图7-4所示:

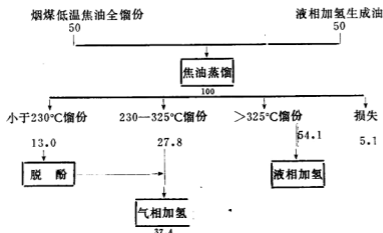


图7-4 低温焦油中油气相裂解加氢生产流程示意图

表7-9 原料油及加氢生成油性状

项目 油别	比重 d_{4}^{20}	恩氏蒸馏, °C					收率 %	磺化值 %	含酚 %	硫 %	碱性氮 %	溴价 克/100克	酸度 KOH毫克/100毫升
		初馏点	10%	50%	90%	终沸点							
原料油	0.8916	97	155	230	281	305	17	67.5	26	0.2	0.55	46.4	—
加氢生成油	0.8415	76	132	205	266	316	47	49	2	0.02	0.011	4.65	0.12

表7-10 航空汽油与车用汽油性状

项目 油别	收率 %	辛烷值			蒸汽压 毫米汞柱	酸度 毫克/100毫升	冰点 °C	碘值 克/100克	水溶性 酸 碱
		空白	加铅2.5克/公斤	加铅3.3克/公斤					
航空汽油	10	72	90	92	218	0.1	<-60	0.77	合格
车用汽油	37	72	83(1.3克/公斤)	—	—	0.12	—	—	—

项目 油别	恩氏蒸馏, °C						芳香烃 %	实际胶质 毫克/100毫升	硫 %	低热值 仟卡/公斤	比重 d_{4}^{20}
	初馏点	10%	50%	90%	终沸点	残炭					
航空汽油	44	77	100	119	133.5	2	18.2	0.8	0.003	10941	0.7845
车用汽油	66.5	100.5	123.5	154.2	180	—	—	0.8	0.01	—	—

从上述数据可以认为:

一、古城子烟煤低温焦油小于 325 °C 馏份, 用纯硫化钼催化剂, 在 200 公斤/厘米², 平均反应温度 400~410 °C, 空速 0.53 吨/米², 氢油比 3000:1, 氢分压 130 公斤/厘米² 的操作条件下, 通过气相一段加氢, 所得加氢生成油, 如控制其磺化值在 40% 左右, 含酚量在 3% 以下时, 可以获得合乎规格的航空汽油。

二、试制所得航空汽油, 其质量合乎规格要求, 辛烷值空白为 72~74, 加四乙铅 2.5~3.3 克/公斤后, 辛烷值可分别达到 90 或 92。航空汽油收率对加氢生成油言, 约为 10~15%。

三、试制所得车用汽油, 其收率对加氢生成油言为 36~40%, 辛烷值空白为 72~76。

四、试制的拖拉机煤油, 符合高辛烷值拖拉机煤油的质量要求, 辛烷值高达 52~60, 其收率对加氢生成油言为 75~80%。

第八章 苏联原油、工业异辛烯 加氢及合成甲醇

第一节 苏联原油煤油馏份气相裂解加氢

1954年我厂进行了不同种类苏联原油煤油馏份的气相裂解加氢，目的为制取优质油品，即航空汽油及航空煤油。

原油系苏联进口的库页岛及中亚细亚原油，经蒸馏后，切取其煤油馏份作为气相裂解加氢原料油。其中库页岛煤油馏份终沸点为342°C，而中亚细亚煤油馏份终沸点仅307°C。两者的含硫量远较页岩轻柴油为低，并且含烯烃很少，碘价仅30~51.9克/100克。

苏联原油煤油馏份的气相裂解加氢，采用了硫化钼—白土(1:3)的催化剂，在200气压，400~418°C温度下进行加氢，所得生成油分别切割成航空汽油与航空煤油。各项指标均符合规格要求。下面分别列出操作条件、原料产品性质、物料平衡、航空油料性状及结论，见表8—1至表8—8。

工艺流程与图3—3相同，兹不赘述。

表8—1 加氢操作条件

原 料	催 化 剂	空速,吨/米 ³ 时	压力, 气压	温度, °C	循环氢纯度%	氢油比,米 ³ /米 ³	耗氢量,米 ³ /吨
库页岛煤油馏份	1:3MoS ₂ —白土	0.67	200	400	86.5	1085	425~487
中亚细亚煤油馏份	1:3MoS ₂ —白土	0.54	200	418	82.7	1050	397

表8—2 原料油性质

原 料	比重 d ₄ ²⁰	恩 氏 分 馏 °C					硫 值	碘 价 克/100克	苯 胺 点 °C	芳 香 烃 %
		初馏点	10%	50%	90%	终沸点				
库页岛煤油馏份	0.8382	166	188	228	290	342	0.105	51.9	54	22.5
中亚细亚煤油馏份	0.8115	139	172.5	288	294	307	0.022	30	70.5	12.2

表8—3 加氢生成油性质

原 料	比 重 d ₄ ²⁰	恩 氏 分 馏 °C					碘 价 克/100克	产 品 收 率 %
		初馏点	10%	50%	90%	终沸点		
库页岛煤油馏份	0.7684	38	76	165	248	285	8.5	94.9
中亚细亚煤油馏份	0.7120	30	50	114	217	238	—	90.7

表 8—4 气体分析数据

项 目		CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C _n N _{2n}	C _n H _{2n}	n	H ₂ S
气体类别											
新	氢	0.4	0.1	2.1	89.7	1.9	5.8	—	—	—	—
库页岛煤油加氢	循环氢	0.1	0.1	0.6	80.6	—	8.4	0.1	10.2	1.5	—
	低压燃料气	0.1	0.1	0.1	41.8	—	11.7	1.0	45.4	3.2	0.2
中亚细亚煤油加氢	循环氢	0.1	0.2	0.2	82.7	—	8.0	0.2	8.7	1.37	—
	低压燃料气	0.1	0.3	0	40.0	—	2.6	2.2	54.7	2.8	—

表 8—5 (一) 库页岛原油馏份加氢物料平衡

入 方		出 方		入 方		出 方	
原料油	3470	生成油	3290	合计	3958	生成水	72.3
新氢	489	废氢	89.86			漏损及其他	129.2
		低压燃料气	376.65			合计	3958

表 8—6 中亚细亚原油煤油馏份加氢物料平衡

入 方		出 方		入 方		出 方	
原料油	3850	生成油	3462	合计	4148	生成水、漏损及其他	111
新氢	298	废氢	84			合计	4148
		低压燃料气	491				

表 8—7 天然原油产航空汽油性状

分析项目	原油类别		分析项目	原油类别	
	库页岛原油	中亚细亚原油		库页岛原油	中亚细亚原油
辛烷值			蒸汽压, 毫米汞柱	294	252
空白	71	66.2	酸度, KOH毫克/100毫升	0.32	0.29
加乙基苯 4 毫升/公斤	92	88.8	冰点, °C	—60 以下	—60 以下
恩氏分馏, °C			碘价, 克/100克	1.7	2.0
初馏点	40	42	胶质, 毫克/100毫升	0.7	2.0
10%	64.5	68	硫含量, %	0.009	0.004
40%	95	91	水溶性酸碱	无	无
50%	103	100	机械杂质及水	无	无
90%	144	139	腐蚀试验	合格	合格
97.5%	160	156	透明度	透明	透明
残留量, %	1.0	0.8	颜色	红	红
残留及损失量, %	2.2	2.0	比重, d ₄ ²⁰	0.7123	0.7196

表 8—8 天然原油生产的航空煤油性状

分析项目	原油类别		分析项目	原油类别	
	库页岛原油	中亚细亚原油		库页岛原油	中亚细亚原油
比重, d_{4}^{20}	0.8016	0.7756	闪点, °C	32.5	34
初馏点	142	144	冰点, °C	-65	-62
恩氏 10%	156	157	硫值, 克/100毫克	1.5	1.8
氏分 50%	178.5	171	芳香烃, %	13	8
馏 90%	210	205	胶质, 毫克/100毫升	1.2	1.2
℃ 98%	237	228	硫含量, %	0.01	0.002
残留及损失%	1.5	1.0	净热值, 仟卡/公斤	10380	—
粘度20°C, 厘沱	1.32	1.27	灰份, %	0.001	—
酸度, KOH毫克/100毫升	0.40	0.30	水溶性酸碱	无	无
			机械杂质及水	无	无

从上述试验数据、可以认为:

一、苏联原油(库页岛及中亚细亚原油)的煤油馏份,以硫化铝—白土(1:3)催化剂,在200气压下进行气相裂解加氢时,空速0.54~0.67吨/米³时,温度400~418°C,分子比14:1,可以生产作为航空燃料的基油。

二、提高空速则裂解加氢深度稍差,但小型试验证明,在加硫化氢的情况下加氢,可少量提高单位时间之处理油量。同时加硫化氢后较不加硫化氢时,汽油收率在相同反应条件下略有增加,尤其在反应末期,不加硫化氢者,催化剂活性迅速下降。加硫化氢者,则可保持良好活性。这结果无论对库页岛煤油或对中亚细亚煤油都适用。

三、苏联原油煤油馏份烯烃较少,沸点范围较窄,不存在象页岩轻柴油之半液相反应,故处理天然原油煤油馏份时,不必保留半液相反应筒,以改为反应筒为宜。此外,苏联原油煤油馏份因烯烃含量较低,故反应热远较页岩轻柴油为低,必须大量增加外来热源,方可维持催化剂温度。

四、由中亚细亚煤油馏份加氢试制之航空汽油,其辛烷值虽达不到89号,但如能将馏份适当切割轻些,仍可合乎规格。而由中亚细亚煤油馏份试制之航空煤油虽合乎规格,但粘度、冰点及比重均临近规格,因此不如库页岛煤油馏份加氢所得航空煤油为佳。

五、加氢生成油的特点是比重及馏份均较轻,终沸点仅238~285°C,其中航空汽油馏份约占55~60%(容),车用汽油馏份约占75~85%(容)。

六、耗氢量较高

第二节 工业异辛烯加氢

工业异辛烷是高辛烷值航空汽油调合组份之一。为了满足我国航空工业日益发展的需要,我厂于1963年5月遵照石油部指示,用兰州炼油厂的工业异辛烯,进行高压加氢制取工业异辛烷的工作。

工业试验前曾在试验室内考查了催化剂性能和不同加氢条件对产品质量的影响；选择了最惠条件并进行了小型放大试验。试验期间发现了工业氢气中含有少量的一氧化碳，会使加氢产生副反应，因而产品出现“沉降胶质”现象，如采用不含一氧化碳的电解氢或加氢工厂的循环氢，则可以避免，而能制成符合ГОСТ4095—53B号规格指标的工业异辛烷。

在取得了试验室的技术条件基础上，进行了工业放大试验，产品质量亦完全符合规格要求。现将工业装置试运情况简述于后：

根据试验室推荐的条件，结合工业加氢装置的具体情况，制定了工业生产工业异辛烷的工艺流程与操作条件。工业试验结果证明所得产品各项指标均满足规格要求，并做到一次生产成功。现将工业生产情况分述如下。

一、原料的性状

1. 工业异辛烯性状

表 8—9 工业异辛烯性状

比重 D_4^{20}	0.7293	蒸汽压	毫米汞柱	87
馏程 $^{\circ}C$		折光率	n_D^{20}	1.4186
初馏	90	沸点	克/100克	172
10%	104	分子量	M	143
20%	105.5	酸度	毫克氢氧化钾/100毫升	6.019
30%	107	氮	%	0.0057
40%	108	硫	%	0.003
50%	109	空白辛烷值		83
60%	110	烃类组成	% (重)	
70%	111			
80%	112.5	烯烃		92.8
90%	116	非、芳烃		7.2
97.5%	133	胶质	毫克/100毫升	5.4

表 8—10 原料氢气性状 (加氢精制循环氢气)

名称	组份								
	二氧化碳	氧	一氧化碳	氢	氮	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
一套循环氢%	0	0.1	0.3	77.0	10.0	8.0	3.5	0.8	0.3

二、工艺流程

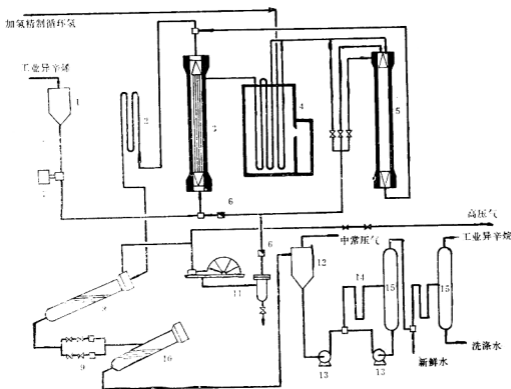


图8—1 工业异辛烯加氢工艺流程

1. 计量罐；2. 冷却器；3. 换热器；4. 加热炉；5. 反应器；6. 单向阀；7. 油泵；8. 高压分离器；
9. 减压器；10. 中压分离器；11. 压缩机；12. 计量罐；13. 离心泵；14. 混合器；15. 沉降罐。

工艺过程简述如下：

工业异辛烯加氢的原料氢气，系由加氢车间一套串来的循环氢，它直接进加热炉新氢预热管进行预热，然后与通过加热炉进一步加热的工业异辛烯混合，一同进入反应器。

用泵打到高位计量罐里的工业异辛烯，通过高压油泵与本流程的循环氢混合后，进入换热器的壳程，与管程的加氢生成油换热后，进入加热炉加热，最后与加热的原料氢气混合进入反应器，在催化剂(3591)的作用下，进行饱和加氢反应。反应产物与原料油换热，冷却后在高压分离器内与尾气分开。大部分的尾气通过循环压缩机重新送回系统循环使用，一小部分循环气直接打到反应器作冷氢使用，大部分的循环氢与原料油混合进入换热器预热，其余的尾气经减压后送出系统。

减压后的工业异辛烷送到洗涤计量罐，分离掉常压气体，计量后的生成油用离心泵与5~15%的碱液，同时送到混合器中以除去其中的硫化氢气体并经碱洗后的生成油用水洗涤到

中性，再在水洗沉降罐中脱掉水份，即得合格的工业异辛烷。

三、操作条件与运转概况

由于工业设备能力的限制，未能完全按照推荐的条件进行操作。在空间速度方面先后以0.9和1.8的体积空速进行；反应温度的上限不超过350°C，下限曾低到315°C；氢油比，上限高到4000/1，下限为2000/1；系统压力维持在182气压；反应器装本厂工业3591催化剂1.0米³。

开始加油，反应温度最高点为325°C，体积空速为0.9，生成油溴价小于1.0。运转到第四天时系统差压逐渐增高，由原来的18个气压，增加到33个气压，而且是集中在加热炉系统。因此减少了循环气量，以维持系统差压不再增高。运转到161小时，由于原料油中断，被迫停车，此间对换热器和加热炉进行了检查。检查发现热换热器有严重的结焦现象，低温区焦质呈黄褐色，高温区焦质呈黑色，加热炉高温出口前的四对U形管也结焦，形状与换热器高温区的焦质极相似。

第二次加油，将空速提到1.8，最高反应温度提到350°C，但生成油溴价超过1.0，为此又将空速降到0.9，生成油溴价又降到1.0以下，总计运转13天，完成了工业生产任务。

四、产品性状

表8—11 工业异辛烷产品性状

项 目		ГОСТ4095—53B 号工业异辛烷	工业异辛烷	工业异辛烷
加 氢 条 件	空速 (米 ³ /米 ³ -时)		0.9	1.8
	压力 (公斤/厘米 ²)		182	179
	最高温度 (°C)		323	350
	平均温度 (°C)		316	332.3
	氢油比		4000/1	2000/1
辛烷值	加4毫升P—9/公斤 (D ₄ ²⁰)	不小于102	104	105
比重			0.7070	0.7051
馏程	初馏 (°C)	不小于40	62	62
	10% (°C)	不大于105	102	101
	50% (°C)	不大于120	108	107.5
	90% (°C)	不大于145	115	114
	97.5% (°C)	不大于185	135	135
残炭和	(%)	不大于2.5	2.0	2.0
残留	(%)	不大于1.5	1.0	1.0
蒸汽压	(毫米汞柱)	不大于360	209	—
酸度	毫克氢氧化钾/100毫升	不大于0.8	0.086	—

项	目	ГОСТ4095—53B 号工业异辛烷	工业异辛烷	工业异辛烷
碘值	(克碘/100克)	不大于10	微量	0.98
硫份	(%)	不大于0.02	0.003	—
实际胶质	(毫克/100毫升)	不大于2.5	痕迹	0.6
腐蚀	(铜片试验)	合格	合格	合格
水溶性酸碱		无	无	无
机械杂质及水		无	无	无
透明度		透明	透明	透明
颜色		无色	无色	无色
烃类组成	烷烃(%)		95.0	—
	非烃、芳烃(%)		5.0	—
沉降胶质			无	无

四、物料平衡及反应热计算

数据取自连续27小时恒定操作条件生产。

(一) 物料平衡

表 8—12 物 料 平 衡

项	目	入		出	
		公斤	%	公斤	%
	异辛烷	18,360	100.0		
	原料气	7,710	42.0		
	异辛烷			17,920	97.5
	高压气			7,050	38.5
	中常压气			1,000	5.5
	损失			100	0.5
	合计	26,070	142.0	26,070	142.0

(二) 气体平衡

表 8—13 气 体 平 衡

项	目	入方 标米 ³	出方 标米 ³
	原料气中氢气量	18,200	
	高压气中氢气量		14,200
	中常压气中氢气量		572
	异辛烷加氢耗氢量		3,428
	合 计	18,200	18,200
工业异辛烷耗氢量 = $\frac{3428 \text{ 标米}^3}{18,360 \text{ 公斤}} = 189 \text{ 标米}^3/\text{吨}$			

(三) 反应热计算:

1. 流量

工业异辛烯	656公斤/小时
原料气	1300标米 ³ /小时
循环气	3020标米 ³ /小时

2. 进出口温度

入口温度	245°C
出口温度	327°C

3. 反应器热平衡

(1) 热携入,	气体	$4320 \times 84 = 363,000$ 千卡/小时
	油	$656 \times 142 = 93,100$ "
	合计	456,100千卡/小时

(2) 热带出

气体	$4320 \times 114 = 492,000$ 千卡/小时
油	$656 \times 204 = 137,800$ "
合计	629,800千卡/小时

4. 反应器热损失

反应器壁温76°C, 高压室温度30°C

热损失传热系数 $\alpha = 8.1 + 0.045(76 - 30) = 10.17$ 千卡/米²小时

反应器散热面积 = 32.6米²

反应器散热 = $32.6 \times 10.17 \times (76 - 30) = 15,300$ 千卡/小时

$$5. \text{反应热} = \frac{629,800 - 456,100 + 15,300}{656} = 289 \text{千卡/公斤}$$

五、结 论

(一) 工业装置采用3591催化剂, 在180~200压力, 325~350°C温度, 0.9~1.8空速的条件下, 用工业异辛烯为原料, 可制成符合规格的工业异辛烷。

(二) 采用电解氢, 或循环氢, 或是含一氧化碳小于0.5%的其他富氢气体, 可以有效地避免沉降胶质的产生。

(三) 工业异辛烯加氢反应热较高, 工业生产应当保持较大的氢油比。

(四) 工业异辛烯在予热过程中容易生焦, 本流程对避免生焦问题, 尚有缺欠, 今后应当改进。

第三节 合 成 甲 醇

一、合 成 甲 醇

我厂在1960年大搞综合利用和多品种生产时，曾以中型装置进行合成甲醇的试验，在中型试验的基础上，自行设计并建成一套催化剂容积为 0.09米^3 的工业化装置，投产后日产粗甲醇约3吨左右。

合成甲醇的原料气为 H_2/CO 为 $2.3\sim 2.4$ 的煤气，在高压高温及催化剂作用下，进行甲醇的合成反应。此过程的化学反应如下：

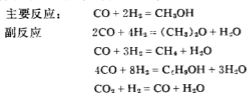


图 8—2 合成甲醇工艺流程图

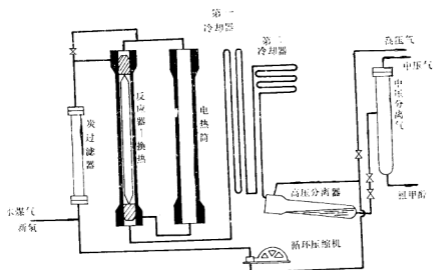


表 8—14 主要设备性能

编 号	设备名称	规 格	设 备 能 力
1	炭过滤器	$\phi 110/152 \times 2500$	0.02米^2
2	反应-换热器	$\phi 400/580 \times 7200$	反应容积 0.29米^3 传热面 10米^2
3	电热筒	$\phi 400/1120 \times 7200$	400 kw
4	第一冷却器	$\phi 50/76 \times 7850 \times 12$	18米^2
5	第二冷却器	$\phi 50/76 \times 7850 \times 4$	6米^2
6	高压分离器	$\phi 400/1120 \times 6000$	
7	中压分离器	$\phi 700 \times 6000$	
8	循环压缩机	75马力	5400标米^3

合成甲醇所用的催化剂为氧化锌—氧化铬，压力为 200 气压，温度为 360~410°C，空速约 5800 米³/米³·时。新氢气与水煤气的混合比例是根据系统循环气的分析来调整的，要求保持循环气中 H₂/CO 在 2.5~3.5 间，运转期间保持 3.5~4.5。循环气中 H₂+CO 大于 70%。合成粗甲醇的比重为 0.847。

表 8—15 合成甲醇的物料平衡

入	方		出		方
	公斤	%	公斤	%	
新氢	427	15.4			
水煤气	2350	84.6			
粗甲醇			847		30.5
尾气+损失			1930		69.5
合计	2777	100	2777		100

表 8—16 气体分析数据

项目	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ +CO	H ₂ /CO
新氢气	0.2	0.1	2.2	89.7	1.9	5.9	—	—
水煤气	8.1	0.1	33.7	45.6	1.9	7.6	—	—
循环气	3.2	0.1	15.7	67.0	4.9	9.1	82.7	4.27
水煤气:新氢气=2:1	4.3	0.1	22.5	65.4	2.1	5.6	87.0	2.4

合成甲醇使用 H₂/CO 为 2.3~2.4 的煤气作原料，因我厂无此种煤气，故采用水煤气与新氢气混对的措施来达到指标。

表 8—17 与吉林合成氨厂生产指标的比较表

项	目	吉 林 合 成 氨 厂	石 油 三 厂
催化剂		氧化锌—氧化铬	氧化锌—氧化铬
压力, 公斤/厘米 ²		300	200
反应温度, °C		370~420	381
空速, 标米 ³ /米 ³ ·时		48000	15800
原料气有效成份, %		91~93	87.9
循环气有效成份, %		70~72	82.7
合成气 H ₂ /CO		2.3—24	4.34
合成气耗量, 米 ³ /吨		2780	6300
粗甲醇产率[粗甲醇/合成气中 CO+H ₂], %		84.5—89.2	49.2

产率低的主要原因为操作压力低，根据合成甲醇在 400°C 的平衡常数计算，平衡混合物中的甲醇组成与一氧化碳转化率如表 8—18 所示：

表 8—18 不同压力下的转化率与甲醇组成

压力 公斤/厘米 ²	200	300
一氧化碳转化率	10.6	32.3
甲醇含量	7.51	13.7

产率低的另一原因：为水煤气未经水洗即混对入合成气内，故二氧化碳含量在 6% 以上，与新氢混合后仍在 4% 以上。这降低了合成气中的有效成份。此外我厂水煤气中含硫量大于 100 毫克/米³（吉林合成氨厂为 50 毫克/米³左右），因而对催化剂有中毒作用。其他如催化剂层没有换热设备，而合成甲醇反应热大，故催化剂层温度不平稳，影响了操作的平稳。

合成甲醇装置是在 1960 年用了不到半年时间建成的，由于设备简陋，操作压力低，生产不配套，虽然生产出一些产品，但消耗定额太高。

二、甲 醇 精 馏

我厂继生产合成甲醇后，在 1961 年又建成一套间歇式的甲醇精馏装置，并于 1962 年 2 月投入试运，共处理粗甲醇 52 吨，生产合格的二级品精甲醇 32 吨。

以合成法用氢与一氧化碳制得的粗甲醇，其中含有一些杂质。杂质的来源一般认为是由于甲醇脱水而形成的，这些杂质是醚、烯、胺、醇、酮类。此外还有溶解的一氧化碳、二氧化碳和氮气。上述杂质与甲醇以混合物状态存在于粗甲醇中。为了制造合乎工业规格的精甲醇，粗甲醇必须进行精馏。

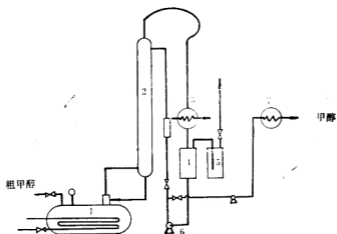


图 8—3 甲醇精馏工艺流程图

1. 蒸馏釜； 2. 精馏塔； 3. 冷却器； 4. 回流罐； 5. 水封； 6. 回流泵； 7. 冷却器；

表 8-19 甲醇产品分析

分析项目	样品名称	粗甲醇		精 甲 醇	规格标准
		吨	%	吨	
比重, d_4^{20}		0.847		0.7921	0.793
初馏点, $^{\circ}\text{C}$		—		64.64	≤ 64
64~87 $^{\circ}\text{C}$ 馏出量%		73.5		98	≤ 98
酸值		—		0.066	≥ 0.05
含醚量		—		0.34	≥ 0.6
醛含量		—		0.14	≥ 0.12
硫含量		—		无	0.015
外观		淡棕色		淡绿色	无色透明

表 8-20 合成甲醇物料平衡

物料名称	出入方	入		出	
		吨	%	吨	%
粗甲醇		22.18	100	—	—
精甲醇		—	—	14.6	65.8
残 液		—	—	6.72	30.3
损 失		—	—	0.86	3.9
合 计		22.18	100	22.18	100

甲醇收率 = 67.9% (残液中甲醇未计入内)

甲醇精馏装置仅处理过四批精甲醇, 根据初步运转结果认为效果尚好, 可以达到原设计指标, 但由于釜残液未进行进一步加工, 故蒸馏损失较大。

第四节 苯加氢中间放大试验

一、实验室及中间放大工作情况

苯加氢可在中压或常压下进行。常压加氢的优点是设备简单、投资少、产品纯度高, 但镍钴系催化剂易被硫化物中毒, 因而原料苯及氢气的纯度, 要求很严, 一般都需要预精制。中温中压下加氢, 设备处理量大, 原料苯及氢纯度要求不高, 但产品纯度较低, 需增加粗环己烷提纯工序。结合我厂工业氢质量的具体情况, 决定采用我厂已工业化生产的 3602 抗硫催化剂, 进行中压加氢。

我厂前期实验室及中间放大试验结果表明:

(一) 采用 3602 催化剂在条件相似的基础上, 系统压力自 60 气压 (54 氢分压) 提高至 80 气压 (72 氢分压) 苯加氢成环己烷的转化率自 95% 提高至 97.7% 以上。

(二) 随着反应温度的升高, 加氢产物中苯含量降低, 甲基环戊烷含量升高。当温度升高至 360 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 异构化反应显著加深, 甲基环戊烷含量自 350 $^{\circ}\text{C}$ 时的 0.24% 增至 3.8%。由

此可见反应平均温度应控制在 360 °C 以下。

(三) 随着苯加氢油体积比自 2000 : 1 增至 4000 : 1, 不但对异构化反应起到抑制作用, 同时有利于增加加氢深度, 表现在加氢生成物中甲基环戊烷含量至 0.48 % 降至 0.0 %, 环己烷含量自 97.8 % 增至 98 %。本文所列的各次苯加氢运转条件, 基本上按上述试验结果选定。苯加氢流程见图 8—4。

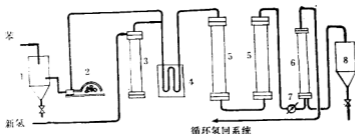


图 8—4 苯加氢流程图

1. 苯计量罐; 2. 高压苯泵; 3. 新氢气水分离器; 4. 加热炉; 5. 反应器; 6. 高压分离器; 7. 冷却器;
8. 计量罐;

原料苯自贮罐用离心泵送入苯计量罐, 计量后, 经高压苯泵加压至 80 气压进入加热炉。加热至 300~310 °C 后进入内装 3602 催化剂的反应器。加氢后的粗环己烷经冷却器, 在高压分离器分出粗环己烷, 经减压至二个大气压后, 入环己烷储罐。减压废气放空或通过水封进入加热炉燃烧。加热炉有 $\phi 22 \times 4 \times 2100$ 毫米、18—8 不锈钢管 22 根; 两个串联的反应器均为 109 毫米内径、外径 150 毫米、高 2.6 米亦用 18—8 不锈钢材制成。两个反应器共装催化剂 40 立升。

加氢后粗环己烷送至蒸馏工序进行精馏, 以提高环己烷纯度。精馏塔用碳钢制成, 直径 150 毫米、高 12064 毫米、内装瓷环填料, 约相当于 30—40 块塔板。

二、苯加氢试运转

本次运转更换了新的 3602 催化剂 37 立升, 原料改为我厂铂重整车间生产的硝化级苯, 原料加氢条件及产品性状, 物料平衡如下:

表 8—21 原料性状

项	目	分 析 结 果
比重	d_{4}^{20}	0.8767
折光率	n_D^{20}	1.5008
凝固点	°C	+5.5
苯含量	%	99.5
甲苯含量	%	0.25
烷烃含量	%	0.25
硫	%	<3ppm

表 8—22 不同空速下加氢产品性状

压力 (大气压)	80	80	80	80	80
反应温度℃					
最高	306	349	313	312	314
平均	298.3	301.5	298.6	299.8	300
空速 (体积)	0.20	0.20	0.30	0.30	0.40
加油量 (立升/时)	7±0.5	7±0.5	10.5±0.5	10.5±0.5	14.5±0.5
液体收率 (%)	104.2	106.0	106.5	110.5	97.8
原料氢:					
H ₂ (%)	89.2	90	89.6	90.0	89.8
CH ₄ (%)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
废气: H ₂ (%)	86.6	85.6	87.1	86.9	85.8
CH ₄ (%)	3.8	3.8	3.8	3.8	5.8

表 8—23 产 品 性 状

比重 d_{4}^{20}	0.7775	0.7770	0.7772	0.7774	0.7770
凝固点 ℃	+1	+2.5	+2	+3	0
苯含量 %*	—	0.2	0.3	—	—
环己烷 %*	98.8	99.4	98.4	99.5	98.5
甲基环己烷%*	0.4	0.4	0.7	0.5	1.1
甲基环己烷%*	0.8	—	0.6	—	痕
折光率 n_D^{20}	1.4268	1.4269	1.4268	1.4267	1.4264

※系用本厂自制之热导池式气液色谱仪分析结果。

上述结果是在催化剂初期活性时取得的,反应平均温度在298~301.5℃,体积空速0.2~0.4,即使空速达0.4时,苯转化率亦达到正常要求的98%以上,由于采用了高分液面计及盐水冷却等措施后,根据连续七天的平均结果,液体收率为105.6%。

物料平衡:

原料苯加入量: 238.3公斤

原料苯比重 (d_{4}^{20}): 0.8750

粗环己烷生成量 256.5公斤 ($d_{4}^{20} = 0.7772$)

新氢消耗量: 440立方米 (在30℃)

粗环己烷纯度: 98.4%

原料苯纯度: 99.5% (含甲苯0.25%)

新氢纯度 (%)
CO₂ O₂ CO H₂ CH₄ N₂
0.6 0.1 3.3 85.8 3.8 6.4

表 8—24 物 料 平 衡

物 料 名 称	入		支 出	
	重量 (公斤)	(重) %	重量 (公斤)	(重) %
原料苯	2082	96		
工业新氢	81.58	1		
循环己烷			1995	92.00
废气			56.16	2.59
水			8.07	0.61
损失			104.35	4.80
总计	2163.58	100.00	2163.58	100.00

三、苯加氢小结：

中型运转结果表明：采用80公斤/平方厘米，温度320~370°C，体积空速0.3~0.4，油氢体积比1:1700~1800，在我厂催化剂车间生产的3602催化剂的存在下，经过2012小时连续运转得到凝固点3~4°C的环己烷。环己烷的液体收率为94.7%。由于没有用氢气循环，尾气带走了大量的环己烷，因而液体收率较用循环氢将低2~3%。原料氢系用水煤气法生产的工业氢，其中含CO 3%左右，氢纯度仅89~91%。加氢原料可以为工业含硫苯或重整苯但原料苯应不含水份并甲苯含量小于1%。

第九章 大庆柴油馏份气相加氢

第一节 大庆含蜡重柴油气相裂解加氢

一、引 言

1961年我厂开始加工大庆原油，由于没有热裂化装置，故着手研究含蜡重柴油的加氢，通过试验，证明大庆原油290~400°C含蜡重柴油馏份（以下简称含蜡油）可用于裂解加氢，因此，1962年初，即抽出一套加氢装置加工含蜡油，以生产汽油、灯油等产品。先后使用过1:9硫化铝—白土，1:3硫化铝—白土及3622催化剂。前后共运转九个周期，其中六个周期使用3622催化剂。1962年冬实现加硫措施后，生产工艺基本定型，兹着重介绍3622催化剂裂解加氢的运转情况：

裂解加氢所用的原料油，主要是大庆原油280~400°C直馏重柴油馏份，及部分页岩粗轻油加氢生成油的塔底残油，通常是混合处理。原料油性状如表9—1所示。

表9—1 原料油性状

比重	馏 程 °C					总氮 %	硫 %
	初沸点	10%	50%	90%	终沸点		
d_{4}^{20} 0.8220	267	296	325	366	395	0.013	0.024

原料油中含硫量较低，使用硫化钨催化剂在长期运转中有脱硫失活的危险，为了保持催化剂的活性，在运转中，需向原料中添加约0.15%（重）二硫化碳，采取加硫措施后，运转周期延长了一倍以上，生成油200°C馏份也增加了一倍左右。兹将加硫前后对3622催化剂的影响，列于表9—2。

表9—2 3622催化剂加硫前后的对比

对比项目	运转周期	空速 米 ³ /米 ³ 时	生成油<200°C馏份%	有效生产时间, 小时	单位催化剂处理量, 吨/米 ³
未加硫	4	0.47	22.1	1177	447
加硫	6	0.48	43.6	2441	935

二、操作条件及油品分析

裂解加氢使用3622催化剂，在200公斤/厘米²下运转，体积空速 < 0.6 ，氢油比2500~3000。

催化剂的初期反应温度380℃，随着催化剂活性的降低，需逐渐提升反应温度，在上述操作条件下，催化剂升温约0.5℃/日，当最高温度达到475℃（平均温度约460℃），即需重新更换催化剂。原料油中二硫化碳添加量约0.15%，通常是控制循环氢中硫化氢含量。初期规定0.06~0.1%，末期规定为0.08~0.12%。

加氢生成油的质量控制指标，初期为 $< 200^{\circ}\text{C}$ 馏份大于42%，后期为 $< 300^{\circ}\text{C}$ 馏份大于74%，生成油比重控制在0.750~0.760间。

使用的工业氢气，由于未通过铜氨液洗涤工序，故一氧化碳含量较高，见表9-3：

表9-3 新氢组成

新氢组成	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
%	0.6	0.1	3.3	89.0	1.9	5.1

表9-4 含蜡油裂解加氢九个运转周期比较表

运转周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9
催化剂	1:9 (MoS ₂ -白±)	1:3 (MoS ₂ -白±)	1:3 (MoS ₂ -白±)	3622	3622	3622	3622	3622	3622
有效运转小时	985	1095	1085	1177	1185	2441	1664	1057	5636
末期平均温度℃	446	451	452	464	461	465	466	468	463.7
停产原因	计划检修	加熟炉出口达475℃	达470℃	催化剂温度达473℃	计划检修	催化剂温度达475℃	达475℃	达475℃	达470℃
空速 米 ³ /米 ³ 时 (平均)		0.58	0.58	0.47	0.50	0.48	0.49	0.60	0.50
平均200℃馏份%	19.6	24.9	27.9	22.1	41.6	43.1	43.4	43.7	43.9
液体收率%	97.8	96.6	96.4	96	94.1	93.1	93.9	93	94
单位催化剂处理 (吨/米 ³)	426	517	475	449	400	935	670	653	2510
加硫情况	未	未	未	未	中期加硫	加硫	加硫	加硫	加硫

表 9-1-5 含蜡油裂解加氢操作条件与油品分析

时 间	压 力 公斤/厘米 ²	循 氢 量 吨/时	平 均 温 度 ℃	空 速 米 ³ /米 ² ·时	催 化 剂 H ₂ O%	蜡 质 分 析	比 重 d ₄ ²⁰	初 馏 点 ℃	10% 点 ℃	50% 点 ℃	90% 点 ℃	终 馏 点 ℃	<200℃ %	<300℃ %	<350℃ %	总 残 留 %	凝 点 ℃	液 价 克/百 克	
六 三 年 十 一 月	200		384.4	0.485	3622 0.0616	含蜡油 生成油	0.8220 0.7476	267 32	296 77	325 216	366 316	395 345		79	80	0.013 0.004	0.024 0.011	95.6 81.5	—
六 四 年 一 月	200	74	415.6	0.510	3622 0.0515	含蜡油 生成油	0.8242 0.7524	281 41	300 83	328 220	370 328	394 356		73.5	77.5	0.017 0.004	0.017 0.009	95 87.5	13.6 2.8
六 四 年 三 月	200	76.5	433	0.490	3622 0.0638	含蜡油 生成油	0.8123 0.7570	263 37	286.5 88	317 245	360 327	389 355		74.5	81	0.022 0.009	0.027 0.009	96 83.2	3.85 1.54

三、催化剂性状

原料油中氮化物能导致3622催化剂中毒，并显著降低裂解加氢反应，原料油含氮量对反应温度及生成油轻馏份的影响，见图9—1所示：

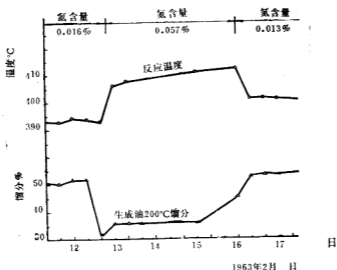


图9—1 原料油中氮含量对3622催化剂的影响

为保证长期正常运转，必须严格控制页岩加氢残油的混对比例，使原料油含氮量控制在适当范围内，实际操作中控制不高于0.03%。

为了考察原料油中不同含氮量对3622催化剂的影响，曾在装有3622催化剂，处理含蜡油的加氢装置上，进行了一系列的试验。试验方法为每天定时取样分析，还作了减压分馏，以考察终沸点温度。

将这些数据加以整理后，可以得到在产品质量不变（200°C馏份收率基本上稳定），原油馏程不变（终沸点温度基本上稳定）的基础上，求得含氮量与反应温升速度的对应关系，对于催化剂在连续运转过程中，由于活性衰退而导致的温升，不另作校正。

考察了1963年10~12月的数据，可得出如下结论：

（一）当原料油中含氮量突然增加时，反应温度亦随之陡升，其温升速度约为3~3.5°C/天，即在370~390°C温度区间，氮含量每增加0.01%，约需提高6~10°C的反应温度来补偿，以使生成油具有相同的裂解深度与产品质量。

（二）反应温度已经升高以后，原料油中的氮含量虽再降低，反应温度亦无相应降回的趋势，但可以维持操作平稳。

（三）在反应温度较高时，催化剂的抗氮性能有所改善，这主要表现在393~400°C温度区间，原料油中氮含量为0.02%，而连续运转19天，反应温度按照0.27°C/天的温升速度平稳上升。

四、结 论

(一) 大庆 290~400°C含蜡重柴油, 藉 3622 催化剂作用, 在 200 气压, 380~475°C, 空速 0.5、氢油比 2500~3000, 加硫 0.15%条件下, 可全部转化为 < 350°C 轻质油品。生成油收率可达 93.3%, 其中 < 200°C 馏份可达 43.3%, 可切割成汽油、灯油等产品。各项主要技术经济指标如表 9—6 所示:

表 9—6 主要技术经济定额表

加氢液体	200°C 馏	300°C 馏	洗涤损	蒸馏损	200°C 馏份		汽油%	灯油%	循环油%
	份% (容)	份% (容)			馏收率%	切割收率%			
总收率%	43.35	71.48	0.2	0.5	75	97.5	32.6	37.1	29.6

(二) 3622 催化剂, 在原料油加硫 0.15%, 并控制含氮量小于 0.03% 条件下, 催化剂寿命为 2441 小时, 每米³催化剂处理油量 935 吨。

(三) 含蜡油耗氢量为 312 标米³/吨, 加工费为 103.86 元/吨, 利润为 83.69 元/吨, 技术经济上是比较合理的。

第二节 大庆焦化轻柴油气相精制加氢

一、引 言

大庆焦化轻柴油是大庆渣油经延迟焦化装置加工后生产的粗柴油, 性质极不稳定, 虽经酸碱洗涤及再蒸馏处理后, 安定性仍不符合要求, 不能直接作为商品。因此寻找合宜的加工过程是急待解决的关键。

随着农村需用灯油数量日益增长, 而我厂近两年以页岩轻柴油为原料生产的灯油质量上又存在一些问题, 因而如何增产优质灯油, 便成了摆在我厂面前的一项关键。为此我们组织了三结合小组, 对各种原料油及催化剂都进行了试验。找到了大庆焦化轻柴油或裂化柴油馏份用 3581 催化剂加氢精制的方法, 试验证明: 在 200 气压下, 采用 3581 催化剂, 大庆焦化轻柴油可以生产出质量优良的灯油。

试验室过关的成果, 往往在大型装置上会遇到意想不到的问题。我们开始在气相加氢第三套装置上进行了放大试验, 试验条件如下: 压力 200 气压, 最高温度 398°C, 平均反应温度 356°C, 空速 0.86 米³/米³时, 氢油体积比 790 米³/米³, 循环氢纯度 85%。通过试验证明: 以焦化轻柴油为原料, 通过气相精制加氢生产灯油的工艺是可行的。其反应热约为 70 仟卡/公斤, 仅为页岩轻柴油的三分之一, 加热炉负荷不足, 由于反应温度下降, 处理量维持不住, 致使第一次大型试验失败。第二次改在气相加氢第一套装置上进行试验, 这次虽然热源问题得到解决, 但油量只加到 6.1 米³, 系统差压便达到 42 公斤/厘米², 按操作规程, 系统差压不应超过 35 公斤/厘米², 就这样第二次试验也没有成功。经检查, 发现热交系统管道已被氯化铵结

晶及催化剂所堵塞，所以第三次、第四次、第五次、一直搞了九个反复。在这期间曾发现冷却器管线在一个月连续十次发生裂纹的事故。为了弄清结焦的原因，我们从大型试验搬到小型试验，从一套搬到三套，重新进行试验。经过十五次历时七个多月的反复试验，终于找到了流程上缺少半液相反应器，装催化剂方法不当等缺陷。在操作方面由于焦化轻柴油反应热较小，故增加了加热炉的负荷，当空速提高后加热炉负荷显得不足，一度曾在上限操作。大庆焦化轻柴油的反应温度控制较页岩油为易，用冷氢量较少，约800米³/小时，约为页岩油的二分之一，不需要大量的过剩氢作为热载体，和大量冷氢带走热量，故氢油比也较页岩油相应地降低300米³/吨。

氢耗量较小，实际约180米³/吨比页岩轻柴油约减少60%，但焦化轻柴油含硫量较低，长期运转会造成催化剂脱硫而丧失活性，故必须采用加硫措施，维持循环氢中一定的硫化氢浓度，以保证催化剂长期稳定生产。

在处理大庆焦化轻柴油阶段，由于空速逐渐提高，冷却器能力也感到不足，虽然采取了定期清扫与加大水量等措施，但仍多次被迫减油，最后精清焦检修期间，接高了四排冷却管，提高了冷却效率，才得到解决，同时，又相应地增大了软水量，以防止碳酸铵的堵塞。

整个试验过程就是在试验、失败、再试验……不断的实践中逐步认识了矛盾，解决了矛盾。使加氢第一套装置的小时加油量由9.9米³提高到25米³，最后达到37米³。二套生产能力由11米³/时提高到23米³/时。产品质量比1964年有所提高。汽油诱导期由1964年的2480分钟提高到3455分钟，灯油色度自1964年的1~3号色提高至小于1号色。达到了长期、稳定、优质、高产的局面。

二、工艺流程

由铜氨液洗涤装置送来的精制氢气（简称新氢），经新氢入口阀送入加热炉的新氢预热段，加热到300℃左右，与来自半液相反应器，经过预加氢的大庆焦化轻柴油混合后进入第一反应器。

由高压油泵送来的焦化轻柴油与循环氢混合后，进入串联的三个换热器壳程和循环氢一起与加氢生成油换热。换热后，进入半液相反应器，使其中不稳定组份进行预加氢，以防止在加热炉及反应器内结焦，然后同页岩轻质油混合后送入加热炉，加热到所需的温度后与予热后的新氢混合进入串联的三个反应器，在催化剂的作用下，进行加氢反应。由于放出大量反应热，使反应温度逐渐升高，适当的循环氢（简称冷氢）可用以调节催化剂层温度。

反应产物——加氢生成油与过剩氢，一起顺序通过三个串联式换热器管程，与原料油及循环氢气换热后，温度可降至200℃左右，为了防止碳酸铵等结晶堵塞管线，在冷却器前，向生成油内注入适当软水，生成油被冷却到35℃以下，接着在高压分离器中与过剩氢气分离。

由高压分离器分离出来的气体简称高压废氢，其中大部分经过氢气循环压缩机补压后，重新送回系统循环使用，即所谓循环氢，循环氢与原料油混合后，经过换热器重新进入反应器，另一部分通过冷氢阀注入反应器，用以调节反应温度。经过高压分离器的另一部分高压废氢，用以调节系统压力，减压后用作燃料气。

加氢生成油经减压后，进入中压分离器，在小于12公斤/厘米²下逸出一部分溶解的气体

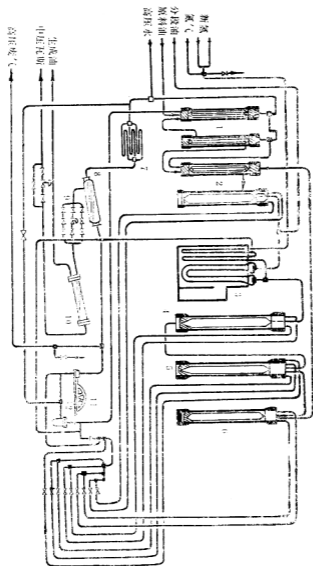


图 9—2 大庆重化轻柴油气相精制加氢工艺流程

1. 热交；2. 半流相反应器；3. 加热炉；4. 一区反应器；5. 二区反应器；6. 三区反应器；7. 冷却器；8. 高压分离器；9. 减压；10. 中压分离器；11. 压缩机；12. 循环氢分离器。

(简称中压废气),也送入燃料气系统。加氢生成油借中压分离器的压力压送到洗涤装置,接着在常压油槽将溶解的部分气体(简称常压废气)逸出送往燃料气系统。

在正常操作时,系统压力的控制,过去是取第二反应器作为标准压力,要求控制在 200 ± 2 公斤/厘米² 范围内,目前已改为自动控制,即通过压力变送器把系统压力传送给中央操作室的04型表,自动调节送出流量,一般稳定性较好。生成油减压过去采用透视式液面计,目前已采用同位素放射性Co⁶⁰的液面计,射源与接收器均装在分离器内,计数管根据液面高低接收的 γ —射线强弱不同,将其转变为频率和射线强弱成比例的电脉冲频率传入ЭПД—32电位计,按一定液面高度自动调节,中压分离器液面采用沉筒式液面计,根据液面,自动调节。

为保证换热器不漏,作到安全运转,系统总压差不得大于35公斤/厘米²,故在总出入口设置自动调节装置,当系统压差大于规定值时,仪表会自动跳开使部分气体回到入口。

表 9—7 大庆焦化轻柴油精制加氢物料平衡

入		方		出		方	
	公斤/时	%		公斤/时	%		
原料油	30,283	100.00	生成油	30,071	99.30		
铜洗氢气	371	1.22	氢气	67	0.22		
二硫化碳	19	0.06	C ₁	239	0.78		
			C ₂	162	0.54		
			C ₃	156	0.52		
			C ₄	93	0.30		
			硫化氢	12	0.04		
			损失	17	0.05		
合计	30815	101.75	合计	30815	101.75		

表 9—8 大庆焦化轻柴油精制加氢的气体分析

	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	H ₂ S	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
铜洗氢	0	0	0	94.0	4.0	—	2.0	—	—	—
循环氢	0	0.1	0	74.2	18.7	0.03	4.7	1.5	0.8	0
中常压废气	0.7	0.1	0	47.3	14.6	—	21.9	7.9	5.2	23

三、原料及生成油性状

评价方法主要为:蒸馏、一般理化分析、硅胶吸附及元素分析,表 9—9 为焦化轻柴油及其加氢生成油的一般性状:

表 9-9 焦化轻柴油及其加氢生成油性状

油品种类	色泽	比重 D ₄ ²⁰	恩氏分馏馏程℃				馏价 克/100克	总氮 %(重)	碱性 %(重)	含硫量 %(重)	凝固 点℃	苯胺 点℃	
			初馏点	10%	50%	90%							
大庆焦化轻柴油	暗褐	0.8134	168.5	209.5	252	300	318.5	35.5	0.08	0.0708	0.058	-18.7	65.2
精制加氢生成油	水白	0.7880	74.5	186.5	239.5	294.5	319	1.08	0.004	0.0007	0.0013		75.5

焦化轻柴油全馏份及窄馏份烃族组成, 参见表 9-10 至表 9-15。

表 9-10 焦化轻柴油全馏份烃族组成

烃族	烷、环烷烃%	不饱和烃%	芳香烃%			非烃及胶质
			总量	单环芳烃	多环芳烃	
百分含量	52.5	24.7	18.9	10	8.9	24.3

表 9-11 焦化轻柴油窄馏份烃族组成

馏份℃	收率%(容)	烷、环烷%	不饱和%	芳香烃%				非烃及胶质
				总量	单环芳烃	双环芳烃	多环芳烃	
初馏~180℃	6.6	45	32.9	20	20	0	0	0.1
180~200	11.1	48.7	32.9	17.4	17.4	0	0	0.1
200~230	20.6	51	27.1	18.2	12.3	5.9	0	0.9
230~260	16.1	50.7	26.4	18.1	11.7	6.4	0	1.54
260~290	32.1	56	20.9	19.7	15.8	12.9	1.0	1.8
290~310	9.9	57	15.8	21.6	3.3	14.4	3.95	2.48
>310	1.4	50	11.6	35.7	3.0	24.5	82	0.8
损 失	2.3	※ 没有分离的部分进入多环芳烃内						

表 9-12 焦化轻柴油窄馏份烃族性状

馏份℃	初~180℃							180~200	200~230	230~260	260~290	290~310	310~干点
	收率%	6.6	11.1	20.6	16.1	32.1	9.9	1.4					
馏	初沸点℃	148.5	180	209.5	235.5	266	281	—					
	10%	157.5	185	213.5	241.5	272	303	—					
	50%	168.3	192	220	247	280	308	—					
	90%	183	204	233	258	292	313	—					
	终沸点℃	205	219	247	271	303	322	—					
程	比重D ₄ ²⁰	0.7700	0.7879	0.8037	0.8171	0.8316	0.8465	0.8807					
	分子量	150	166.5	171	204.5	239.5	253	322					
	折光率η _D ²⁰	1.4341	1.4451	1.4512	1.4583	1.4661	1.4762	—					
	溴价Br ₂ g/100g	65.03	54.85	43.68	36.97	28.62	23.13	—					
	含S量%	0.023	0.023	0.035	0.045	0.072	—	—					
	含N量%	0.0082	0.011	0.011	0.019	0.043	0.104	—					
	碱性N%	0.011	0.0133	0.0136	0.029	0.0314	0.086	—					

表 9—13 生成油全馏份烃族组成及性状

项 目	含量 %	溴价 Br ₂ g/100g	比重 D ₄ ²⁰	折光率 n _D ²⁰	分 子 量
烃, 环烷烃	91.5	0.65	0.7959	1.4426	231
其中: 正构烃	23.1				
异构烃+环烷烃	68.4				
芳香烃	7.2				
其中: 单环	6.5	15.4		1.5139	185
双环	0.7				
非烃及胶质	0.7				

表 9—14 生成油窄馏份性状

馏份 分析项目	窄 馏 份 %							
	<136℃	130~180℃	180~200℃	200~230℃	230~260℃	260~290℃	290~310℃	>310℃
收率% (体)	1.6	3.02	5.04	19.1	22.4	18.3	14.8	15.8
初沸点℃		124	164	189.5	221	251	277	292.5
10%		136	175	197.5	229	259.5	283	311.5
50%		155.5	181	207	240	267.5	291	318.5
90%		180	199	225	258	284	303.5	332
终沸点℃		195	214	241	273	295	312.5	349.5
折光率 n _D ²⁰	1.4093	1.4269	1.4344	1.4401	1.4468	1.4510	1.4532	—
比重 d ₄ ²⁰	0.7336	0.7659	0.7791	0.7937	0.8041	0.8125	0.8153	0.8185
分子量	115	127	150	159	192	225	249	285
溴价 克溴/100克	0.83	1.1	0.64	0.83	1.48	2.65	2.25	2.22
烷, 环烷	85.9	87.5	86.5	86	89.2	89	89.8	92.3
正构烷					17.3	20.3	23.9	28.2
异构烷和环烷					69.0	66.4	65.6	62.5
芳香烃	10.4	9.8	11.2	10.8	9.6	10.1	9.4	7.1
单环					8.7	8.9	8.9	6.2
双环					0.9	1.2	0.5	0.9
非烃及胶质					0.51	0.4	0.8	0.5

表 9—15 生成油窄馏份烃族性状

馏 份 ℃	烃 族	溴价 Br ₂ g/100g	折光率 n _D ²⁰	比重 D ₄ ²⁰	分 子 量
180~200℃	烷, 环烷烃	0.11	1.4285	0.7701	154
	单芳烃	8.6	1.5082	0.9130	113
200~230℃	烷, 环烷烃	0.07	1.4335	0.7801	167
	单芳烃	8.11	1.5112	—	143

馏份 ℃	烃 族	溴价 Br ₂ /100g	折光率 n_D^{20}	比重 D_4^{20}	分 子 量
230~260℃	烷, 环烷烃	0.56	1.4409	0.7931	222
	单芳烃	12.1	1.5130	0.9231	190
260~290℃	烷, 环烷烃	0.33	1.4451	0.8091	224
	单芳烃	11.9	1.5135	—	205
290~310℃	烷, 环烷烃	0.35	1.4479	0.8053	250
	单芳烃	18.3	1.5211	0.9271	218
>310℃	烷, 环烷烃	0.25	1.4491	0.8074	282
	单芳烃	15.0	1.5178	0.9018	245
全馏份	混合烃	1.11	1.4470	0.8310	225

四、主要技术改进

在焦化轻柴油加氢精制试运过程中, 我们实现了若干项技术改进。由于技术改进的投入, 从而使系统差压降低, 并提高了设备能力。兹将各项改进分述如下:

(一) 解决了3581催化剂中含氯及含钠量高的关键:

根据分析结果可以看出, 1960年进厂的钨酸中钠含量及氯含量比64年进厂钨酸高数倍。用1960年钨酸与1964年钨酸制备的催化剂比较, 钠含量及氯含量高达十余倍。

表 9—15 钨酸与3581催化剂分析结果

钨酸类别	杂质含量		3581 催 化 剂	
	Cl ₂ %	Na ₂ O%	Cl ₂ %	Na ₂ O%
60年进厂钨酸	3.5	2.0	0.68	0.48
64年进厂钨酸	0.37	0.08	0.045	0.02
试剂钨酸	0.03	0.32		
捷克5058催化剂			0.18	0.08

由于3581催化剂中含有氯化铵等杂质, 当系统温度升高后, 氯化铵逐渐升华, 随油气串到后部与原料油换热后, 降低了温度。凝聚为固体后附着在换热器内, 引起了局部阻力增大, 迫使装置停止运转。催化剂含钠量的增高, 则直接影响了催化剂的活性。

根据上述情况, 我们更换了质量合格的钨酸原料, 终于解决了3581催化剂中含有氯化铵及催化剂活性不高的关键。

(二) 改进装催化剂工具

过去装催化剂时,使用一条长的帆布口袋,将催化剂从15米高处倒入反应器内,让催化剂自由降落到器底,产生了很大的冲击力,使部分催化剂的棱角碰撞与碰碎。大修中检查发现第二、第三两个反应器上部两层催化剂的损坏率占11.8%,而下部两层催化剂的损坏率达26.5%。开汽后曾发生差压大或催化剂粉末堵塞管线等事故,为解决这个关键问题,将装催化剂桶改为吊桶式,吊桶尺寸为 $\phi 200 \times 800$ 毫米的活底小桶,上面用绳子栓好将催化剂吊入反应器内,一提外桶催化剂就自动脱落,这样装法虽速度较慢,但防止了催化剂碰撞现象,并在催化剂装入后分别用氮气按150~200压力吹扫,以吹净粉末,经采取上述措施后彻底消除了因催化剂粉碎堵塞管子等现象。

(三) 解决了原料油与新氢共热时结焦的关键

大庆焦化轻柴油在加热炉管中与新氢混合后的缩合生焦,也是产生差压的因素。结焦发生在第一反应器上部,呈分散状态。这与页岩轻柴油在加热炉管中与新氢混合后的结焦现象很相似。为考察大庆焦化轻柴油产生差压的原因,曾在小型加氢装置进行了与新氢、循环氢共热试验。其结果如表9—17所示:

表9—17 焦化轻柴油与氢气共热试验

性 质	焦 化 轻 柴 油	与 新 氢 共 热 后
比重、 d_{4}^{20}	0.8181	0.8215
初馏点 $^{\circ}\text{C}$	199	197
50% $^{\circ}\text{C}$	272	271
终馏点、 $^{\circ}\text{C}$	339	340
残价,克/100克	30.2	26.2
胶质,毫克/100毫升	83.8	197~257

由表9—17可知,当焦化轻柴油与新氢气共热时,胶质增高几乎达两倍之多,从而找到了导致结焦的原因。在工艺上将新氢气混油地点由加热炉的入口改为出口。从而解决了大庆焦化轻柴油与新氢气共热时的结焦关键。

(四) 加大了空间速度

由于大庆焦化轻柴油含氮量仅0.08%,远较页岩轻柴油0.94%为低,故进行加氢精制时可在保证炼油质量的条件下加大空速。目前体积空速已到达2.8,使用3581催化剂,以大庆焦化轻柴油为原料,不同空速下的油品质量情况列于表9—18

表 9—18 焦化轻柴油精制加氢在不同空速下的生成油性状

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
加油量, 米 ³ /时	12.2	15.6	18.5	20.8	23.7	26.6	33.5	37.0
操作压力, 公斤/厘米 ²	200	200	200	200	200	200	200	200
平均温度, ℃	378	379	382	382	387	395	350.6	356.4
空速, 米 ³ /米 ² 时	0.75	0.96	1.13	1.28	1.45	1.61	2.44	2.8
循环氢纯度, %	73.5	73.1	71.5	71.8	75.8	72.5	69.1	74.2
氢油比	1749	1360	1150	1020	900	800	746	660
催化剂	3581	3581	3581	3581	3581	3581	3581	3581
生成油分析:								
比重, d_{4}^{20}	0.7833	0.7824	0.7831	0.7885	0.7939	0.7935	0.7936	0.7885
恩氏分馏:								
初馏点	61	61	63	62	85	72.5	63	74.5
10%	176	175	174.5	180	192.5	194	148.5	186.5
30%	205.5	205	207	215.5	221	221.5	—	216.5
50%	225	225.5	226	239.5	241	245	243	239.5
70%	245.5	245.5	246.5	264	268.5	269	—	265
90%	279	279.5	279	296.5	299	302	306.5	294.5
终馏点	313	314	319	326.5	330	328	332.5	319
200℃馏出量%	25	25	26	22	14.5	15.5	24	17
300℃馏出量%	85.5	96	94.5	82.5	91	89.5	87.5	92.2
全氮%			0.00106	0.00124	0.00139	0.00140	0.0019	0.004
全硫%					0.013	0.012	0.0061	0.0013
碘化值%	7.1		8.5		10.1	11.9		7.2
溴价, 克/100克		0.516	0.585	0.637	0.685	0.714	1.05	1.08
碱性氮%			5.55×10^{-4}	7.36×10^{-4}	4.96×10^{-4}	7.28×10^{-4}	0.94	7.0×10^{-4}

表 9—19 灯油馏份的性状

编 号	规 格	2	3	4	5	5	6	6
灯油收率% (容)		84.4	83.8	76.4	84.4	85.4	86.3	89.3
比重 d_{4}^{20}	≥ 0.840	0.7915	—	—	0.7985	0.7981	0.7983	0.7987
恩氏分馏:								
初馏点℃		170	170	174	174.5	170	173	168.5
10%		195.5	179.5	200	202.5	200.5	204.5	202
50%		225	227	235.5	241	242.5	243	245.5
90%		270.5	272	280.5	291.5	290.5	290	292.5
终馏点	≥ 310	298	300	312.5	315.5	318	314	317

续 表

编 号	规 格	2	3	4	5	5	6	6
270℃馏量%	≤70	89.5	89	84		75		76
渣点℃	≥-12	-14		-15	-13	-11.5	-13	-11.5
含硫%	≥0.10					0.00914		0.00875
无烟高度, 毫米	≤20			32		30		31
点灯试验:								
灯芯	不结灯芯					不结		不结
八小时后高度	≤15					165		165
灯罩情况	无附物					无		无
耗油量/时						117.5		117
照八小时后透明度	≥67	86.5	89	87.5		93		≥100

(五) 一反改半反

换用大庆焦化轻柴油生产后, 由于装置长期处于满负荷运转条件下, 出现了加热炉热源供不应求的局面, 限制了加大处理量与清焦周期的延长, 换热器效率显著下降, 差压也随之上升, 被迫提前停气清焦。拆开后发现换热器, 加热炉及反应器均有结焦现象。其中第一换热器上端约1/2有褐色焦质, 第二换热器整个芯子结满黑色硬质焦块, 第三换热器结垢较少, 加热炉管有2~3毫米的焦质层, 一反上部催化剂层也结有300毫米深硬质焦, 产生结焦的原因估计是原油中含烯烃类较多, 产生缩合反应的结果。为彻底解决这一关键, 我们采取将第一反应器改为半液相反反应器的措施, 半反内装入硫化钼-活性炭催化剂, 使原料油在进入加热炉前, 首先在半反内发生予精制反应, 以脱除原料油中氮、硫、氧等杂质。经采取上述措施后, 不仅减少了加热炉负荷, 解决了热源不足的问题。同时彻底解决了原料油在加热炉与反应器结焦的关键, 保证了正常生产。

(六) 改进了加硫措施

生产实践证明, 原料油中含硫低时, 将不利于硫系催化剂的长期稳定操作, 会形成催化剂因脱硫而失活。采取加硫措施可以提高加氢深度, 使反应层温度降低, 试验表明, 在同样操作条件下, 加硫前催化剂温升为1.0℃/天, 加硫后温升降低为0.4℃/天。而加氢深度仍然不变, 大庆焦化轻柴油含硫较低, 故采取了加硫措施。起初加入粉状元素硫, 由高压油泵入口加入, 加入量为每米³原料油0.2立升。加硫后循环氢中的硫化氢明显上升, 对保证加氢催化剂活性有一定作用。但因生成油中, 游离硫不易洗净, 直接影响产品质量。后改加入液体二硫化碳, 加入量为每米³原料油0.43立升, 效果十分显著, 扭转了加入元素硫的缺点, 并摸索出一套控制分段加硫的方法。以循环氢含硫化氢的浓度, 作为控制指标, 经常保持循环氢内硫化氢含量在0.04~0.08%左右; 根据需要增减。经采取上述措施后, 不但提高了加氢深度, 同时延长了运转周期。

由于页岩轻质油内含硫量达0.613%, 故为了加大处理量减少二硫化碳耗量, 今后拟采

用多加页岩轻质油以节约二硫化碳耗量的措施。

(七) 降低了管线设备差压

随着处理量逐渐加大，由于管线设备阻力增加使系统差压增高，限制了处理量再次增加。为了进一步加大空速，通过试验，我们找出了差压存在部位，并分别改粗下列各项管线及设备。

首先将三个换热器溢流管由 $\phi 50/55$ 改粗为 $\phi 60/66$ ，并相应将方盘根箱由 $\phi 108$ 扩至 $\phi 128$ 。使流速由20米/秒减至15米/秒。同时取消了第二换热器，而换热器引出管也由74毫米改粗为77毫米。

接着将高压分离器气体出口管线，由 $\phi 50/76$ 毫米改粗为 $\phi 70/108$ 毫米。循环压缩机出入口与三通等，也由 $\phi 20/42$ 改为 $\phi 50/76$ 毫米。改装后，在同样条件下，可减少差压约20%，为加大空速创造了条件。

(八) 预饱和和工段加热炉改为串联

我厂预饱和和加氢装置加热炉共有U形管14对，原设计为两排并联，在生产操作中，当油量小时，常发现两排并联管内流速不匀，流速低的温度过高，容易引起结焦，使管线阻力增大，结果形成结焦的恶性循环，最后至完全堵死。另一排管则承担着全部热负荷，这样不但降低了热效率，而且因管内壁结焦，温度过高，引起炉管脱碳，严重威胁安全生产，因之每当两排炉管温差大于 30°C 时，就得停工进行清焦。炉管长21米，又有弯头，清焦时劳动强度很大，还不容易清除干净，使生产受到影响。

1960年根据裂化工段加热炉的经验，把全部炉管改为串联，新氢管线单走，从而克服了上述缺点，保证了安全生产。

表 9—20 预饱和和工段加热炉改进前后数据

项目		炉管规格	串联和并联	截面 米 ²	新氢, 标况, 米 ³ /时	油量, 米 ³ /时	流速米/秒
改进情况							
裂化工段加热炉管		$\phi 46/60$	两排并联	0.0032	10.500	14.5	12.2
预饱和	改进前	$\phi 60/76$	两排并联	0.00538	8,900	11.5	6.58
预饱和	改进后	$\phi 60/76$	串 联	0.00259	8,900	11.5	13.17

预饱和和工段加热炉改为串联后，炉管差压虽增加了三个气压，但不影响装置的正常运转，自从改为串联后，未发现炉管结焦的现象，故今后在加热炉设计中，炉管内流体速度大于6米/秒时，可采用并联，小于上述规定时，最好改为串联。

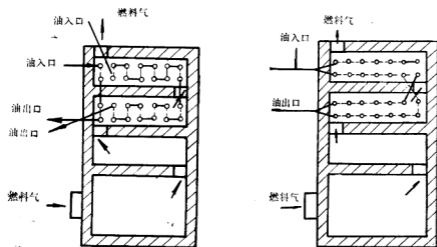


图 9-3 改进前后流程图

第十章 大庆直馏重柴油加氢裂化

近代炼油技术发展的中心之一，是最大限度地提高炼厂的轻油收率，加氢裂化是实现这一目标的有效途径之一。它的特点是操作灵活性大，可以采用不同原料油，改变操作条件，即可生产各种优质产品。产品收率高，体积收率在100%以上，是一种比较理想的深度加工炼制过程。

加氢裂化具有十分重要的国防意义。所生产的主要产品中，汽油是良好的铂重整原料油。航空煤油的冰点在 -60°C 以下，柴油的凝固点可达 -50°C ，尾油经脱蜡后可制取润滑油。

加氢裂化是六十年代出现的新技术，几乎全为美帝所垄断。我厂半工业试验装置是我国第一套自行研究、设计而建成的装置，它的建成与试运成功，实现了中国人民超美甩修的宏愿。

为了配合我厂半工业装置的试运成功，从65年起，首先在我厂小型试验装置上进行了大量的试验研究工作，为半工业试验装置提供了大量数据。

我厂小型试验装置曾对3652催化剂进行长期寿命试验。催化剂寿命试验从65年2月份开始，累计进行了6000小时。试验结果表明：使用 $340\sim 460^{\circ}\text{C}$ 大庆含蜡重油为原料，以含一氧化碳小于0.3%的氢气为原料气，通过一段加氢裂化，3652催化剂的选择性、异构性均比较稳定。在长期运转的过程中没有发现显著的变化，在6000小时长期稳定性试验过程中，3652催化剂的总温升系数为 $0.189^{\circ}\text{C}/\text{天}$ 。各项产品收率为：轻汽油9.4%， -60°C 航空煤油32%，低凝固点柴油13%。

加氢裂化半工业装置的试运也不是一帆风顺的。该装置从65年11月到66年11月共进行五次加氢裂化试运转。在这五次试运中经历了失败与成功的经验和教训。兹将各次试运情况分述如下：

第一节 第一次加氢裂化试运

我厂加氢裂化半工业试验装置的第一次试运，从65年11月6日开始进油，到66年3月27日止，共运转3220小时。试运目的为验证3652加氢裂化催化剂的活性与稳定性。本周期共处理原料油3930米³，经过这一较长时间的连续运转表明，3652催化剂具有较好的选择性、异构化性能及稳定性。这主要表现在液体收率高，氢耗量低，气体生成量少，及低凝固点的中间馏份收率高。

试验用反应器体积为1.5米³，内径628毫米，中部装一碳钢斜锥形塔盘。这种结构是经过大量研究工作和多次冷模试验工作而确定的。塔盘以上装3652甲催化剂，分两层装，每层之间装有 $\phi 6\times 6$ 磁环填充，3652甲共装0.603米³。塔盘以下装3652乙催化剂也分两层，每层之间也用 $\phi 6\times 6$ 磁环填充，3652乙共装0.622米³，床层总高4130毫米，反应器高度与直径之比为6.65，催化剂直径为5.5毫米，高度为5.0毫米的圆柱体。床层内设置热偶六处，可测

量六点温度。整个反应器内设置三层冷氢。为了布料均匀，充分利用催化剂，在反应器入口装一螺旋喷嘴口。由于工业氢气中含氮 300ppm，对 3652 催化剂不利，因此工业氢气自冷却器入口进入系统，与循环氢气一起经高压软水洗涤，将含氮量洗至 10ppm 以下。

3652 催化剂经硫化后方有加氢裂化的活性，而大庆重油含硫量较低，不能满足催化剂的要求，而 3652 催化剂硫化前，是以金属氧化物状态装入反应器内，在开工前，需要在温度为 220~390℃，压力为 150 公斤/厘米² 条件下进行硫化，硫化油为加氢生成油加入 1~2% (重) 的二硫化碳，硫化过程中，要求循环氢气中的硫化氢含量保持在 1.0% 左右。硫化过程要求一次完成，使金属氧化物变成硫化物后，催化剂才有加氢活性。

为节约二硫化碳用量，降低生产成本，试运期间曾进行过降低加硫量的试验。即将加硫量由 0.5% 降低到 0.2~0.3% (容)，经 2458 小时长时间的运转，未发现催化剂活性有下降现象。因之认为：按 0.2% 的加硫量，维持循环氢中硫化氢浓度为 0.2~0.3% 时，可以保证催化剂的长期运转。

加氢裂化工艺过程在研究期间，曾采用加硫磺的措施。这次试运后期曾进行过以工业硫磺粉代替二硫化碳的试验，所用硫磺粉为山西阳泉硫磺粉厂的工业产品，按 0.4% 的用量，用 70 目筛子筛入加热到 70℃ 的油罐中，然后，搅拌 30 分钟使全部溶入油中，形成含硫为 0.4% 浓度的硫糊，再稀释到硫含量为 0.2% 的浓度，作为加氢裂化原料送入装置。在 1861 小时长期运转过程中，循环氢气中硫化氢浓度一般为 0.1~0.2%。催化剂活性良好，所得生成油经碱洗后腐蚀合格。因之认为：以工业硫磺粉代替二硫化碳这一措施是可行的。

在稳定试运期间，每 1000 小时作一次标定，数据列于表 10-1

表 10-1 加氢裂化半工业化试验第一次运转数据

测 定 日 期	65年11月11日	65年12月15日	66年2月7日	66年3月24日
累计运转小时	100	1000	2100	3150
加氢空速 (体)	0.73	1.0	1.0	1.0
反应温度 (平均)	410.8	420.5	429	434
反应温度 (最高)	418	435	445	450
氢油体积比	2750	2390	1500	1760
液体收率% (重)	98	96.2	96.4	95.5
化学耗氢量% (重)	1.53	1.45	1.30	—
气体生成量% (重)	2.8	3.85	3.70	3.24
循环氢纯度%	82.3	83.8	82.7	79.2
氢耗量 (米 ³ /吨)	370	230	215	250

由上表可见 3652 催化剂加氢裂化过程，在全部生产周期内，保持了液体收率高，耗氢量低，气体生成量少的特点。

3652 催化剂 (φ 5.5×5) 在半工业装置上，经过了 3200 小时的试运，结果表明：在同样空速条件下，维持同样转化率时，所需要的反应温度也随着时间而相应的升高，但生成油的性质，如馏份分配比例基本保持不变，催化剂的选择性 (130~260℃ / < 130℃) 维持在 2.0~2.3 间。260~320℃ 馏份的凝固点也长期维持在 -30.5℃ 左右，可知 3652 催化剂的初期活性、

选择性及异构性能是稳定的。温升系数按最高点温度计算为 $0.23^{\circ}\text{C}/\text{天}$ ，按平均温升计算为 $0.17^{\circ}\text{C}/\text{天}$ 。与小型试验装置6000小时寿命试验的温升系数 $0.189^{\circ}\text{C}/\text{天}$ 相接近，照此推算，一批催化剂约可连续运转半年后，方才需要再生。而这种半液相固定床反应器的结构是可行的。催化剂筒内压力下硫化效果良好，加氢裂化过程所得各种产品质量合格，这次试运达到了预期的效果。

表10-2 3652催化剂长期稳定性运转结果

累 计 小 时	104	1018	1522	2180	2784	3216
总压, 公斤/厘米 ²	150	150	150	150	150	150
氢分压, 公斤/厘米 ²	121	124	122	126	122	122
最高温度 $^{\circ}\text{C}$	418	—	432	446	447	435
平均温度 $^{\circ}\text{C}$	410.5	425	425	431	432	436
空速, 米 ³ /米 ³ 小时	0.75	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
氢油比 (体)	2660	2335	2080	1440	1770	1560
生成油小柱分馏% (重)						
<130 $^{\circ}\text{C}$	13.1	16.7	14.4	14.3	13.7	14.57
130~260 $^{\circ}\text{C}$	32.0	31.0	32.9	33.1	30.3	31.3
260~320 $^{\circ}\text{C}$	15.3	12.3	14.1	14.9	14.4	11.9
>320 $^{\circ}\text{C}$ (重)	60.4	60.0	61.4	62.3	58.1	57.7
130~260 $^{\circ}\text{C}$ 冰点	-65.5	-64.6	-64.1	-66	-65.3	—
260~320 $^{\circ}\text{C}$ 凝点	-31.5	-30.7	-31.7	-32	-32	—
选择性	2.44	1.86	2.29	2.31	2.23	2.14

第二节 加氢裂化试运

由于第一次试运的3652催化剂颗粒小，仅 $\phi 5.5 \times 5$ ，取得的数据表明：将来在工业装置内使用时，反应器的床层压力降可能较大，不利于生产，为解决这一问题；决定在原装置上更换大颗粒的3652催化剂（ $\phi 9 \times 6$ ）。目的为考察 $\phi 9 \times 6$ 催化剂的初期活性、选择性及稳定性的情况。

加氢装置仍采用第一次试运所用同一套装置，催化剂的装填方法、测温部位、冷氢位置，力求与第一次试运装置一致。由于 $\phi 9 \times 6$ 催化剂的堆积比重较 $\phi 5.5 \times 5$ 催化剂为小，故二者重量约差16.8%。

加氢裂化催化剂在压力下的硫化过程，仍在反应筒内进行。与第一次试运不同之处，乃这次使用加氢裂化生成油全馏份作为硫化油。而第一次试运由于没有加氢裂化生成油而改用灯油作为硫化油。从硫化过程中，活性的逐渐形成和运转结果来看，证明用加氢裂化生成油作为硫化剂在工业装置上是合宜的。

通过试运，从3652催化剂（ $\phi 9 \times 6$ ）在半工业装置上加氢裂化取得的数据表明： $\phi 9 \times 6$ 催化剂，无论在初期活性、选择性或稳定性方面均较 $\phi 5.5 \times 5$ 催化剂为差。如 $\phi 9 \times 6$ 催化剂

仅运转两个月，最高反应温度即达460℃。而第一次试运的 $\phi 5.5 \times 5$ 催化剂，在连续运转五个月，最高温度仅450℃。催化剂稳定性差的原因主要是催化剂颗粒大，堆积比重小，同样体积的催化剂装入的重量少所致。不仅在稳定性方面，而且在产品质量方面也有差异。如在 $\phi 9 \times 6$ 催化剂所产航空煤油芳烃含量高达14.53%。而 $\phi 5.5 \times 5$ 催化剂所产航空煤油芳烃含量仅7.5%。

第三节 第三、四、五次加氢裂化试运

第二次试运表明，我厂工业化生产的首批 $\phi 9 \times 6$ 加氢裂化催化剂，在半工业装置上运转结果生产周期很短，只有两个月左右。当时估计催化剂稳定性差的原因为颗粒度大所致。为证实上述原因，乃于65年7月，又工业生产一批 $\phi 6 \times 6$ 的3652催化剂，并在1.5米³半工业装置上进行第三次试运。但这次试运结果，不但生产周期大为缩短，仅连续运转392小时，最高温度即达450℃，而且出现了催化剂床层温度分布反常，温差大等现象。为了弄清问题，接着于8月19日，在半工业装置内又装入一批 $\phi 6 \times 6$ 的3652催化剂，进行第四次试运。但这次试运只连续运转了137小时，出现的现象基本重复了第三次试运的情况。

第三、四次试运仍采用第一次试运所用同一套装置。催化剂的装填方法，测温部位，冷氢位置力求与第一次试运装置一致。

总结第三、四次试运结果与第一次试运相比较，有很大差别。主要表现在：

一、催化剂活性差，并随空速加大而显著，对温度不敏感，稳定性很差。

二、在运转中，床层温差大，最高达40℃。

三、生成油颜色在运转初期已变为绿色，产品柴油凝固点显著升高，选择性变差。

第三、四次试运的失败，说明我们还没有真正地找到试运中存在的问题。通过两次停工开筒检查，终于找到了试运失败的主要原因是液体油分布不均。由于流体分配不均，油多的部位氢油比小。因而产生温差大，局部过热，导致温度分布反常。而高空速的液相部分，原料油转化深度不足，未转化的原料重迭在产品中，造成柴油凝固点升高，而低空速气相部分二次裂解严重，表现出产品选择性变差。

造成液态油分配不均的原因，通过认真总结及作了相应的冷模试验，终于找到了下列各点：

(一) 喷头倾斜。冷模试验证明，喷头对于流体在反应器内的分配，起着决定性的作用。第三、四次试运停工检查，发现喷头倾斜4.5度，这对分配将产生不良影响。

(二) 床层顶部催化剂颗粒大。催化剂层也能改善流体的分布状况，试验表明：颗粒越小，分配越好。在第一、五次试运中，在床层顶部装入颗粒为2~4毫米的催化剂约150毫米厚，这个小颗粒催化剂层对改善流体分配有很大好处。而第三、四次试验未装小颗粒催化剂。

(三) 催化剂下沉。拆筒时发现，催化剂床层有明显的下沉现象，这样就加大了催化剂与喷头的距离，使一部分油喷到筒壁，造成分配不均，而第五次装筒时，预留了40毫米的下沉余量。

针对上述问题，又认真总结了第三、四次试运中的经验教训，我们采取了十一项相应的措施，并于9月18日，在原半工业试验装置上进行第五次试运，试运条件与第一次试运相

同。装入3652催化剂仍为 $\phi 6 \times 6$ 毫米,在空速1.0,氢油比2000:1的条件下共运转300余小时。试运结果与第一次试运比较如表10—3。

表10—3 第五次试运与第一次试运的结果比较

粒度(毫米)	空速(体时 ⁻¹)	起始温度		终止温度		运转时间(小时)	温升系数℃/天	
		最高	平均	最高	平均		最高	平均
$\phi 5.5 \times 5$	1.0	431	422	433	424	192	0.25	0.25
$\phi 6 \times 6$	1.0	430	419	431	421	300	0.61	0.24

由上列结果可看出:工业生产 $\phi 6 \times 6$ 毫米催化剂的初期稳定性重复了 $\phi 5.5 \times 5$ 毫米催化剂的结果。

在第五次试运稳定期间,曾进行了物料平衡标定,其结果如表10—4所示。

表10—4 第五次试运期间的物料平衡

项 目	公 斤	对 原 料	公 斤	对 原 料
原料油	1035	100		
生成油			975	94.2
气 体				
氢 气	18.92	1.83	7.35	0.71
C ₁	2.89	0.28	10.62	1.025
C ₂			9.08	0.877
C ₃			13.17	1.272
C ₄			11.95	1.155
C ₅			5.22	0.504
损 失			24.42	2.367
合 计	1058.81	102.11	1058.81	102.11

※ 气体生成量:4.553%

※ 化学耗氢量:1.12%

通过第五次半工业放大试验过程表明:

1. 工业生产的 $\phi 6 \times 6$ 催化剂在初期活性、选择性、异构性、初期稳定性等方面,均与 $\phi 5.5 \times 5$ 催化剂放大结果是一致的。

2. 通过这次试验,进一步验证了这种半液相固定床反应器的结构是合宜的。但在运转前,必须采取一系列旨在保证反应筒液流分配均匀的措施。

3. 不同粒度催化剂压力降测定结果表明:随着催化剂颗粒度的增加,床层压力降减少。在氢油比相近的条件下, $\phi 5.5 \times 5$ 压力降为:0.196公斤/厘米², $\phi 6 \times 6$ 压力降为0.103公斤/厘米², $\phi 9 \times 6$ 压力降为0.076公斤/厘米²。

表10-5 不同粒度催化剂压力降比较

催化剂颗粒度 (毫米)	$\phi 5.5 \times 5$	$\phi 6 \times 6$	$\phi 9 \times 6$
平均反应温度 $^{\circ}\text{C}$	427	429.1	423
总压 公斤/厘米 ²	151	151	151
空速 时 ⁻¹	1.0	1.0	1.0
氢油体积比	1660	1630	1950
油量 米 ³ /时	1.23	1.24	1.22
气量 米 ³ /时	2040	2010	2380
反应器内径, 米	0.62	0.62	0.62
反应器截面积, 米 ²	0.302	0.302	0.302
空塔线速度, 米/秒	0.0354	0.0326	0.0407
压力降, 公斤/厘米 ² *	0.196	0.103	0.076

*此压力降为总压力降, 未减掉空筒压力降。

第十一章 二号、三号、四号、低比重航空煤油的工业化试生产

为扩大航空煤油来源，使航空煤油立足于国内，立足于战争。我厂在1965年10月，在加氢装置上试制了一批低比重、宽馏份航空煤油。产品按不同的规格要求，简称为二号、三号、四号，航空煤油。

第一节 三号航空煤油的试生产

1965年10月4日首先在加氢二套进行了试制，在稳定操作的条件下，共试生产出合格的三号航煤470吨，所用的原料油为大庆直馏重油中，加20%焦化蜡油所产的N型催化裂化柴油。其性状如下：

一、原料油（新型催化裂化柴油）性状

比重 D_4^{20}	初沸点	10%	50%	90%	干点	溴价	磺化值 %
0.8734	182	214	258	308	324	36.87	50.25

二、加氢操作条件及生成油性状：

操作压力（表压）：200气压

氢分压（表压）：140~150气压

最高反应温度：400°C

总平均反应温度：360~366°C

体积空速：1.3米³/米³-时

氢油体积比：1100~1200

二硫化碳加入量：0.15立升/米³

催化剂：3581（容积10.3米³，已使用120天，处理原料油48000吨）

氢耗量（工业氢）：394米³/吨

产率：C₁-C₄气体1.2%（重）

C₃以上液体：98.3%（重）

三、生成油性状：

比重 D ₄ ²⁰	初沸点	10%	50%	90%	干点	溴价	碘化值%
0.8206	76	186	234	297	325	1.03	16.75

四、气体分析结果：

组 成 项 目	工 业 氢	循 环 氢	富 气
H ₂ S		0.08	0.89
CO ₂	0.7	0.17	0.59
O ₂	0.1	0	0.30
CO	3.4	1.70	1.87
H ₂	90.0	76.25	51.8
N ₂	3.9	12.23	12.6
C ₁	1.9	8.52	24.6
C ₂		0.37	4.36
C ₃		0.34	1.95
C ₄		0.34	1.52

在试制条件下，加氢精制效果良好，生成油呈水白色，性质安定，芳烃转化率达到65%，烯烃97%被加氢饱和。每吨原料油耗工业氢量为394米³。在操作过程中由于加氢反应激烈，温度不易控制，波动较大。

五、蒸馏操作条件及产品质量性状

处理量：13.5米³/时

加热炉入口温度：152~155°C

加热炉出口温度：280°C

塔顶温度：66~67°C

一线温度：182~185°C

回流量：5.6米³/时

塔底温度：250~270°C

回流油组成：汽油/煤油 = 100/10（体）

回流油比重：0.6848

产品质量情况:

项目	产品名称	拔头汽油	煤油组份	塔底油
比重 d_{4}^{20}		0.6716	0.8225~0.8231	0.829~0.830
初沸点 $^{\circ}\text{C}$		28~32	147~150	210~220
10% $^{\circ}\text{C}$		44~45	179~181	245~255
50% $^{\circ}\text{C}$		62~64	212~214	282~285
90% $^{\circ}\text{C}$		86~88	244~247	315~320
干点 $^{\circ}\text{C}$		105~115	262~266	330~335
冰点 $^{\circ}\text{C}$			-55.5~-58.9	
闪点 $^{\circ}\text{C}$			39~41	
凝点 $^{\circ}\text{C}$				-1
收率, %重, (对生成油)		1.1	62.5	34.6

由上可见蒸馏的操作和产品质量是稳定的, 取得的煤油组份也是符合质量要求的。

六、煤油组份的联合化验分析

由抚顺石油研究所、石油二厂、石油三厂共同作了成品罐煤油的联合化验, 结果如下:

项目	名称		名称		
	四号罐成品	要求指标	项目	四号罐成品	要求指标
比重 d_{4}^{20}	0.8229	≤ 0.822	98% $^{\circ}\text{C}$	264.5	≤ 262
初沸点 $^{\circ}\text{C}$	146.5	≥ 153	冰点 $^{\circ}\text{C}$	-57.9	≥ -55
10% $^{\circ}\text{C}$	180.5	—	闪点 $^{\circ}\text{C}$ (闭口)	41.4	≤ 30
50% $^{\circ}\text{C}$	213	≤ 210	腐蚀 (铜片)	合格	合格
90% $^{\circ}\text{C}$	246	—			

化验结果表明产品质量完全合格。

为了全面考察产品质量, 由抚顺石油研究所作了3号煤油组份及小型调合试验全分析, 取得如下数据:

产 品 全 分 析 数 据			
项 目	煤 油 组 份	加氢组份 = 55 直馏煤油 = 45	3号煤油要求指示
比重 D_{4}^{20}	0.8238	0.8024	0.800~0.850
初沸点 $^{\circ}\text{C}$	150.5	144	≥ 150
10% $^{\circ}\text{C}$	182	166	≥ 175
50% $^{\circ}\text{C}$	215	201.5	≥ 225
90% $^{\circ}\text{C}$	247.5	238.5	≥ 270
98% $^{\circ}\text{C}$	266	260	≥ 280

续表

项 目	煤 油 组 份	加氢组份 直馏煤油 = $\frac{55}{45}$	3号煤油要求指标
粘度20℃	1.97	1.71	<1.5
冰点 ℃	-58.5	-57	>-55
闪点 ℃	41	38	<30
胶质毫克/100毫升	<2	<2	>8
腐蚀(铜片)	合格	合格	合格
酸度(毫克KOH/ 100毫升)	0.21	0.39	>0.7
芳烃%	22	15.8	>25
碘值 克碘/100克	0.86	1.8	>2
水溶性酸碱	中性	中性	中性

七、结语

(一) 在大庆直馏重馏份中加有20%的焦化蜡油为原料, 所生产的新型催化裂化柴油, 藉3581催化剂, 在反应压力200大气压, 反应温度360~400℃, 体积空速 1.3时^{-1} 的操作条件下, 进行加氢精制, 经蒸馏切割所得的145~266℃馏份, 各项理化指标均达到了抚顺石油研究所推荐指标, 同时与二厂生产的-50℃直馏煤油按55/45体积比进行小型调合后冰点为-57℃, 比重为0.8024, 其他各项理化指标均达到了T-1航煤规格标准。

(二) 加氢生成油收率约为98% (对每吨原料油), 实际耗工业氢为394米³/吨原料油。质量在控制溴价小于1.2, 碘化值平均为16.75%, 最高为18.8%的条件下, 经蒸馏切割, 可得到合格的产品。

(三) 在蒸馏时煤油收率为62.5% (重), 较实际煤油潜含量低, 小型实沸点收率为74%, 塔底约重叠11%左右, 说明蒸馏塔结构不佳, 效率低所致。因此, 今后长期生产必须进行塔改建。

(四) 在产品分馏时, 除52.5%煤油外, 尚有1.1%的汽油和34.6%塔底油, 柴油馏份凝固点为-1℃, 可作0号柴油。

第二节 四号航煤的工业试制

四号航煤的工业化试制, 是在抚顺石油研究所的研究成果的基础上进行的, 原料系用二厂热裂化和延迟焦化的汽、柴油全馏份自然比混合而成。经加氢精制, 蒸馏切取85~265℃馏份后, 加入33号添加剂0.155%, 产品质量: 冰点可达-42℃以下, 比重0.750以上。工业生产的成品质量与抚顺石油研究所小型实验结果基本一致, 产品的各项理化指标除比重、冰点外, 其他与苏联航煤规格比较相近, 主要工艺过程与操作条件如下:

一、原料油性状

(一) 混合油配比

原 料 油	热 裂 化		延 迟 焦 化	
	汽 油	柴 油	汽 油	柴 油
% (重)	30.0	31.5	13.5	25.0

(二) 混合油性状

比重 D_4^{20} : 0.7713~0.7722

馏程:

初沸点: 44~46°C

10%: 90~91°C

50%: 202.5~205°C

90%: 289.5~291.5°C

干点: 317°C

溴价: 51~54.3克溴/100克油

磺化值: 27.8~28.3 (%容)

二、加氢工艺条件

反应压力: 200气压

最高反应温度: 360~378°C

体积空速: 1.5~2.0米³/米²·时

循环氢纯度: 不小于70%

氢油体积比: 800~1100:1

催化剂: 纯硫化钨 (该催化剂已使用 140 天, 处理原料油6200米³/米³催化剂)

三、加氢生成油性质

比重 D_4^{20} : 0.7632~0.7694

馏程:

初沸点: 54~62°C

10%: 97~102°C

50%: 202~208°C

90%: 284~288.5°C

干点: 314~319°C

溴价：小于 2.5 克溴/100克油

四、蒸馏工艺条件

处理量：9~10吨/时

炉出口温度：245±3℃

塔顶温度：52~56℃

一侧线温度：120~128℃

塔底温度：225~245℃

五、联合化验结果

质 量 指 标	T-2 ГОСТ 10227-62		质 量 指 标	T-2 ГОСТ 10227-62	
	分析结果			分析结果	
1. 比重 D_4^{20}	0.7626	不小于0.775	6. 溴值 克溴/100克	1.62	不大于3.5
2. 馏程：			7. 芳烃含量%	8.81	不大于22
初沸点℃	89	不小于60	8. 实际胶质 毫克/100毫升	1.4	不大于5
10%馏出温度℃	117	不高于145	9. 总硫分%	0.096	不大于0.25
50%馏出温度℃	176	不高于195	10. 硫醇含量%	0.00033	不大于0.005
90%馏出温度℃	241	不高于250	11. 水溶性酸碱	无	无
98%馏出温度℃	265	不高于280	12. 低发热值 千卡/公斤	10364	不小于10300
残存量及损失%	1.5	不大于2.0	13. 灰分%	0.0012	不大于0.005
3. 运动粘度 厘沱			14. 机余及水(目测)	无	无
20℃	1.26	不大于1.05	15. 腐蚀试验(铜片)	合格	合格
-40℃	4.06	不大于6.0	16. 蒸汽压 毫米汞柱	56	不大于100
4. 酸度 毫克KOH/100毫升	0.04	不大于0.7	17. 无烟火焰高度, 毫米	35	—
5. 冰点(结晶)℃	-43.6	不高于-60	18. 33号添加剂含量%	0.149	—

自上述分析结果可以看出：与苏联 T-2 (ГОСТ 10227-62) 比较，除比重、冰点外，其余指标相符。

第三节 二号航煤的工业试制

二号航煤的试制，是在完成四号航煤试制后继续进行的。原料系石油二厂热裂化和延迟焦化的汽、柴油按自然比例混合而成（以下简称混合油），进行加氢精制。经蒸馏切取 140~230℃馏份，产品质量：冰点，-50℃，比重0.7750以上。

从分析结果看来，利用热裂化和延迟焦化汽、柴油混合后加氢精制，经蒸馏直接切取 140~230℃馏份，不需调配就符合二号航煤指标要求，工业生产的质量结果与抚顺石油研究所小型实验结果基本一致。但油性、理化指标有卡边现象。主要工艺过程与操作条件如下：

一、原料油性状

(一) 混合油配比

原料油品种	热裂化		延迟焦化	
	汽油	柴油	汽油	柴油
% (重)	30.0	31.5	13.5	25.0

(二) 混合油性状

比重 D_4^{20} : 0.7713~0.7722

馏程:

初沸点: 44~46°C

10%: 90~91°C

50%: 202.5~205°C

90%: 289.5~291.5°C

干点: 317°C

溴价: 51~54.3克溴/100克油

磺化值% (容): 27.8~28.3

二、加氢工业条件

反应压力: 200气压

最高反应温度: 370~388°C

体积空速: 1.5~2.0米³/米³·时

循环氢纯度: 大于75%

氢油体积比: 800~1100:1

催化剂: 3581 (纯硫化钨), 该催化剂已使用约154天, 共处理原料油58900吨, 单位催化剂处理原料油5774.5吨/米³催化剂。

三、加氢生成油性状

比重 D_4^{20} : 0.7632~0.7694

馏程:

初沸点: 54~62°C

10%: 97~102°C

50%: 202~208°C

90%: 284~288.5°C

干点: 314~319°C

溴价: 小于2.5克溴/100克油

四、蒸馏工艺条件

处理量: 7~9吨/时

加热炉出口温度: 260 ± 2°C

塔顶温度: 100 ± 1°C

一线温度: 150~155°C

塔底温度: 230~240°C

航煤收率(%重): 27~28

五、二号航煤性状

项	目	要求指标	实际	项	目	要求指标	实际
1.	比重 D_{4}^{20}	不小于0.7750	0.7751	5.	冰点(结晶)°C	不高于-50	-50
2.	馏程			6.	碘值 克碘/100克	不大于3.5	1.37
	初沸点°C	不高于150	138	7.	芳烃含量%	不大于22	8.26
	10%°C	不高于165	164	8.	发热值 千卡/公斤	不小于10250	10381
	50%°C	不高于195	185	9.	酸度, 毫克 KOH/100毫升		0.04
	90%°C	不高于230	213	10.	实质胶质, 毫克/100毫升	不大于7.0	1.0
	98%°C	不高于250	226	11.	总硫份%		0.00018
3.	粘度				在总硫份中的硫醇含量%		0.0004
	20°C	不小于1.25	1.46	12.	水溶性酸和碱		无
	0°C		2.06	13.	灰份%		0.0033
	40°C		5.72	14.	杂质和水份		无
4.	闪点°C	不低于28	28	15.	腐蚀性试验		合格

六、小 结

(一) 热裂化与延迟焦化汽、柴油全馏份混合油加氢精制后, 经蒸馏切取140~230°C馏份, 可直接达到二号航煤要求指标。

(二) 产品馏程除10%馏出温度卡边外, 其余尚有潜力。产品比重为0.7751, 冰点-50°C, 闪点28°C, 均临近指标。

(三) 二号航煤收率为27~28% (重)

(四) 生产实践证明: 混合油加氢精制后, 切取140~230°C馏份, 不经调配可直接作为二号航煤, 但比重、冰点、闪点均临近规格。产品收率较低。

第十二章 九号航空煤油的试制

在深入开展批修整风的大好形势下，1971年6月，我厂接受了炼化部及空军后勤部交给的生产大比重九号航煤的任务。

在认真总结了前几次生产航空煤油的经验教训后，通过“三结合”形式，制定了这次开工方案。这次试生产是在加氢第五套装置中进行的。由于发扬了连续作战的作风，仅七天时间，即将装置改装完毕。接着进行设备冲洗，冲洗条件为：压力180~200公斤/厘米²，温度150~160°C，油量2.4米³/时，冲洗17小时后，由减压取样证明：油品腐蚀试验已合格。冲洗合格后即装入催化剂；装置经气密、升压、升温后，即进行催化剂硫化操作。硫化过程是从220°C开始的。硫化油为加氢灯油馏份中加入二硫化碳量2%（体），硫化期间保持循环氢中硫化氢含量为1%，硫化终点温度380°C，历时82小时。实践证明：3591氧化型催化剂，在高压下采用筒内硫化法，可以取得满意的结果。硫化完毕后，即向系统送入原料油。原料油性状见表12-4使用的氢气为铜洗氢，其性状见表12-5。催化剂装入量及其组成，分别见表12-6及表12-7。这次九号航煤试制累计运转972小时，处理原料油591吨。试运过程中所测得的物料平衡结果，如表12-8所示。产品九号航煤性状见表12-9。兹将加氢工艺流程、操作条件对产品影响分述于后：

一、工艺流程

经一热交换热后的循环氢与原料油混合，进入二热交和加氢生成油换热后，与铜洗氢混合进入加热炉加热。加热后的流体，顺次进入反应器进行催化反应。加氢生成油在进入冷却器前，须加入高压软水，以溶解在加氢过程中产生的铵盐。加氢生成油经减压后，经中压分离器到常压槽，使溶解的气体逸出，然后去洗涤和蒸馏装置。从高压分离器出来的大部分气体，通过循环泵，重新送回系统，其它部分作为冷氢及燃料气使用。

工艺流程与大庆柴油馏份气相加氢时相同。

二、操作条件对产品的影响

此次九号航煤的试生产，除加大空速试验外，未计划安排其他试验项目。试生产过程中所做的大型考察工作包括：

（一）不同空速对产品的影响

由表12-1看出，由于空速的增加，单位时间内处理量加大，芳烃加氢深度不够。另外由于空速增加，炉出口与二反最高点及一反与二反最高点温差加大。在空速为0.2时，炉出口与二反温差为50°C，一反与二反温差为25°C。在空速为0.3时，炉出口与二反温差达100°C，一反与二反温差达50°C。在较高温度条件下，芳烃产生裂环情况，故产品质量变差。

表12-1 不同空速对产品的影响

操作条件及产品性状	I	II	III	IV	V
反应压力(总压) 公斤/厘米 ²	187	188	189	187	191
反应最高点温度℃	401	400	399	433	442
平均反应温度℃	352.7	359.3	360.8	362.8	359.6
循环氢纯度%	82.0	80.7	82.0	80.0	81.3
空速 时 ⁻¹ (容)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3
氢油比(体积)	8600	8900	8400	6800	6800
循环氢中硫化氢%	0.038	0.032	0.023	—	0.041
生成油比重 d_{4}^{20}	0.8616	0.8596	0.8629	0.878	0.8696
初沸点℃	110	120	118	105	98
10%℃	159	160	158	162	151
50%℃	197	197	197	197	198
90%℃	228	230	233	235	243
终沸点℃	259	270	268	289	280
200℃收率%	54	53	55	—	53.5
磺化值	3.5	8	6	15.5	24.5

(二) 不同压力对产品的影响

由表12-2可知, 随氢分压的提高, 可以促进加氢反应的进行, 从而使难于加氢的芳烃得到加氢, 产品质量显著好转。在空速0.1米³/米³时的情况下, 降低十几个氢分压, 产品质量即有明显的变化。在空速0.2米³/米³时的情况下, 氢分压由158公斤/厘米²降至132公斤/厘米²时, 出现了不合格产品。此外, 在操作中发现, 当系统压力升高时, 反应后部温度有下降趋势。而压力降低时则相反。

表12-2 不同压力对产品的影响

操作条件及产品性状	I	II	III	IV	V	VI
反应总压 公斤/厘米 ²	160	188	188	180	191	191
氢分压 公斤/厘米 ²	132	139	150	143	158	160
反应最高点温度℃	403	399	395	399	398	390
反应平均温度℃	357	385.1	357.3	351	360.2	343.3
空速 时 ⁻¹	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1
氢油比(体积)	8900	8900	8900	8620	8900	8600
生成油比重 d_{4}^{20}	0.8657	0.8644	0.8620	0.8612	0.8622	0.8612
初沸点℃	118	112	107	115	115	115
10%℃	157	158	157	156	161	161
50%℃	198	198	198	196	197	199

续表

90%℃	231	235	233	—	232	233
终沸点℃	270	269	266	—	271	271
200℃收率%	54	54	53.6	54.5	53	51
磺化值	10.25	8	7	5	6	2.5

(三) 反应温度对产品的影响

由表12-3可知, 在空速 $0.1\text{米}^3/\text{米}^2\text{-时}$ 的条件下, 平均温度如相差 10°C , 产品质量将发生变化。在空速为 $0.2\text{米}^3/\text{米}^2\text{-时}$ 条件下, 平均温度在 $345\sim 362^\circ\text{C}$ 之间, 产品质量影响不大。运转证明: 对芳烃加氢而言, 最惠操作温度为: 最高反应温度 $380\sim 400^\circ\text{C}$, 平均反应温度 $345\sim 367^\circ\text{C}$ 。

表12-3 反应温度对产品的影响

条 件 及 产 品	I	II	III	IV	V	VI
总压力 公斤/厘米 ²	186	187	190	186	185	192
反应最高温度℃	307	401	395	396	399	401
反应平均温度℃	341.3	352.7	346.5	361.3	367	357.2
空速 时 ⁻¹	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
氢油比 (体积)	8620	8620	8900	8600	8600	8900
循环氢纯度%	84	82	83	83	82.7	83.3
循环氢含H ₂ S%	0.026	0.038	0.033	0.025	0.023	0.034
生成油比重 d_{4}^{20}	0.8660	0.8616	0.8661	0.8621	0.8634	0.8688
初沸点℃	—	110	109	105	—	—
10%℃	—	159	158	161	—	—
50%℃	—	197	199	198	—	—
90%℃	—	228	235	232	—	—
终沸点℃	—	259	275	266	—	—
200℃收率%	—	—	—	53	—	—
磺化值	8	3.5	6	6.5	10	6.75

三、九号航煤试生产时的操作特点

(一) 初加油方法:

这次初加油试运, 先后采用两种方法。一种是先加 $0.6\text{米}^3/\text{时}$ 灯油, 接着切换 $0.6\text{米}^3/\text{时}$ 原料油。另一种是一次加 $0.6\text{米}^3/\text{时}$ 原料油。

实践证明: 当切换油操作时, 炉出口温度应维持较低, 一反、二反升温较缓和。而一次

加入原料油时，炉出口需维持较高温度。而一反、二反升温幅度较大，对安全操作不利。因而在今后操作中，切换油操作较直接加原料油操作为有利。

(二) 有关反应器温度分布

这次试运过程中，曾在一反最高温度超过二反最高温度条件下操作，发现产品质量较二反最高点温度高于一反最高点温度时为好。其原因估计为：在一反较高温度条件下，对原油精制有利，由于进一步脱掉氮、硫化物，避免了由于氯化物的存在，抑制了芳烃加氢反应。另一方面，二反温度较一反低，可避免芳烃裂解。

(三) 减油对操作的影响

试运中曾因换泵在短时间内减油0.1米³/时，结果导致一反下降35°C，二反下降25°C。油量恢复后，温度又转入正常，其原因估计为原料油反应热较大，减油时循环氢量未相应减少，因减油导致反应热减少从而使反应温度下降。

(四) 停高压水的影响

在正常生产中曾进行停高压水的试验。停水时间共四小时，停水期间维持炉出口温度不变条件下，一反下降7°C，二反下降3°C，其原因估计为停水后，气量相对增大，从而导致反应温度下降。

(五) 加二硫化碳情况

在正常生产中一直未加二硫化碳，曾进行加二硫化碳的试验，加入量为3立升/时，加入后尽管提高了炉出口温度，但反应器温度仍降低3°C。

表12-4 原料油性状 (酚油与洗油的混对比为1:2)

项 目	第一次 试 验 用 油			第二次 用 油
	酚 油	洗 油	混 合 油	混 合 油
比重 d_{4}^{20}	0.9844	1.035	1.013	1.026
馏程：初沸点°C	168	227	180	174
10%°C	176	235	199	197
50%°C	186	251	235	242
90%°C	233	304	289	275.5
终沸点°C	250	309	307	296
硫%	0.23	0.455	0.34	0.3
氮%	0.54	0.88	0.87	0.875
碘化值			98	

表12-5 铜洗氢性状

组 成	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂	CH ₄
%	0	0	0	90.7	7.3	2.0

表12-6 催化剂装入量

装 置	反 应 器		
	一	二	合 计
体积 米 ³	1.6	1.6	3.2
重量, 公斤	1520	1520	3040

表12-7 3591催化剂组成

金 属 组 成	WO ₃	Ni	γ-Al ₂ O ₃
合 量 %	26.57	3.66	69.77

在1971年7月7日8—21时, 测定了物料平衡。结果见表12-8。

表12-8 物料平衡

油 品 项 目	入 方		出 方	
	公 斤	%	公 斤	%
原 料 油	632	100		
生 成 油			618.6	98
H ₂	94.7	14.9	30.91	4.81
C ₁	9.94	1.57	21.05	3.46
C ₂			22.13	3.48
C ₃			19.56	3.05
C ₄			16.31	2.55
损 失			7.28	1.12
合 计	736.64	116.479	736.64	116.47

①化学耗氢: 10.11%

②C₁~C₄收率: 12.54%

③液体收率: 98%

表12-9 9*油产品性状

项 目	产 品 批 号	商 定 指 标	70年			
			第 一 批 产 品	第 二 批 产 品	第 一 批 产 品	第 二 批 产 品
1. 比重D ₄ ²⁰		0.8810~0.8840	0.8823	0.8824	0.8840	0.8840
2. 馏程: 初馏点℃		>185	194.5	194	186.5	186
98%馏出温度℃		≥260	241	240.5	244	242
3. 运动粘度 20℃, 厘沱		≥3.5	2.96	2.96	3.025	3.015
-40℃, 厘沱		≥23	19.44	19.5	20.98	20.82
4. 酸度 KOH毫克/100毫升		≥0.5	0.2	0.21	0.23	0.21
5. 闪点(闭口)℃		≤60	68	65.5	61	60
6. 浊点℃		未定	—	-19	-20	-20
					冰点低于-60	冰点低于-60
7. 碘值 克碘/100克		≥2	0.63	0.53	0.75	0.74

续表

项 目	产 品 批 号	商 定 指 标	70年		71年	
			第一产品	第二产品	第一产品	第二产品
8. 芳烃含量%		≥8	3.76	4.3	6.72	0.96
9. 实际胶质 毫克/100毫升		≥5	1.4	2.0	2.4	无
10. 总硫份%		≥0.1	0.0014	0.0014	0.0062	0.0063
11. 在总硫分中的硫醇含量%		≥0.002	—	—	无	无
12. 发热量 仟卡/公斤		10130	10136	10142	10135	10143
13. 水溶性酸和碱		无	无	无	无	无
14. 灰份%		≥0.005	0.0021	0.0023	0.00058	0.00058
15. 机械杂质		无	无	无	无	无
16. 水份ppm		≥80	19.4	24.6	48	40
17. 铜片试验		合格	合格	合格	合格	合格
18. 721 添加剂加入量		未定	—	—	3/万	3/万

第十三章 3705汽油化催化剂的加氢精制

1970年我厂进行了3705汽油化催化剂的研制与放大工作。我们高举“鞍钢宪法”的旗帜，走“三结合”的道路，从催化剂的研究、评选，到催化剂的放大、制备，以至工业放大，总共只花了九个月的时间，做到了一次试验成功。

3705催化剂在相同条件下，以焦化柴油为原料的裂化活性（以 $< 200^{\circ}\text{C}$ 馏份收率为指标），为原有同类型的3581催化剂的一倍以上。这种催化剂不但活性高，还表现出抗毒性强，活性、稳定性高，工业运转寿命（以每米³催化剂处理原料吨数为指标）超过了原有寿命最长的3581催化剂的20%以上，并且产品质量亦较高。

一、催化剂组成及物化性状

3705催化剂担体采用了50%的Y型分子筛，通过用稀土金属交换后，用浸渍法浸渍钨钼镍金属组份的方法制得。其堆积比重为0.87~1.00。

（一）Y型分子筛的组成分析摘列如表13—1

表13—1 Y型分子筛的组成

批号	项目	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Na ₂ O(%)	H ₂ O(%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (分子比)
35		21.34	44.99	4.45	29.22	3.5
42		21.63	45.48	6.60	26.29	3.8
44		17.88	43.40	9.59	29.13	4.15
45		22.93	51.20	11.02	14.85	3.8
47		21.61	43.69	7.09	27.61	3.45

（二）催化剂的金属含量分析数据摘列如表13—2

表13—2 3705催化剂的金属组份

批号	项目				批号	项目			
	WO ₃ (%)	MoO ₃ (%)	Ni (%)	Na ₂ O (%)		WO ₃ (%)	MoO ₃ (%)	Ni (%)	Na ₂ O (%)
2	12.93	11.45	3.21	—	7	13.52	14.14	2.56	0.149
4	12.19	12.18	3.10	—	8	12.30	11.03	2.54	0.192
6	17.31	11.55	2.95	—	9	14.83	10.42	2.64	0.16

（三）催化剂成品质量如表13—3

表13-3 3705催化剂性状

性质 数据 指标	催化剂组成及其性质							催化剂初活性			
	WO ₃ %	MoO ₃ %	Ni %	Re ⁺⁺ %	Na ₂ O %	表面积 米 ² /克	孔容积 毫升/克	孔半径 A [*]	反应温度 ℃	生成油比 重d ₄ ²⁰	<200℃ 馏份油收 率%
实验室打浆法	14.2	6.8	3.8	4.3	1.04	215.8	0.280	25.9	400	0.7417	57
实验室浸渍法*1	11.35	7.24	3.39	4.22	0.837	136.3	0.180	24.4	400	0.7444	59
车间放大混合 样(1-125桶)	11.63	9.95	2.65	3.92	0.86	142.5	0.172	24.1	410	0.7487	55
实验室浸渍 法*2	11.02	6.41	3.88	4.85	1.014	—	—	—	400	0.7303	62
车间放大混合 样(126-251桶)	11.47	10.32	3.18	3.1	0.92	142.5	0.175	24.6	410	0.7498	49.5

*注: 实验室浸渍法*1, 为催化剂车间交换钙后的第一批瓷片, 在实验室交换锦州稀土, 并浸渍金属后的样品。
实验室浸渍法*2, 为催化剂车间交换钙后在实验室交换上海稀土并浸渍金属后的样品。

(四) 几种催化剂的初活性对比

我们选择了原有同类型的3581、3622、3652催化剂, 在微型装置上的评价结果, 与Y型分子筛加氢裂解汽油化3705催化剂的结果作对比。以小于200℃馏份收率作为裂化活性指标, 其相对收率列于表13-4。

表13-4 3705催化剂与同类型催化剂的活性评价对比

项 运转编号	目 催化剂名称	催化剂主要成分	反应温度℃	生成油比重 D ₄ ²⁰	生成油的 <200℃ 收率%	裂化活性 相对比较
204-3	3652(甲)	25%SiO ₂ -75%Al ₂ O ₃ 35%WO ₃ 5%NiO	410	0.7920	8	14.5 —
303-4	3622	10%WS ₂ +90%白土用HF处理	410	0.7895	23	41.8 —
201-4	3581	纯WS ₂	430	0.7770	27.5	— —
201-6	3581	纯WS ₂ 50%Y分子筛+50%SiO ₂	410	0.7678	42	76.4 196
310-68/72	3705(大样)	11.63%WO ₃ , 9.95%MoO ₃ , 2.65%Ni	410	0.7487	55	100 131

(五) 工业化放大的3705催化剂样品的稳定性试验

为了鉴定催化剂的活性、稳定性, 在100毫升微型装置上进行了1000小时寿命试验, 其结果列于表13-5。自表13-5结果可见, 催化剂的活性, 稳定性良好。

表13-5 3705催化剂微型装置稳定性试验结果

恒 定 号	运 转 小 时	反 应 温 度 ℃	生 成 油 比 重 d ₄ ²⁰	<200℃ 馏份收率%
1	6	400	0.7832	27
1~18	107	400	0.7592	45.5
25	150	410	0.7478	52.5

续表

32~33	198	410	0.7432	55.5
65~69	414	410	0.7457	54
89~91	546	410	0.7445	51
104~106	636	410	0.7440	54.5
146~148	888	410	0.7400	55
160~162	1000	410	0.7415	50

二、3705催化剂工业放大试验

Y型分子筛加氢裂解汽油化3705催化剂研制成功后,于1970年12月25日,开始在加氢车间第二套工业装置上进行了放大试验。试验至71年7月底,由于装置大检修,试验暂告一段落。另外,由于这次试验的同时,兼有生产任务。所以,常因生产安排上的种种原因造成试验条件变化较大,较频繁。如:原料油、氢气质量波动,油量变化等等,并且时间也较紧迫。因此,试验系统性比较差。试验的情况汇总如下:

(一) 试验装置主要设备与流程

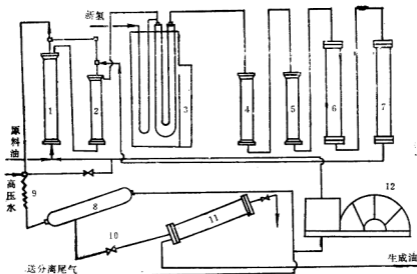


图13—1 3705催化剂工业放大试验示意流程

1. 一热交; 2. 二热交; 3. 加热炉; 4. 一反; 5. 二反; 6. 三反; 7. 四反; 8. 高分; 9. 冷却器; 10. 减压; 11. 中分; 12. 循环泵;

装置流程与前述各章的流程一样,即经过压缩的铜洗氢进入加热炉,与循环氢气原料油

一起加热后进入催化剂床层进行反应，反应产物经与循环氢，原料油换热后经冷却进入高压分离器，生成油经过减压后，至中压分离器送到洗涤常压槽，分出的气体由一台250马力循环压缩机送至热交换器低温侧，与原料油混合循环使用。为了防止铵结晶的生成，在冷却器入口注入高压软水。

从1970年12月25日开始生产试验以来，连续运转5424小时，处理原料油66080吨（其中粗轻油47250吨，混合油6980吨，粗汽油5140吨，蜡油6730吨）。到1971年7月末，已经达到平均9114吨/米³催化剂。

(二) 试验原料及主要工艺条件

试验的原料油主要是石油二厂及大庆炼厂的焦化柴油（粗轻油）馏份，及常三线、减一、二、三线的195~470°C的蜡油馏份。所采用的原料油性质如表13-6。

表13-6 原料油性状

名称	比重 d_{4}^{20}	溴价 克/100克	氮含量 ppm	凝固点 °C	馏程 °C					
					初	10%	50%	90%	95%	干点
粗轻油	0.8202	24.8	200	—	195	234	273	323	—	346
蜡油	0.8201	—	162	+26	195	289	381	446	470	—

氢气主要采用铜洗氢，其成分如表13-7。

表13-7 铜洗氢分析

H ₂ %	CH ₄ %	N ₂ %	NH ₃	CO
88.2	2.0	9.8	<30ppm	约50ppm

主要工艺操作条件如表13-8所示

表13-8 工艺操作条件

压力 公斤/厘米 ²	循环氢纯度 (%)	空速 时 ⁻¹	氢油比 (体)	加油温度 °C	反应温度 °C	硫化氢 (%)
200	70~75	1.0~2.0	800~1500	320	385~430	0.03~0.1

(三) 温度的考察

自1970年12月28日14时进原料油（粗轻油）后，最高点温度由385°C先后提到390°C、400°C、410°C和425°C、430°C。

实际考察中可以看出：反应温度逐步提高，生成油200°C收率也相应的逐步提高。尤其是最高点反应温度为410~425°C（平均温度在388~400°C左右），生成油200°C收率显著上升。如表13-9所示。

从1月21日11点最高点温度提到<425°C后，其生成油200°C收率仍能保持在35%以上，且比较稳定。

表13-9 3705汽油化催化剂温度考察

时间 名称	月日	12.29	12.30	1.5	1.6	1.19	1.21	1.22	1.23	2.9	2.12	2.13
空速 (时 ⁻¹)		1.96	1.96	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
最高点温度℃		390	390	400	400	410	425	425	425	425	425	425
平均温度℃		375.4	380.5	387.2	384	388.5	398	399.6	398.6	394.5	409.2	398.5
生成油 200℃ 收率%		39	33	39.5	33	30	52	51	43	38	40	41

(四) 空速对生成油 200℃收率的考察

在反应温度最高点为400℃、410℃和425℃的情况下分别作了改变空速的试验,考察生成油200℃收率。从表13-10的试验过程可看出:

1. 当反应最高温度在400℃以下,空速 ≤ 2.0 时,生成油200℃收率很低。
2. 当反应最高温度在 ≤ 410 ℃,尤其是达到 < 425 ℃时,且其空速保持在 ≤ 2.0 时,生成油的200℃收率能达到35%以上,且较稳定。
3. 如空速接近或大于3.0时,无论温度在410℃或425℃,其收率均比较低。

表13-10 改变空速的考察

时间 名称	月日	1.7	1.7	1.3	1.3	1.1	1.1	1.2	1.19	1.19	1.15	1.16
空速 时 ⁻¹		1.82	1.82	2.32	2.32	2.36	2.36	2.36	1.82	1.82	2.32	2.32
最高点温度℃		400	400	400	400	400	400	400	410	410	410	410
平均温度℃		389	388.2	390.4	389.5	378	385.5	388.8	388.5	391.4	396.9	393.9
生成油200℃ 收率%		21	16.5	13	12	21.5	26	23	38	37	20	22

时间 名称	月日	1.16	1.14	1.15	2.13	2.14	2.14	2.2	2.2	2.16	2.16
空速 时 ⁻¹		2.32	2.89	2.89	1.46	1.46	1.46	1.82	1.82	2.62	2.62
最高点温度℃		410	410	410	425	425	425	425	425	425	425
平均温度℃		394.2	396.2	395.6	399	406.6	398.1	403	403.3	394.7	394.2
生成油 200℃ 收率%		22.5	13.5	13	52	49	56.5	40.5	42	26	23

从上面可以看出3705催化剂具有较大的裂化能力,但其加氢性能(用生成油色度来比较)相应来讲较差。可以由如下三方面看出:

(1) 从生成油色度(以此衡量加氢深度)与200℃收率来看,色度上升时,转化率基本上是稳定的。如表13-11所示:

表13-11 3705汽油化催化剂加氢生成油色度考察

时间 名称	月日	2.1	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4
空速 (时 ⁻¹)		1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
最高点温度℃		425	425	425	425	425	425	425	425	425

续表

平均温度℃	403	399.5	403	404.9	402	403.5	389.3	397.3
生成油色度	*	*0	*0.73	*0.74	*0.66	<*5	*0.08	*0
生成油200℃收率%	32.5	36	40.5	38.5	39	37.5	31	36
原料油罐号	*206	*206	*205	*205	*201	*201	*215	*215

(2) 在空速为1.82, 最高点温度 $<425^{\circ}\text{C}$, 平均温度在 399°C 左右的条件下, 生成油200℃收率提高, 生成油比重下降。如表13—12所示

表13—12 空速1.82、平均温度 399°C 时, 生成油比重及200℃收率的关系

生成油比重 d_{4}^{20}	0.7754	0.7668	0.7576	0.7498	0.7373
生成油200℃收率%	30.5	35.5	40.5	45.5	50.5

(3) 从运转的实际情况来看, 当最高点温度 $<400^{\circ}\text{C}$ 时, 操作很平稳, 反应温度变化很小, 即使在原料油换罐质量差别很大的情况下, 装3581催化剂的第一套与第三套装置的反应温度显示了较大的变化, 而本套装置的温度却仍变化不大。当反应最高温度变化逐步剧烈, 尤其当反应最高温度 $<425^{\circ}\text{C}$ 后更为显著。这时, 后部反应层温度变化更大。曾几次采用提高前部温度的方法来提高平均温度以减少温差。但当前部温度提升后, 后部反应温度的变化相当剧烈。

(五) 原料油质量变化的影响

试验所用的原料油(焦化柴油)的来源系石油二厂与大庆炼厂两处, 两处的质量不一。我们发现由于原料质量的波动, 影响生成油200℃收率。一般来讲, 原料油比重、馏程越轻, 溴价越小时, 其生成油200℃收率就增加, 反之就减少。现将比较结果列于表13—13。

表13—13 原料油质量变化的影响

加氢条件: 空速: 1.82; 最高点温度: $<425^{\circ}\text{C}$; 压力: 200压; 催化剂: 3705

时 间 月 日		2.9	2.10	2.11	2.12	2.13
名 称						
平均温度℃		391.5	397.5	396.6	409.2	393.5
200℃收率%		38	57	27.5	40	41
原 料 油 性 状	油罐号	202	205	201	207	207
	比重 d_{4}^{20}	0.8205	0.8130	0.8233	0.8188	0.8188
	初馏点℃	199	179	172	205	205
	50%℃	273	252	269	276.5	276.5
	干点℃	341	338	341	348	348
	溴价 克/100克	17.5	13.3	30.9	13.53	13.53

(六) 汽油产品质量的考查见表13—14

表13—14 汽油质量

时间		月, 日			
名称		1.22	2.15	4.2	4.3
压力, 公斤/厘米 ²		200	200	150	150
最高反应温度℃		421	420	422	425
平均温度℃		396.1	398.7	407.8	410.7
空速 时 ⁻¹		1.82	1.5	1.5	2.0
气油比 (体)		1290:1	1290:1	1167:1	843:1
生 成 油 性 质	总收率% (体)	98	98	95	98
	<200℃收率%	50.5	42	46.5	45
	<300℃收率%	87	88	89	89
	比重 d_{4}^{20}	0.7373	0.7581	0.7489	0.7668
	没价	—	—	0.92	0.9
	汽油馏份:				
	初馏—120℃				
	辛烷值			65	
	收率%				
	初馏—140℃ d_{4}^{20}		0.6927		
辛烷值		67	66		
收率%		29.5			
初馏—155℃ d_{4}^{20}	0.7019				
辛烷值	67		63.5	64	
收率%	39.18				
初馏—165℃ d_{4}^{20}		0.7155			
辛烷值		64			
收率%		41.2			

用3705催化剂, 以焦化柴油为原料时, 通过改变操作条件, 对产品质量进行考查。根据生成油在小釜切割所得的汽油, 辛烷值在63~67之间, 尚未达到70, 因此欲作航空汽油油还有距离。见表13~14。

(七) 大庆蜡油 (190~470℃) 馏份加氢试验

为了考查3705催化剂对大庆蜡油馏份的加氢裂化和异构化性能, 我们曾以石油二厂常减压的190~470℃蜡油馏份进行了试验。试验结果表明: 催化剂的裂化活性尚可满足要求, 但异构性较差, 生成油>320℃馏份的凝点与原料比较, 不但未降, 并且还有所上升趋势。原料油性状见表13—15。加氢条件及生成油质量见表13—16。

表13—15 原料油性状

比重 d_{4}^{20}	初馏点	10%	50%	95%	凝点	碱性氮
0.8201	195℃	289℃	361℃	470℃	26℃	0.0162%

表13—16 大庆蜡油加氢试验结果

名称		时间			
		年月日	71、6、19	71、6、20	71、6、23
压力, 公斤/厘米 ²		190	188	184	182
最高反应温度℃		419	420	419	425
平均温度℃		400.9	402.5	406.1	407.7
空速 时 ⁻¹		1.0	1.5	1.5	1.5
氢油比 (体)		1290:1	1167:1	1167:1	1167:1
生成油性质	d_{4}^{20}	0.7594	0.7812		
	总收率% (体)	91.4	94.5		98.8
	<200℃%	36.3	24.8	32.8	17.8
	200—320℃%	21.1	22.5	24.5	32.2
	>320℃%	34	47.2	34.3	42.9
>320℃凝固点℃	28.4	28.5	30.5	31.5	
碱性氮%		0.00142			

(八) 催化剂的强度

在试验过程中, 由于其它生产装置的影响, 试验条件(如油量与气量等)经常变化。试验系统压力在200~150公斤/厘米², 温度在430~390℃, 油量在26.1~6.4米³/时, 循环氢纯度在82.7~49.7%的范围内波动。系统差压始终随油量的增加而增加, 随油量的减少而减少。特别是在6月初, 作蜡油试验时, 原料油馏份变重, 反应由气相变为半液相状态, 但经760小时运转也未发现有异常的差压增长现象, 保持在19~21公斤/厘米²之间。经拆筒卸出催化剂后, 发现粉碎现象不严重。这些情况皆说明以50% Y型分子筛与50%氧化铝为担体的汽油化催化剂的强度, 虽平均正面耐压为68公斤/厘米²左右, 在工业应用上基本是可行的。

(九) 3705汽油化催化剂与3581催化剂活性比较

3581(纯硫化钨)催化剂是属于性能较好的一种加氢催化剂, 其裂化活性也较高。这次试验的3705汽油化催化剂与3581催化剂, 在相似条件下的工业评价结果表明: 3705的裂化活性更为优越。以生成油中<200℃馏份收率作为裂化性能的指标来对比, 3705催化剂约为3581催化剂的二倍左右。对比结果列于表13~17。

表13-17 3705催化剂与3581催化剂的对比结果

项 目 催 化 剂	操 作 条 件					生 成 油 收 率		裂化活性 (以<200℃ %为指标)
	最高温度 ℃	平均温度 ℃	压 力 公斤/厘米 ²	空 速 时 ⁻¹	氢油比	<200℃%	<300℃%	
3705催化剂	416	398.2	200	1.2	1300:1	58	93.5	263
	408	391	200	1.82	860:1	41	92	—
3581催化剂	419	396	200	1.07	1130:1	22	88	100
	449	419	200	1.15	730:1	44	85	—
原 料 油	大 庆 焦 化 柴 油							

三、加氢精制活性和稳定性的考察

在增产汽油的同时,发现3705的精制性能也比3581催化剂好,脱氮率在90%以上。因此,在蜡油加氢试产润滑油的两段加氢过程中,用第一套加氢装置进行了大庆常三、减二、减三线的加氢精制(裂化),以提取27~45%的汽、灯、柴油和50~60%的尾油(碱性氮脱到<30ppm)。后者作为第二段加氢降凝(用3722、3731等催化剂)的原料。

(一) 原料油

原料油为我厂常减压装置处理大庆原油时的常三、减二线(300~480℃馏份)油和减二、减三线(320~560℃)油。其性状见表13-18。

表13-18 原料油性状

项 目 馏 份	比重 d_{4}^{20}	碱性氮 ppm	凝固点 ℃	馏 程 ℃				
				5%	10%	50%	90%	95%
常三、减二线	0.8255	250	38	223	345	400	461	—
减二、减三线	0.8354	300	48	280	382	435	509	—
减三线	0.8595	300	48	348	408	485	558	582

(二) 主要工艺操作条件

所用氢气成份见表13-7。运转条件见表13-19。

表13-19 工艺操作条件

压力 公斤/厘米 ²	循环氢纯度 %(体)	空 速 时 ⁻¹			氢油比(体)	反应温度(℃)	H ₂ S 毫(体)
		常三、减二	减二、减三	减三			
200	65~75	≤1.5	≤1.0	≤0.75	1000~1500:1	390~465	0.03~0.1

(三) 加氢精制活性考察

1. 加氢精制的主要目的是脱除原料油中的氧、硫、氮的化合物和使烯烃、多环芳烃、饱和。以改善油品的性质，而其中以脱除氮为最困难。因此，在生产时控制液相油的碱性氮 $< 30\text{ppm}$ ，作为精制性能的指标。

自表13—18可见，原料油中的碱性氮，一般在250~300ppm左右。正常的情况下，处理各种原料油，在不同空速时的生成油的碱性氮均低于30ppm，有时低达8~9ppm。由表13~20可见，3705催化剂对各种原料油，在不同空速的情况下，脱氮率均能达到90%以上。

表13—20 3705催化剂的精制活性

项 目	常三、减二线 (300~480℃)			减二、三线 (320~560℃)			减三线 (340~580℃)	
	原料油	1.4时 ⁻¹ 生成油	1.0时 ⁻¹ 生成油	原料油	1.0时 ⁻¹ 生成油	0.75时 ⁻¹ 生成油	原料油	0.75时 ⁻¹ 生成油
比重 d_{4}^{20}	0.8255	0.8010	0.8198	0.8354	0.8120	0.8228	0.8598	0.8456
凝固点℃	+38		+35	+48	32	34	48	48
碱性氮ppm	250	8.76		300	8.87	8.0	300	15
馏 程	初馏点℃	223	156	180	280	187	160	5% 384
	10% ℃	345	332	342	382	342	324	408
℃	50% ℃	400	395	395	435	442	389	485
	90% ℃	461	467	457	509	513	462	558
	95% ℃						582	552
<300℃转化率%			35.3	37.2		23.3	22.5	

2. 3705催化剂精制性能的稳定性亦很好，经220天(5280小时)的运转，脱氮率仍在90%以上。运转结果见表13—21。

表13—21 3075催化剂稳定性的考察

运转时间	原 料 油	空速 (体) 时 ⁻¹	平均反应温度 ℃	脱 氮 率 %	<300℃馏份 转化率%
250小时	减二、三	0.75	406	93.4	22.5
750小时	常三、减二	0.75	384	92.7	37.0
1250小时	常三、减二	0.75	386	96.1	37.5
1900小时	常三、减二	1.0	406	97.2	36.9
3000小时	减二、三	0.75	414	94.2	23.3
3500小时	常三、减二	1.0	404	91.2	37.1
4500小时	减二、三	1.0	421	92.5	24.2
5600小时	常三、减二	1.5	413	93.0	35.3
5160小时	常三、减二	1.3	412	91.5	38.1

3. 3705催化剂的裂化性能，一般用生成油 $< 300^{\circ}\text{C}$ 馏份转化率来表示。表13—20、13—21、还列出了，处理常三、减二线（ $300\text{—}480^{\circ}\text{C}$ ）或减二、三线（ $320\text{—}560^{\circ}\text{C}$ ）油时的 $< 300^{\circ}\text{C}$ 馏份转化率。当其它条件不变时，提高空速，则 $< 300^{\circ}\text{C}$ 馏份转化率将降低；随着后期反应温度的升高， $< 300^{\circ}\text{C}$ 馏份转化率也逐渐增大。

四、小 结

（一）3705加氢裂化汽油化催化剂具有活性高，抗毒性强等特点。

（二）3705催化剂的加氢裂化活性大大超过原有同类型的3581催化剂。按生成油中 $< 200^{\circ}\text{C}$ 馏份收率指标来衡量，当用焦化柴油为原料时，在相近的反应条件下，约为3581催化剂的一倍左右。其工业使用寿命也超过原有最长的3581催化剂20%以上。从蜡油加氢试验结果来看，3705催化剂的选择性较强。但从生成油中 $> 320^{\circ}\text{C}$ 馏份的凝固点来看，其异构性能是差的。

（三）根据3705汽油化催化剂工业放大所进行的5424小时的运转实践，最佳操作条件是：原料油为大庆焦化柴油，反应压力为200公斤/厘米²，体积空速 $\leq 2.0\text{时}^{-1}$ ，体积氢油比1000:1，反应最高温度 $410\text{—}430^{\circ}\text{C}$ ，反应层平均温度 $> 395^{\circ}\text{C}$ ，此时，生成油中 $< 200^{\circ}\text{C}$ 馏份收率可达50%左右。

（四）工业放大制备的3705汽油化催化剂的活性较实验室制备的有一定差距，起始反应温度高 10°C 。

（五）3705催化剂的精制性能比同类型的3581催化剂好，脱氮率在90%以上。

第十四章 润滑油加氢“一顶三”新工艺

由于我国社会主义建设的迅速发展，对各种润滑油的需要日益增加，用传统方法的旧工艺生产润滑油，在数量上远远不能满足于国民经济日益发展的要求。遵照毛主席关于：“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来赶上和超过世界先进水平”“打破洋框框，走自己工业发展的道路”的教导，于一九七一年，根据燃化部的要求，我厂开始开展了润滑油加氢“一顶三”新工艺的研究。并组成了“三结合”领导小组，在向润滑油加氢这个新工艺征途上，我们在试验研究与生产实践的过程中，初步的摸索到了润滑油加氢“一顶三”工艺过程中的一些规律性的东西。

第一节 3715、3714 催化剂的润滑油加氢

我厂自1971年初，开展了润滑油加氢“一顶三”的研究与试生产的任务以来，在八个月的时间里就从实验室的研究，一步跨上了大型工业试验，并且在我们伟大祖国成立二十二周年的光辉日子里，正式投入了生产。仅七一年的三个月内，用加氢方法就生产了轻质润滑油4166吨。

这次工业放大生产是以大庆常三与减二、三线馏份混合油为原料，采用二段串联加氢工艺流程进行的。第一、二段的催化剂是用硅铝（或氧化铝）做担体，以钨钼镍为活性金属组分。在第二段的催化剂中添加了氟化硼酸性组分。加氢生成油通过常压蒸馏，获得了30~40%左右轻质润滑油，调合出了5号、7号高速机油和25号变压器油，经在沈阳变压器厂和沈阳纺织厂使用试验后，认为基本符合要求。

一、生产流程

我们采用了固定床两段加氢工艺过程。第一段为加氢精制，使用3713催化剂，主要目的是脱除原料油中的氮、硫、氧等非烃化合物。第二段为加氢降凝，使用3715、3714催化剂（主要用3715催化剂），目的是使第一段的精制油的蜡分子转化，将高凝固点的正构烷烃，选择性地加氢异构裂化，成为较轻质油品，并同时保留润滑油的理想组份。

这次放大生产于71年9月，先在加氢车间第二和第三套工业装置上进行，于71年11月又将加氢第一套装置进行了改装，工艺流程见图14-1。经过压缩的铜洗氢（ $H_2=90\%$ ， $N_2=7.3\%$ ， $NH_3=0.056\%$ ）进入加热炉（210万大卡/时，纯对流式），并在炉的出口与循环氢、原料油一起由反应筒上部进入催化剂床层进行反应。反应混合物经过一、二热交换器，再进入冷却器 and 高压分离器。生成油由高压分离器经过减压送到洗涤常压槽；高压分离器分出的气体由一台250马力氢气循环压缩机（备车一台）送至热交换器低温侧，重新打回系统

与原料油混合循环使用。为防止碳酸铵盐类在低温部分结晶析出，堵塞管道，在冷却器入口加入适量的高压软水。

加氢车间的一、二、三套工业装置，除一套多一个热分离器外其他各套虽然反应器及换热器个数不一，设备规格也不一样，但其工艺流程基本一致，故各套流程图不一一分述。

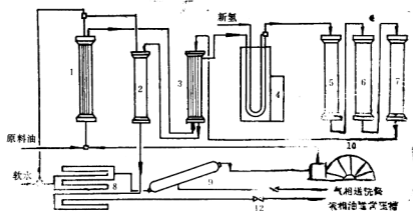


图14-1 加氢工艺流程示意图

1. 一热交； 2. 热分； 3. 二热交； 4. 加热炉； 5. 一反； 6. 二反；
7. 三反； 8. 冷却器； 9. 高分； 10. 循环压缩机； 11. 气相减压； 12. 液相减压；

二、原料油、氢气性状与催化剂种类及性状

(一) 原料油性状

这次工业放大生产，系用常三、减二、减三的宽馏份混合油为原料油，其油性见表14-1

表14-1 原料油性状

取样地点	分 项 目	馏 程 ℃					干点	碱性氮 ppm	凝固点℃	备 注
		初馏点	10%	50%	90%	95%				
控制指标		小于 260℃					小于 540	小于 500	小于 +50	
11月13日 207号罐		284	364	430	499	514		232	+44	
12月20日 207号罐		323	380	435	500	514		244	+43	

(二) 氢气性状

表14-2 氢气性状

氢气类别		铜洗氢	水洗氢	循环氢	备注
组成 %	CO ₂	0	1.0	H ₂ S 0.2~0.1	控制<0.01%
	O ₂	0	0.1	NH ₃ 0.04~0.097	
	CO	0	2.1	0.4~0.7	
	H ₂	90.7	87.0	68~81	
	CH ₄	2.0	1.9	7~10	
	N ₂	7.3	7.9	12~21	
控制 指标 %	O ₂		≤ 0.2		
	CO		≤ 4.5		
	H ₂		≥ 88	≥ 70	
	CO ₂		< 1.2		

(三) 催化剂种类及性状:

第一段与第二段催化剂的担体均为硅铝或氧化铝, 活性金属组分亦均为钨、钼、镍。但是, 在第二段的催化剂中添加氟化硼组份。表14-3至14-4为所用催化剂的组成及性状。

表14-3 3713催化剂组成及性状

形状及尺寸	堆比重, 克/厘米 ³	表面积, 米 ² /克	孔容, 毫升/克	孔半径, Å	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	WO ₃ %	Ni%	MoO ₃ %
圆柱形 φ 6 × 4	1.04	175	0.325	37	9~10	53~54	20~23	4.5~5.5	9~11

表14-4 3715催化剂组成及性状

形状及尺寸	堆比, 克/厘米 ³	表面积, 米 ² /克	孔容, 毫升/克	孔半径, Å	Al ₂ O ₃ %	F%	B ₂ O ₃ %	WO ₃ %	Ni%	MoO ₃ %
圆柱形 φ 6 × 6 φ 6 × 4	1.04	126	0.32	52	49~51	4~6	7~9	20~23	4.5~5.5	9~11

表14-5 3714催化剂组成及性状

形状及尺寸	堆比, 克/厘米 ³	表面积, 米 ² /克	孔容, 毫升/克	孔半径, Å	F%	B ₂ O ₃ %	WO ₃ %	Ni%	MoO ₃ %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %
圆柱形 φ 9 × 6	1.1	144	0.196	27.2	4.5~5.0	7~9	20~23	4.5~5.5	9~11	46~49	2~3

(四) 催化剂充填情况:

加氢车间第二套装置共有三个反应器, 第三套共有四个反应器。催化剂在各反应器的充

填情况如表14—6。

表14—6 各类催化剂填充情况

催 化 剂	反 应 器		二 反		三 反		四 反		合 计	
	二 套	三 套	二 套	三 套	二 套	三 套	二 套	三 套	二 套	三 套
催化剂种类	3713	3713	3713 3714	3713	3715	3715		3715		
催化剂量(M ³)	1.92	2.77	2.25 2.04	2.29	6.67	4.66		4.62	15.09	14.34

第二套装填催化剂的体积比为：3713：3715：3714 = 2：4：1。第三套装填催化剂的体积比为：3713：3715 = 1：2。

三、催化剂的硫化及操作

3713、3715、3714催化剂皆是硫化型催化剂，在使用前须进行硫化，我们所采用的是筒内硫化方法，其操作要点为：

当催化剂床层以 $\leq 40^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 的升温速度升到 200°C 时进硫化油（用加氢灯油和适量的二硫化碳，碱性氮 $< 10\text{ppm}$ ），然后继续升温，油量根据情况逐步增加，正常硫化时的体积空速为 1.0时^{-1} ，二硫化碳加入量为硫化油的3%（体）。

升温到 $380^{\circ}\text{C}\sim 390^{\circ}\text{C}$ 恒温5~6小时，控制循环氢的硫化氢含量0.9~1.0%； $200\sim 380^{\circ}$ 的升温速度为 $< 15^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 。

在 390°C 稳定数小时并保持加入一定量二硫化碳，当循环氢中硫化氢浓度由1.0%升到1.4%左右时，硫化结束。

工业生产时硫化所需的实际硫量，应至少比理论量高4—7倍。

四、生产条件及其影响

正常生产时，主要控制生成油中 $> 320^{\circ}\text{C}$ 馏份的凝固点（控制在 $7\sim 11^{\circ}\text{C}$ ，此时相应的生成油比重 D_{4}^{20} 为0.75~0.77）。用反应温度来调节。

正常生产时工艺条件为：

压力：200公斤/厘米²

空速：0.5~0.75时⁻¹

氢油比：1500：1

循环氢纯度： $> 70\%$ （含 $\text{NH}_3 < 0.01\%$ ， $\text{H}_2\text{S} > 0.02\%$ ）

（一）反应温度的影响

实验室研究表明：3713与3715催化剂串联时，蜡油在400~420℃（3713催化剂）与435~445℃（3715催化剂）时，精制和降凝效果最好。而在这次工业化生产中（第三套装置），3713平均有效温度在这个范围时，三反、四反的3715催化剂靠自然升温，平均有效温度最高只在420~430℃，未能达到理想的反应温度。

在一定空速条件下，提高和降低反应温度，对润滑油的收率和质量，都有一定的影响。兹摘列数据如表14-7。

表14-7 第三套装置运转数据

温 度 ℃	一反平均温度	411.5	407.7	415	432.8	436
	二反平均温度	412.8	413	417.8	434.7	434.5
	三反平均温度	410.5	422	424.6	447	452.7
	四反平均温度	417.3	422.6	425.5	451.3	455.5
	总平均温度	415.3	416.2	420.7	441.5	445
循环氢纯度 %	82	82.7	82	77.5	81.8	
进油量 米 ³ /时	7.6	7.6	7.6	8.7	8.7	
空速 时 ⁻¹	0.5	0.5	0.5			
生 成 油 分 析	比重 D_4^{20}	0.7600	0.7680	0.7556	0.7517	0.7488
	>260℃收率%	32	46	33	33.5	28
	>320℃收率%	13	18	11	14	12
	>320℃馏份凝固点	6	6	4	4	3

从上表可见：在催化剂一定活性水平时，随着反应温度的提高，生成油比重与凝固点下降，润滑油收率减少，这说明了裂解反应的加深。

与此同时尚可看出：蜡油加氢裂解时反应热较少，整个催化剂床层温差仅10~25℃，最高反应温度亦仅较平均反应温度高10~20℃左右。

为了保持一定的转化率与生成油质量，需要不断提高反应温度。从加氢车间的第三套装置整个生产周期中可以看出：催化剂床层最高温度在420~440℃时，升温较快，总处理量较小，约只占整个处理量的11%左右。如表14-8所列。

表14-8 第三套装置反应温度与处理量的关系

系统最高点℃	<420	425	430	435	440	445	450	455	460	465~468
运转时间, 天数	2	8	6	1	1	9	11	21	47	48
累积运转天数	2	10	16	17	18	27	38	59	106	154
累积处理量 (米 ³)	336.8	1493.4	1240.4	61.6	339.2	2017.4	2327.4	4743.4	9811.2	8344.6
累积处理量/总处理量%	1.1	4.8	4.0	0.2	1.1	6.5	7.5	15.3	31.6	27.8
累积百分数	1.1	5.9	9.9	10.1	11.2	17.7	25.2	40.5	72.1	100

(二) 空速的影响

用3713—3715催化剂，以大庆含蜡油为原料，进行润滑油加氢时，在催化剂同一活性水平和保持相同的润滑油收率的情况下，空速由 0.5时^{-1} 提高至 0.75时^{-1} ，反应温度需相应提高 $15\sim 20^\circ\text{C}$ ，润滑油馏份的凝固点也有所增长。

当反应温度在 $425\sim 440^\circ\text{C}$ 时，由于空速较高(0.75时^{-1})，催化剂的温升太快，达 $0.8\sim 1.1^\circ\text{C}/\text{天}$ 。因此当采用3713—3715 (3714) 催化剂串联流程，进行润滑油加氢时，体积空速以 $0.5\sim 0.6\text{时}^{-1}$ 为宜。

(三) 循环氢纯度与工业氢耗量

循环氢纯度直接影响着加氢分压“及由此而决定的生成油质量与氢耗量。氢耗量与循环氢纯度的关系参见图14—2。实践证明：降低氢气质量，对催化剂的活性和寿命亦有直接影响。催化剂的异构性能迅速下降和生成油中的润滑油馏份的凝固点，迅速上升。

应该指出：上述催化剂的异构活性较差，主要靠裂化降凝，当串联生产时，使加氢操作的前部温度较高，裂化反应加深，致使干气产量较大，氢耗量较高。工业新氢用量达 $350\text{米}^3/\text{吨}$ 以上。

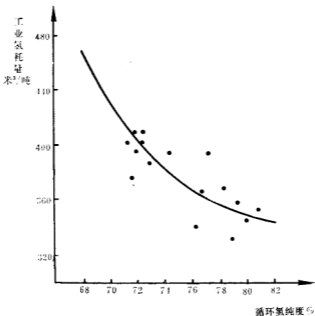


图14—2 氢耗量与循环氢纯度的关系

(四) 催化剂寿命和稳定性

由于第二段3715催化剂，要求较高的起始温度，并且在生产过程中温升较快，故催化

剂寿命较短。第三套装置的3713与3715催化剂串联加氢的寿命为155天。以此计算,处理量为1795吨原油/米³催化剂或催化剂单耗0.613公斤/吨原油。

在这次工业生产中,因未能用固定的空速来考察催化剂的稳定性,加上第一段与第二段的催化剂的串联使用,因而催化剂的稳定性只能从两种催化剂的总温升情况来计算。以三套装置的3713与3715催化剂串联生产周期为例:按床层最高温度计算,其温升系数为0.343°C/天。如按床层平均温度计算,温升系数为0.325°C/天。催化剂稳定性的考察见表14—9:

表14—9 3713—3715催化剂串联加氢在0.6时⁻¹空速时的稳定性考察

累计运转天数	床层最高温度°C	床层平均温度°C	生成油比重D ₄ ²⁰	>260°C收率%	>320°C收率%	>320°C馏份凝点°C
45	430	418.5	0.7775	54	33	16
50	452	414	0.7528	29	12	8
55	460	447.4	0.7542	31	15.5	7
60	463	448	0.7596	34	15	7
65						
70	465	452.2	0.7558	29	16	3
75	463	446.3	0.7583	31	16.5	5
80	465	452	0.7637	34.5	16.5	9
85	460	450	0.7703	41	23	16
90	463	449.9	0.7648	34	21	10
95	455	445.5	0.7718	41	25.5	13
100	462	450.7	0.7624	35	20	9
105	457	448	0.7684	39	19.5	11
110	463	453.4	0.7559	29	16	4
115	459	450.5	0.7677	37.5	19.5	11
120	462	453.1	0.7610	32	17	11
125	463	451.4	0.7656	31	21	10
130	462	454.6	0.7300	37	20	10
137	462	458	0.7705	34.5	23	14
140	465	458.6	0.7651	40	20	13
145	466	460	0.7644	40	28.5	13
152	466	453.5	0.7742	49	24	18

五、加氢生成油及油品性状

(一) 生成油性状:

第三套装置分段取样的生成油分析见表14—10。当时的操作条件为:反应压力=200压力,温度(最高)445°C,空速(体)时⁻¹=0.7,氢油比(体):1200~1400/1,循环氢纯

度76%。

表14—10 生成油性状

项 目		生 成 油	3713催化剂生成油	3715催化剂生成油
比 重	D ₄ ²⁰		0.8071	0.7589
初 沸 点	℃		—	47
5 %	℃		124	—
10 %	℃		178	101
30 %	℃		231	161
50 %	℃		278	212.5
70 %	℃		322	273
90 %	℃		369	337
95 %	℃		>400	340
干 点	℃		—	342
碱 性 氮	%		0.00166	0.00101
溴 价	克/100克		2.281	1.174
硫 含 量	%		0.0081	—
生成油凝固点	℃		+ 8	-23
> 320 ℃收率	%		28.7	11
> 320 ℃凝固点	℃		+26	+ 8

自表14—10可以看出：大庆宽馏份油（320~540℃）经3713催化剂反应后，> 320℃的收率为28.7%，凝固点由原料油的42℃降至26℃。

3713生成油再经过3715催化剂反应，> 320℃收率仅11%，而凝固点进一步降至8℃，生成油干点由原料油的544℃降至342℃前移约200℃，这说明用3713、3715两种催化剂串联加氢，在200压力，445℃的反应条件下，加氢裂解深度较大。

（二）生成油常压蒸馏的物料平衡

加氢生成油经碱洗、水洗、蒸馏切割成所需的馏份。由于加氢生成油较轻，只用常压蒸馏。表14—11为以洗涤生成油为原料，经常压蒸馏后的物料平衡数据。

表14—11 物料平衡表

项 目	馏 份 范 围	收 率 率 (1)	收 率 率 (2)
油 品			
汽油 (重整原料)	初馏~150°	20.1	27.5
煤 油	150°~260°	37.8	39.5
变压器油组份	260°~340°	31.1	22
高速机油组份	>340℃	10.0	8.0
重质馏份 (常压底油)	>430℃	—	2.0
损 失		1.0	1.0

上表中的生成油(1)为第三套装置的加氢生成油,当时加氢原料油(常减压蜡油)干点较轻为450℃左右,反应温度415℃。(2)的生成油为第一、二、三套装置的混合加氢生成油(原料油为常减压蜡油,干点在540℃左右,包括常压三线油在内)。

加氢生成油经碱洗、水洗后送常压塔蒸馏的性状如表14—12所示。

表14—12 加氢生成油性状

比重 D_4^{20}	0.7592	0.7560
恩氏蒸馏: 初馏点	62℃	41.5℃
10%	123℃	101.5℃
50%	240℃	214℃
90%	340℃	338.5℃
160℃ 馏出量	22%	31%
260℃ 馏出量	57%	67%
340℃ 馏出量	90%	90.5%

(三) 产品性状

1 汽油馏份:

为了保证煤油馏份的闪点合格,将汽油干点控制在150℃左右,其性状如下:

馏份范围	比重	初馏点	10%	50%	90%	干点	辛烷值
初馏点~150℃	0.6931	34℃	61℃	96℃	125℃	149℃	57

将该汽油作重整原料油,其实沸点切割为:

馏份	%
<60℃	21.9
60°~130℃	71.0
>130℃	7.1

2. 重整原料油(60°~130℃)族组成为:

碳数	烷烃	环烷烃	芳烃
C ₄	0.4	—	—
C ₅	4.9	0.4	—
C ₆	18.3	6.4	0.1
C ₇	25.2	13.9	0.1
C ₈	17.9	12.4	—
计	66.7	33.1	0.2

3. 煤油馏份性状:

馏份范围	比重 D_4^{20}	初馏点 $^{\circ}\text{C}$	10% $^{\circ}\text{C}$	50% $^{\circ}\text{C}$	90% $^{\circ}\text{C}$	干点 $^{\circ}\text{C}$	闪点 $^{\circ}\text{C}$ (闭)	色度	粘度 (厘沲)	凝固点 $^{\circ}\text{C}$	冰点 $^{\circ}\text{C}$
150 $^{\circ}$ ~260 $^{\circ}$	—	154	167	181	221	262	—	<*1			
160 $^{\circ}$ ~270 $^{\circ}$	0.7787	166	178	205	240	263	55	<*1			
160 $^{\circ}$ ~270 $^{\circ}$	0.7830	166	180	203	242.5	255	48	—	50 $^{\circ}$ 1.22	-35	<-17

4. 航煤130 $^{\circ}$ ~260 $^{\circ}\text{C}$ 馏份实沸点分析

比重 D_4^{20}	初馏点 $^{\circ}\text{C}$	10% $^{\circ}\text{C}$	30% $^{\circ}\text{C}$	50% $^{\circ}\text{C}$	90% $^{\circ}\text{C}$	98% $^{\circ}\text{C}$	冰点 $^{\circ}\text{C}$	芳烃 %	闪点 $^{\circ}\text{C}$	粘度 20 $^{\circ}\text{C}$	热值 仟卡/公斤
0.7768	146.5	164	175.5	191.5	234.5	246.5	-58	5.6	38	1.62	10400

5. 变压器油馏份:

馏份范围 $^{\circ}\text{C}$	比重 D_4^{20}	初馏点 $^{\circ}\text{C}$	10% $^{\circ}\text{C}$	50% $^{\circ}\text{C}$	90% $^{\circ}\text{C}$	干点 $^{\circ}\text{C}$	闪点 (开) $^{\circ}\text{C}$	凝固点 $^{\circ}\text{C}$	粘度 50 $^{\circ}\text{C}$
260 $^{\circ}$ ~340 $^{\circ}$ *	0.7941	268	278	296	326	340	131	-9	3.36
260 $^{\circ}$ ~340 $^{\circ}$	0.7900	269	287	304	337	342	138	-12	3.67
270 $^{\circ}$ ~340 $^{\circ}$	0.7979	278	284	298	324	338	140	-16	3.64

注: * 是加氢初期切出的变压器油馏份。在加氢中期时该馏份的凝固点有显著降低的趋势。

6. 高速机油馏份性状:

馏份范围 $^{\circ}\text{C}$	比重 D_4^{20}	凝固点 $^{\circ}\text{C}$	粘度 50 $^{\circ}\text{C}$	闪点 $^{\circ}\text{C}$
340~430 $^{\circ}$	0.8045	+7 $^{\circ}\text{C}$	6.45	>150 $^{\circ}\text{C}$
340~430 $^{\circ}$	0.8071	+6 $^{\circ}\text{C}$	6.03	175 $^{\circ}\text{C}$

7. 常压底油质量性状

馏份范围 $^{\circ}\text{C}$	比重	凝固点 $^{\circ}\text{C}$	闪点 $^{\circ}\text{C}$	粘度 50 $^{\circ}\text{C}$	备注
>430 $^{\circ}\text{C}$	0.8111	+22	—	13.32	常三尾油 (初馏390 $^{\circ}\text{C}$)
>430 $^{\circ}\text{C}$	0.8123	+20	210	9.49	
>430 $^{\circ}\text{C}$	0.8173	+10.5	178	6.7	常二尾油 (初馏330 $^{\circ}\text{C}$)

由以上油性分析可看出: 除常二线油可生产10号变压器油外, 其它各线皆不能直接出产品, 必须进行调合。各线产品凝固点较高, 粘度较小, 只能调制一些轻质润滑油。

六、润滑油产品

(一) 25号变压器油

基础油：实沸点蒸馏260~340°C馏份，凝固点-9°C，50°C粘度3.69厘沱，闪点138°C，抗氧化剂采用石油六厂生产的2—6二叔丁基对甲酚（代号264）。

25号变压器油调合后质量如下表：

7001	加入量 重%	0	0.05	0.08	0.1	0.2	0.3
降凝剂	凝固点°C	-9	-12	-16	-26	-44	-43
602	加入量 重%	0	0.2	0.3	0.4	0.6	
降凝剂	凝固点°C	-9	-19.5	-26	-30	-36	
750	加入量 重%	0	0.2	0.4	0.6		
降凝剂	凝固点°C	-9	-11	-14	-16		

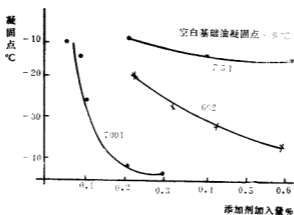


图14—3 降凝剂的选择

自上表可见：7001对260~340°C变压器油馏份的降凝效果最好，602次之，751降凝效果最差。

25号变压器油调合后质量如下表

变 压 器 油		25号—1	25号变压器油标准
添	类别：	抗氧化剂	降凝剂
加	代号：	264	7001
剂	加入量 (重%)	0.2	0.1

变 压 器 油		25号—1	25号变压器油标准
调 合 油	粘度50℃, 厘沱	3.69	<9.6
	粘度20℃, 厘沱	7.74	
	恩氏粘度 (50℃)	1.66	
	恩氏粘度 (20℃)	1.27	
	闪点℃	137	≥135
	凝固点℃	-26	≥-12
	酸值, KOHmg/g	0.07	≥0.05
	灰份 %	0.00262	≥0.005
	机械杂质	无	无
	水溶性酸碱	无	无
质 重	氧化安定性	酸值KOHmg/g 0.0056 沉淀物 0.069	≥0.35 ≥0.1
	介质损失角 20℃ 70℃ 击穿电压 KV 苛性钠抽出物 (级) 1 透明度 (5℃)	0.03 — 43 (级) 1 透明	≥0.5 ≥2.5 ≤35 ≥2 透明

台架试验：在25号变压器油理化指标通过国家标准的基础上，在沈阳变压器厂进行了使用试验，结果表明，在电气性能等方面均尚满意，但在-6.5℃时发现析蜡现象。

(二) 5号高速机油

基础油：①以实沸点蒸馏之260~340℃馏份，凝固点-9~-12℃，50℃粘度3.67~3.69厘沱为一组份，凝固点10~17℃，50℃粘度6.7厘沱之常压塔底重质馏份为另一组份，经调合后再加751降凝剂。②以凝固点为-12℃，50℃粘度3.67厘沱的260~340℃馏份为一组份，另一组份为凝固点为+6℃，50℃粘度6.07厘沱的340~430℃馏份，调合后加751降凝剂。③260~340℃馏份油采用稠化办法解决粘度低的问题。降凝剂的选择：选用凝固点-1℃，50℃粘度4.0以上的基础油加入降凝剂。添加剂降凝效果如表14—13：

表14—13 添加剂降凝效果

类别	加入量%重	添加剂加入后的凝固点℃				
		空	白	0.1%	0.2%	0.3%
751添加剂	-1	-6	-8.5	-11.5	-14.5	
602添加剂	-1	-1	-1	—	—	
7001添加剂	-1	-1	-1	-1	—	

由上表可见, 751 添加剂对 5 号高速机油, 凝固点为 -1°C 的基础油的降凝效果最好, 602 及 7001 添加剂都无降凝作用。

5 号高速机油成品分析见表 14-14

表 14-14 5 号高速机油成品质量

项 目	260~340 $^{\circ}\text{C}$ 馏份 / >430 $^{\circ}\text{C}$ 馏份 = 3/1	260~340 $^{\circ}\text{C}$ 馏份 + 6911*1.5%	5 号高速机油标准
抗氧化添加剂 (264)	0.1%	0.1	—
降凝剂 (751)	0.3%		
粘度 50 $^{\circ}\text{C}$ 厘泊	4.44	4.28	4.0~5.1
凝固点 $^{\circ}\text{C}$	-11.5	-15	≥ -10
酸值, KOHmg/g	0.0084		≥ 0.04
灰份%	0.0024		≥ 0.005
水份%	无		无
机械杂质	无		无
水溶性酸碱	无		无
腐蚀	合格		T3 铜片, 100 $^{\circ}\text{C}$, 3 小时
色度	合格		不大于 100

注: *6911 系增粘剂

5 号高速机油台架试验: 用加氢方法生产的, 理化指标合格的 5 号高速机油从 71 年 10 月在沈阳毛纺厂 B 581 细纱机 13 号机上进行试验以来, 经二个多月运转试验后, 理化指标无明显变化, 与原用石油供应站所供应的锭子油比较, 具有下列特点:

(1) 润滑性能良好: 经两个月运转后, 油质仍清晰, 无浑浊现象, 而原来用石油供应站供应的锭子油, 运转六个月后, 换油时发现油质变坏, 呈乳化状黑灰色, 且内含大量磨损铁屑。这说明加氢油润滑性能良好, 对于机械磨损起到保护作用。

(2) 对金属无腐蚀性: 原石油站供应的锭子油, 使用六个月后对机件有腐蚀现象, 润滑部分表面有黑色斑痕, 而我厂生产的 5 号高速机油, 无腐蚀斑痕。

除上述 25 号变压器油和 5 号高速机油两种产品正式投入生产外, 为了进一步摸清油性, 为生产找出更多生产方案, 在试验室内试调了如下十种产品:

① 260 $^{\circ}$ ~340 $^{\circ}\text{C}$ 馏份油直接作 10 号变压器油, 理化指标可合乎国家标准。

② 260 $^{\circ}$ ~340 $^{\circ}\text{C}$ 馏份油加入抗氧化剂 264 0.2%, 降凝剂 0.2%, 可生产 40 号变压器油。110 千伏电缆油, 电开关油, 理化指标, 除凝固点偏高和在 -20°C 时析蜡外, 其它指标均通过国家标准。

③ 试调的 2 号电容器油: 260~340 $^{\circ}\text{C}$ 馏份油加入 7001: 0.2%, 264: 0.2%, 6911: 6% 后作了一般分析, 因为稠化后发现严重沉淀, 油样混浊, 故未作进一步考察。

④ 主轴油: 车床主轴油, 6 号精密车床主轴油的存在问题为在 $+5\sim 7^{\circ}\text{C}$ 有析蜡现象。2 号、4 号精密车床主轴油, 车床主轴油防锈性皆不合格。

⑤ 高速机油方面：7号高速机油在7°C左右有析蜡现象；色度不合格。（5号高速机油在3~5°C时有析蜡现象）。

十种调合产品的质量见表14—15：

表14—15 试验室试调十种产品质量

油 品 名 称	10号变压器油	110KV电燃油	电开关油	2号电容器油	7号高速机油	车 床 主 轴 油	2号精密车床主轴油	4号精密车床主轴油	6号精密车床主轴油	40号变压器油
添加剂名称及加入量 %		7001~0.2 264~0.2 0.2	7001~0.2 264~0.2 6911~6	7001~0.2 264~0.2 6911~6	751~0.8 264~0.1					7001~0.2 264~0.2 0.2
基 础 油	260~340°C 馏 份	260~340°C 馏 份	260~340°C 馏 份	260~340°C 馏 份	260~340°C 馏 份					260~340°C 馏 份
粘 度 20 °C	7.74	7.74	7.74	22.19						7.74
粘 度 50 °C	3.69	3.69	3.69	9.58	6.00	6.21	1.12	3.66		3.69
凝 固 点 °C	-12	-44	-44	-32	-11.5	-11	-35以下	-16		-41
闪点°C (闭口)	138	138	138	138	147.5	159	48	132		138
酸值 KOH mg/g	0.007	0.007	0.007	0.007	0.0084					0.007
灰 份 %	0.00262				0.003		无	无		
水 份	无				无	无	无	无		
机 杂	无				无	0.0043	0.0021	0.0048		
氧化安定性	酸值, KOHmg/g	0.056								
	沉淀物 %	0.069								
水溶性酸碱	无				无	无	无	无		
介质损失角(20°C)	0.03					0.2 加6411	1.5	1.0	0.5	
击穿电压KV	43					可合格	可合格	可合格	可合格	
腐蚀铜片						合格	合格	合格	合格	合格
色 度 毫 米					30					

七、小 结

(一) 采用3713与3715 (或3714) 催化剂两段串联的加氢工艺, 以大庆宽馏份减压蜡油

为原料，在200大气压下进行润滑油加氢，可获得轻质润滑油（变压器油，高速机油等），收率30~40%。

（二）由于催化剂的选择性较差，尤其是异构性能差，不仅对蜡进行了裂解，同时润滑油的理想组份也遭到了严重破坏。因此，加氢生成油较轻，产品凝固点高，粘度低，仅能生产轻质润滑油。

（三）3713、3715、3714催化剂加氢的起始温度较高。在 $0.5\sim 0.75$ 时⁻¹空速时催化剂最高点温度即达430°C以上（平均温度420°C），从而导致了大量的裂解降凝，润滑油的粘度大幅度的降低。

（四）由于起始温度较高，另外又受设备条件的限制，加热炉的最高温度只能达470°C，所以催化剂的使用寿命较短，催化剂单位处理量很低，并且生产也常常在设备允许的最高温度边缘下运转。

（五）从运转实践来看，两段串联工艺有缺点，对不同作用的催化剂的活性不能充分发挥。因为反应器之间的温差不易随意调节。如照顾前部精制催化剂的温度要求，则后部的裂解反应达不到要求。如考虑后部异构裂解催化剂的作用，则前部精制催化剂势必要在较高温度的下运转，也变成了裂解加氢，致使产品过轻，粘度降低很多。

（六）本法生产的25号变压器油和5号高速机油，理化指标已经通过国家标准，但存在析蜡问题。25号变压器油在-6.5°C析蜡，5号高速机油在3~5°C析蜡。可是从沈阳变压器厂和沈阳纺织厂的使用情况来看，析蜡问题还不影响使用。5号机油的润滑性能良好。25号变压器油的电气性能等方面是符合要求的。

（七）润滑油产品存在不同程度上光安定性不好，馏份愈重沉淀愈多。

第二节 3722催化剂的润滑油加氢

在工业装置上对3713、3714、3715等催化剂进行了全面考查的基础上，使我们认识到：必须要进一步提高催化剂的异构性能，才能满足生产要求。因此，接着又做了大量的工作。在制备和评价了200多种催化剂后，发现以氧化铝为担体的3722型催化剂具有较好的降凝活性，但因当时氟化硼—乙醚原料未能解决，没进行工业放大试生产。1971年11月，根据部召开的润滑油加氢汇报会精神，对3722催化剂制备工艺进行了改进，在试验室解决了制备过程中的重复性的基础上，在100毫升微型装置上进行了2800小时的生命试验和一立升规模的1000小时的产品方案试验，并于1972年4月进行了工业放大。

一、作为加氢裂解脱蜡催化剂

（一）3722催化剂性状：

3722催化剂是以氟化硼与氧化铝组合为担体，非贵金属为金属组份，其性状如表14-16。

（二）试验室催化剂的生命试验

于试验室解决了催化剂制备过程中的重复性问题（见表14-17）的基础上，在100毫升

表14-16 工业3722催化剂物化性状

粒度毫米	批 次	化 学 组 成				表面积 米 ² /克	孔 容 毫升/克	孔半径Å	耐压强度 公斤/厘米 ²
		WO ₃	MoO ₃	Ni	F				
φ 9 × 6	4	22.49	9.2	4.45	4.79	86.4	0.179	41.4	175
φ 5 × 6	6	21.2	10.89	4.69	4.66	113.5	0.180	32.3	116
φ 6 × 6	8	21.59	10.50	4.71	5.13	106.7	0.181	33.6	128

装置上,进行了2800小时的寿命试验和一立升装置的1000小时放大产品方案试验,结果分别列于表14-18和表14-19。可以看出这种催化剂在第二段加氢中的稳定性较好,并且在一立升放大的过程中,活性稳定性显得更好一些。这是由于一立升的操作因素影响较100毫升为小之故。

试验用的原料油为大庆减二、三线混对油经3713催化剂加氢的精制油,其性状见下表:

恩 氏 分 馏												凝固点℃	碱性氮ppm	D ₄ ²⁰
初馏点	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%			
254	370	391	417	434	450	467	480	499	517	540	554	+49	81	0.8702

表14-17 3722催化剂制备的重复性

催化剂编号	压 力 公斤/厘米 ²	温 度 ℃	氢油比(体)	空速时 ⁻¹	生成油中>320℃馏份	
					收 率 %	凝 固 点 ℃
101	200	425	1500/1	1.0	18.6	+10
120	200	425	1500/1	1.0	18.1	+11
144	200	420	1500/1	0.5	11.5	+10
144T	200	425	1500/1	1.0	21.4	+12

表14-18 3722催化剂寿命试验

连续运转小时	反应温度℃	空速时 ⁻¹ (体)	压 力 公斤/厘米 ²	氢油比(体)	生成油中>320℃馏份	
					收率%(重)	凝固点℃
800	390	0.5	150	1500	37.3	13
1280	405	0.5	150	1500	25	14.4
1440	410	0.5	150	1500	21.1	11.5
1600	410	0.5	150	1500	28.5	13
1760	410	0.5	150	1500	30.2	16
1800	425	1.0	150	1500	30.2	16
2280	430	1.0	150	2000	33.1	15.4
2510	440	1.0	200	2000	27.2	15.1
2800	440	1.0	200	2000	22.2	13

表14-19 3722催化剂一立升放大运转结果

运转小时	压力 公斤/厘米 ²	空速 时 ⁻¹ (体)	温度 ℃	氢油比(体)	生成油中>320℃馏份	
					收率%(重)	凝固点℃
100	150	0.5	405	1500/1	24.5	12
200	150	0.5	408	2000/1	16.8	9
300	150	0.5	410	2000/1	19.4	9
400	150	0.5	410	1500/1	14.5	8
500	150	0.5	410	1500/1	15.7	9
600	150	0.5	410	1500/1	13.4	9
700	150	0.5	410	1500/1	16.3	8
800	150	0.5	410	1500/1	14.8	9
900	150	0.5	410	1500/1	15.6	5
950	150	1.0	415	1500/1	15.8	10
1020	150	1.0	412	1500/1	14.6	9

(三) 一立升装置产品方案考查

在一立升运转过程中,分别收集0.5和1.0空速的加氢生成油,考查产品方案。空速0.5时可以直接取得凝固点低于-25℃的变压器油,而空速1.0时,同样切割260—340℃沸程,凝固点只有-22℃。其它理化指标都符合规格要求。变压器油在上海炼油厂进行台架试验,经过800多小时的连续运行,油性稳定。结果列于表14-20、表14-21、表14-22。

表14-20 催化剂一立升装置加氢产品方案

原料油:大庆减二、三线混对馏份3713催化剂精制油

加氢条件:150公斤/厘米²、温度405~412℃、氢油比1500/1

	0.5				1.0			
	初~125℃	125~260℃	260~340℃	340~440℃	初~125℃	125~260℃	260~340℃	340~440℃
沸程范围	轻汽油	航煤	变压器油	机械油	轻汽油	航煤	变压器油	机械油
产品名称	10	48	27	10	22.3	45.2	21.6	9.5
收率%(对生成油)	0.7114	0.7780			0.7011	0.7766		
比重D ₁₅ ²⁰		-61				<-60		
冰点℃			-26				-21.5	
凝固点℃								
粘度(厘沱)		1.69		8.1			3.37	7.2
v ₂₀ ℃			3.51					
v ₅₀ ℃			0.0216					
灰份%		1.5	0.022				139	
酸值			137					
闪点℃		5.2						
芳烃%		10381						
热值,仟卡/公斤								
介质损失角			0.0003					
25℃			0.0003					
70℃								
164小时氧化后的: (加0.2% 264)			0.0485					
酸值			0.0141					
沉淀物								

表14-21 3722催化剂变压器油台架试验

运行累计小时	100	250	400	500	600	750	800
水溶性酸变化	0.0078	0.0093	0.0086	0.0093	0.0093	0.0083	0.0093
酸值变化	0.039	0.042	0.042	0.034	0.039	0.042	0.042

表14-22 3722催化剂生产的变压器油试验前后质量对比

指标项目	粘度 (厘沱) 50℃	凝固点℃	闪点℃	酸 值	灰份%	反 应	透明度 (50)	水溶性酸	色 度	钠抽出境
试验前	3.33	-39	137	0.056	无	中	透明	0.0012	小于* ₁	1
试验后	3.365	-33	135	0.042	0.0078	中	透明	0.0093	* ₁ ~* ₂	1

(四) 工业3722催化剂活性评价

工业3722催化剂的活性评价是在接近工业条件下,在100毫升装置上进行的。所用的氢气为工业装置的循环氢,催化剂首先在反应筒中进行高压予硫化,硫化油为本厂加氢灯油馏份加入3.2% (体)的二硫化碳,硫化操作升温速度为:在室温至200℃范围内控制每小时 $40 \pm 5^\circ\text{C}$,此时废气为每小时100立升,当升温到200℃时加入硫化油,体积空速1.0,氢油比1000:1,这时升温速度减为 $15 \pm 5^\circ\text{C}/\text{时}$,温度到达390℃后恒温硫化6~8小时,取尾气测H₂S含量,当尾气中的H₂S含量达0.6%以上时硫化完毕,切换原料油,进行活性评价。

活性评价的指标是加氢生成油经小柱切割取 $> 320^\circ\text{C}$ 馏份的收率和凝固点做为润滑油加氢降凝活性指标。评价结果列于表14-23。

表14-23 工业3722催化剂活性评价结果

原料油:大庆减二、三线混对油经3713催化剂加氢精制后碱性氮81ppm,凝点+49℃, $D_4^{20} = 0.8762$

运转次数	催化剂 采样批号	评 价 条 件				生成油中 $> 320^\circ\text{C}$ 馏份	
		压力 (气压)	温度 (℃)	空速时 ⁻¹ (体)	氢油比 (体)	收率% (重)	凝固点℃
1025	P-1	200	425	1.0	1500/1	23.25	+13
1125	P-2	200	425	1.0	"	28.4	+10.2
1026	P-3	200	420	1.0	"	14.5	+4
1216	P-4	200	425	1.0	"	16.7	-1
1028	P-5	200	425	1.0	"	15.4	+11
1218	P-6	200	425	1.0	"	20	+13
1029	P-7	200	420	1.0	"	7.6	-2
		200	420	1.0	"	25.3	+11
1219	P-8	200	425	1.0	"	16.6	+13
1220	P-9	200	425	1.0	"	12.4	+11

工业3722催化剂活性评价结果表明活性达实验室水平

(五) 工业3722催化剂加氢“一顶三”产品方案小型试验结果

为了寻找3722催化剂工业使用时不同原料油加氢后所得生成油的性状及产品调合方案。结合我厂实际情况，在试验室内对大庆减二、三线精制油，加氢尾油（蒸馏塔底油），常三线三种原料进行了考查。

1. 原料油

表14-24 原料油性状

项 目	减二、三线油		加氢尾油	大庆常三线油
	精 制 前	3713精制后 (空速1.0)		
馏程：初馏点	294	—	252	357
℃				
5%	364	349	346	414
10%	380	368	358	423
30%	414	404	390	436
50%	440	432	412	448
70%	469	466	437	464
90%	515	522	488	509
95%	530	549	511	525
比重 D ₄ ²⁰	0.8669	0.8609		
粘度 (100℃) 厘沱	6.01	5.34		4.36
凝点℃	+47	+46	+36	+47
碱性氮	0.0290	0.0077	0.0048	0.014
硫 %	0.7515	0.147		
芳烃 %			0.66	
备 注	※加氢尾油系工业加氢装置（一、二、三套）蜡油加氢所产生成油，经常压脱去汽灯油后之塔底尾油。			

由表14-24可见：减二、三线油经3713催化剂精制后脱硫率可达65%，脱氮率达73%。其精制效果仍不及经深度加氢后的加氢尾油，精制油中的碱氮含量比加氢尾油中碱氮量高60%，常三线油因未经过精制处理，杂质含量比精制油和加氢尾油都高得多。因而，从3722催化剂的活性、寿命等考虑，三种原料以加氢尾油为最佳，其次是减二、三线精制油，常三线油最差。

2. 加氢条件及生成油实沸点切割收率

工业3722催化剂加氢是在100毫升微型装置上进行的，用工业循环氢。生成油切割是在实验室实沸点蒸馏装置上进行的。

由表14-25可看出，不同的原料油对3722催化剂加氢条件、润滑油性质及收率，均有较大的差异。在以加氢尾油为原料时除了反应温度比其它二种原料油低25℃外，润滑油收率分别比精制油及常三线油高一倍与20%左右。从生成油切割所得的轻馏份外观色来看，加氢尾油色接近水白，其它二种原料油则均呈淡黄色。

表14—25 3722催化剂加氢条件及生成油性状

试验编号		1126—1	1126—3		1126—4
原料油		减二、三精制油	加氢尾油		常三线
加 氢 条 件	压力 公斤/厘米 ²	200	200	200	200
	温度 °C	430	495	410	430
	空速 时 ⁻¹ (体)	1.0	1.0	1.5	1.0
	氢油比 (体积)	1500	1500	1500	1500
生成油性状:					
>320°C收率%		18.7	38.8	25.7	32
>320°C凝点°C		+16	+8	+2	+25
实沸点切割收率%					
(对生成油)					
初~60°C		0.84	1.91	0.8	0.1
60~130°C		16.40	6.45	11.3	8.64
130~165°C		9.62	6.01	7.1 (130~160)	8.0
165~310°C		44.76	38.58	40.6 (160~310)	35.88
310~340°C		6.18	11.1	10.7	6.8
>340°C		16.1	33.6	24.6	38

3. 几种产品调合方案

方案1: 以变压器油、高速机油为主的轻质润滑油方案

(1) 初~165°C馏份作车用汽油, 产品性状如下:

表14—26 初~165°C馏份性状

加氢原料油	减二、三线精制油	加氢尾油	常三线
收率% (重) (对生成油)	26.86	14.37	16.74
比重 D_4^{20}	0.7221	0.6943	0.7170
恩氏分度: 初馏点	75	55	74.5
10%	92	91	98
50%	116	119	124
50%	141	150	149
干点	166	183	170
辛烷值 (空白)	<45	<45	<45

从上述结果看, 汽油除10%点较高外, 其它都能符合规格, 辛烷值由于系小型装置产品, 油样数量不足, 故只测了空白辛烷值。

如将60~130°C馏份作重整原料, 则芳烃潜含量偏低。三种原料之芳烃潜含量分析结果如表14—27。

表14-27 芳烃潜含量分析

原 料 油	减二、三线精制油	加氢尾油	常 三 线
芳 烃 潜 含 量	34.3	20.7	35

(2) 165~310°C馏份作低凝点柴油:

表14-28 165~310°C馏份性状

项 目	减二、三线精制油	加 氢 尾 油	常 三 线
比 重 D_{4}^{20}	0.7905	0.7829	0.7846
馏程: 初馏点	—	189	185
50%	222	232.0	232
90%	277	285	278
干点	293	298	293
凝点 °C	< -35	< -36	< -40
闪点 °C	62	71 71.5	64
粘度 v_{20}°	2.49	2.89 3.23	2.71

(3) 265~340°C馏份作变压器油

表14-29 265~340°C馏份性状

项 目	减二、三线精制油	加 氢 尾 油	常 三 线
收率% (重)	18.01	26.97	17.3
粘度 (50°C) 厘沱	3.57	3.74	3.4
闪点 °C	137	139	142.5
凝点 °C	-18	-38	-19
加0.1% 7301 凝点	< -15	< -45	< -45

从上表可见265~340°C馏份作变压器油时, 从理化指标来看是完全符合规格要求的。但3722催化剂加氢“一顶三”变压器油的氧化后的酸值与沉淀, 大大超过了老三套油。经加0.15% 醌茜后, “一顶三”变压器油的抗氧化安定性基本上与五厂“老三套”产品相近似。试验结果列于表14-30。

表14-30 变压器油氧化安定性考察

油 样 来 源	酸 值 毫 克 KOH/克	沉 淀 (%)
五厂老三套产品	0.1397	0.00963
3722加氢“一顶三”变压器油 (空白)	25.042	3.6178
同上油加0.2% 264	0.4135	0.0143
同上油加0.2% 264 0.15% 醌茜	0.2067	0.0103

(4) >340℃馏份与265~340℃变压器油馏份调合,生产五号或七号高速机油。

表14—31 >340℃馏份与265~340℃馏份调合油性状

3722 加氢原料油	减二、三线油	加氢尾油	常 三 线
265~340℃:>340℃馏份	3:1	3:1	3:5:1
v50 厘沱	4.48	4.35	4.14
凝点 ℃	-2	-8	+4

上述基油在加入适量的751降凝剂及6911添加剂稠化后,即可生产五号或七号高速机油。

方案2:以加氢尾油为原料,在1.5空速下,所得生成油调合以十号机械油为主的润滑油方案

表14—32 以生产10号机械油为主的润滑油方案

	初~170℃汽油	170~340℃ 低凝点柴油	>340℃ *10机械油
实沸点收率%	22.2	48.4	24.6
比重 D_4^{20}	0.7016	0.7858	
初馏点 ℃	69.5	闪点℃: >71.5	195
10% ℃	93	凝点℃: <-40	+2; 加0.2%751后为<-20℃
50% ℃	121	粘度(20℃): 3.81	v50℃=7.97
90% ℃	151	十六烷值: 65	残炭: 0.014
干点 ℃	173	—	—
辛烷值(空白)	45	—	—
胶质	<2	—	—

所列产品除汽油10%馏出温度偏高外,其它各项质量均能符合汽油,低凝点柴油,十号机械油规格。

(六) 3722催化剂用3705催化剂精制油进行异构裂解的工业试验

1972年10月及1973年5月,在加氢车间第三套装置进行了两次以3722催化剂用3705催化剂精制油进行异构裂解的试验,试产二十五号变压器油及五号、七号高速机油。在四个反应器内分别装入颗粒为 $\phi 6 \times 6$ 的3722催化剂14920公斤与颗粒为 $\phi 9 \times 6$ 的3722催化剂14840公斤。

1. 原料油与生成油

原料油为大庆减二、三线油(自然混对比),在200压力、425~430℃及使用3705催化剂的条件下加氢精制,经热高压分离器拔头后的液相油简称3705加氢尾油。其性状见表14—33。

3705加氢尾油经3722催化剂,在200压力、390~440℃、空速0.65~0.77、氢油比(体)1500:1的条件下加氢异构裂解,生成油性状见表14—33。

2. 反应温度:

第一次运转时,反应最高温度由423℃升到429℃的时间为31天,平均温升为0.193℃/天。

表14—33 3722催化剂异构裂解原料油及生成油性状

油 别	比重 D_{4}^{20}	初馏点	10%	50%	90%	碱 氮 ppm	v50℃ 原花	v100℃ 原花	凝固点℃	回收%
减二、三线馏对油	0.8356	247	363	423	488	219	—	5.0	+45℃	
3705加氢尾油	0.8100	191	361	425	500	<30	—	4.35	+44℃	
生成油	0.7650	42	166	372	507	—	7.62	2.68	>320℃ +13	>320℃ 22

第二次运转时，反应最高温度由423℃升至429℃仅为11天，平均温升为0.545/天。降凝效果在第二次运转时也较差。详见表14—34，估计这种差别是由于催化剂的颗粒大小所致。

表14—34 催化剂异构裂解反应温度

油量 米 ³ /时	第一次运转	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2
	第二次 * #	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
总平均反应温度℃	第一次 * #	419.4	417.3	420.6	413.2	420	414.6
	第二次 * #	418.3	418.6	418.9	420.4	417	423.8
>320℃馏份	第一次 * #	1	3	—	—	—	—
凝固点℃	第二次 * #	11	12	11	2	12	10

从生成油切取270~340℃润滑油份，第一次运转为20~25%，而第二次运转为15%左右。

3. 生成油实沸点切割情况：

表14—35 生成油切割性状

混合生成油	初馏点~270℃%	270~340℃%	>340℃%	>320℃凝点	v50℃
	I	65	21	14	-12℃
II	69	19	12	-14℃	7.85

混合生成油在实验室切割后的变压器油馏份性状见表14—36。

表14—36 270~340℃馏份(生产25号变压器油)小釜切割数据

项 目	收 率 %	凝 固 点 ℃	闪 点 ℃
馏份范围℃			
270~310℃	8.8	<-35	
270~320℃	12.7	-35	
270~330℃	16.3	-36	
270~340℃	17.2	-36	14

二、3722催化剂作为加氢精制催化剂

我厂在进行研究润滑油加氢“一顶三”的加氢降凝催化剂过程中，发现进料中的有机氮化物对催化剂活性影响很大。试验室工作表明：3722作为加氢精制催化剂，脱氮效果比3713催化剂强，采用3722作为第一段的加氢精制催化剂，其作用除脱除原料油中的氮、硫、氧等非烃类化合物外，尚可使抗氧化安定性和粘温性能较差的多环芳烃加氢开环或加氢饱和，以改善油品的粘温性能和抗氧化安定性。因而如改用3722催化剂所生产的加氢精制油，在300℃左右经热高压分离器闪蒸后的重馏份作为第二段加氢降凝的进料，对第二段催化剂的活性是有利的。

3722加氢精制催化剂的工业化运转

采用3722催化剂作为润滑油加氢“一顶三”的第一段加氢精制用的工业化生产是在1973年10月份开始的。经过一年的运转来看：催化剂活性是稳定的。在起始反应温度380℃，空速变化频繁：从0.7~1.4时⁻¹，原料油馏份波动较大：常三线油，减二、三线自然混对油或纯减三线油交替使用；并在多次开工、停工的条件下，催化剂平均升温速度为0.128℃/天，脱氮率始终保持在93%以上，液相和气相生成油收率稳定在98%以上，操作一直比较平稳。选择性亦较好，精制操作条件亦较缓和：床层最高反应温度从起始380℃上升至418℃，裂化反应轻微。其液相生成油100℃粘度稍有降低（约降1~1.5厘沱）。

3722催化剂作为第一段加氢精制催化剂用的原料油性状如表14—37。

表14—37 加氢精制原料油性状

	I		II	
	大庆减二、三线自然比混对油		大庆减三线油	74—10—5
比重: D ₄ ²⁰	0.8369	0.8114	0.8440	0.8421
馏程: 5%	364	345	初馏点 337	336
10%	381	399	405	399
30%	416	—	445	—
50%	444	451	472	450
70%	476	—	496	—
80%	526	509	536	519
85%	546	—	549	—
减氮 ppm	270	594	303	271
凝点 ℃	+48	+48	+48	+47
v 100℃	6.32	6.19	6.8	7.13
族组成分析% (重)				
烷+环烷	84.4			
单芳	9.0			

	I	I
双芳	4.2	
三芳	2.4	
粘度指数	95	
残炭 %	0.069	0.3
灰份%		0.002

加氢精制操作条件及生成油性状见表14—38

表14—38 加氢精制操作条件及精制油性状

		减二、三线油精制		减三线油精制	
加 氢 条 件	总压 公斤/厘米 ²	200	200	200	200
	氢分压 "	176	165	175	170
	一反平均温度℃	383	390.8	390.5	394
	二反 "	381	398	388.3	400.1
	三反 "	386	398	387.7	402.9
	床层最高温度			396	409
	总平均温度℃	383.3	395.6	388.7	399
	空速 (体) 时 ⁻¹	0.9	1.35	0.75	1.15
	氢/油 (体)	850/1	780/1	1500/1	850/1
生 成 油 性 质	馏程	热分液相油		热分液相油	
	D ₄ ²⁰	0.8260		0.8199	0.8247
	5%	333	349	初馏点214	—
	10%	354	388		
	30%	396	424		
	50%	427	450	—	427
	70%	461	475	129	453
	90%	501	515	—	474
	95%	517	527	498	508
	碱基ppm	20	—	—	—
	凝点 ℃	+47	+46	16.0	4.33
	v 100℃	5.23	5.32	+46	+48
	灰组成: 烷+环烷%	92.1		5.52	5.53
单芳	7.1			湿价 2.2	
双芳	0.5				
三芳	0.3				
粘度指数	115				

由表14—38中可看出：3722催化剂用作加氢“一项三”第一段加氢精制催化剂，在起始反应温度380°C，反应压力200气压（氢分压170气压），体积空速0.75~1.4，氢油体积比1200~1500:1条件下，可将原料油中300 ppm之碱性氮脱至25ppm以下，多环芳烃小于2%，馏程前移20~30°C，残炭量则由0.1%降至0.03%，凝固点无明显变化，仍为+46°C，基本上满足第二段降凝对原料油之要求。

第一段3722加氢精制物料平衡见表14—39

表14—39 3722加氢精制物料平衡

进 料 %			出 料 %		
原料油	100		热分液相生成油	93.0	
氢	1.2		热分气相生成油	5.4	
			气态烃	2.3	
			损 失	0.5	
合 计	101.2			101.2	

热分气相油的产品分布：（对热分气相油）

汽油	40%
-35°C柴油	25%
农用柴油	20%
脱蜡原料	14.5%
损 失	0.5%

小 结

（一）采用 Al_2O_3 加氟化硼组份为担体，以非贵金属钨—钼—镍为活性组元的3722催化剂，作为加氢裂解脱蜡催化剂，其生成油 $>320^\circ C$ 组份约为20%左右，其凝固点为 $+10^\circ C$ 左右。可调制得变压器油，高速机油等轻质润滑油。但3722催化剂的选择性和异构性均较差。

（二）采用大庆减二、三线（自然比混对）及减三线油为原料，经3722催化剂加氢精制后，经热高压分离器高压闪蒸拔头后的液相油，为第二段的进料，进行加氢降凝，是生产润滑油的良好原料。

（三）3722催化剂用加氢尾油（大庆减二、三线与常三线油经3722催化剂加氢所产生的生成油，经常压拔去汽、灯油之塔底油）为原料油，可采取汽油——低凝点柴油——变压器油——高速机油的产品切割方案。

（四）3722催化剂可用3705催化剂的精制油（大庆减二、三线自然混对油，经加氢，在热高压分离器拔头后的液相油）为原料油，进行异构裂解加氢生产五号、七号高速机油及二十五号变压器油。

第三节 3652加氢裂化催化剂

中国科学院大连化学物理研究所推荐的219型加氢裂化催化剂,适用于中等含氮量的大庆含蜡重柴油一段加氢裂化,生产汽油,喷气燃料和低凝固点柴油。该催化剂具有较好的活性、选择性和稳定性。一九六五年二月,石油部在抚顺召开了加氢异构裂化会议,决定在我厂进行微型评价,与半工业化放大。在微型试验装置完成了验证评价试验和2000小时的稳定性试验后,从65年上半年起,进入了1.5m³装置的半工业化放大试验。经过了5000多小时的运转试验后,于九月十六日完成了80m³工业化催化剂的生产。工业催化剂代号为3652。

一、微型装置评价试验

(一) 试验目的:

1. 验证3652甲型单独使用和与3652乙型组合使用的效果,据推荐单位介绍:甲型催化剂在放大颗粒后选择性较差,乙型在放大颗粒后能保持优良裂化选择性。而组合催化剂在空速为0.8时⁻¹时,稳定性要比单用甲型催化剂在空速1.0时⁻¹为佳。

2. 考查3652催化剂放大的条件下的性能差别。反应条件:空速1.0,氢油体积比 1500:1。评价试验所用催化剂型号、装入量、试验条件列于表14-40

表14-40 试验用催化剂与试验条件

试验代号	催化剂类型及批号	装入催化剂		试验条件		
		量(毫升)	床层高度* (毫米)	氢分压	空速	氢油体积比
403	219甲型-59	50	230	115	1.0	1500
	219乙型-60	50				
773	219甲型-59	50	200	115	1.0	1500
	219乙型-46	50				
802	219甲型-55	100	220	115	1.0	1500

* 100 毫升催化剂床层的理论高度为 227 毫米

(二) 原料油与氢气:

评价试验初期试用了石油七厂的320~486°C重油馏份,以便和大连化物所试验结果作比较。800小时 after 换用石油二厂的340~460°C重柴油馏份,两种原油的性状列于表14-41。

表14-41 原料油主要性状

原料油来源	石油七厂	石油二厂
原料油性状		
比重 D_{4}^{20}	0.8656	0.8577
初馏点 $^{\circ}\text{C}$	315	359
10%	348	360
30%	369	377
50%	393	398
70%	417	416
90%	452	440
干点	485	459
凝固点 $^{\circ}\text{C}$	+38	+40
总氮 ppm	430	390
碱性氮 ppm	182	200
残价 克溴/100克	5.2	—

原料油在使用前加入 0.5% 元素硫。试验所用氢气系加氢车间的循环氢。由于加氢车间各套装置所用的催化剂不同,循环氢的组成,尤其是 CO 含量不同,其组成如表14-42所列。

表14-42 氢气组成

组成	第一套	第三套
H_2 %	70~72	70~75
CO %	0.1	0.5~1.2
CH_4 %	12	13
N_2 %	14	12
NH_3 ppm	140	280

(三) 评价结果

1. 表14-43列出了与大连所的试验结果的对比结果。从表中可看出:两者有较大的差别。其原因估计是由于氢气中 CO 及 NH_3 等杂质的影响,由于大连所采用的是电解氢,而我厂是用工业氢。

表14-43 评价结果比较表

数据来源	试验编号	试验累计小时	反应条件				反应结果	
			氢分压	温度 $^{\circ}\text{C}$	空速 (体)	氢油比 (体)	收率 % (重)	凝固点 $^{\circ}\text{C}$
219 甲型催化剂								
三厂	803-8	118	115	410	0.8	2030	47.2	17
大连	363-7	121	115	415	1.0	1980	58.0	13

续 表

数据 来源	试验编号	试验累 计小时	反 应 条 件				反 应 结 果	
			氢 分 压	温 度 °C	空 速 (体)	氢 油 比 (体)	~260°C 收 率 % (重)	>260°C 凝固点°C
219甲型与219乙型催化剂组合								
三 厂	403-13	151	115	420	1.0		43.0	—
大 连	149-20	125	115	413	1.01	2130	56.4	4
三 厂	703-23	287	115	420	0.8	2130	48.7	13.5
大 连	149-40	291	115	413	0.83	1920	57.5	- 6

氢气中的杂质对催化剂裂化活性的影响,可从表14—44所列数据看出。在运转期间使用CO含量较高的氢气,发现催化剂裂化活性显著下降。

原料气中CO的影响,见表14—44

表14—44 氢气中杂质对催化剂活性的影响

原料油:大庆350~460°C馏份,含0.5%(重)元素硫

操作条件:总压160气压;

试验号703:空速(体)0.8,氢油比(体)1900:1

试验号403:空速(体)1.0,氢油比(体)1500:1

试验编号	CO含量 % (体)	反应温度°C	运转累 计小时	生成油馏份分布% (重)				260~320°C 馏份凝固点°C
				<130°	130~260°	260~320°	>320°	
703-77	0.1	426	1037	13.8	35.3	14.6	63.0	—
703-94	0.8—1.0	426	1208	9.3	26.6	14.1	50.0	-28.9
703-113	0.1	429	1409	13.0	35.9	14.9	63.8	-35.9
403-62	0.1	424	820	12.9	33.9	14.2	61.0	-28.9
403-76	0.8—1.0	424	960	9.2	27.7	13.1	50.0	-26.9
403-95	0.1	430	1156	13.1	32.7	14.1	59.9	-29.9

2. 按照表14—40所列的试验条件,控制转化率为60% (指原料转化成<320°馏份的产品),所需要的温度。并以此为催化剂的裂化活性,而以产品的凝固点 (包括已裂化的 260~320°C 馏份和原料未反应的>320°C的部分)来表示催化剂的异构化活性,催化剂的选择性则指达到上述转化率时,液体产品的重量收率及产品130~260°C煤油馏份与130°C轻汽油馏份收率的对比值。

表14—45所列的数据表明:催化剂的活性与选择性很好。自表14—46可以看出,催化剂的选择性在裂化深度保持65%以下时趋于一定值。

(四) 稳定性试验:

将近2000小时稳定性试验的数据列于表14—47至14—50。由表中数据可以看出:

1. 在800~2000小时过程中 (均使用石油二厂原料油),催化剂的异构化活性略有下

表14-45 催化剂活性与选择性
原料油用石油七厂重油, 反应条件见表14-40

试验编号	裂化活性		异构化活性		选择性	
	温度℃	转化率%(重)	凝固点℃		液体收率%(重)	煤油/汽油
			260~320℃	>350℃*		
219甲、乙型(403)	420	59.5	-25.6	+23.0	96.7	2.67
219甲乙型(703)	420	66.0	-26.5	+23.6	97.3	2.43
219甲型(803)	420	60.1	-25.2		97.3	2.54

*用石油二厂原料油结果

表14-46 选择性与裂化深度的关系

裂化深度~320℃ 转化率%(重)	产品中馏份分布%(重)			130~260° 馏份与~130° 馏份之比
	~130℃	130~260℃	260~320℃	
75.5	18.8	43.7	13.3	2.38
69	16.0	37.1	15.9	2.32
64.6	13.7	36.3	14.6	2.61
60.4	12.1	33.0	15.3	2.72
55.4	11.1	29.6	14.7	2.66
47.4	8.9	24.4	14.1	2.75

降趋势。表现在产品的260~320℃馏份凝固点升高4~6℃。

2. 从产品的煤油与汽油的比值来看, 变化不大。表明了催化剂的选择性, 在长期运转中是比较稳定的。但从液体产品收率来看, 则略有降低趋势, 这可能由于反应温度升高了, 气体生成率增加的结果。

表14-47 3652甲乙型组合催化剂稳定性试验之一。

操作条件: 总压160气压(氢分压105~115)

空速(体)1.0; 氢油比1500:1

原料油中加入0.5%(重)元素硫 运转编号: 403

运转累计小时	反应温度℃	生成油馏份分布%(重)				130°~260° 馏份冰点℃	260°~320° 馏份凝固点℃	130°~260° 馏份与<130° 馏份之比	原料油
		<130°	130°~260°	260°~320°	>320°				
151*	420	11.7	31.3	15.2	58.2	-70.4	-25.6	2.68	七厂油
253*	420	11.7	30.0	16.2	57.9	-69.4	-27.8	2.59	*
346	420	11.5	34.0	15.5	61.0	-63.2	-21.7	2.96	*
770	422	12.1	34.7	14.9	61.7	-64.2	-30.8	2.87	二厂油
820	424	12.9	33.9	14.2	61.9	-64.7	-28.9	2.63	*
1244	430	12.9	34.1	13.7	60.7	-63.2	-25.9	2.65	*
1433	432	12.9	33.7	13.6	61.2	—	-23.8	2.42	*
1776	436	13.6	32.6	13.4	59.6	—	-26.8	2.40	*

*氢油体积比为2000:1

表14-48 3652甲、乙型组合催化剂稳定性试验之二。

操作条件: 总压 160 气压 (氢分压 105~115)

空速(体) 0.8; 氢油比(体) 1960:1

原料油中加入 0.5% (重) 元素硫 运转编号: 703

运转累计小时	反应温度℃	生成油馏份分布% (重)				130~260℃ 馏份冰点℃	260~320℃ 馏份凝固点℃	煤油/汽油 馏份	原料油
		<130°	130~260℃	260~320℃	<320°				
166	410	8.2	27.2	15.3	56.7	-65.7	-24.1	3.32	七厂油
381	420	12.3	34.5	16.5	63.3	-63.2	-21.3	2.80	"
621	423	15.0	36.4	15.0	66.4	-66.0	-22.0	2.48	"
886	426	14.9	37.6	14.3	66.8	-69.2	-33.8	2.52	二厂油
1057	426	12.6	35.2	15.0	62.8	-65.2	-35.8	2.80	"
1409	429	13.0	35.9	14.9	63.8	—	-35.9	2.76	"
1648	429	12.6	35.1	15.0	63.6	—	-29.8	2.79	"
1885	432	13.7	35.6	15.3	64.6	—	-28.9	2.66	"
2005	432	14.3	35.9	14.7	64.9	—	—	2.51	"

表14-49 3652甲型催化剂稳定性试验之三

操作条件: 总压 160 气压 (氢分压 105~115)

空速(体) 1.0; 氢油比(体) 1500:1

原料油中加入 0.5% (重) 元素硫 运转编号: 803

运转累计小时	反应温度℃	生成油馏份分布% (重)				130~260° 馏份冰点℃	260~320° 馏份凝固点℃	煤油/汽油 馏份	原料油
		<130°	130~260°	260~320°	<320°				
207	415	11.3	29.3	14.0	54.6	-67.2	-22.1	2.59	七厂油
368	420	15.0	31.2	13.6	59.8	-65.1	-21.7	2.08	"
547	420	9.7	31.2	15.8	56.7	-62.7	-24.1	3.22	"
853	428	10.9	30.7	13.3	54.9	-67.2	-29.3	2.81	二厂油
989	430	12.8	30.0	14.0	56.8	66.7	-29.0	2.31	"
1224	436	15.4	34.9	13.1	63.4	—	—	2.27	"
1635	438	13.9	31.6	13.2	58.7	—	-27.8	2.27	"
1881	443	14.4	32.7	13.9	61.0	—	-25.1	2.27	"

表14-50 稳定试验的液体产品收率

套 别	反应温度℃	所用原料油馏程℃	运转累计小时	液体产品收率% (重)
403	420	320~480	592	96.7
	425	350~460	780	95.5
	436	350~460	1756	94.4

套 别	反应温度 ℃	所用原料油馏程℃	运转累计小时	液体产品收率% (重)
703	420	320~480	431	97.3
	426	350~460	1027	95.7
	429	350~460	1648	95.8
	432	350~460	2014	94.9
803	423	320~480	747	97.3
	439	350~460	1220	96.0
	443	350~460	1911	94.7

(五) 产品性状:

将403、703次运转(用石油二厂原料油)的混合生成油,在10立升实沸点蒸馏釜(理论塔板数约为10)上切取窄馏份,并调制煤油,柴油两种产品,其收率及性状列于表14—51及14—52中。

由表14—51中可见,如以生产煤油为主,一次通过可以取得33~35%的低凝固定点航空煤油,质量完全符合规格要求。另外还可以取得12%轻柴油及17~19%柴油。

由表14—52中可见,柴油的产率很高。生产-35℃柴油时为40%,生产-20℃柴油时为50%,同时还可生产25%的汽油。

表14—51 航空煤油产品性状

编 号	403	703
馏 份℃	125~260	125~260
对原料产率% (重)	33.7	35.8
对生成油产率% (重)	35.4	37.5
比重 D_4^{20}	0.7812	0.7814
馏程 ℃		
初馏	143.5	146
10%	158.5	161.5
50%	192	193
90%	231	233
98%	246.5	251.5
干点	249.5	255
馏出量% (体)	99	99
残损% (体)	1.0	1.0
芳烃% (重)	13.7	9.90
碘值: 克碘/100克	0.530	0.465

续 表

编 号	403	703
实际胶质 毫克/100毫升	3.0	2.0
冰 点℃	-60.8	-61.8
闪点℃ (闭口)	35.5	42.0
粘度 20℃厘沲	1.532	1.615
-40℃厘沲	8.115	8.360

表14—52 柴油产品性状

项 目	403	703 C	703 D
馏 份 ℃	180~350	180~350	180~370
对原料产率% (重)	40.7	39.3	50.8
对生成油产率% (重)	42.8	41.2	53.3
比 重 D_{4}^{20}	0.8056	0.8010	0.8030
催 程 ℃			
初 馏 点	200	201	203
10%	214	212.5	216.5
50%	250.5	243	261
90%	306.5	295.5	327
95%	318	308	339
干 点	324	320	315
300℃% (体)	87.5	92.5	75
凝固点℃	-32.5	-39.2	-21.5
粘度20℃ (厘沲)	3.54	3.30	4.13
闪点℃ (闭口)	71	81	85
苯胺点℃	78.5	79.2	81.5
十六烷值	65	65	68

二、3652催化剂的半工业放大

1965年11月6日到1966年3月27日,在加氢车间第四套1.5立方米的加氢装置上进行了半工业放大试验,共运转3220小时,处理了原料油3930米³。经过这一较长时间的连续运转表明,3652催化剂具有较好的选择性和异构化性能,并且活性稳定;主要表现在液体收率高,氢耗量较低,气体生成量少,低凝固点的中间馏份收率高,反应热小等特点。通过半工业化放大,为大庆炼油厂提供了一套完整的设计数据。

(一) 试验经过:

试验用反应筒的体积为1.5米³，内径328毫米，中部装一碳钢斜锥形塔盘，这种结构是经多次冷模试验后确定的。塔盘以上装3652甲型催化剂，分两层，每层之间装 $\phi 6 \times 6$ 磁环填充，共装3.603米³。塔盘以下装3652乙型催化剂，也分两层，每层之间也用 $\phi 6 \times 6$ 磁环填充，共装3.822米³。床层总高为4130毫米，高度与直径之比为6.65。催化剂为 $\phi 5.5$ 毫米，长5.0毫米的圆柱体。沿床层高度用 $\phi 39$ 热偶保护管测量六点温度。第六点温度在运转1874小时以前是埋在催化剂层下面100毫米磁环处，在1874小时后提高了250毫米，埋入催化剂层内150毫米处，从而改变了指示不够准确的现象。整个反应器有三层冷氢，第一层冷氢打在第二点温度上，第二层冷氢打在第四点温度点上，第三层冷氢打在第五点温度点上。为了使原料分配均匀，在反应器入口装一螺旋喷嘴。由于工业氢气中含氨达300 ppm，对3652催化剂不利，因此将工业氢自冷却器入口进入系统与循环氢一起经高压软水洗涤，将含氨量洗至10 ppm以下。

经3220小时的运转后，拆开反应筒观察，发现热电偶保护管由于积油造成死角而结焦，斜锥形塔盘因为是碳钢材质，所以受硫化氢腐蚀很严重。腐蚀物含硫36.38%，其它是铁。冷氢盘管也同样被腐蚀。喷嘴完好，没有发现结焦现象。催化剂床层没有结焦，催化剂颗粒完整，强度很好。但在卸催化剂时，发现在催化剂最底层有 $\phi 150$ 毫米的瓷环结块，经分析粘状物含99.5%碳。

(二) 原料油与原料气性状:

试验用原料油为石油二厂减二线油，加入0.2~0.3%（重）二硫化碳。氢气为经铜氨液洗涤的工业氢气，其组成分别列于表14—53与14—54。

表14—53 原料油主要性状

比重 d_{4}^{20}	分馏温度 °C					碱性氮 ppm	总氮量 ppm	凝固点	馏份 克模/100克
	初馏点	10%	30%	50%	95%				
—	321	368	—	409	469	190	380	—	6.88

表14—54 原料气组成

组 份	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	NH ₃
% (体)	0	0	94.7	3.3	2.0	288ppm
要求% (体)	<0.3	<1.2	>94	—	—	<10ppm

(三) 催化剂的硫化

催化剂以金属氧化物状态装入反应器，因而需硫化。硫化油为：*1硫化油，其基油为加氢灯油；*2硫化油其基油为灯油和加氢裂化生成油（按1:1体积比混合），基油中均加入1~2%（重）二硫化碳，硫化油性状见表14—55。

表14—55 硫化油性状

油 别	比重 d_{4}^{20}	恩 氏 蒸 馏 (°C)				总氮量 ppm	碱性氮 ppm	残价 克/100克	
		初馏点	10%	50%	99%				干点
1*	0.8052	178	252	252	297	331	—	2.3	1.67
2*	0.7890	75	241	241	360*	—	—	< 1	1.91

* 为馏出89%温度

注：1. 作为硫化油组份的加氢裂化生成油要求<320°C馏份≥60%。

2. 吸附用的硅胶量为1.0% (体积, 对硫化油), 粒度为φ3~φ10毫米。

硫化条件的主要控制指标为：

压力：150压力；氢油比：3000:1 (体)；

空速：0.5 (体)；CS₂ 加入量：2~2.3% (体积对硫化油)

循环氢：H₂ > 80%；H₂S: 1.0 ± 0.2%；NH₃ < 10ppm

高压水加入量：10~15% (进油量)，当循环氢中 NH₃ < 10ppm 时，停送。

升温速度：小于18°C/时，以最高点温度控制。

系统升到220°C后加*1硫化油，按升温速度硫化升温到330°C后，换*2硫化油，继续按升温速度硫化升温到390°C。在390°C稳定8小时。此时硫化生成油比重一般皆稳定在0.75~0.76°当循环氢中H₂S浓度由1.0%升到1.4%左右时硫化完毕。如在390°C时的硫化生成油比重小于0.75，则需加大*2硫化油空速至0.750在390°C稳定期间，交叉进油8小时，即前4小时进空速0.5的*2硫化油和空速0.25的原料油；后4小时则进空速0.25的*2硫化油和空速0.5的原料油。然后停止进*2硫化油，换成全部原料油，并在原料油空速0.5下调整反应温度，使生成油小于320°C馏份转化率达60 ± 2%。

(四) 正常操作及稳定性考察：

新催化剂的初期裂解活性很高，若首先在低空速及大氢油比条件下，工作一段时间，将有助于延长催化剂的寿命。因此，在试验中，在空速0.5及0.75(体) (氢油比分别为4000:1及3000:1)条件下操作2~3天后再加大油量使空速到达1.0。主要操作指标及结果列入下表：

空速时 ⁻¹	平均反应温度°C	氢油体积比	转化率% (<320°C收率)	床层温差°C	冷氢用量米 ³ /时
0.5	396	2900	57.5	20	0
0.75	410.5	3000	60.4	21	99
1.0	420.2	2300	60.2	24.5	107

在试验运转中，因催化剂活性不断下降，需要不断提高反应温度，以维持转化率在60 ± 2% (指<320°C馏份产率)，此时，生成油比重为0.7800~0.7850。

催化剂在半工业装置上，通过了3200小时的连续运转，考查了其稳定性，运转结果列于表14—54。由表14—54可知：在同样空速下，维持同样转化率时，所需要的反应温度也随着时间而相应的升高，但生成油的性质，馏份分布比例，基本不变。催化剂的选择性 (130~260°C/<130°C) 维持在2.0左右，260~320°C馏份的凝固点也长期维持在 - 30.5°C左右，

表14—56 3652催化剂稳定性的考察

累计小时	56	104	344	564	826	1018	1282	1522	1758	1916	2180	2558	2784	3024	3216
总压 公斤/厘米 ²	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
分压 公斤/厘米 ²	133	121	126	123	119	124	126	120	122	121	126	122	122	122	122
最高温度℃	405.5	418	426	434	437	442	442	432	434	444	446	443	447	451	435
平均温度℃	397	410.5	420	424	422	425	428	425	429	431	431	429	432	438	436
空速 米 ³ /米 ² ·小时	0.5	0.75	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
柴油比(体)	2990	2660	2160	1996	2270	2335	2150	2080	1573	1800	1440	1940	1770	1750	1560
生成油比重D ₄ ²⁰	0.7854	0.7808	0.7896	0.7808	0.7776	0.7794	0.7820	0.7834	0.777	0.7866	0.7888	0.7882	0.7862	0.7882	0.7863
小柱蒸馏收率:															
<130℃ %	10.9	13.1	11.8	15.6	16.8	16.7	15.1	14.4	15.6	13.9	14.3	17.14	13.71	14.0	14.57
130~260℃	29.8	32.0	26.8	31.1	34.1	31.0	32.4	32.9	34.4	31.3	33.1	33.6	30.3	29.9	31.3
260~320℃	15.2	15.3	13.0	13.4	12.8	12.3	12.8	14.1	14.7	13.7	14.9	13.7	14.4	15.4	11.9
<320总收率 % (重)	55.9	60.4	51.6	60.1	63.7	60.0	60.3	61.4	61.7	58.8	62.3	64.4	58.1	59.3	57.7
130~260℃冰点	-65.9	-65.5		-63.5	-61.6	-61.6	-60.3	-64.1	-65.6		-66.0	-62.8	-65.3	-62.3	
260~320℃凝点	-29.5	-31.5		-30	-29.1	-30.7	-29.7	-31.7			-32	-31.5	-32	-29	
选择性	2.74	2.44	2.27	2.0	2.03	1.86	2.13	2.29	2.21	2.25	2.31	1.96	2.23	2.14	2.14

可知催化剂的裂解选择性及异构化性能是稳定的。

在稳定性试验期间，每1000小时均测定一次物料平衡，数据列于表14—57，自表中所列结果可见，在全部运转周期内，保持了液体收率高、耗氢量低、气体生成量少的特点，与原研究成果一致。

表14—57 物料平衡数据

运转小时数	100	1,000	2100	3150
加氢空速 (体)	0.73	1.0	1.0	1.0
反应温度℃ (平均)	410.8	420.5	429	434
反应温度℃ (最高)	418	435	445	450
氢油容积比	2750	2300	1500	1760
液体收率%重	98.0	96.2	96.4	95.5
化学耗氢量%重	1.53	1.45	1.30	
气体生成量%重	2.8	3.85	3.70	3.24
馏氢纯度%	82.3	83.8	82.7	79.2
工业氢耗量 米 ³ /吨油	376	230	215	250

在试验期间，还进行了以工业硫磺粉代替二硫化碳与降低氢油比等试验。在原料油中曾加入用筛子（70目）筛过的，用量为0.4%（体）的工业硫磺粉，在512小时的长期运转过程中，循环氢中H₂S的浓度一般为0.1~0.2%，催化剂活性良好，所得生成油经碱洗后腐蚀合格，未发现有关结焦堵塞等现象。因此，可以认为这一措施是可行的。

加氢裂化工艺过程，在研究期间，已确定氢油体积比宜采用1500:1，在半工业放大试验的初期，由于受装置设备的条件限制，氢油比维持在2300比1（新H₂除去），为更好的验证研究成果，并结合大型炼厂的设计要求，在运转64小时后曾将氢油体积比降到1500比1。运转结果表明，催化剂的温升速度由0.18℃/天上升到0.224℃/天，因此，对催化剂的生产周期有不利的影响，但即便如此，亦可维持半年左右后，再进行再生。

（五）产品性质：

生成油曾先后在试验室的实沸点蒸馏装置上与工业蒸馏装置上分别进行了产品分馏试验，并可以安排为以产煤油为主与以产柴油为主的二个生产方案。产品质量列入于表14—58。

方案1，以生产航煤为主时。切取130~260℃馏份为航空煤油，收率可达32.6%（重）（对生成油），冰点为-65.5℃，其余指标完全符合1号煤油规定指标。<130℃轻汽油，可做重整原料，切取其中的60~130℃馏份，在100毫升加氢装置上进行铂重整试验，结果表明：在空速为4.0时，芳烃收率达32%（重）。260~340℃（或345℃）馏份与直馏*20轻柴油混对，可分别得到-20℃与-10℃柴油。

方案2，以生产低凝点柴油为主。切取180~350℃柴油馏份，凝固点-33℃，是优良的低凝点柴油，收率可达48.3%（重）（对生成油）。<180℃馏份可做汽油组份，亦可切取合适馏份做重整原料。

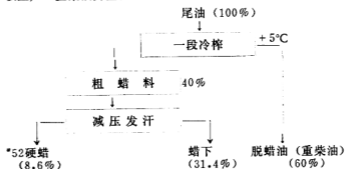
上述两个方案的尾油综合利用，以不直接作裂化原料更有利于降低成本。对于尾油利

表14—58 产品质量

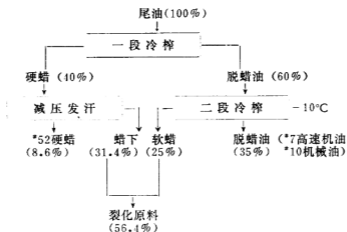
方案类别	1	1	1	1	2	备 注
产品名称	1号煤油 ^{*1}	1号煤油	-10℃柴油 ^{*2}	-20℃柴油 ^{*3}	低凝柴油	* 1. 为我厂工业蒸馏产品数据, 其他为大连化学物理研究所试验室实沸点蒸馏数据。
收率% (重) 对生成油	32.6	27.6	30.1	28.0	48.3	* 2. -10℃柴油系以生成油260~345℃馏份与直馏-10℃柴油按1/1(体)掺配, 收率对生成油计算。
比重D ₄ ²⁰	0.7836	0.7782	0.8070	0.8094	0.8013	* 3. -20℃柴油系以生成油260~340℃馏份与直馏-20℃柴油按0.75/1(体)掺配, 收率对生成油计算
初馏点℃	144	144	217	188	196	
10% ℃	163	160	—	214	216	
50% ℃	195	187	275	260	251	
90% ℃	229	224	311	307	298	
98% ℃	243	241	95%322	95%317	306	
干点 ℃	244					
粘度20℃厘沱	1.65	1.49	4.95	3.5	4.1	
0℃ "		2.12				
-40℃ "		6.02				
闪点℃	34	34	82	69	73	
冰点℃	-65.5	-68.6				
凝固点℃			-12.5	-20.3	-33	
芳烃%	5.55	7.55				
碘值 克碘/100克	2.3	0.703				
酸值 毫克KOH/100毫升	2.83	0.33	1.9	3.91	4.48	
实际胶质 毫克/100毫升	2.0	1.2	8.0	41.5		
腐蚀(铜片)	合格	合格	合格	合格	合格	
灰份%	0.0065	0.0011			0.0055	
水溶性酸	无	无	无	无		
发热量 千卡/公斤		10353				
柴油指数			82.3	73.2	82.5	
含硫%		0.0615				
硫酸%		0.00010				

用, 通过试验有两个方案:

方案 1: 以生产*1重柴油为主:



方案 2：以生产润滑油为主：



(六) 结 语：

1. 经过3000多小时半工业放大试验的运转结果表明：催化剂初期活性、选择性、异构性、长期运转的稳定性，以及对加硫磺粉、低氢油比的适应性，均达到原研究成果的水平。
2. 这种半液相固定床反应器的结构是可行的。
3. 催化剂在筒内压力下硫化，效果良好。
4. 所得各种产品质量优良。

三、催化剂的再生

在催化剂使用过程中，由于氯中毒和表面积炭，其活性逐渐下降，致使运转周期缩短，成本增高，因此如何将废催化剂再生恢复其活性，这对生产来讲具有很大的意义。

近年来，我厂与有关兄弟单位一起共同对于旧催化剂的再生作了一定的工作，并取得了成效。下面将3652加氢裂化催化剂在实验室小型装置及半工业生产装置中的再生情况概述如下：

(一) 实验室小型装置3652加氢裂化催化剂的再生及再生后的稳定试验

将原小型试验用的3652型催化剂（经6000小时稳定性试验后，反应温度达到465℃，催化剂表面产生积炭，活性衰退）为使催化剂恢复其活性，使用空气和氮气作介质进行催化剂筒内再生。再生后并继续进行了1000小时的稳定性试验。这次试验是在中国科学院大连化物研究所的协助下，于1966年4月进行的。

1. 再生方法

3652型催化剂筒内再生时,分别用下列(1)至(3)的气体分三个阶段进行。(1)含氧2.5%的氮气;(2)含氧3.8%的氮气;(3)空气作再生介质。

操作条件:压力8公斤/厘米²;最高温度500°C;进气量:催化剂=500:1(体)时⁻¹。

试验期间,在不同温度范围内,分别进入上述三种气体,操作过程列于表14—59。再生过程中,定期取尾气进行分析,分析结果列于表14—60

表14—59 再生操作方法

温 度°C	再 生 介 质	升温速度°C/时	在指定时间内稳定时间
0~200	氧2.5%的氮气	50±5	200°C稳定2小时
200~400	氧2.5%的氮气	15±3	400°C稳定2小时
400~480	氧3.8%的氮气	10±3	480°C稳定12小时
480~500	空 气	—	尾气中不含CO ₂ 为止

表14—60 再生尾气分析结果

运转累计小时	再生温度°C	尾 气 分 析 率(体)	
		CO ₂	O ₂
5	200	0	1.0
10	250	0.6	1.0
22	290	0.8	0.1
29	470	1.8	0.6
36	480	2.8	0
50	490	0.4	19.5
52	490	0.2	20.3
63	500	0	20.5

由表14—60结果看出:当再生温度达到240~250°C时,催化剂中积炭开始发生氧化反应,尾气中二氧化碳含量逐渐增加。当温度到480°C时,尾气中二氧化碳增高到2.8%左右,经一段稳定时间后,二氧化碳含量开始下降,直至到零,此时再生终止。前后累计时间为36小时。

2. 再生后3652型催化剂筒内硫化

硫化是以半工业试验装置的加氢裂化生成油,经水洗三次,以氯化钙脱水后,加2%二硫化碳作为硫化油。其硫化条件为:压力150公斤/厘米²;空速0.5时⁻¹(体);氢油比1000:1(体)。硫化期间,在提高温度的同时进行尾气中硫化氢分析。当温度到400°C,尾气中硫化氢含量达1.0%左右即可。

3. 再生后3652型催化剂稳定试验

试验时仍用大庆含蜡重油为原料油,而以半工业加氢裂化装置的循环氢为氢气,其性状和组成分析如表14—61及表14—62。

试验期间,仍以生成油<320°C馏份收率达60%为控制指标。再生前后两个周期活性对比列于表14—63。

表14-61 原料油性状

比重 D_{4}^{20}	凝固点 $^{\circ}C$	碱性氮 ppm	馏 程 $^{\circ}C$				
			初沸点	10%	50%	90%	终沸点
0.8577	+40	200	539	360	398	440	459

表14-62 氢气组成

组 分	H ₂	CO	CH ₄	N ₂
含量% (体)	84.0	0	10.0	5.8

表14-63 3652型催化剂再生前后活性对比

再 生 前			再 生 后		
运转累计小时	操作温度 $^{\circ}C$	生成油<320 $^{\circ}C$ 馏份% (重)	运转累计小时	操作温度 $^{\circ}C$	生成油<320 $^{\circ}C$ 馏份% (重)
319	420	58.2	130	428	58.0
869	424	56.7	180	430	56.0
1086	427	54.7	400	432	55.8
1274	430	57.7	450	434	58.2
1457	432	58.2	470	437	58.5
1596	434	56.6	915	439	55.6

操作条件：氢分压105~110公斤/厘米²；空速1.0时⁻¹（体）；氢油体积比为1500:1。从上表结果看出，再生后，以同样操作条件，可使反应温度恢复到428 $^{\circ}C$ ，约恢复了37 $^{\circ}C$ ，再生后的活性比新催化剂约差8 $^{\circ}C$ ，温升系数约为0.33 $^{\circ}C$ /天，比新催化剂失活速度快0.1 $^{\circ}C$ /天左右。

4. 产品评价

在稳定试验期间，曾取生成油混合样，在10立升实沸点蒸馏釜切取窄馏份，调配成航空煤油和柴油产品，其产品性状见表14-64。

表14-64 产品评价结果

油 类	煤 油	柴 油	油 类	煤 油	柴 油
收率% (生成油)	26.2	47.5	终沸点	238	329
比重 D_{4}^{20}	0.7928	0.8447	冰点 $^{\circ}C$	-65.7	
恩氏分馏 $^{\circ}C$			粘度20 $^{\circ}C$ 厘沱	1.57	4.12
初沸点	153	261	芳烃%	14.3	—
10%	167	216	热值 仟卡/公斤	10284	—
50%	191	362	凝固点 $^{\circ}C$		-34.5
90%	220.5	318	苯胺点 $^{\circ}C$		81.2
95%	227	325	十六烷值		57.6

5. 小 结

(1) 经6000小时运转, 反应温度达 465°C 的旧3652加氢裂化催化剂采用氢气和空气作介质, 在筒内进行烧炭再生试验, 在压力稳定条件下, 可以顺利完成再生试验工作。

(2) 从再生后1000小时的稳定试验结果可以看出: 在同样操作条件下, 使反应温度恢复到 428°C , 约恢复了 37°C , 其活性比新催化剂约差 8°C , 温升系数为 $0.33^{\circ}\text{C}/\text{天}$, 其液体收率仍可达到97.5% (重)。

(3) 再生后催化剂仍能获得航空煤油和低凝点柴油。其中煤油芳烃含量14.3%, 虽比再生前降低, 但与前一周期的初期活性相比, 仍偏高。

(二) 半工业生产装置3652加氢裂化催化剂的再生试验

为了考查3652加氢裂化催化剂的再生性能及验证试验室再生条件, 为大庆炼厂加氢裂化装置的催化剂再生工作提供条件。1966年2月, 石油部召集石油三厂、大连化物所、抚顺石油设计院、抚顺石油研究所开会决定: 对经3200小时加氢裂化寿命试验的3652催化剂, 进行筒内再生试验。再生试验采用水蒸汽—氮气二段法进行催化再生。此法主要优点为: 在不增添设备情况下, 能减轻亚硫酸对高压设备的腐蚀, 且氮气用量较少。再生试验是在1.5米加氢半工业装置上进行的。实际实验时间仅用11天。

催化剂再生过程包括以下三个阶段, 即加热炉烧焦, 水蒸气再生及氮气再生。

氮气再生原定在 $8\text{公斤}/\text{厘米}^2$ 下进行, 但因循环气量较少, 加热炉出口与反应器入口间管线热损失太大, 故 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 再生阶段压力提高到 $50\text{公斤}/\text{厘米}^2$, 450°C 阶段又提到 $90\text{公斤}/\text{厘米}^2$ 。尽管采取提高压力的措施, 但最高温度仅达 450°C (原定 500°C)。

为考查氮气再生期间亚硫酸对高压设备之腐蚀作用, 进行了腐蚀试验, 再生后催化剂按原试验条件进行加氢裂化试验, 并做物化性质分析, 作为对催化剂再生效果之鉴定。

1. 试验方法

(1) 设备及流程简述

此次再生试验, 除增设一台低压 ($6\text{公斤}/\text{厘米}^2$) 空气压缩机外, 均使用原加氢装置的所属设备。二段再生流程如图14—4及图14—5所示。

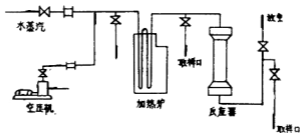


图14—4 水蒸汽再生阶段流程

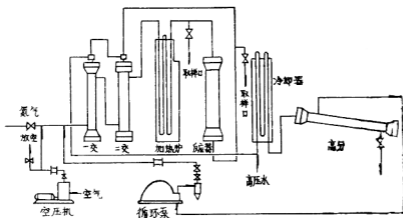


图14—5 氮气再生阶段流程

低压空气与水蒸汽在加热炉入口处混合后，经加热炉加热到预定之温度，自反应器顶部进入，再生后之尾气即放入大气。为判断再生过程之进行情况，在反应器出入口均设有取样点，可定时进行 O_2 、 CO_2 等之分析。因气体系空气与蒸汽之混合物，故取样点处装有小冷凝器，可同时进行气相与液相组成分析。

再生气中氧浓度可用空气量之变化调节之。空气压缩机保持一定之操作压力，压力超高或气量太大时，可将多余空气排空。此阶段在常压下进行。

氮气再生流程与原加氢流程完全相同，见氮气再生流程。空气与氮气在第一热交换器下部混合后，经第二热交换器到加热炉，然后进入反应器，自反应器出来之高温气体，经换热冷却器冷却后，在系统中进行循环使用。为避免循环气体中 SO_2 浓度太高，可在冷却器之入口处打入高压软水。

在冷却器出入口处，各放三个材质为：12Cr5Mo、长20毫米、直径12毫米特别的柱状腐蚀试样，以考查 SO_2 对设备之腐蚀。使用加氢装置时，应特别注意的是，凡有与氮气相连之管线均应断开，以防发生爆炸危险。

(2) 再生用催化剂、氮气，水蒸汽性质

① 催化剂

此次试验所用催化剂颗粒度为 $\phi 5.5 \times 5$ 毫米，是在 1.5米^3 半工业装置上用大庆直馏重油 $300 \sim 480^\circ\text{C}$ 馏份进行加氢裂化试验，已运转3200小时。取出后，用灯油浸泡保存将近一年。这次再生试验使用前，又用轻汽油($<130^\circ\text{C}$ 馏份)清洗，干后才装入筒内，装入量约 1.2米^3 (1257公斤)。其主要物化性质及化学组成列于表14—65。

表14-65 再生用催化剂性质

催化剂	外 观	堆积比重 公斤/立升	比表面积 米 ² /克	化学组成% (重)		
				C	S	H
3652~甲	黑色、颗粒完整	1.049	100.3	7.804*	4.78*	1.32
3652~乙	黑色、颗粒完整	1.075	100.1	9.960*	3.49*	1.28

* 为上部与下部样分析结果的平均值

② 氮气:

氮气纯度98~99%，其余为氧气，不含有其他物质。

③ 水蒸汽:

所有水蒸汽为工业用过热蒸汽，压力约4~6公斤/厘米²，其中Na₂O含量<10ppm。

(3) 分析方法:

再生过程中，主要控制再生气体中之氧含量，以保证烧焦过程按一定速度进行。此外，为判断过程进行情况，亦分析了尾气中的CO₂、CO、SO₂组分。其中O₂、CO₂、CO可用奥氏气体分析器进行。气体中的SO₂，采用碘溶液（或过氧化氢）吸收法进行分析。液体中的SO₂分析方法，目前尚不成熟。

2. 再生过程与情况分析

(1) 加热炉烧焦

为正确判断催化剂烧焦进行情况，并避免炉内脏物对催化剂之污染，在催化剂再生前，先进行加热炉烧焦。此加热炉为管式纯对流加热炉。

进行烧焦前，应先将炉出口管拆开，使尾气排空，点火后即通入水蒸汽和空气，然后再以20~30℃/时之速度升温，逐步提高炉温，使炉出口温度达到最高点（以分配室不超过600℃为准）进行稳定操作。此间，每小时分析尾气中的CO₂、CO、O₂，当CO₂、CO总含量为0.10%时，即结束烧焦。并以50℃/时之速度降温，低于200℃时停加空气及蒸汽，加热炉熄火。

加热炉的烧焦条件及结果见表14-66

表14-66 加热炉烧焦条件及结果

炉管内径 毫米	蒸汽量 公斤/小时	空气量 米 ³ /小时	最高温度℃		尾气(不冷尾气)中CO ₂ 含量%(体)			烧焦时间 小时
			分配室	炉出口	平均	终	至	
60	300~350	90	595	535	0	0	20	

(2) 水蒸汽再生

① 氮气循环升温

当催化剂床层温度过低时，若直接通入水蒸汽会冷凝成水，易引起催化剂之粉碎，为避免这一现象发生，在水蒸汽进入前，先用氮气（或氢气）进行循环升温，使催化剂预热到水蒸汽不会冷凝之温度，再通入水蒸汽。

循环升温时，启动循环氢压缩机，其总气量约500米³/时，系统压力为6公斤/厘米²到15

公斤/厘米²。当催化剂床层温度最高点达171°C，最低点达122°C时，停止循环氢压缩机运转，并通入蒸汽。

在升温过程中，催化剂床层温差（递减）起初为70°C，当反应器入口温度达160°C时，床层第一点温度已高于入口，温差亦开始减小，说明此时已有氧化反应发生。

因循环气量减少且炉出口至反应器入口间管线较长（约20米），使炉出口与反应器入口温差很大，并随温度升高而加大，使催化剂床层无法继续升温到预定温度（250°C），故需在较高压力下，进行升温。

表14—67 加热炉出口与反应器入口温度关系

加热炉出口温度°C	反应器入口温度°C	温差 (°C)
360	102	198
356	118	238
400	139	261
435	151	284
460	160	300

②水蒸汽再生。

水蒸汽用量为200~275公斤/时（即170~230公斤/小时/米³催化剂），空气用量为20~35米³/小时，反应器入口处气体中氧浓度约为1.5%。

反应器入口温度达179°C时，即加入空气。因氧化反应之发生，催化剂床层最高点温度已由入口移至第一层，与入口形成温差。继续提高入口温度又下移到第二层，此时床层温差已达60°C，为避免温度上升过快，随即压低入口温度，但床层温差并无减少趋势，说明此时反应进行相当剧烈。随后，保持入口温度在200~230°C之间进行操作，床层最高点温度则逐层下移，温差为90~115°C，最高点温度变化范围为340~350°C。各层催化剂均经历最高点后，温度开始下降，温差亦逐渐缩小。

根据小型再生试验结果，在350°C以前主要进行烧硫反应，可烧去催化剂中总硫量的70%左右。

为证实这一阶段已经结束，继续提高入口温度到320~330°C，但床层温差只有10~20°C，尾气气体中二氧化硫浓度已减少到0.1%，而二氧化碳却增到6.0%，说明烧硫反应进行很慢，烧炭反应已经发生。因此，没有必要继续进行操作。水蒸汽再生总计进行14小时。

（3）氮气再生：

氮气再生阶段按反应器入口温度划分为350°C、400°C、450°C、480°C、和500°C五个阶段进行操作（480°C及500°C阶段因设备条件限制未能进行）。主要操作条件为：压力，当入口温度在350°C、400°C时为50公斤/厘米²，450°C时为90公斤/厘米²。循环气量在350°C、400°C时为1200~1300米³/时，450°C时为2350米³/时。空气加入量：在350°C，400°C时为30~40米³/时；450°C时为70米³/时，反应器入口气体中氧浓度约0.6%。操作过程主要控制反应器入口温度与催化剂床层最高点温差，一般保持40~60°C。除运转后期加入0.6米³/小时高压软水数小时外，其余时间均未加高压软水。

①350~400°C阶段

当反应器入口温度达 330°C 时通入约 35 米³/小时之空气。数小时后，第二层温度即超过入口而上升到 400°C。同时，系统中二氧化碳浓度亦逐渐上升。保持入口温度 340~350°C，进行稳定操作，催化剂床层之最高点逐层下移。当最高点温度通过第六点后，即逐渐提高入口温度进行 400°C 阶段再生操作。此间反应器入口温度为 390~410°C，除第五、六层温度到 460°C 外，其余各层温度为 415~440°C。由于生成之二氧化碳的积累，循环气中二氧化碳最高浓度已达 16%，二氧化硫为 2.5 克/米³。

② 450°C 再生阶段（实际为 440°C）

在 400°C 操作时，加热炉出口温度已达 495°C，炉出口至反应器入口之温差达 80~90°C，按规定要求炉出口温度不得超过 500°C。因此，欲继续提高入口温度必须提高压力，藉以增加循环气量，减少温差。根据设备之可能将反应压力升到 90 公斤/厘米² 进行操作。提高压力后，循环气量增加到 2300 米³/小时，维持加热炉出口温度 495~499°C，此时反应入口温度已达 440°C，但催化剂床层最高点温度仅为 450°C，温差只有 10°C。为使燃烧继续进行，即打入 0.6 米³/时之高压软水，以洗去二氧化碳等物，提高氧浓度。加水 4 小时后，系统中氧浓度已上升到 8.9%，但上述情况并无好转，床层温差反而继续缩小到 2°C 左右。且进、出口二氧化碳，氧气浓度已趋平衡，说明此时氧化反应进行很慢，而欲烧去残存之积炭，尚需继续提高温度，此阶段总共进行 62 小时。

根据加热炉材质情况，继续提高温度或操作压力均不可能，因此试验无法继续按原计划在 480°C 及 500°C 下进行再生。

3. 再生后催化剂性能鉴定

(1) 催化剂物化性质

试验结束后，即打开反应器之顶盖检查，结果发现：

① 催化剂床层表面形成一坑，其中心下沉约 185 毫米，坑直径约 400 毫米，床层铺平后其表面下沉约 60 毫米。

② 床层顶部催化剂破碎较多，（颗粒度多为 1~2 毫米）且外观发黑。

除进行上述观察外，尚取样进行分析并与新催化剂进行对比于表 14—68。

表 14—68 再生后催化剂性质

催化剂类别	催化剂外观	堆积比重 公斤/立升	比表面积 米 ² /克	刀口法耐压 强度 公斤/粒	组成% (重)	
					碳	硫
新	浅黄色	0.815 (甲)	154 (甲)	大于 6.0 (甲)	0	0
	颗粒度完整	0.760 (乙)	162 (乙)	大于 6.0 (乙)		
再生后	黄褐色	0.860 (甲)	115.0 (甲)	9.0 (甲)	0.902 (甲)	0.925 (甲)
	颗粒度完整	0.8360 (乙)	112.5 (乙)	10.0 (乙)	0.980 (乙)	0.965 (乙)

由上表数据看出，催化剂因受高温及水蒸汽作用，表面积已有显著减少。由于再生温度较低（450°C），催化剂上仍存有少量焦炭（约 0.9%）及硫（约 0.9%），欲烧残存之炭，硫则应进一步提高再生温度。

3652 催化剂虽经 3200 小时加氢裂化长期运转及较高温度下再生，但其强度仍达到了新催

化剂水平 (>6公斤/粒)。

(2) 再生过的3652催化剂在1.5米³半工业装置上进行加氢裂化试验,

此次试验流程、原料油、催化剂装入量及装填方式, 催化剂硫化方法等均按照第一次加氢裂化放大试验进行。试验主要目的是考查再生后催化剂的活性及初期稳定性, 故运转时间较短仅356小时(空速1.0运转222小时)。主要情况如下:

①原料

此次试验所用的原料油仍为石油二厂直馏大庆重柴油, 主要性状见表14—41。

试验用的*1、*2硫化油分析见表14—55

此次试验用的氢气仍为我厂的铜氨液洗涤氢。纯度为94~95%, 不含一氧化碳等有害组分。运转过程中循环氢纯度维持在80%左右。

②催化剂硫化

催化剂床层温度升到228℃时即进入*1硫化油0.6米³/时, 同时分次加入二硫化碳到1.5立升/时, 2小时后, 循环气中出现硫化氢。且浓度逐渐上升。温度达332℃时即改进*2硫化油, 加入量仍为0.6米³/时。由于反应温度的升高及催化剂活性的形成, 硫化生成油的比重逐渐减小, 说明硫化油已发生裂解。为防止硫化油深度裂解会对催化剂带来不利之影响, 故在385℃加大进油量到0.9米³/时, 此后在385~395℃间进行稳定操作。此间, 生成油比重已稳定在0.74左右, 表明催化剂硫化已经完成。故在稳定4小时后, 温度391℃时开始进入重油。至此硫化过程即告结束

硫化期间主要操作条件为: 压力(总压: 150公斤/厘米², 循环气量2500米³/时, 硫化油空速0.5~0.75时⁻¹, 循环气中H₂S浓度为0.8~1.5%(体)。高压水量0.6米³/小时。

从这次硫化过程中催化剂床层温度变化规律, 硫化生成油比重减小情况(最小达0.73)及重油加氢裂化初活性来看, 可以认为: 此次硫化是成功的。同时亦说明再生后催化剂完全可按新催化剂硫化方法进行硫化。

③催化剂初期活性及稳定性考查:

硫化结束后, 即改进重油, 先后在0.5及0.75空速条件下运转4天后, 即加大油量到1.2米³/时。此时操作条件为: 压力150公斤/厘米², 平均反应温度324℃, 体积空速1.0。试验结果如表14—69所示:

表:4-69 再生后3652(φ5.5×5毫米)催化剂初期活性及稳定性

日 期		67年5月11日	15日	16日	17日	19日	21日	22日	23日	24日	65年11月13日 16.00 新催化剂
反 应 条 件	平均反应温度℃	402.5	414.0	425	424	424	423	425	424	425	417
	反应压力 公斤/厘米 ²	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	体积空速 时 ⁻¹	0.5	0.75	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	氢 油 比	3900:1	2700:1	2000:1	2000:1	2000:1	2000:1	2000:1	2000:1	2000:1	2330:1
运 转 小 时 数	—	131	147	187	235	275	307	339	356	184	
生 成 油 比 重 d_{4}^{20}	0.7852	0.7842	0.7876	0.7769	0.7898	0.7840	0.7892	0.7880	0.7917	0.7768	

续表

日 期		67年5月11日	15日	16日	17日	19日	21日	22日	23日	24日	65年11月13日 16.00 新催化剂
		0.00	8.00	0.00	16.00	16.00	8.00	16.00	16.00	8.00	
小柱分馏器(重)	初馏~130℃	13.3	13.7	15.3	13.5	13.4	14.0	12.5	13.6	12.3	14.3
	130~260℃	32.5	30.9	31.8	29.7	29.9	31.3	28.9	28.9	28.1	34.1
	260~320℃	16.8	16.0	14.9	15.0	14.3	14.5	14.2	14.2	17.6	14.9
	>320℃	62.6	60.6	62.0	58.2	57.6	59.8	55.6	56.7	58.0	63.2
130~260℃冰点			-67.2				-65.2			-63.7	
260~320℃凝点			<-35				-			-	

表14-67中最后一栏列入了新催化剂的初期活性,当转化率维持60%时,再生后催化剂需提高到424℃,而新鲜催化剂则为417℃,二者相差7℃左右。由此可知,再生后催化剂活性损失约7℃。根据大连化物所试验结果,再生后催化剂下降5℃,而工业再生后下降7℃,说明此次再生结果基本上重复了小型试验结果,得到了预期的效果。

自表14-69还可以看出:维持转化率在60%左右,经356小时运转,平均反应温度没有上升,因此,可以认为再生后初期稳定性良好。

由产品分布来看,催化剂选择性亦很好,大都为2.2~2.5。

④生成产品分布及性能评价:

空速1.0的生成油于实沸点装置上切割所得的各馏份收率与产品性能见表14-70至表14-73。

表14-70 实沸点切割收率

馏 份	含量(%) (对生成油)	馏 份	含量(%) (对生成油)
<60℃	1.47	260~350℃	24.88
60~130℃	13.15	<350℃	71.00
130~180℃	10.61	>350℃	26.70
180~260℃	31.50	总收率	97.70
180~350℃	45.77		

表14-71 油品性质 重整原料(60~130℃)性质

组 份	含量(占原料)	组 份	含量(占原料)
乙 基 戊 烷 2,3-二甲基丁烷	2.6	c ₅ 环戊烷	0.58
3 甲基戊烷	1.87	甲 基 环 戊 烷	3.47
正 己 烷	5.6	环 己 烷	1.26
2,2-二甲基戊烷 2,4-二甲基戊烷	0.68	Σ 二甲基环戊烷	5.02
2 甲基己烷	5.22	甲 基 环 己 烷	2.61

续表

组 份	重量 (占原料)	组 份	重量 (占原料)
2,3-二甲基戊烷	1.68	乙基环戊烷	1.25
3-甲基己烷	5.5	c ₈ 环烷烃	22.51
3-乙基戊烷	2.22	苯	0.5
正庚烷	6.18	甲 苯	1.9
c ₈ 烷烃	28.34	二 甲 苯	1.0

表14-72 油品性质——航煤、柴油等产品性质

油 品 名 称	130~260℃ 航 煤	180~320℃ 低 凝 柴 油	260~350℃ 柴 油	>350℃ 尾 油
比重 d ₄ ²⁰	0.7820	0.800		
恩氏分馏:				
初馏点	154	201		
10%	167	214		
50%	192	251		
95%	231	309		
98%	238	314(千点)		
冰点℃	-66.5	—		
凝点℃	—	<-35	-17	+20
闪点℃	+46	+85		
酸度 毫克 KOH/100毫升	2.25	5.04		
芳 烃%	12.3	—		
碘值 克I ₂ /100克油	1.5	—		
粘度 20℃, 厘沲	1.574	3.255		
0℃ 厘沲	2.229	—		
-40℃ 厘沲	4.917	—		
热值 卡/克	10335	—		

表14-73 族组成分析结果(原料%)

碳 数	烷 烃% (重)		环 烷 烃% (重)		芳 烃% (重)	总 计
	正 构	异 构	五 元 环	六 元 环		
c ₅			0.58			0.58
c ₆	5.6	1.18	3.47	1.26	0.5	15.31
c ₇	6.18	15.30	6.27	2.61	1.9	32.26
c ₈		28.34		22.51	1.9	51.85
总 计		59.90		36.70	3.4	100.00

芳烃含量(重): 37.52%; 总环烷量(重) 36.70%

4. 小结:

(1) 采用水蒸汽——氮气法在 450 °C 进行了 3652 催化剂的再生试验后的加氢裂化运转结果表明: 维持相同转化率时的反应温度与新催化剂比较, 再生后催化剂升高 7 °C, 但其初期活性, 稳定性, 选择性及主要产品性质均达到了新催化剂水平。

(2) 在加氢裂化试验中, 催化剂床层温度正常, 油料分配均匀, 无沟流现象发生。说明虽在 (1.5 米³装置) 再生期间催化剂层有所下沉, 但并不影响其分配效果。

(3) 氮气再生期间, 冷却器有明显的腐蚀现象发生。计算结果表明, 腐蚀速度约为 2.47 毫米/年。(值得注意的是: 每年只能再生 2~4 次, 总经历时间约为 15~20 天)

(4) 在利用高压加氢设备进行催化剂筒内再生时, 若系统压力过低, 循环气量太少, 则由于加热炉热量难于带出及加热炉出口至反应器入口间管线热损失较大, 使反应器难于到达预定之再生温度。故需在较高压力下再生, 这一问题应引起充分注意。

第十五章 3731催化剂的润滑油加氢

1972年初,进一步地开展了润滑油加氢“一顶三”的研究,重点放在第二段的加氢降凝催化剂的研究上。共制备了各种类型的催化剂331个,其中无定形硅铝担体催化剂84个,Y型分子筛担体催化剂191个,其余为3722型催化剂的提高和改进。在微型装置上评选了167个催化剂,其中无定形硅铝担体催化剂34个,Y型分子筛担体催化剂103个。评选表明:上述类型催化剂选择性很差,液体收率低,降凝效果差。但采用低压高温还原处理的Y型分子筛催化剂,却具有较好的降凝活性,但重复性与稳定性仍较差。

低压高温还原处理能导致催化剂表面积炭,达到堵孔的目的。在各种石油烃类中,只有正构的直链烷烃和烯烃的分子直径为 5Å ,其他环烷烃,芳烃及异构烷烃的分子直径均大于 5Å 。因此,我们设想:如果能选用一种孔径为 5Å ,并具有高硅铝比,有一定裂化活性的分子筛,就可使混合烃中的正构烷烃选择性裂化,而其他润滑油组份被保留下来。据此,于1972年2月成立了新型分子筛“三结合”攻关小组。经过半年的紧张劳动,共合成了70批适用于加氢降凝催化剂用的分子筛担体,找到了产量和质量比较稳定的合成条件。

在解决了催化剂制备过程中重复性的基础上,于100毫升微型装置上进行了新型分子筛催化剂的稳定性试验及1立升装置的放大试验,并于1973年3月及8月分别进行了两次 1.5M^3 催化剂装入量的半工业放大试验,取得了完整数据,使1973年10月工业生产取得了一次成功。新型分子筛催化剂于1972年11月正式投入了工业生产。

第一节 无定形硅铝担体及Y型分子筛担体催化剂的改进

用无定形硅铝担体及Y型分子筛担体作为第二段的加氢降凝催化剂的考察工作的试验室结果,列于表15~2及15~3。试验所用原料油为大庆原油减二和减三线油,按体积一比一混对的宽馏份,经3713催化剂精制后的精制油,其油性见表15-1。

表15-1 减二、三线原料油及精制油性状

项	目	减二、三线油	精 制 油
比重	D_4^{20}	0.8806	0.8802
	5% ℃	402	370
	10% ℃	419	391
	50% ℃	482	467
	95% ℃	552	554
粘度	$\nu 100$ ℃	7.61	6.65
凝点	℃	+50	+49

项 目	减 二、 三 线 油	精 制 油
碱N ppm	240	81
残炭 %	0.101	0.025
族组成:		
烷十环烷烃	75.0	83.0
单芳	12.0	12.4
双芳	5.3	2.5
三芳	2.8	0.6
非烃	4.9	1.5

表15—2 3722催化剂的改进

催 化 剂 组 成	>320℃ %		
	反应温度℃	收 率 % (对生成油)	凝固点 ℃
(1) 改进氢氧化铝成胶条件			
3722(Al ₂ O ₃ -BF ₃ -W-Mo-Ni)	425	18.4	11
90° 正加法成胶	420	15.5	10
0℃ 倒加法成胶	420	25	18
室温正加法成胶 (酸性组份为 HF+H ₃ BO ₃)	410	22	20
室温固定pH值连续成胶	410	24	10
(2) 改 变 酸 性 组 份			
Al ₂ O ₃ -BF ₃ (F3%) -BPO ₄ (5%) -W-Mo-Ni	410	24.2	22
Al ₂ O ₃ -BF ₃ (F3%) -BPO ₄ (10%) -W-Mo-Ni	410	24	33
Al ₂ O ₃ -H ₃ PO ₄ (P ₂ O ₅ 10%) -W-Mo-Ni	433		蜡
Al ₂ O ₃ -BBr ₃ (Br10%) -W-Mo-Ni	433		蜡
Al ₂ O ₃ -BBr ₃ (Br15%) -W-Mo-Ni	430	55	29
(3) 改 变 担 体 组 成			
Al ₂ O ₃ (90)-Mg(10)-BF ₃ -W-Mo-Ni	430	30.8	21
Al ₂ O ₃ (72)-MgO(28)-BF ₃ -W-Mo-Ni	440	55	31
MgO-Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -Ni 共沉	430	28	36
Al ₂ O ₃ (90)-SiO ₂ (10)-BF ₃ -W-Mo-Ni	390	18	26
Al ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃ -BF ₃ -W-Mo-Ni	435	31	22
(4) 改 变 活 性 组 份			
Al ₂ O ₃ -BF ₃ (F3%) -32WO ₃ -10MoO ₃ -7Ni	430	41.5	26
Al ₂ O ₃ -BF ₃ (F5%) -32WO ₃ -10MoO ₃ -7Ni	430	35	24
Al ₂ O ₃ -BF ₃ (F10%) -32WO ₃ -10MoO ₃ -7Ni	430	35	26
Al ₂ O ₃ -BF ₃ (F5%) -7Ni-10MoO ₃	430		蜡
Al ₂ O ₃ -BF ₃ (F5%) -3Ni-2CO-10MoO ₃	430	45.5	29
Al ₂ O ₃ -BF ₃ (F5%) -15WO ₃ -5Cr ₂ O ₃	435	30	32

(一) 无定形硅铝担体3722型催化剂的改进

各种催化剂的评价,是在试验室100毫升装置上进行的。工艺条件为:压力200气压,体积空速1.0,氢油比1500/1。

从表15-2的3722型催化剂改进工作来看,无论从改变活性组份,担体组成或采用双重酸性组份,对加氢降凝效果的改进都较差。但从氢氧化铝的成胶工艺改进方面来看,是有一定成效的。总之,对3722型催化剂的改进,都不能突破生产中、重质润滑油的目的。经初步实践证明,这种类型催化剂均属于非选择性裂化,对润滑油理想组份破坏较大,达不到润滑油“一顶三”的预期效果。

(二) Y型分子筛为担体的催化剂评选

1. 采用高压氢气还原开工活性评选:

评选条件为:150气压,空速1.0,氢油比1000:1

表15-3 Y型分子筛催化剂高压氢气还原开工活性评价

Y型分子筛交换类型	反应温度℃	>320℃(重)对生成油	凝固点℃
Y-NH ₄ -RE-Ni	410	27	46
Y-NH ₄ -RE-Cr	400	12~25.6	23~46
Y-NH ₄ -RE-Ni-Mo	380	30	40~46
Y-NH ₄ -Cr-Ni-Mo	400	30	40~43
Y-NH ₄ -HCl-RE	390	8.2	41
Y-水中老化-RE-Cr	420	36	41
Y-EDTA处理-NH ₄ -RE-Ni	420	21.5	43
Y-Ca-Cr-Mo	420	41.4	41
Y-NH ₄ -Ca-Zn-Ni	430	30.7	26
Y-NH ₄ -Ti-Ni	430	57	43

从表15-3表明:以Y型分子筛为担体,在采用不同的交换介质与采用高压氢气还原开工方法所进行的活性评选时,加氢降凝活性亦很差,主要表现在>320℃馏份收率低,凝固点高,没有选择性裂解,因而达不到润滑油“一顶三”的预期效果。

2. 采用低压高温还原开工活性评选:

从表15-4可以看出,以Y型分子筛为担体,以非贵金属镍或镍钼为活性组份,采用低压高温还原开工,有一定的降凝活性,但与贵金属钨为活性组份比较,选择性相差较大。

3. 采用低压高温还原开工的Y型分子筛催化剂的生成油窄馏份性状:表15-5为Y型分子筛2145催化剂Y-NH₄-HCl-RE-540℃-Ni-Mo,采用低压高温还原开工时的生成油性状。运转条件为:80氢压,430℃,空速1.0,氢油比1000/1。生成油比重 $D_{4}^{20}=0.7010$,液收

36~45% (重), >320°C馏份37% (重) (对生成油), 凝固点+2°C。

表15-4 Y型分子筛催化剂采用低压高温还原开工时的活性评述

催化剂编号	操作条件				>320°C馏份 对生成油% (重)	凝固点 °C
	压力 (气压)	温度 °C	空速 时	氢油比 (体)		
3326	80	420	1.2	1000:1	47~62	-5~+3
2071	80	420	0.8	1000:1	15.3~23	-5~+8
2151	80	430	1.0	1000:1	29.5~58.8	+17~23
2100	80	420	0.5	1000:1	15~18	+7~+19
2101	80	420	0.5	1000:1	16.7~20.5	+19~+26
2148	80	430	0.5	1000:1	18.8~25.5	+25~+31
2177	80	420	1.0	1000:1	25.6~28.7	+5~+17
2147	80	430	0.5	1000:1	9.8~33.2	-8~+2
2145	80	430	0.75	1000:1	14.7~30.5	-2~+5

* 3326为兰炼研究所提供的Y-NH₄-RE-Pd催化剂

表15-5 2145催化剂生成油各窄馏份性状

实沸点切割	收率 % (重)	粘度 (厘沱)		凝固点 °C
		v100	v50	
初馏~200	38.8			
200~260	1.1			
260~320	3.7	1.37	2.92	-42.5
320~340	2.9	2.22	6.56	-13
340~380	4.5	4.46	17.53	-3
380~390	4.34	5.56	24.65	-1
390~410	4.3	6.44	30.54	+1
410~430	5.4	7.43	37.28	+2
430~450	4.1	8.44	42.5	+9
450~470	3.4	9.06	46.02	+11
470~500	3.1	10.02	49.1	+13
500~520	1.4	11.32	94.04	+14

从表15-5可看出: >400°C馏份的凝固点都>+5°C, 说明催化剂对重馏份中的蜡的裂解活性较差。因而达不到生产中、重质润滑油的目的。

第二节 新型分子筛催化剂的润滑油加氢

一、试验用原料油及其加氢精制过程

新型分子筛催化剂试验用的原料油，为大庆减压宽馏份油。经3722催化剂加氢精制后的精制油，油性见表15—6。从表15—6的数据表明精制油的碱性氮小于35ppm，稠环芳烃小于1%。非烃杂质大为减少，烷烃和环烷烃的总量达到85%以上，脱氮率达到90%以上，粘

表15—6 原料油及精制油性状

项	目	减压蜡油	3722催化剂精制油	减三线蜡油	3705催化剂加氢尾油
加	总压力，大气压		200		200
氢	反应温度，℃		380		410
条	空速，时 ⁻¹		1.5		0.75
件	氢油比(体)		700/1		1000/1
馏	5% ℃	402	350	384	316
	10% ℃	411	379	408	355
	50% ℃	482	457	485	466
	90% ℃	—	522	558	538
	95% ℃	552	535	582	553
100℃	粘度，厘沱	7.61	7.22	7.14	5.22
凝	固点，℃	+ 49	+ 47	+ 48	+ 48
碱	性氮，ppm	240	17~35	300	15
残	炭，% (重)	0.165	0.01	0.34	0.03
比	重 D ₄ ²⁰	0.8806	0.8273*	0.8595	0.8456
组	烷烃十环烷%	75	85.5	76.1	88.6
	单芳，%	12	10.8	10.5	8.8
	双芳，%	3.3	1.46	4.6	0.7
	三环芳烃，%	2.8	0.85	2.2	1.0
	非烃，%	3.2	1.20	4.9	0.9
脱	蜡油凝固点，℃	- 15	- 16	- 23	- 23
100℃	粘度，厘沱	9.03	7.66		5.7
粘	度指数	95	115		125
加	氢液体收率，% (重)	—	98.5		73.7

* D₄⁶⁰数据

度指数有所提高。

表15—6还列出了用3705催化剂加氢裂化尾油（即用大庆减三线蜡油经3705催化剂加氢裂化，经热高压分离器闪蒸后的尾油）的性质。该油与3722催化剂加氢精制油相似。但是，因系深度裂化后的尾油，饱和烃含量达88%，100℃粘度下降比较显著。

二、新型分子筛催化剂的评选

我们研究合成成功的新型分子筛，是属于一种 $\alpha_0 = 12.59$ ，夹角为 90° 立方晶系的八面沸石。这种新型分子筛经过离子交换处理，以非贵金属为助剂，对润滑油馏份中的正构烷烃，具有优异的选择性裂化活性，可以将凝固点 $+48^\circ\text{C}$ 的大庆减二、三线混合油，经3722催化剂精制后的精制油（性状见第十四章3722催化剂的润滑油加氢表14—36）加氢降凝到 -5°C 以下的润滑油组份，其评选结果列于表15—7。

表15—7 新型分子筛催化剂评选结果

运转条件：200气压，空速1.0小时⁻¹，氢油比1000/1。

催化剂编号	反应温度℃	生成油收率% (重)	生成油 $>320^\circ\text{C}$ 馏份	
			收率% (重) (对进料)	凝固点℃
2165	380	69.7	47.7	-8
2166	380	69.7	42.7	-7
2167	380	58.3	35.4	-12
2168	380	65.5	46.4	-52
2172	380	61.2	34	-1
2173	380	67.8	38.1	-7
2174	380	66.4	43.8	-8

三、催化剂稳定性的考察

从1972年4月末以来，用新型分子筛催化剂进行第二段加氢降凝，得到了很好的效果。因此，我们在解决催化剂制备重复性的基础上，在微型装置上进行了这种催化剂的稳定性试验。编号2131催化剂连续运转了9600余小时，编号2173催化剂连续运转了6400余小时。兹将编号2173催化剂的稳定性试验结果列于表15—8。

从表15—8可以看出，新型分子筛催化剂在第二段中，加氢降凝活性是很稳定的。从反应温度 370°C 开始，到运转中止，温度约升高 25°C ，平均温升速度为 $0.09^\circ\text{C}/\text{天}$ 。在长期运转中，发现第一段加氢精制效果，对这种催化剂的影响较大。试验表明，第一段精制油碱性氮控制在30ppm以下，催化剂的活性稳定在 $390\sim 395^\circ\text{C}$ 。如碱性氮控制在35~60ppm，则活性稳定温度在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 。因此，第一段原料油的精制效果，将直接影响到第二段加氢降凝活性的稳定性和选择性。但原料油中的碱性氮对催化剂的降凝活性中毒是可逆的。

表15-8 2173催化剂稳定性试验

运转条件: 200气压, 空速1.0时⁻¹, 氢油比1000/1, 原料油: 大庆减二、三线混合油经3722催化剂精制后的精制油

连续小时	反应温度℃	生成油收率% (蒙)	生成油>320℃ 馏份	
			收率%(重) (对进料)	凝固点℃
40	370	67.8	36.2	-13
160	370	67.8	38.1	-7
250	370	67.8	27.2	-21
500	370	63.2	33.5	-20
700	370	62.8	37.5	-12
1000	370	68.2	39.2	-24
1200	370	68.8	44	-7
1500	380	66.1	21.4	-24
1900	395	73.7	32.7	-11
2700	392	64	26.4	-18
3600	387	66.7	43.3	-1
4600	412	66	47	-13
4900	412	66	39.6	-5
6000	405	60.4	30.7	-13
6400	395	68.1	43.8	-11

四、一立升装置放大效应考察

在试验室 100 毫升装置上取得新型分子筛催化剂初步稳定性试验的基础上, 从1972年6月份开始, 我们在试验室同时用两套一立升的加氢装置, 进行放大效应的考察工作, 包括催化剂降凝活性和中期稳定性试验。

第二段加氢降凝的进料是重蜡油馏份, 是属于液相反应。试验初期, 我们曾用内径30毫米的反应器, 装1立升催化剂, 床层高度约240毫米, 高/径比只有3, 催化剂降凝效果较差。100毫升装置的反应器内径为25毫米, 装100毫升催化剂, 床层高度约250毫米, 高/径比为10, 催化剂的降凝试验效果较好。因此, 由于高/径之比太小, 不利于重蜡油在反应器中的分配, 容易产生边壁短路和沟流现象。后来改用内径为50毫米的反应器, 催化剂的充填高度为560毫米, 高/径比为11, 降凝效果大大好转。

此外, 在一立升装置放大效应考察中, 发现催化剂的颗粒效应也很明显。如果催化剂颗粒大于4毫米, 对重蜡油的分配扩散就不利。又试验表明, 由100毫升装置放大到一立升装置后, 发现催化剂的反应热较大, 床层温度波动较激烈。为了取得与100毫升装置相同的降凝效果, 需要把氢油比加大到2000/1。提高氢油比, 对于新型分子筛催化剂的平稳操作和降凝效果均有很大的改善。当氢油比从1000/1提高到2000/1, 在同样的效果下, 可相应地降低反应温度5~10℃。

一立升装置运转结果见表15—9

表15—9 新型分子筛催化剂一立升装置运转结果

运转条件：200气压，空速 1.0时^{-1}

连 续 小 时	反应温度 $^{\circ}\text{C}$	氢油比 (体)	生成油 $>320^{\circ}\text{C}$ 馏份			备 注	
			生成油收率, % (重)	收率% (重) (对进料)	凝 固 点 $^{\circ}\text{C}$		
28	360	1000/1	75.5	26.8	- 7	以3705催化剂加 氢尾油为原料油	
84	385	1000/1	81	27.2	- 8		
252	380	1000/1	79.8	24.2	- 6		
400	380	1000/1	77.4	28.4	-17		
700	380	1000/1	82.1	28.6	- 7		
900	390	1000/1	76.1	31.1	- 8		
1000	390	1000/1	73.8	29.5	-11		
1364	400	1000/1	78.4	27.1	-14		
1560	410	1000/1	74.7	35.1	- 2		以3722催化剂精制 油为原料油
1600	410	1000/1	79.4	41.3	- 2		
1650	410	1000/1	80.6	38.9	- 7		
1700	400	2000/1	78.7	37.8	- 4		
1800	405	2000/1	78.6	31.5	-12		
1850	405	2000/1	72.8	38.6	- 4		

在一立升装置稳定性考察期间，进行的物料平衡，结果列于表15—10

表15—10 一立升装置运转物料平衡结果

运转条件：	压力，气压	200
	反应温度， $^{\circ}\text{C}$	370
	空速， 时^{-1}	1.0
	氢油比，(体)	1000/1
	生成油收率，% (重)	83.8
	化学耗氢，% (重)	2.40
轻质烃产量，公斤/100公斤原料：		
	C_1	微量
	C_2	微量
	C_3	2.65
	异构— C_4	7.30
	正构— C_4	2.16
	异构— C_5	4.78
	正构— C_5	1.68
	合计	18.57

从物料平衡标定结果看出，第二段加氢降凝中，生成轻质烃类较多，约为进料的20~25%（重），但这些轻质烃类含 C_1 和 C_2 极少，而以 C_3 和 C_4 的异构物为主。

物料平衡：

入方：原料油	100	出方：生成油	83.8
氢	2.4	轻质烃	18.57
合计：	102.4	损失	0.63
		合计	102.40

五、半工业放大试验

在试验室的研究基础上，为了取得充分的半工业放大试验数据，指导工业生产，在加氢车间第五套装置，于1973年三月和八月进行了两次半工业放大试验，基本上肯定了试验室的主要研究成果，为在我厂工业生产试验一次成功打下了基础。

（一）半工业化试验流程

两次的流程基本上是一样的，均采用洗氨直冷器流程。如图15-1。所不同的是第一次试验用一个反应器，后部没有洗氨直冷器，第二次开工用两个反应器，后部保留洗氨直冷器，但是没有加水。本流程的特点是：1. 高凝固点的原料油直接进二热交和经一热交预热

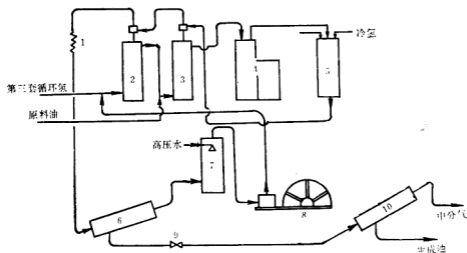


图15-1 半工业试验流程图

1. 冷却器；2. 换2；3. 换1；4. 加热炉；5. 反应器；6. 高分；7. 洗氨直冷器；
8. 循环泵；9. 减压；10. 中分；

的循环氢混合，防止原料油凝固。2. 在循环氢入一热交前，安装一个阀门，以弥补系统短，差压小的缺点，提高冷氢的效果。3. 循环泵、油泵具有灵活的调节余地。

(二) 主要设备及反应器的结构

根据试验室的试验特点和加氢生产装置的经验，凡是进料在液相状态下进入反应床层者，其液体分配均匀与否，是防止局部沟流及边壁效应的关键。因此在半工业化试验与工业化运转用的反应器，采用如下结构：上部装开孔率30%的强制分配板，中间设置再分配装置，即锥形塔盘，下部采用锥形底。为了加强液体的分配，在上部与下部充填 $\phi 6 \times 6$ 瓷环。

第一次试验的反应器高径比为6.28，容量1.2立方米；第二次试验的第一反应器高径比为7.22，容量1.42立方米；第二反应器高径比为8.00，容量1.54立方米。每个反应器安装三个冷氢点与对称的双测温热电偶。两个换热器的传热面分别为30.2平方米与40.6平方米，加热炉传热面积为97平方米，总热量为140万大卡/时，高压分离器容量为2M³。

(三) 原料氢气的选择及处理

试验室一直用的是加氢车间第三套装置处理尾油的工业循环氢。其组成见表15—11。用这样的气体实现工业化是有困难的。根据我厂具体情况，新氢的来源必须是用工业铜洗氢。但是，我厂的铜洗氢中含有300ppm的氨和50ppm左右的一氧化碳。在小型试验中发现，这样的铜洗氢对第二段降凝催化剂的活性有抑制作用。

表15—11 加氢车间第三套装置循环氢

组份	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄	nC ₄	NH ₃
% (体)	86.6	10.6	1.2	0.6	0.7	0.2	0.1	17ppm

为了给工业化放大创造条件，在试验室对铜洗氢中NH₃和CO的影响分别进行了考查：将铜洗氢中的NH₃，在高压下加水洗到30ppm左右和用甲烷化法脱除铜洗氢中微量的CO（直至10ppm左右）。这两种氢气分别用于第二段的降凝试验，结果表明，铜洗氢中的NH₃，对新型分子筛催化剂的降凝活性影响很大。微量的CO即使不脱除也没有什么明显的影响。

表15—12 铜洗氢及水洗后的铜洗氢

组份	H ₂	N ₂	CH ₄	NH ₃	CO
洗前 % (体)	88.2	9.8	2.0	约300ppm	约50ppm
洗后 % (体)	88.2	9.8	2.0	<30ppm	约50ppm

表15—12为工业铜洗装置水洗前后的铜洗氢组成。水洗方法是在 $\phi 1000 \times 6000$ 毫米高压水洗塔内装 $\phi 35 \times 35$ 毫米铁环为填料，采用较小的水量，约0.3吨水/1000米³气即可将原料气中的300ppm氨洗至20ppm以下。

第一次半工业放大试验用的氢气是加氢车间第三套装置的循环氢。第二次用经高压水洗

后的铜洗氢。

(四) 半工业化放大开工方案的选择

由于新型分子筛催化剂的裂解性强，初始反应温度跳动激烈，易超温。所以，选择恰当的开工方法极为重要。

在试验室中，我们曾吸取了兄弟单位的宝贵经验对新型分子筛催化剂的开工方法，分别考查了低压高温还原开工方法和高压开工两种方法。目的为：在开工条件下，促使催化剂表面部分积炭，杀掉部分裂解中心，以提高催化剂的选择性。通过考查发现：用高压开工方法，催化剂的选择性发挥的不够稳定，用低压开工方法较好。所以两次半工业放大的开工方法，皆采用低氢分压，高温钝化还原的开工方案进行的。亦即在50压力，空速 1.0 时^{-1} ，氢油比：500/1左右，平均温度 $380 \sim 390^\circ\text{C}$ 的条件下运转，当生成油凝固点逐步升到 0°C 以上时，作为钝化结束。

钝化结束后，可以停油升压，也可以带油升压。第一次半工业放大试验时，用的是停油升压再加油调整的办法。第二次半工业放大试验时则用带油升压的方法。后者较前者在操作上，较为方便和合理。升到200气压后调整反应温度，找合适的降凝条件。

表15—13为两次开工钝化进程的概况。

表15—14与15—15分别为两次开工时的钝化情况。

表15—13 两次开工钝化进程

步	骤	时 间 (小 时)	
		第 一 次	第二次 (以二反新催化剂为准)
	升 压 $0 \sim 50$ 气 压	5	6.5
升 温 恒 温	常 温 $\sim 120^\circ\text{C}$	7	9.5
	120°C 恒 温	4	4.5
	$120 \sim 150^\circ\text{C}$	2.5	2
	150°C 恒 温	2	4
	$150 \sim 200^\circ\text{C}$	3.5	二反 150°C 恒 温 一 反 已 到 200°C
	200°C 加 油 0.5 时^{-1}	3.5	4
	$200 \sim 300^\circ\text{C}$ 升 温，油 0.5 时^{-1}	11	14
	$300 \sim 340^\circ\text{C}$	13.5	6
	340°C 进 油 (1.0 时^{-1})	3	4
	$340 \sim 380^\circ\text{C}$ 升 温	16.5	22 360°C 后 加 大 空 速 1.5 时^{-1}
	$380 \sim 390^\circ\text{C}$ 恒 温	61	117
	合 计	129	189.5

第一次钝化用的油是减三线3705精制后的尾油（见第十三章3705催化剂），第二次钝化用的油是常三、减二3705精制后的尾油，目的都是为了节省3722精制油（第二段用的原料

表15-14 第一次开工钝化阶段运转情况

1973年3月		运 转 条 件				生 成 油 质 量			
日	时	压 力 (气压)	空 速 (时 ⁻¹)	氢/油 (体积)	反 应 温 度 °C		比 重 D ₄ ²⁰	>320°C 馏份收率 % (重)	>320°C 馏份凝固 点°C
					最 高	平 均			
26	16	50	0.5	2000	264	251.5	0.8036	52.8	+41
27	8	50	0.5	2000	337	313.1	0.7862	34.8	+28
27	16	50	1.0	1000	340	326.5	0.7945	47.4	+36
28	8	50	1.0	1000	383	353.5	0.7694	33.8	+12
28	19	50	1.0	1000	391	366.5	0.7728	32.3	-3
28	24	50	1.0	1000	393	367.6	0.7667	26.8	-8
29	6	50	1.0	1000	400	374.5	0.7734	34.0	-17
29	20	50	1.0	1000	402	384.5	0.7766	36.7	-17
30	8	50	1.0	1000	400	384.6	0.7812	39.4	-13
30	12	50	1.0	1000	397	385.5	0.7830	40.4	-7
30	15	50	1.0	1000	391	382.2	0.7889	43.5	+1
30	18	50	1.0	1000	391	384.1	0.7933	48.3	+2
30	19	50	1.0	1000	389	378.4	0.7919	49.5	+3

油)。但常三、减二3705尾油对催化剂的钝化速度较慢，这是因为馏份较轻，碱性氮较低的缘故。

表15-15 第二次开工钝化阶段运转情况

1973年8月		运 转 条 件						生 成 油 质 量			
日	时	压 力 (气压)	空 速 (对 二反)时 ⁻¹	氢/油 (体积)	一 反 温 度 °C		二 反 温 度 °C		比 重 D ₄ ²⁰	>320°C 馏份收率 % (重)	>320°C 凝固点°C
					最 高	平 均	最 高	平 均			
5	10	52	0.5	2000	322	317.2	282	280.3	0.7472	22.2	+16
5	14	45	0.5	2000	338	331	315	305.6	0.7431	21.4	-8
5	20	50	1.0	1000	341	335.6	330	320.7	0.7572	29	+9
6	4	52	1.0	1000	353	347.8	347	336.7	0.7452	27	-2
6	16	51	1.5	750	370	363.8	389	361	0.7388	23.2	-7
7	16	51	1.5	750	385	379.7	392	375.5	0.7557	26.2	-3
8	20	50	1.5	750	394	391.2	407	384.9	0.7535	25.6	-12
9	14	53	1.5	750	400	396.9	412	391.5	0.7537	28.2	-19
10	20	54	1.5	750	460	397.1	399	387.8	0.7594	27.9	-15
11	8	49	1.5	750	400	395.6	390	380.7	0.7633	33.4	-8
11	14	54	1.5	750	400	394.8	383	377.5	0.8143	66.3	+28*

* 更换3722精制油

六、半工业化生成油油性及产品

200 气压下生成油混合样性状见表 15—16，第一次半工业化试验 200 气压下生成油混合样，在试验室 500 立升釜上分馏了八次，取得了一致的数据。取第五次蒸馏窄馏份数据列于表 15—18。第三到第八釜相应的窄馏份试调出 11 个产品。调合所得产品馏份范围、产率，主要质量指标见表 15—19。

表 15—16 第一次半工业化试验 200 气压下生成油性状

比 D_4^{20}	重 初馏点 ℃	10% ℃	20% ℃	30% ℃	40% ℃	50% ℃	60% ℃	70% ℃	80% ℃	90% ℃	95% ℃	碱性氮 ppm
0.7720	—	—	80	109	138	190	250	307	380	432	454	8
大 于 320℃ 馏 份												
收率% (重)	凝 固 点 ℃	50℃ 粘度 (厘沱)		100℃ 粘度 (厘沱)		粘 度 比 50/100℃		粘 度 指 数				
32	- 9	24.73		5.62		4.40		—				

表 15—17 半工业化试验钝化阶段生成油性状

油 样 来 源	1973 年 3 月 29 日 5 时，采自装置馏出口 压力：50 气压，空速：1.0 时 ⁻¹ ，平均温度 374.4℃，氢/油 (体) = 1000。					
油 样 性 状	比重 D_4^{20} ：0.7734；溴价：1.08 克/100 克 大于 320℃ 馏份收率 31.7% (重)；50℃ 粘度：31.7 厘沱 100℃ 粘度：6.4 厘沱，粘度比 4.9；凝固点 - 20℃ 平均液体收率 76% (重)					
馏 份 范 围 (℃)	累 计 收 率 % (重)	50℃ 粘 度 (厘沱)	100℃ 粘 度 (厘沱)	粘 度 比	凝 固 点 ℃	
液 体 烃	15.37	(辛烷值 74.4)				
< 197	57.77					
197~360	73.57					
360~380	76.17	7.25	2.52	2.92	- 25	
380~400	78.42	11.24	3.62	3.08	- 17	
400~420	81.12	16.54	4.23	3.92	- 15	
420~440	83.6	25.59	5.52	4.63	- 14	
440~460	86.7	35.59	6.69	5.32	- 14	
460~480	90.82	53.03	8.89	5.95	- 16	
480~500	94.04	68.0	10.90	6.42	- 17	

500~520	97.00	77.31	12.12	6.35	-17
520~540	98.93	85.81	13.29	6.45	-15
540~560	100				
>560					
>360°稠度油总收率 (对生成油)	26.43				

表15-18 第一次半工业化200气压下生成油混合样窄馏份性状

馏份范围 ℃	收率 (%重)	累计收率 (%重)	20℃粘度 (厘沱)	50℃粘度 (厘沱)	粘度比	粘度比	粘度指数	凝固点℃	闪点℃	比重 D ₄ ²⁰
液态烃	13.45	13.45								
初~40	2.9	16.35								
40~60	10.4	26.75								
60~130	14.2	40.95								
130~170	7.5	48.85								0.7121
170~180	1.08	49.93								0.7672
180~270	14.36	64.29						55		0.7822
270~300	2.57	66.86	6.43	3.0				130.5		0.8140
300~330	1.91	68.77	9.88	4.21				-29	143	0.8590
330~360	3.21	71.98	18.28	6.40				-14	164	0.8630
360~390	4.78	76.76		9.91	3.13	3.1		-8	183	
390~420	3.95	80.71		15.54	4.07	3.8		-6	200	
420~440	6.18	86.89		31.84	6.47	4.9	60	-10	215	
440~470	5.01	91.90		50.79	8.83	5.7	60	-22	242.5	
470~500	4.7	96.60		68.19	11.28	6.0	80	-25	268	
500~530	2.5	99.10		86.53	13.49	6.4	80	-20	270	
530	0.9	100.0		127.98	18.59	6.9	95	-18		

表15-19(1) 第一次工业化试验200气压下产品分布及质量

名称	馏份范围℃	产率% (重)	凝固点℃	闪点℃	粘度(厘沱)	添加剂
车用汽油	<180℃	35.0				
-35℃ 柴油	3~5 差 180~300					
	6 # 180~310	20.9		-35		
	7 # 180~300	16.0				
	8 # 180~310	18.2				

续表

名 称	馏份范围℃	产率% (重)	凝固点℃	闪点℃	粘度 (厘沲)	添 加 剂
-25℃ 变压器油	4 釜 305~405	-	-	-	$V_{20}^* V_{40}^*$	
	5 " 300~330	1.9	-29	143	9.88 4.21	
	6 " 310~340	3.0	-27	135.5	10.81 4.46	(264) 0.3%
	7 " 300~360	5.6	-29	134.5	9.9 4.29	
8号焦化机油	3 釜 310~360	5.5		144	4.5	
	5 " 330~360	3.2	-14	164	6.4	未 加
	8 " 310~360	3.4				
10 号 机 械 油	5 釜 360~420	8.7	-7	183	12	
	6 " 340~420	7.2	-10	158	9	751 降凝 剂0.5%
	7 " 360~420	8.94	-8	177	9	
	8 " 360~400	10.6				
22 号 透 平 油	4 釜 405~445		-12	198	19.39	
	4 " 445~465		-15		45.5	(264)
	5 " 420~440	6.2	-10	215	31.8	0.3%
	6 " 400~430	5.75	-7	201	19.33	(751)
	7 " 420~440	8.44	-10	223	26.6	0.3%
30 号 透 平 油	3 釜 400~440	9.7		187	13.9	
	440~480	10.9	-19	223	43.9	
	6 " 430~460	6.85	-4		3.90	(246)0.3%
8 " 400~450	6.6	-16				
46 号 透 平 油	7 釜 440~500	10	-16	248	$V_{10}^* 52.08$	
	8 " 400~450	6.6	-11	213		(264)0.3%
10 号 汽 油 机 油	4 " 445~525		-20	238	$V_{100}^* 10.3$	
	5 " 440~470	5.01	-22	242	8.8	(694) 2%
	5 " 470~500	4.7	-25	268	11.3	(6411)0.25%
	460~480	4.57	-22		9.7	
	6 " 480~500	4.77	-24		12.3	
11 号 柴 油 机 油	8 " 450~490	6.9	-22	238	$V_{100}^* 9.0$	(694) 3%
	8 " 490~530	8.7	-21	263	$V_{100}^* 12.03$	(6411)0.5%
14 号 柴 油 机 油	3 " 500~530	3.5	-25		$V_{100}^* 14.1$	
	5 " 500~530	2.5	-20	270	$V_{100}^* 13.5$	(694) 3%

	6 # 500~530	1.1	-23		V ₁₀₀ 15.48 (6411) 0.5%
	7 # 500~530	3.9	-26	285	V ₁₀₀ 14.1
9 号 压 缩 机 油	>530℃ 釜底油 (过滤后)		-19		V ₁₀₀ 17~18

表15—19(2) 混合样调合后的产品质量 (加添加剂后)

名 称	馏 份 范 围 ℃	产 品					
		凝固点℃	闪点℃	50℃粘度	100℃粘度	粘度比	酸 值
-25℃变压器油	310~340°	-25	142	4.68			0.0068
8 号 稠 化 机 油	310~360°	-21	150	4.75	1.88	2.53	0.0067
10号 机 械 油	340~420°	-16	168	9.83			0.010
22号 透 平 油	400~430°	-16	202	23.0			0.010
30号 透 平 油	440~380°	-10	208	29.10			0.010
46号 透 平 油	440~500° 400~450°	-16	228	47.87			0.010
10号 汽 油 机 油	470~500°	-20	234	58.81	10.0	5.9	0.187
11号 柴 油 机 油	490~530°	-19	242.5	65.32	10.80	6.5	0.50
14号 柴 油 机 油	500~530°	-30	275	91.94	14.07	6.6	0.447
9 号 压 缩 机 油	>530°釜底油 经过滤后	-17	280	131.29	18.60		0.0067

表15—20 第二次半工业化试验生成油性状

馏 份 ℃	收率% (重)	50℃ 粘 度	100℃ 粘 度	粘度比 V ₅₀ /V ₁₀₀	凝 固 点 ℃
初馏~190°	35.2				
190~270°	5.34				
270~360°	8.15	2.62			-45
360~400°	11.0	10.75	2.83	3.8	-18
400~440°					-8
440~480°	10.3	31.28	5.0	6.25	-8
480~520°	12.0	67.80	10.48	6.45	-5
>520°	7.6	96.25	13.30	7.20	-4

第二次半工业化试验的 200 气压下, 生成油性状及产品分布见表 15—20。新型分子筛催化剂 3731 的试验, 除了得到润滑油产品外, 还得到相当数量有价值的气体产品, 其产率约占 25% (重) 左右, 气体组成见表 15—21。

表 15—21 半工业化 3731 催化剂生成气组成

项 目		试 验 号	第 一 次 试 验	第 二 次 试 验
操 作 条 件	压力 (气压)		200	200
	空速时 ⁻¹		1.0	0.6
	平均温度℃		385	398.5
	最高温度℃		400	420
	床层温差℃		23	29
	氢/油 (体积)		5000	4400
生 成 气 组 成 气 体	H ₂		17.1	15.2
	N ₂		1.9	4.4
	CH ₄		0.5	—
	C ₂ H ₆		1.9	1.7
	C ₃ H ₈		26.3	28.2
	iC ₄ H ₁₀		30.5	21.5
	nC ₄ H ₁₀		12.0	13.5
	iC ₅ H ₁₂		8.9	11.5
nC ₅ H ₁₂		0.9	4.5	

七、半工业化试验总结

(一)

通过两次半工业化放大试验, 证实润滑油加氢“一顶三”的道路是可行的。新型分子筛催化剂可以在生产装置上实现工业化, 特别是第二次试验和工业化条件更加接近, 为今后工业化放大创造了有利条件。

(二)

在工业装置上, 反应床层有温差是正常的, 这是加氢裂化反应固有特点。在以往的加氢催化剂 (如 3705, 3722, 3652 等) 床层也都有温差; 但是这个温差并不妨碍整个床层催化剂作用的发挥。对新型分子筛催化剂则不然, 两次的半工业化试验都有最高点温度, 都有大温差。用一个反应器时, 最高点温度在下部, 用两个反应器时, 最高点温度在第二反应器的下部, 最高点温度和前一层之间的温差几乎占整个床层温差的一半, 因此严重地妨碍着整个催化剂作用的发挥。为什么会在反应器的最后部分形成最高点温度? 我们认为:

第一, 是由这个催化剂的特性所决定的。通过两次半工业化试验, 我们看到这个催化剂的裂解活性是很强的。从对于凝固点 +49°C, 干点 530°C, 含蜡 33% 的重蜡油, 能够把大于 320°C 馏份的凝固点降到 -5°C 以下, 就证明了这一点。另外, 其液收低 (一般为 75% 左右), 气体产率高 (一般在 25% 左右) 更证明了这一点。由于其裂解性强, 相应的加氢反应

也是激烈的，因此耗氢大，放热多是这个催化剂的特点。如果没有一定的流速和足够的热载体把反应热及时导出，造成热的积累，这样就加剧裂解和加氢反应的进行，势必在后部形成一个高温点。

第二，和床层的物料分配有关系。对于以液相为主的反应，物料分配均匀与否是很关键的。如果分配不好，不仅催化剂不能全部发挥作用，而且油流比较集中的部位就比较激烈，容易造成局部过热，这也是形成最高点的一个原因。

第三，是床层所处的位置所决定的。第一次试验用一个反应器，最高点温度在下部。认为是系统短，流速变化影响大造成的。第二次用了两个反应器，结果在第二反应器下部仍然出现了最高点。由于它们都处在最后部，受操作条件的影响较大。压力、减压、分离和冷氢在允许的范围内变化时，这点温度都随着发生相应的变化，而其他温度几乎没有变化，这是和它所处的地位直接相关的。

(三)

实践证明3731催化剂活性很好。在两次试验中的调整过程中最高点温度都曾到过440°C。调整正常后，最高点温度回到400°C左右，仍能发挥其降凝活性。

需要说明的是，第二次半工业化放大试验时，第一反应器的催化剂是第一次试验用过的。已经经过一次钝化，带油运转752小时。由于中间插入一个3722精制，该催化剂在反应器内密封放置98天。在第二次试验中，这部分旧催化剂经掏出检查后，又重新装了进去，并另补了0.2立方米新催化剂。经分析旧催化剂的积炭为11.97%，而在小型试验时，在同样条件下积炭为10%左右。新旧催化剂的分析见表15—22

表15—22 第一次半工业化试验前后催化剂分析

	物 化 性 质			积 炭 量 %	备 注
	表面积 平方米/克	孔容 毫升/克	平均孔半径 Å		
运 转 前	240~250	0.229~0.267	19~21	—	
运 转 后	75.9	0.114	30	11.97	反应器上部混合样
运 转 后	89.4	0.115	25.7	11.62	反应器中部

在第二次试验中，在1.0时⁻¹空速下尽管平均温度已达到410°C，但仍得不到理想的降凝效果。在第一反应器出口取样分析后，发现第一反应器催化剂活性不好。按照所装催化剂的容量估计，原料油经过第一反应器后，凝固点一般应能降低将近一半。但是几次取样结果表明只能降低1/3。为什么第一反应器的催化剂活性衰退了呢？我们认为：

第一，是由于氨中毒。在第二次试验中，进入200气压后，在空速0.9，氢油比2400:1，平均温度405°C时，降凝活性较为稳定。这时，由于原料油碱性氮比较高，又未加高压水，并且铜洗后的水洗因水源不足而循环使用，致使循环氨中的氨含量超过100ppm达50小时之久，最高达到192ppm，待把氨洗下来之后，催化剂的活性再就重复不了氨含量高之前的活性。我们认为，这是氨对催化剂的减活起了作用。根据前述小型试验的经验说明，氨对3731催化剂的活性是有抑制作用的，但是活性一般还是可以恢复的。至于是否完全恢复，需要多

少时间才能恢复，尚待进一步作工作。总而言之，氨含量高对3731催化剂的活性是有害的。

第二，原料油中碱性氮含量高，对催化剂也有毒化作用。在第二次半工业化试验时，由于对原料油中碱性氮的认识不足，一度曾放宽了控制指标，结果给第二段的降凝，带来很大困难。碱性氮含量高的原料油不仅使反应温度高，而且不利于充分发挥催化剂的作用。特别是旧催化剂装在前部先和高碱性氮的原料油接触，从而毒化了催化剂的活性。

第三，由于第一反应器反应温度低。考虑到3731催化剂活性比较强，如采用活性稍差的旧催化剂，将有利于反应温度的控制，因此把旧催化剂放在第一反应器。但由于旧催化剂装在第一反应器，而第二反应器的催化剂活性高，当稍提几度第一反应器的温度，就可使第二反应器的温度急升多倍，因此，这就限制了旧催化剂的提温。当时第一反应器的平均温度只提到414°C，而这一温度对需较高反应温度的高碱性氮含量的原料油是偏低的。

第四，经过两次钝化，使催化剂活性有了一定程度的衰退。由于两次钝化，时间都较长，不仅杀掉了催化剂的初活性，而且对催化剂的正常活性也有所损伤。在第二次钝化过程中，第一反应器的平均温度高达397°C。即充分显示了上述现象。

通过这次运转我们认为：原料油的碱性氮和循环氨中的氨含量必须按指标严格控制。考虑到催化剂的合理使用，旧催化剂最好放到后部。

(四) 关于氢油比

氢油比这个概念包括了几层含义：其一是足够的氢油比才能把反应热带出；其二是在一定的反应器内适当的氢油比才会有合理的流速与停留时间；其三是适当的氢油比才能有助于物料的均匀分配。

通过两次半工业化试验，我们深感氢油比对3731催化剂的加氢降凝反应是一个很重要的参数。在第一次试验时，当氢油比达到5000:1时取得了较好结果。当氢油比减到低于3000:1时就不行了。在第二次试验中，氢油比达3000:1左右时，才取得了较好的结果。实践证明，对新型分子筛催化剂来说，氢油比用来提高流体流速带走反应热的作用是主要的，因此氢油比不能太小。

另外，也不能排除氢油比影响分配和停留时间的作用。在第一次试验的钝化阶段，氢油比约1000:1，整个钝化过程是理想的。但是到了200气压，氢油比增至3000:1以上，结果就不理想。当氢油比增大到5000:1，达到了钝化时的停留时间，结果又变得理想了。这种情况似乎证明是适当的停留时间起了作用。

至于增大氢油比对改善物料分配的作用，则是非常明显的。在两次试验中，加大氢油比对缩小床层温差，避免最高点温度，都有明显的作用。这说明流体分配有所改善。

(五) 关于冷氢

必须注意冷氢的使用量。当用量过大时，不仅不利于平稳操作，并且使在打冷氢部位的催化剂的作用不能得到发挥，此外由于减少了系统的氢油比，直接影响了物料分配，特别是对直径比较小的反应器。

第一次半工业化试验时，由于用了第五层的冷氢，使该部分的催化剂（近乎1/3的催化剂）不能有效地发挥作用。在第二次的试验中，用冷氢控制了温度，尽管取得了一定的降凝效果，但是质量不够稳定。

由此可见，采用适当的氢油比与尽可能少的冷氢量对消除最高温度点，做到合理使用催化剂是很重要的。

(六)关于原料油

试验室结果表明，减二、三线原料油经3722催化剂精制后，当碱性氮控制在30ppm以下时，3731催化剂的起始温度是380~390°C。在第二次半工业化试验中，原料油中的碱性氮达40ppm，平均反应温度就高10°C。因此在第一段的精制油中的碱性氮含量应该作为一个重要指标加以控制。

(七)关于新氢与循环氢

必须严格控制氮含量。

(八)关于物料分配问题

液相反应物的物料分配问题，特别是在流速较小时，分配问题表现的更为突出。因此在反应器内采取有效的分配设施是必要的。

(九)对3731催化剂来说，能够在1.0时⁻¹的空速下稳定运转。

空速的变化，一般有如下规律。

当生成油比重很轻时 ($D^{20} < 0.72$)，提高空速是有利的。

当生成油比重较大，而反应温度又不允许再提高时，降低空速是有利的。

(十)循环氢带油问题

由于3731催化剂的裂解反应较深，生成大量的气体，所以在循环氢中所含的烃类化合物较多。因此出现了循环氢带油现象（特别是当反应温度较高时）。循环氢带油的条件是：

1. 生成油凝固点高（+25°C以上），在高压分离器内有水的情况下，容易发生乳化，造成带油，

2. 高压分离器的温度较高（>50°C）也容易带油。

3. 系统反应温度也较高（ $D^{20} < 0.710$ ）也会造成带油。

因而在运转过程应避免上述情况。

八、工业试生产

(一) 催化剂

在小型装置通过9600小时稳定性试验和两次半工业化放大试验所取得的较好结果的基础上，于一九七三年十月在加氢车间第三套装置上进行了工业化放大试验。其工艺流程见图14-1。催化剂的分布情况见表15-23。

表15-23 第二段催化剂分布

项目	反应器规格(毫米)	径高比(H/D)	催化剂床层高度(毫米)	催化剂体积(米 ³)	催化剂重量(吨)
一反	φ1330×190×7900	5540/788=7.04	5410	2.58	1.625
二反	φ1330×190×7900	5540/788=7.04	5480	2.50	1.575
三反	φ1270×135×10500	8600/818=10.5	8600	3.97	2.50
四反	φ1270×135×10500	8600/818=10.5	8600	3.97	2.50
总计				13.0	8.20

(二)50气压钝化开工与带油升压

根据半工业化放大的经验,为了更好地发挥新型分子筛催化剂的初活性和选择性;工业化放大仍然先用50气压钝化的方法开工。

50气压钝化开工是在低压高温条件下进行的,能防止局部超温,通过部分积炭,以调节金属中心和酸性中心的比例,有利于选择性加氢裂解的进行。

钝化开工原料油为大庆减二,三线油经3722催化剂精制后的精制油。

钝化分四个阶段进行:

1. 200~340°C, 0.5空速升温钝化阶段

升温速度10~15°C/时;

氢油体积比1000:1

控制指标:生成油比重 $D_4^{20} < 0.78$; $> 320^\circ\text{C}$ 馏份凝固点 $< -5^\circ\text{C}$ 。

2. 340~400°C, 1.0空速升温钝化阶段

升温速度 $< 7^\circ\text{C}/\text{时}$;

氢油体积比500:1

控制指标 生成油 $> 320^\circ\text{C}$ 馏份凝固点 $< -5^\circ\text{C}$

3. 1.0空速恒温钝化阶段

平均温度 $380 \pm 3^\circ\text{C}$

最高点温度不大于 400°C

空速1.0

氢油体积比500:1

控制指标:生成油 $> 320^\circ\text{C}$ 馏份凝固点 $< -5^\circ\text{C}$

4. 钝化完成指标

在催化剂床层平均温度 380°C 条件下,生成油大于 320°C 馏份凝固点由 0°C 以下逐步升到 0°C 以上,并且连续出现两个分析结果后,即认为钝化完成。

50气压钝化过程数据见表15-24,50气压钝化阶段物料平衡见表15-25

这次的钝化过程与小型,半工业化试验时的趋势是一致的,但降凝活性出现的早,持续时间长,每一个温度都能稳定一段时间,在平均温度 350°C 及 380°C 下稳定时间最长,分别为38和48小时。在钝化过程中四个反应器总平均温度不超过 $380 \pm 3^\circ\text{C}$,但每个反应器每层温

表15—24 50气压钝化数据

加油累计时间 (小时)	床层总平均温度 ℃	循 环 氢		体积空速	氢油体积比	生 成 油 分 析		
		H ₂ %	NH ₃ ppm			D ₂₀ ₄	>320℃%	凝 固 点℃
10	250	90.2	0	0.37	1200:1	0.8402	53.5	+17
34	307.7	83.9	0	0.65	750:1	0.7622	36.3	-10
52	325.9	78.0	0	1.0	500:1	0.7854	53.0	+28
100	361.0	78.0	0	1.0	500:1	0.7748	45.7	-6
156	379.1	82.4	0	1.0	500:1	0.7589	42.9	-4
160	378.5	83.6	0	1.0	500:1	0.7630	45.4	+5
162	378.6	82.5	0	1.0	500:1	0.7612	43.2	+5

表15—25 50气压钝化阶段物料平衡

入 方 %		(重)	出 方 %		(重)
原 料 油	100		生 成 油	81.0	
耗 氢	1.45		气 态 烃	20.15	
			其中:		
			C ₁ , C ₂	微量	
			C ₃	4.18	
			iC ₄	7.50	
			nC ₄	3.61	
			iC ₅	2.68	
			nC ₅	1.55	
			损 失	0.3	
总 计	101.45		总 计	101.45	
化学耗H ₂ :标米 ³ /吨原油				162.5	

度都达到380℃,因此,钝化进行得比较充分,为200气压取得较好的降凝效果打下了基础。50气压开工程序图及开工曲线图见图15—2, 15—3。

钝化阶段生成油,由于汽油诱导期较短和产品不够稳定,故重新进行了加氢处理。50气压钝化生成油油性见表15—26, 15—27及15—28。

带油升压和初活性调整:钝化结束后,把空速减到0.75时⁻¹,并开始升压,在系统压力达130公斤/厘米²时,催化剂床层温度为359℃,生成油大于320℃馏份凝固点为-5℃,在钝化完成后第九小时,系统压力达200公斤/厘米²,床层平均温度350℃时,大于320℃馏份凝固点为-16℃。至此即进入200气压正常运转。

(三) 200气压下催化剂活性考察及标定数据

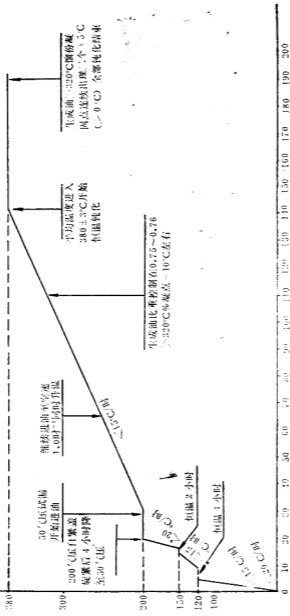
第二段加氢降凝投产后,为了全面考察新型分子筛催化剂的稳定性和选择性,每月全面

床层平均温度: $300 \pm 5^\circ\text{C}$
 焦炭: $\approx 88\%$
 NH₃: $< 20\text{ppm}$

床层最高温度: $< 100^\circ\text{C}$
 汽油比(体): $500:1$

开工条件: 压力: 30kg/cm^2
 空速(体): $1.0\text{m}^3/\text{h}$
 循环氢: $80 \sim 5\% \text{NH}_3$ (ppm)

温度
($^\circ\text{C}$)



纯化时间 (小时)

图15-2 润滑油加氢“一顶三”工业试生产50°压开工曲线图

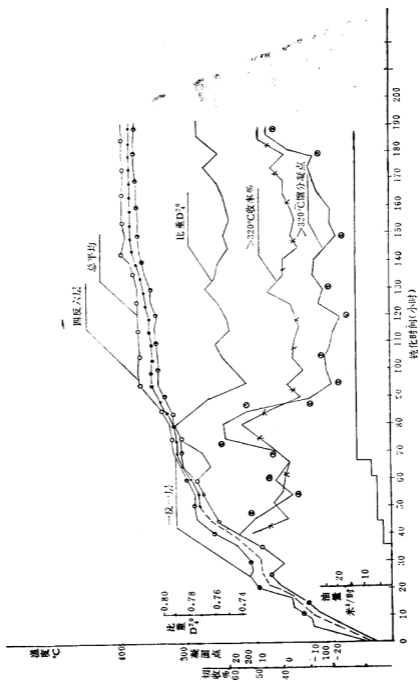


图15-3 加氢三套3731开工程序图

表15—26 50气压钝化生成油窄馏份油性

取 样 来 源	1973年10月13日加氢第三套装置馏出口取样。50气压。平均温度 380℃。空速(体) 1.0时 ⁻¹ 。氢油比500:1				
油 样 性 状	比重 D_4^{20} 0.7570 粘度 v_{50} 44.9厘沱, v_{100} 8.35厘沱 碱氮 4ppm 粘度比 5.38 溴价 0.7033克Br ₂ /100克 平均液收 81% (重) >320℃收率 36.5% (重) >320℃凝固点 -17℃				
馏 份 范 围 ℃	收率% (重) (对生成油)	v_{50}	v_{100}	v比	凝 固 点 ℃
液 态 烃					
初馏点~190	33				
190~270	6.8				
270~300	2.3	3.16			-50°以下
300~360	4.4	7.47	2.46	3.04	-31
360~400	3.9	15.37	3.94	3.9	-21.5
400~440	9.95	39.2	6.86	5.7	-29.5
440~480	7.65	81.0	11.83	6.8	-27
480~520	7.15	83.50	13.30	6.3	-17
>520	4.27	134.3	19.76	6.8	+2.5
>360℃馏份(馏程油) 总收率 32.9% (重)					

表15—27 钝化过程的汽油性状

油 类	辛烷值	十六烷值	D_4^{20}	初馏点℃	诱导期(分)							
					10% ℃	20% ℃	30% ℃	40% ℃	50% ℃	60% ℃	70% ℃	
汽 油	61	—	0.7052	33	64	73	81	90	100	110	123.5	
柴 油	—	76.5	0.8420	148	208	219	232	245	258.5	273.5	291	

油 类	80% ℃	90% ℃	干点℃	诱导期(分)		v_{20} (厘沱)	10% 蒸余 闪点℃ 物残炭% (闭)	腐 性	凝固点℃	苯胺点℃
				空 白	加264 0.02%					
汽 油	136.5	146	195	480	4000以上					
柴 油	306	323	338			4.37	0.022	72	合格	-46 48.3

表15—28 钝化过程的灯油性状

油 品	馏 份 范 围	点 灯 试 验	闪 点 ℃	馏 程 270℃	干 点 ℃	水 溶 性 碱 试
灯 油	190~300	22	66	90%	297	无
灯 油	190~270	不合格	65	—	276.5	无

标定1~2次；并对其油品进行评价。标定结果见表15—29。

表15—29 加氢“一项三”第二段3731催化剂工业化生产运转数据
运转条件：200气压，0.80l⁻¹空速。催化剂床层平均温度稳定在360℃以下。

时 间	年一月一日	73—10—28	74—1—15	74—2—1	74—3—1	74—4—1	74—8—17
运 转 条 件	压力 公斤/厘米 ²	200	200	200	200	200	200
	氢分压 公斤/厘米 ²	168	160	156	164	162	158
	一反平均温度℃	366.1	374	383.5	382	393.2	396
	二反平均温度℃	365.6	373.7	382.5	383	392	395
	三反平均温度℃	374	383.8	393	392	402.3	406
	四反平均温度℃	380.1	392.3	398.8	402.5	406.5	413
	最高反应温度℃	388	405	403	406	418	420
	总平均温度℃	369	381	389.4	389.2	398.5	402.5
	空速 (体)	1.01	1.01	1.01	1.09	1.01	1.01
	氢油比 (体)	1670:1	1700:1	1700:1	1500:1	1700:1	1700:1
生 成 油 性 状	比重D ₄ ²⁰	0.7742	0.7530	0.7530	0.7670	0.7750	0.7727
	溴价 克溴/100克		10.4	13.4	11.56	10.6	
	>320℃收率% (重)	39.2	31.6	28.8	38.9	42.6	36
	凝固点℃	-5	-13	-13	-17	-14	-6
	100℃粘度 (厘沱)	8.36	5.72	5.7	6.8	7.08	6.18
	50℃粘度 (厘沱)	44.8	25.1	24.9	33.15	35.4	29.0
	粘度比	5.35	4.4	4.2	4.88	5.02	4.7
	粘度指数	75	85	85	80	80	
	<190℃汽油辛烷值	68	72	72	74	73	
原料油	减三精制油			减三精制油			

表15—30 减二、三线3722精制油，3731加氢裂化物料平衡，28/10—73

进 料 %		出 料 %	
原料油	100	生成油	84
氢	2.1	气态烃	16.3
(折合纯氢235标准米 ³ /吨原料油)		其中：C ₁ ~0.0173 C ₂ ~0.166 C ₃ ~3.589 iC ₄ ~6.541 nC ₄ ~2.268 iC ₅ ~2.840 nC ₅ ~0.901 损失~1.8	
合 计	102.1		102.1

表15—31 减三线3722精制油, 3731加氢降凝物料平衡1/4—74

进 料 %	出 料 %
原 料 油 100	生 成 油 79
氢 2.77	气 态 烃 23.1
	其中: C ₁ ~微量 C ₂ ~0.27 C ₃ ~5.89 iC ₄ ~7.64 nC ₄ ~4.08 iC ₅ ~5.6 nC ₅ ~1.52 损失~0.69
合 计 102.77	102.77

在此阶段, 温度平稳, 没有明显升温, 较实验室推荐的平均温度低12~15°C, 床层温差20°C, 没有突出的最高温度点。温度分布比较理想, 但粘度比较高, 约在6.2~7.0, 后将生成油的>320°C馏份凝固点由原来的-10~-20°C提高至-5~-10°C则粘度比亦相应地降至5.5~6.0。

在稳定条件下, 对反应过程亦进行了热平衡标定和计算, 其反应热为100.86 仟卡/公斤原料油。

表15—32 减二、三线3722精制油3731加氢降凝物料平衡17/8—74

物 料 %	出 料 %
原 料 油 100	生 成 油 75.00
氢 2.83	气 态 烃 26.73
	其中: C ₁ ~0.03 C ₂ ~0.25 C ₃ ~7.21 iC ₄ ~6.32 nC ₄ ~5.12 iC ₅ ~4.26 nC ₅ ~3.54 损失~1.10
合 计 102.83	102.83

空速提至 1.1时^{-1} 催化剂床层平均温度由 360°C 提至 370°C ，生成油 $>320^{\circ}\text{C}$ 馏份收率和凝固点均达实验室水平，但反应温度仍比小型装置推荐的低 10°C ，说明3731催化剂的初活性是稳定的。

从标定数据可以看出，催化剂的稳定性是较好的，一年来催化剂床层最高点温升速度仅为 $0.227^{\circ}\text{C}/\text{天}$ ，床层温度由运转初期的 360°C 升至 420°C ，看来催化剂至少可用一年以上，较原加氢裂化催化剂寿命约可提高一倍以上。

从选择性来看，3731催化剂脱蜡降凝活性一直很好，但裂解性能随着反应温度的提升有所增加，液体收率由初期84%降至目前的75~77%，相应气态烃收率由16%上升至24%，（见表15—30至15—33）

3731催化剂工业运转产品分布情况，生成油实沸点切割的窄馏份性状及气体分析见表15—33，15—34及15—35

表15—33 3731催化剂工业化运转产品分布情况

产 品	对生成油收率%	对二段进料油收率%	对一段进料油收率%
液 态 烃	9.5	7.23	6.72
汽 油	27.0	20.9	19.41
-35℃ 柴 油	16.2	12.55	11.68
轻 质 润 滑 油	25.2	19.52	18.15
中 质 润 滑 油	21.6	16.85	15.65
损 失	0.5	0.45	0.39

表15—34 减二、三线精制油，3731生成油实沸点切割性状

馏份范围 ℃	收率%重	累计%重	50℃粘度	100℃ 粘 度	粘度比	凝固点℃	闪点℃	残炭%	灰份%	酸值,毫克 KOH/克
初~190	32.7		辛烷值68			诱导期335分钟				
190~270	6.48	39.18								
270~300	1.57	40.75	2.98				121			
300~360	4.43	45.18	6.42	2.26	2.8	-22	145		0.001	0.046
360~400	5.29	50.47	13.6	3.67	3.7	-9	178	0.0038	0.001	0.025
400~440	9.3	59.77	29.2	4.18	7.0	-5.5	207	0.0025	0.0018	0.0077
440~480	12.3	72.1	91.0	12.50	7.3	-22.5	235	0.0055	0.0016	0.008
480~520	8.96	81.06	95.0	13.92	6.8	-13	259	0.0068	0.0014	0.015
>520	6.31	87.37	129.0	19.0	6.8	+4	299	0.35	0.0018	0.026
气 体	12.73	100.00								

表15-35 3731催化剂工业运转时的气体分析数据

时间 项目 气体	28/10-73			1/4-74			17/8-74		
	溶解气%	循环气%	新氢%		循环气%	新氢%	溶解气%	循环气%	新氢%
H ₂	21.2	83.2	93.6	15	81.2	93.5	12.2	77.0	90.4
N ₂	2.4	11.3	6.1	2.0	13.2	6.2	2.1	12.7	9.6
C ₁	0.2	0.2	0.3	—	0.4	0.1	0.3	1.0	
C ₂	0.7	0.2		1.6	0.4	0.2	1.7	0.8	
C ₃	21.4	2.2		26.0	3.0	—	27.8	5.1	
iC ₄	28.7	1.9		26.8	1.3		23.9	2.2	
nC ₄	10.3	0.5		14.1	0.5		14.6	1.2	
iC ₅	11.2	0.5		10.2			11.5		
nC ₅	3.9	—		4.3			5.9		
NH ₃	—	—					—		

九、3731催化剂工业化生产的润滑油性状

(一) 产品理化性状

对工业生产所得加氢降凝生成油中馏程大于 360°C 润滑油的各个窄馏份进行了考察, 生成油 >320°C 馏份的凝固点与粘度比, 润滑油各窄馏份的凝固点与粘度比的相互关系如图 15-4 所示。

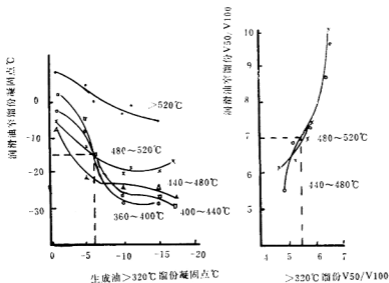


图15-4 工业试生产所得生成油>320°C馏份与润滑油窄馏份关系图

从图15—4可以看出,如果调制内燃机油,加氢降凝生成油 $>320^{\circ}\text{C}$ 馏份的凝固点应控制在 $-6\sim-10^{\circ}\text{C}$,而粘度比则应控制在5.5以下(控制在5.2以下较为稳妥)。

将加氢降凝生成油,切割为不同的窄馏份,按其性质调成各种产品,其理化指标数据分别列于表15—36至15—41。所列分析结果表明,由3731催化剂加氢降凝的生成油所调配的各种产品的理化指标,均符合规格要求。

(二) 内燃机油台架试验和行车试验:

由加氢降凝生成油调制的10号车用机油和14号柴油机油,与老工艺生产的同类产品同时进行了浮游机评定和1105单缸试验。此外,对10号车用机油又进行了行车试验。行车试验是采用国产解放牌卡车,一共行驶15,000公里,机油没有更换。试验结果分别列于表15—42至15—44。

表15—36 11号柴油机油润滑油与14号柴油机油润滑油

类 别	11号柴油机油润滑油			14号柴油机油润滑油		
	质量指标	实际结果	老工艺 成品	质量指标	实际结果	老工艺 成品
运动粘度(100℃)厘沱	10.5~11.5	10.9~11.45	10.96	13.5~14.5	13.97~14.4	14.02
运动粘度比(v_{100}/v_{150})不大于	6.5	5.9~6.3	5.31	70	6.26~6.74	5.84
酸值(未加添加剂)mgKOH/g不大于	0.1	0.0031~0.01	0.0216	0.1	0.001~0.01	0.0216
残炭(未加添加剂)%不大于	0.4	0.12~0.17	0.224	0.55	0.12~0.17	0.354
灰份%						
未加添加剂时 不大于	0.005	0.0016~0.003	0.0016	0.006	0.0028~0.003	0.0015
加添加剂后 不小于	0.25	0.59~0.68	0.5	0.25	0.03~0.65	0.52
闪点(开口)℃ 不低于	205	225~235	230	210	230	234
凝固点℃ 不高于	-15	-18~-20	-17	0	-12~-19	-4.7
水溶性酸或碱:						
加添加剂后 不大于	中性或碱性	中性	中性	中性或碱性	中性	中性
机械杂质 %						
加添加剂后 不大于	0.01	0.0031~0.0067	0.0038	0.01	0.003~0.0088	0.0037
水份 % 不大于	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹
腐蚀性 克/米 ² 不大于	13	0.3~1.36	1.2	13	0.5~1.97	0.87
热氧化安定性(250℃)分钟 不小于	20	39~67	80.5	25	39~60	135
糠醛或酚	无		无	无	无	无
751添加量%		0.0~0.142	0.8~1.1			
694添加量%		4.0	3.0		4.0	3.0
6411添加量%		0.4	0.5		0.4	0.5

表15—37 10号汽油机润滑油

项 目	质量指标	实际结果	老工艺成品
运动粘度(100℃)厘沱	10~12	10.65~11.97	11.17
运动粘度比(V_{50}/V_{100})	不大于 7.0	5.9~6.31	5.33
残炭(未加添加剂时) %	不大于 0.35	0.17	0.199
酸值(未加添加剂时) mgKOH/g	不大于 0.15	0.005	0.0216
灰份 %			
未加添加剂时	不大于 0.02	0.003	0.0016
加添加剂后	不小于 0.25	0.51~0.65	
水溶性酸或碱:			
加添加剂后	中性和碱性	中 性	中—碱
机械杂质 %			
加添加剂后	不大于 0.01	0.0034~0.0048	
水份 %	不大于 痕 迹	无~痕迹	痕 迹
闪点(开口) ℃	不低于 200	230	243
凝点 ℃	不高于 -15	-20~-22	-16
腐蚀性 克/米 ²	不大于 10	0.23~0.5	
浮游性、碳	不大于 2.5	2.0~2.5	
751 添加量 %		0.00~0.02	0.9
694 添加量 %		3.0	2.0
6411 添加量 %		0.3	0.25

表15—38 13号压缩机油

项 目	质量指标	实际结果	老工艺成品
运动粘度(100℃)厘沱	11~4	12.48	12.47
酸值(未加添加剂时) mgKOH/g	不大于 0.15	0.0039	0.025
抗氧化安定性(氧化后残渣) %	不大于 0.3	0.3	0.0068
灰份 %			
未加添加剂时	不大于 0.015	0.0022	0.0014
水溶性酸或碱	无	无	无
机械杂质	不大于 0.007	无	无
水份 %	无	无	无
闪点(开口) ℃	不低于 215	224	250
腐蚀性, 克/米 ²	不大于 60	1.76	42.8
6411 添加量 %		0.4	

表15-39 白油原料

项 目	10号白油原料		30号白油原料	
	质量指标	实际	质量指标	实际
运动粘度(50℃)厘沱	7~13	7.17~10.6		25.8~38.55
凝点℃	不高于	-5	-5~-9	-5~-8
残炭%	不大于	0.15	0.0062~0.031	0.025~0.04
灰份%	不大于	0.007	0.0020~0.0052	0.0020~0.0034
水溶性酸碱		无	无	无
酸值,毫克KOH/克	不大于	0.14	0.0014~0.0062	0.0062~0.0097
机械杂质%	不大于	0.005	无	无
水份		无	无~痕迹	无~痕迹
闪点(开口)℃	不低于	160	162~174	187~124
腐蚀(T ₂ 铜片100℃3小时)		合格	合格	合格

表15-40 50号机械油

项 目	质量指标	实际结果	老工艺成品
运动粘度(50℃)厘沱	47~53	47.8~51.38	51.26
凝点℃	不高于	-10	-17
残炭%	不大于	6.3	0.023~0.095
灰份%	不大于	0.007	0.0016~0.0038
水溶性酸碱		无	无
酸值 毫克KOH/克	不大于	0.35	0.004~0.01
机械杂质%	不大于	0.007	无
水份		无	无
闪点(开口)℃	不低于	260	209~230
腐蚀(T ₂ 铜片)	合格	合格	合格
色度 毫米			5
264添加量%		0.02	
751添加量%		0.0~0.089	

表15-41 22号透平油性状

项 目	质量指标	实际结果
运动粘度50℃ 厘沱		20~23
酸值,毫克KOH/克	不大于	0.02
闪点℃	不小于	180
		202

项	目	质 量 指 标	实 际 结 果
凝固点℃	不大于	-15	<-20
氧化安定性沉淀物	不大于	0.1	—
酸值	不大于	0.35	—
灰份%	不大于	0.005	0
抗乳化度、分钟	不大于	8	4.9
反应		无	无
机械杂质%		无	无
苛性钠抽出(级)	不大于	2	—
透明度(5℃)		透 明	—

表15-42 内燃机油台架测试结果

油 别	10 号 车 用 机 油		14 号 柴 油 机 油	
	加 氢	老工艺成品	加 氢	老工艺成品
添加剂品种及用量	694 3% 6411 0.3%		694 4% 6411 0.3% 751 0.2%	
浮游性试验(级)	0.5~1.5	2	1	1~2
1105单缸试验:				
清洁评分	6.85	10.82	5.65	8~9
铅片腐蚀,克/米 ²	0.4	1.0~1.3	0.92	1.0~1.3
机油耗量,克/马力,小时	6.11	5.6	4.99	5.2

表15-43 10号车用机油行车试验中理化指标的变化

行车里程,公里	500		1000		15000	
	加 氢	老工艺成品	加 氢	老工艺成品	加 氢	老工艺成品
质量变化情况:						
运动粘度,100℃,厘沱	10.42	10.35	10.25	10.70	10.1	10.5
粘度比, v_{100}/v_{100}	6.2	5.55	6.5	5.4	6.4	5.5
残炭, %重	0.49	0.407	1.18	1.51	1.09	1.44
酸值,毫克KOH/克	0.0628	0.05	0.281	0.69	0.324	0.66
灰份, %	0.31	0.234	0.892	0.59	0.93	0.41
水溶性酸碱	无	无	无	无	无	无
机械杂质, %	无	无	无	无	0.03	0.03
水份, %	痕 迹	痕 迹	—	—	0.03	0.02
闪点(开口),℃	222	246	—	—	240	214
凝固点℃	-18	-14	-15	-15	-19	-18

表15-44 行车试验检查结果

项 目	单 位	加 氢 油	老 工 艺 成 品
汽缸磨损值	毫 米	0.072	0.013
活塞清洁性评分	分	3.86	1.68
活塞环失量	克	0.550	0.6133
活塞抗磨性	毫 米	0.022	0.022
曲轴磨损值	毫 米	0.0035	0.004
曲轴瓦磨损值	克	0.2253	0.1235
连接杆磨损值	克	0.5	0.7
生成油泥量	克	137.0	230.5
机油耗量	克/公里	5.4	3.1

由所列数据可以看出，浮游机和1105单缸试验以及行车试验的结果都说明：除10号车用机油耗油量较高外，加氢产品的性能均可达到甚至超过老工艺的产品。

十、讨 论

(一) 关于加氢过程中油品化学组成的变化

用加氢工艺生产润滑油，可使油品中的烃结构发生深刻的变化。表15-45列出了加氢过程中油品化学族组成的变化情况，表中数字说明：大庆减压宽馏份蜡油经第一段3723催化剂加氢精制后，稠环芳烃有所下降，而烷烃和环烷烃相应增加，与此同时粘度指数亦有所增高。由红外法结构分析得出的 C_{18} 值由17.7%增加到29.7%，这是由于芳烃加氢饱和成环烷烃的速度大于环烷烃开环反应速度的结果。但当精制油通过第二段加氢降凝后，稠环芳烃含量反而增加，粘度增高，粘度指数下降，这是加氢降凝的一个特点。

加氢降凝和溶剂脱蜡的过程原理是不一样的。加氢降凝过程必须在较高的温度和较高的压力下，通过选择性的加氢裂化，使正构烷烃转化。溶剂脱蜡则是在冷冻的温度下，除去结晶析出各种组份，其中也包括带有侧链的烷烃。两个过程虽然有这样的差异，但却都是除去大体上相似的烃类，因此所得油品族组成的变化也应相似。但是提高操作的苛刻度以进一步降低加氢油的凝固点，就会引起加氢油的粘度提高，以致两种过程所得产品的粘度和粘度指数显示出较大的差别。

表15-45 加氢过程中油性变化

试 样	减压宽馏份蜡油溶剂脱蜡后	一段加氢精制油溶剂脱蜡后	一段加氢精制油加氢降凝后
凝固点℃	-3	-3	-5
粘度，厘沱 100℃	7.28	6.35	8.77

50℃	34.1	26.3	45.5
粘度指数	97	110	75
烃类组成分析, 重量			
烷烃+环烷烃	67.5	81.5	79.2
单环芳烃	15	13.5	15.9
双环芳烃	7.2	0.8	2.0
多环芳烃	4.8	0.6	1.3
非 烃	5.5	0.6	1.6
结构分析 (红外法)			
C _A	13.5	5.1	5.9
C _P	68.8	65.3	57.5
C _N	17.7	29.7	36.6

由表15—45可以看出, 加氢降凝油和溶剂脱蜡油的凝固点相近, 但前者的C_P值比后者显著降低, 而C_N值又与分子结构中-(CH₂)_n(n≥4)链的长短有关, 因此C_P值的降低只能是与环状分子中侧链(n≥4)的断裂有关。由于长侧链的断裂, 分子的平均环数增多, 所以油品的粘度增高, 粘度指数降低。产生这种情况的原因, 推测可能是由于所用的新型分子筛孔径偏大(约为7~8 Å), 除了正构烷烃外, 一部分带侧链的环状化合物也参与了反应, 影响了润滑油的质量, 也影响了油品的收率。另外, 也可能在沸石笼子结构外表面附近的活性位上产生一些侧链断裂反应, 在高压条件下, 这种活性位的作用更为突出。

因此, 为了弥补加氢降凝油粘度指数下降的缺点, 可采用糠醛抽提, 除去低粘度指数的组份。另一方面, 在一段加氢中提高加氢深度, 尽量将多环芳烃去掉, 提高粘度指数, 使二段加氢降凝油粘度指数回跌的幅度缩小, 或者将二段加氢降凝催化剂沸石笼子结构外表面上的活性位削弱, 进一步提高分子筛对正构烷烃的选择性, 以达降凝及控制侧链断裂副反应的目的。后面这种方法是实现加氢工艺生产较高粘度指数润滑油的根本途径, 看来也是可行的。

(二) 关于加氢油颜色的安定性

加氢油的特点是: 对添加剂的感受性好, 热安定性好, 油的外观颜色好, 但是颜色安定性则较差, 尤其是在紫外光照射下, 颜色更不安定。

表15—46 变压器油光安定性考察结果

编 号	1	2	3	4	5
产 品	加 氢	加 氢	加 氢	加 氢	老 工 艺
添 加 剂	无	"264"~0.2%	"264"~0.2% 阻聚~0.05%	加氢、硅胶精制	
光照时间: 小时	透 光 率				
8	99	98	86.5	100	94.5
96	84	87	—	93	92
200	54	72	86	82.6	89
248	43	69	85.5	79	75.5
360	15	44	72	54.5	58
424	浑 浊	浑 浊	浑 浊	浑 浊	浑 浊
透光系数	0.00307	0.0015	0.00042	0.00167	0.0013

表15—46列出了加氢变压器油光安定性的考察结果。试验表明，从加氢降凝生成油切割的变压器油的光安定性不如老工艺所生产的油，但加入添加剂后，光安定性有所好转。

在光安定性考察试验中，使用125瓦的紫外光，在 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 下，距光源36公分处，让油受到连续照射。以油品透光率的变化即透光系数(f)为考察指标。

$$\text{透光系数 } f = \frac{\text{光照开始时的透光率} - \text{出现沉淀前的透光率}}{\text{中间透光率}} \times \frac{1}{\text{出现沉淀的时间}}$$

由表15—46及图15—5可见：加氢产品加“264”及混苜复合添加剂的安定性最好，f值最小，未加添加剂的空白加氢产品安定性最差，f值最大。

近年来，润滑油加氢工艺正在发展，加氢油的光安定性问题，日益引起大家重视，经过探讨，初步认为加氢油光安定性不好的原因是：部分加氢的稠环芳烃是产生沉淀的原始物质，具有芳香结构又具有环烷结构的烃类是不稳定的，芳烃结构虽然比较稳定，但环烷部分较易氧化，以致引起整体氧化，该氧化物以沉淀的形式析出。因此，要解决加氢油的光安定性问题可以考虑下面两个途径：

1. 采用进一步加氢的方法，从加氢油中除去不安定部分。但是从加氢油性质的变化考察结果可知，经加氢降凝后，稠环芳烃显著增加，再加氢还可能出现部分加氢的芳烃结构物。因此也可考虑采用溶剂抽提或别的精制方法除去不安定部分，这是目前正在探讨中的一个方面。

2. 添加高效的抗光抗氧化添加剂，这也可能是一种有效的方法，从表15—46可以看出，对变压器油组份采用“246”和混苜复合添加剂后，在同样的光照条件下，安定性大大好转，甚至超过了老工艺所生产的油。

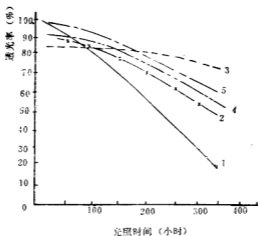


图15—5 变压器油光安定性考察

1. 加氢空白油；
2. 加氢加“264”0.2%；
3. 加氢“264”0.2%和混苜0.05%；
4. 加氢加硅胶精制油；
5. 老工艺所产油（五厂）

十一、小 结

(一) 以大庆减二、三线自然混对油或减三线油为原料, 采用两段加氢流程, 第一段用 3722 催化剂加氢精制, 第二段用 3731 新型分子筛催化剂加氢降凝, 经工业化运转一年多, 所取得之内燃机油, 机械油等产品, 通过使用结果表明, 基本上达到老工艺同类型产品质量水平。故用加氢工艺代替传统润滑油生产的白土精制, 溶剂精制和溶剂脱蜡三个工艺过程是可行的。

(二) 通过试验室小型寿命试验及一年多的工业化运转证明: 3731 新型分子筛催化剂的降凝活性是稳定的, 选择性亦是较好的。

(三) 加氢降凝过程中的分解产物, 大部分是汽油和轻质烃, 中间馏份较少。所产生的轻质烃类含有 C_1 和 C_2 气体极少, 主要成份是 C_3 和 C_4 ; 异构体尤多, 可作为石油化工的原料。

(四) 应当指出, 用 3731 催化剂加氢降凝所得润滑油馏份的收率还比较低, 油品的安定性和粘度指数还不够好, 有待今后进一步研究提高。

第十六章 高压加氢操作

第一节 工艺流程

一、工业流程概述

加氢车间共有四套装置，虽然各套反应器及换热器个数不一，设备规格也不一致，但其工艺流程基本一致，简述如下：

由高压油泵送来的原料油与循环氢混合后，进入串联的换热器壳程与生成油（走管程）换热。换热后进入加热炉加热，加热到所需要反应温度后，与预热后的新氢混合，然后进入串联的反应器中，在所需要的反应温度和反应压力及在催化剂的作用下进行反应。

反应生成物即加氢生成油，过量的氢气及尾气一起，依次通过串联的换热器管程，与原料油及循环氢（走壳程）换热后，进入喷淋式水冷却器进行冷却，冷却至 $25\sim 35^{\circ}\text{C}$ 后，进入高压分离器，使生成油与气体分离。在反应过程中生成的氨、水等物与循环氢中的二氧化碳容易生成碳酸铵，为了避免碳酸铵在低温度系统中结晶析出，而堵塞管路，使系统差压增大，所以必须在冷却器前注入一定量的高压软水。

由高压分离器分离出来的气体，大部分通过循环氢压缩机补压后，重新送回系统循环使用，即称“循环氢”，其中大部分与原料油混合，经过换热器，加热炉后，进入反应系统，以增加系统流速，保证适当的氢油比，携带出系统中的反应热，便于平稳控制反应温度。另一部分作为冷氢用，直接注入催化剂层，用以调节反应床层温度。同时，还可以用调节尾气送出量来维持系统中循环氢纯度保持在一定范围。

加氢生成油经减压，降压至 25公斤/厘米^2 以下，进入中压分离器。然后靠中压分离器的压力将生成油及中压气送到蒸馏车间，在常压槽中将生成油中的溶解气逸出后进行洗涤和蒸馏。

为了防止紧急措施放空时，因差压大而造成热交芯子憋漏和催化剂粉碎，在循环氢压缩机出口至冷却入口，设有旁路阀，放空时必须打开。另外，必要时，旁路阀还可用来调节系统差压。

在开气过程中，新氢量比较小，或者在氢气压缩突然停止送气时，还可向加热炉新氢气管线打入循环氢即称为“混氢”以防止炉管烧坏。

加氢一套工艺流程的前部基本与上述相同，所不同之处是，生成油经二热交和一热交换热后，进入一个高压热分离器，进行高压闪蒸。在此条件下，呈气相的轻馏份（称气相油）与循环氢全从上部引出，进入冷却器冷却。在高压分离器中，循环氢气与气相生成油分离，氢气循环使用，气相生成油经减压后通过中压分离器送至洗涤常压槽。呈液相的重馏份（称

为液相成生油)由下部引出,直接进入冷却器冷却。经减压后,通过中压分离器送加氢三套原料油罐作二段生产的原料油。

二、工艺流程示意图、见图14—1

第二节 历年来工艺流程的改进

我厂的加氢装置是在伪满时期遗留下来的旧加氢装置的基础上组建起来的。解放以后,在党和毛主席的革命路线指引下,我厂在石油化学工业部和省市委的正确领导下,高举“鞍钢宪法”伟大红旗,深入开展工业学大庆的群众运动,实行工人、技术人员,革命干部三结合,历年来对加氢装置不断进行了改进,取得了较为理想的成效。历年来工艺流程的改进主要有以下几个方面:

(一)装置的热源:为了将原料油与氢气充分加热至反应温度、还要采用加热的方式来补助换热器热量不足。解放初期,加氢装置的热源是靠电热筒加热氢气,而原料油只经过换热器换热,然后与靠电热筒加热的氢气混合进入反应器,进行反应。其缺点是耗电量大,热负荷小,电炉丝经常被烧断,这样一直影响加氢装置的处理能力。直到一九五六年,才取消了电热筒加热方式,改为用管式纯对流加热炉,作为加氢装置的热源。原料油和氢气一起经过加热炉加热后,进入反应器进行反应。由于热源问题的解决为加氢装置提高处理能力和安全生产提供了有利条件。

(二)高压容器内保温:由于反应器内反应温度一般在 400°C 以上,而高压筒体因材质限制只能在 300°C 以下进行运转,因此高压容器内保温选用什么样的材料也是保证安全生产和增加处理能力的因素之一。在伪满时期,是采用双层内保温筒,这大大影响了反应器内催化剂的装入容积,降低了设备处理能力。解放后采用单层内保温筒,内保温层采用了矿渣棉,这样反应器催化剂容积有所增加,但由于内衬筒经常变形,绝热效应变化较快,而且施工时作业条件恶劣,因此于一九六五年后改为蛭石内保温。(由矾土水泥,陶粒、蛭石配比而成)经过几年来生产实践证明,蛭石内保温只要在制作时施工细致,配比得当,及养生烘干时条件合适,在保温性能和耐用年限方面都已超过矿渣棉。

(三)反应器内部结构:反应器内部结构是否适合生产工艺的需要,也是一个很重要的问题。解放前,反应器内芯子是多层花板结构,这样既减少了反应器内催化剂装入容积,又增加了系统阻力。解放后在生产实践中,根据生产工艺条件,逐步将多层花板内芯子改革为单层花板,冷氢花篮等形式,适应了气相加氢的需要。一九七一年九月份开始,进行润滑油加氢“一顶三”试运以后,由于原料油馏份较重,在反应器内绝大部分呈液相,为了进一步改善液相加氢反应的流体分配等问题,减少液相流体在催化剂床层上的沟流,经过革新后,把原来的花板结构改为反应器入口加一个开孔率为30%的强制分配板,和催化剂床层之间对流体进行再分配的斜塔盘,同时在反应器底部加了锥形底,这样改进后,基本上满足了液相加氢的工艺要求。

(四)增添高压热分离器:自一九七一年九月开始进行润滑油加氢“一顶三”试运以来,加氢一套作为一段加氢精制过程,由于生成油含蜡多,凝固点高,对高压分离器内的油气分离和洗涤工段的生成油洗涤均带来了很大困难,而且在精制过程中难免发生轻度裂化反

应，产生一定量的轻质油品，而这些轻质油不是润滑油组份，因此将会携带到二段原料油中，必然会降低二段润滑油的液收和切收，鉴于上述原因，经过充分发动群众，大搞技术革新，在加氢一套的一热交后面加入一个高压热分离器，加氢精制生成油经过二热交一热交与原料油换热后，在170°C左右进入高压热分离器进行高压闪蒸，在此状态下呈气相的馏份油和循环气，从上部引出，经过冷却器然后进入高压分离器，使气相油与循环气分离。油经减压后，通过中压分离器送洗涤常压槽，生产燃料油油品。呈液相的馏份油直接经冷却、减压、中压分离器后送至二段原料油罐。采用高压热分离器后，基本上解决了上述矛盾，适应了润滑油加氢“一项三”的生产新工艺。

(五) 增加大反应器，加粗管线直径：过去各套加氢装置均存在着反应器数量多，有效容积小、系统长、差压大等缺点。至一九七一年，为了加大催化剂容积，重新增加了五台 $\phi 1000 \times 15000$ 毫米的反应器，至使各套催化剂装入容积，均有了增加。在催化剂容积扩大的情况下，相应的加粗了管线直径，将原有的 $\phi 70/102$ 毫米的管线改为 $\phi 109/152$ 毫米，这样便减少了系统差压。

(六) 新鲜氢气统一分气，自从装置投产以来，各套加氢装置所用新鲜氢气，均是每套单独用一条新氢管线送气。直至一九六四年八月，经过反复实践后，新氢改为自压缩通过一条管线把新氢同时送往各套加氢装置，用调整送分离的气量控制各套新氢流量、压力，实现了新鲜氢气的统一分气，这样不但节约了不少高压管线，同时也能合理使用新氢压缩机，既节约了人力、物力，又使操作工作更加灵活方便。

(七) 半液相反应器的取消：在以大庆柴油馏份进行气相加氢时，为了避免加热炉炉管结焦，为了使反应系统操作平稳和降低加热炉的热负荷，在热交换器与加热炉之间增加了一个半液相反应器，在那时起了不少作用。但从一九七一年九月，进行润滑油加氢“一项三”试运后，由于所用原料油馏程较高，半液相反应器已不再起到上述作用了。因此从一九七一年九月起各套的半液相反应器先后都取消了。

(八) 分段油的取消：在气相加氢过程中，由于原料油中，部分轻质油品在200~300°C之间易结焦，因此若将原料油全部按流程走向，则在热交中恰好是轻油结焦区。为了减少在热交中的结焦，将原料油中，部分轻质油品直接在加热炉入口处加入与其余原料油混合后进入加热炉，这种加入方法就叫“分段油”。这样一方面减少了热交中的结焦，延长热交的使用期，另一方面也能提高加氢处理量。因此“分段油”的方法，在当时曾起了较大的作用。但从一九七一年九月，进行润滑油加氢“一项三”试运后，由于所用原料油馏程较高，分段油已不再起到上述作用了，因此从一九七一年九月起，各套的“分段油”也先后相继取消了。

第三节 操作要点

加氢工艺虽有加氢精制，加氢裂化或加氢异构裂化降凝等不同过程，虽然使用的催化剂种类繁多，但其开工、停工等主要程序大体一致，根据加氢装置历年来操作经验概述如下：

一、新装置在投产前应进行的工作

(一) 水压试验:

装置在投产前,对所安装的设备,管线和阀门均需按规定进行水压试验。水压试验压力规定为操作压力的1.5倍,可单独试压,也可整体试压。但对不同试验压力的设备试压时,应用盲板隔开。反应器试压应在衬里安装前进行。换热器除高压壳体试压外,内芯子即管束,尚须单独试压。

(二) 管线吹扫:

吹扫的目的是把管线中遗留的焊渣,铁锈,泥沙等杂质吹扫干净,以防在开工中堵塞阀门和设备或磨损机泵的叶轮和气缸。

吹扫时应注意,凡需吹扫的管线有控制阀而无副线者,控制阀均需拆除并安上短节。有副线者,则应打开旁路阀,切断控制阀。管线上的孔板应全部拆除。

蒸汽和原料油管线可用蒸气吹扫,氢气等工艺管线可用压缩空气吹扫,水管线可用水冲洗。

高压泵和循环压缩机要彻底吹扫,吹扫后在入口管上法兰处安装上过滤网。吹扫到与设备联接的管线,应卸开入口,以防止异物吹入设备内。

(三) 单机试运

首先空运电机四小时检查其转动方向,合乎要求后,再联接机泵试运。试运中,每隔1~2小时,应检查清洗过滤网,一般连续运转八小时,电机电流和轴承等各部温度正常时,即认为单机试运合格。

(四) 烘 炉

我厂加氢车间所用的加热炉为管式纯对流加热炉。新炉建成后,在使用前应进行烘炉,即按指定的升温速度,缓慢加热干燥,其目的是除去耐火材料中的吸附水和结晶水免得因急速升温造成耐火材料破损,延长炉子的使用寿命。

1. 准备工作

- (1) 烘炉工作应在加热炉的全部砌筑和安装工作结束之后进行。
- (2) 开始烘炉前,必须仔细地检查炉膛、炉顶,循环烟气管道,烟囱,进行彻底清扫。
- (3) 检查管道上各种阀门运转是否灵活,检查热偶仪表是否装好,并校对准确性。
- (4) 加热炉管要用氮气进行吹扫。并进行500KW烟道气循环风车试车。

2. 升温步骤

- (1) 在开始烘炉前,应先打开全部炉门,使其自然通风三天以上。
- (2) 烘炉时、炉管内通入氮气或氢气。
- (3) 烘炉时分二步进行。

第一步:以炉膛热电偶控制燃烧室的温度,按下列升温速度进行烘炉:100°C前按7°C/

时速度升温至100°C后恒温24小时，然后按10°C/时的升温速度升至540°C，达540°C后保持12小时，然后按逐渐降至100°C以下。同时要将炉盖打开，但不必要启动风车。一开始为了容易掌握升温速度，可采用劈柴点火，待温度达130°C恒温24小时后，再改用燃料气烘炉，烘炉最高温度应为600°C左右，然后逐渐降到100°C以下。

第二步 以分配室热电偶控制分配室的温度，仍按上述升温速度升温。然后再逐渐降温至100°C时，再将全部炉门打开，使其冷却。

(4) 烘炉过程做好烘炉记录，每隔半小时记录一次。

(五) 烘反应器内保温

我厂在前一个时期反应器内保温曾采用在不锈钢(1Cr18Ni9Ti)内衬筒与反应器壁之间填充75~100毫米厚的矿渣棉，可使壁温降到250°C以下，但由于存在不少缺点，从一九六五年以后就采用矾土水泥，陶粒，蛭石1:1:3.5(体)配比而成的蛭石内保温，这种保温在使用前必须经过干燥手续，以防使用时急剧干燥发生衬里破损，以延长使用寿命。

烘反应器内保温的步骤如下：

1. 养生

蛭石混凝土捣固完毕后，进行喷雾养护，每隔30分钟洒水一次，(每次洒水5分钟左右)共进行24小时。然后进行自然养护(常温下阴干、自然通风不洒水)24小时。要防止曝晒，但不要遮盖死，要保证空气流通。

2. 烘干

养生后进行烘干。先用蒸气烘干，以5°C/小时的升温速度升至105°C，恒温24小时，然后换燃料气烘干，以每小时20°C的升温速度升至200°C，恒温24小时，再以20°C/小时的升温速度升至400°C恒温24小时，最后以20°C/小时的降温速度降至100°C，以后自然降温。

3. 说明

烘干工作是一项细致而重要的工作，直接关系到隔热衬里的质量问题，必须要严格的掌握好养生和烘干的条件。整个烘干过程约需150小时左右，每30分钟要认真作好记录。

二、开 工

开工包括催化剂填充，置换、升压、升温和进油等步骤。催化剂填充前应检查全部工艺设备、机泵、管线、法兰、阀门、电气设备，通讯、照明、仪表，分析仪器及消防用具等是否齐全好用。检查氮气，氢气、原料油，工业水，软水，蒸气，燃料气，净化空气、电力等能否及时供应，并复查各种放空阀，安全阀、减压阀，高低压联接阀等是否灵活可靠。

(一) 大庆柴油馏份气相加氢的开工

1. 催化剂填充

装催化剂是开工中一项很重要的工作，例如在催化剂填充时，造成破损过多，将会使通过催化剂床层的流体走短路，导致产品质量不合格，床层内粉尘多，将使床层压力降增大，而催化剂细粉的带出，会堵塞管线和换热器，影响正常生产。因此，对含细粉多的催化剂应事先过筛，方可装入反应器内。

· 催化剂填充前，应事先检查并清扫好反应器，准备好反应器内的热电偶，冷氢及塔盘等内件。对容易氧化燃烧的催化剂尚须准备好氢气或干冰。

在运送和催化剂填充过程中，要轻拿轻放，防止催化剂破碎。作到逐层装入，装填均匀，表面要平，为了有利于流体均匀分配，在反应器内部和上部均要考虑安装适当的分配内件。

在催化剂填充时，先将小桶（容积约0.04米³左右）的催化剂倒入容积约为1.8米³左右的大方箱内，每个大方箱内能装入40小桶左右催化剂。催化剂装满后，就把盖子用螺丝紧好，在其出口处用帆布长口袋绑上，然后用吊车运到反应器上部。在催化剂填充前，先把反应器底部的锥形底放好，并在其上面放一层磁环，先将下部塔盘及冷氢管按固定位置放好，在每个塔盘上面也要放些磁环，并将热偶安装好后，可将帆布长口袋放到反应器下部，并将吊车钩逐渐上提，利用帆布口袋出口处的尼龙绳来控制催化剂漏入速度缓慢地漏入反应器内。随着催化剂由下而上其位置逐步提高，接近其它塔盘，冷氢的位置时，可逐步依次将各层塔盘及冷氢放入固定位置，并在其上部放一层磁环。待大方箱内催化剂漏完后，再装入小桶催化剂后，逐渐往反应筒内漏入催化剂，直至催化剂全部填满反应器为止，再装上顶部分配器内件，最后安装好上盖及其所属管线。

2. 氮气、氢气置换与氢气气密。

检修完之后，开气时先进行氮气置换，通知生产调度，并与压缩岗位联系准备送氮气。检查压力表座上的放空阀，新氢入口阀，系统总入口阀，新氢放空阀，旁路阀，混氢阀，全部冷氢阀及循环氢放空阀。然后再打开氮气入口阀，并与压缩岗位联系送氮气，来氮气之后，先由新氢放空阀放空1~2分钟，然后打开系统总入口阀，关闭新氢放空阀，由循环氢放空阀放空，进行系统氮气置换，吹扫约15分钟（中间可以憋2~3次）自后部取样进行含氧分析，含氧量<1.0%为合格。

系统氮气置换后，联系油泵岗位置换高压水管线及原料油管线，（在大检修初开气时，还应与分离岗位联系置换送分离管线）如果中压设备经过检修，开气时也应进行氮气置换；将系统压力升到5~10公斤/厘米²，通知减压岗位，关闭中压油阀，打开中压放空阀，用减压阀来控制，使氮气串入中压系统，吹扫5~10分钟，由中压表取样分析，氧含量<1.0%为合格，中压设备氮气置换合格后，关闭中压放空阀，打开中压油阀。

进行氮气置换时，与压缩岗位联系，要氮气纯度分析，纯度>99.2%为合格。

氮气置换合格后，打开新氢放空阀，关闭系统总入口阀，与压缩岗位联系改送氢气，并打开新氢入口阀，关闭氮气入口阀，（若用一根管线送气则入口阀不用变动，若用生产在用的管线串入新氢气，则新氢入口阀必须小开，且事先必须与有关岗位联系好）来新氢后，先由新氢放空阀放空1~2分钟，然后打开系统总入口阀，关闭新氢放空阀，由循环氢放空阀放空，吹扫5分钟后，自后部取样分析含氧<0.6%为合格，关闭循环氢放空阀即可气密升压。

3. 升压

气密合格后，通知仪表人员，启动本套所有压力，温度，流量等仪表。与压缩岗位联系送气，通过调节新氢量控制升压速度。在整个过程中，应加强与检查员联系，注意检查设备，管线是否有漏处。压力升到20、50、100、150、200气压时要分别进行全面检查，有无漏处，并记录好漏处，以便在高温旋紧时进行处理；压力到30气压时通知循环压缩机岗位，启动循环压缩机，并注意系统差压的变化情况；当压力升到200公斤/厘米²时，可以停止送新氢，并

提前5分钟通知压缩岗位停止送气。

升压速度是根据催化剂性质和气温情况而决定的，例如3581纯硫化钨催化剂在氢气升压过程中，容易被氢气还原生成硫化氢而且还放出一部分热量，为了避免引起催化剂床层温度急升，不能升压过快。又例如严寒地区冬季气温很低，钢材性脆，升压也不能太快。通常对新催化剂如3581升压时，根据催化剂床层温度变化情况与升温速度要求，来控制升压速度，一般需四小时左右，当采用3722、3652、3731等新催化剂时，升压时间一般约三小时左右，即0~50压力一小时，50~120压力一小时，120~200压力一小时。如旧催化剂升压时，升压速度可快些，通常二小时就可以了。

若升压过程中，发现高压管线接头或法兰泄漏需要旋紧时必须将压力降至20气压以下才允许旋紧（自紧式高压筒大盖除外）。

4. 升温

气密合格后，通知仪表人员检查温度，流量等仪表，并再次检查旁路阀全部冷氢阀是否已关好，混氢阀可小开一点，当系统后部取样分析氧含量 $<0.6\%$ ，且系统压力到达180公斤/厘米²以上，即可找化验人员取炉膛气作爆炸试验，不爆炸为合格，合格后配合检查员岗位点火，并根据催化剂品种，按下列速度升温。

(1) 新催化剂升温速度（以一反或最高点温度为准）

催化剂层温度	升温速度 ℃/时		
	3531 (活性炭~硫化钨)	3581	3591 3622
<150℃	<15		<15
>150℃	<25		<25

(2) 旧催化剂升温速度按30℃/时。

旧催化剂升温中，由于送气吹升，短时间内温度可超过规定，但要 $<40\text{℃}/\text{时}$ 。

升温过程中，系统压力维持在170~200公斤/厘米²，低于170公斤/厘米²时，应补压至200公斤/厘米²。新催化剂升温时，催化剂层最高点温度达到80℃，开始加0.9吨/时高压软水，如果硫化氢 $>1.0\%$ 时，再加0.9吨/时高压软水，硫化氢 $>2.0\%$ 时，联系压缩岗位连续送气，并于系统后部放空或开大减压，旧催化剂升温时，在加油前二小时加高压软水，冲洗高、中压分离器与管线。

在装置经过大修，设备动的面很大，初开气时要根据具体情况决定是否要进行高温旋紧，决定高温旋紧时，当温度升到320℃后，先进行自紧式高压筒大盖的旋紧，然后与压缩岗位联系停止送新氢（与别套串新氢时，应与有关岗位联系），关闭系统总入口阀，与分离岗位联系，高压气降压回罐。然后开始降压。调节送分离阀，使送分离压力维持在5~6公斤/厘米²左右，大约两小时内把系统压力，均匀降至20公斤/厘米²后，便可停止降压，关闭送分离阀，开始进行高温旋紧。

在开始降压前先联系检查员进行全面检查，登记漏处，如果已经开始加高压软水，则与油泵岗位联系停送高压软水，在降压过程中，将加热炉燃料气逐步减少，最后维持最小量，但同时应注意调整炉膛负压，以防把火嘴抽灭。

在冬季进行高温旋紧时，最好保持系统带压（20公斤/厘米²以下）以便维持循环压缩机

运转,保持系统内流体的流动,防止管线冻结。

进行高温旋紧时应应对全部高温区的螺丝进行检查,凡有松动的均应旋紧,但不松的可以不进行旋紧。

高温旋紧后,按旧催化剂升压速度进行升压,并在压力达到30公斤/厘米²时开动循环压缩机送气后,开始逐渐加大燃料气流量进行升温,升温速度按旧催化剂的升温要求控制(在新氢连续送气后关闭混氢阀)。

5. 进 油

加油前试好冷氢,紧急电话和直通电话,检查并起通全部温度计,液面计、流量计和全部仪表自动控制机构,并检查混氢阀是否已关好,试好中压分离器往洗涤岗位的压油管线,然后联系加油(应提前两小时通知油泵作好准备工作,并于加油前把原料油分析单要来)。

加油温度规定如下:

原 料 油	透 系 统 ℃		透 分 段 ℃	
	半反温度	一反温度	半反温度	一反温度
轻 质 油	—	—	>150	260
页 岩 油	>150	340	—	—
粗 轻 油	>150	320	>150	310
含 腊 油	>200	360	>200	360

每次加油量为1.4~2.9米³/时,两次加油间隔不小于30分钟。特殊情况下间隔不小于10~15分钟。在加油过程中,要注意生成油颜色的变化情况,总油量加到>4米³/时,取单点分析水溶性,合格后根据生成油的质量情况再继续加油。处理含硫量低的原料油时,在加油正常后即通知油泵岗位开始加二硫化碳,加入量以维持循环氢中含硫化氢0.03~0.10%为准。

(二) 以大庆常三减二、三线油为原料的半液相加氢的开工

自一九七一年九月份进行润滑油加氢“一顶三”试运以来,加氢装置由原来的大庆柴油馏份气相加氢改为大庆常三、减二、三线油为原料的半液相加氢,使用催化剂是加氢裂化性能较强的硅铝型催化剂。其开工方法当中的催化剂填充,氮气、氢气置换,氢气气密以及升压步骤均与上述大庆柴油馏份气相加氢的开工方法相同,下面仅将不同方面叙述如下:

1. 升 温

在压力升到180公斤/厘米²以上,如系统无漏处,即可找化验人员取炉膛气作爆炸试验,不爆炸为合格,合格后即可点火升温。

新催化剂的升温速度,在0~200℃时为15±5℃/时,温度升到130℃,200℃分别恒温二小时,进行干燥脱水。

旧催化剂开气时,压力升到30公斤/厘米²后,即可升温,在<100℃时按30±5℃/时升温,>100℃后按25~30℃/时升温。

在装置经过检修,设备动的面较大时,初开气要根据设备泄漏的情况决定是否进行高温旋紧。

降压速度为：200~120公斤/厘米²·一小时；120~50公斤/厘米²·一小时；50~0公斤/厘米²·一小时

高温旋紧后，二次升压的速度按一次升压的速度进行，同时可以升温到200°C。

2. 催化剂硫化

在200°C恒温脱水二小时后，试验好冷氢、电铃、电话，是否好用，并检查冷氢，热电偶位置是否适当等。完毕之后，即可与油泵联系，在加灯油前先加高压软水0.6~0.9吨/时。然后进硫化灯油，进行催化剂硫化，其空速约为1.0时⁻¹左右，并携带1~2%的CS₂，同时继续以10°C/时的升温速度进行升温，一直升到390°C。在390°C恒温六小时，（这时还继续进硫化灯油），并分析循环氢中的硫化氢含量，如果达到1.0%，全部硫化过程结束。

在390°C恒温之后，循环氢中硫化氢的含量在CS₂一定量的情况下，一般由1.0%上升到1.4%左右，此时硫化生成油比重显著下降，系统后部温度上升，前后温差逐渐增大。这就表明硫化已结束。如恒温后H₂S未达1.0%则应继续延长硫化时间，直到循环氢中H₂S含量达1.0%为止。从进灯油至硫化完毕，一般需要25~30小时。

同时在硫化开始时，送分离阀要关死，并通知循环泵岗位，关死循环泵出入口的压力表阀，以防H₂S的腐蚀。

3. 切换原料油的操作

硫化结束后，逐步把CS₂全部停掉，每次减CS₂的量为40~60立升，两次减硫间隔时间>30分钟，并再次试验全部冷氢，检查冷氢及热电偶位置是否正常，同时把冷氢关死或调到最小量，温度控制在390~400°C之间。平稳后以2:1（灯油：蜡油）比例切换，每次切换量为：减2.8~3.2米³/时灯油，加1.4~1.6米³/时蜡油，最初两次切换要适当减少燃料气，调整加热炉出口温度，换油过程中催化剂层最高点温度>400°C，再继续切换时，要在40分钟以后观察温度变化情况，于下次换油前根据生成油比重和减压情况，原则上以系统温度为主，普遍提高4~5°C，稳定后可继续按上述2:1的比例和油量进行切换，直至切换完毕。在空速为0.5时⁻¹左右，温度在<420°C的情况下，全部将灯油切换完了后，再根据生成油分析找条件，稳定后，再按作业计划逐步加油，但在每次加油前，生成油质量（凝固点及转化率等）均要留有余地。

在旧催化剂开气时，冲洗系统用的灯油切换蜡油时，是一次切换，还是分次切换，这要根据当时操作条件而定。

（三）大庆减二、三线加氢尾油为原料加氢降凝生产润滑油的开工

新型分子筛催化剂（3731）在经过两次半工业放大试验取得成功的基础上于一九七三年十月在加氢三套进行了工业生产。所用的原料是大庆减二、三线油经3722催化剂加氢精制后，经过热分拔头的加氢尾油，得到的加氢生成油中，可以生产中质润滑油，其开工方法当中的催化剂填充，氮气氢气置换等步骤均与上述大庆柴油馏份油气相加氢的开工方法相同，下面仅将不同方面叙述如下：

1. 系统氢气气密与升压

经氢气置换合格后，就可关闭后部放空，进行氢气气密，并用送分离阀维持系统的升压速度。

升压速度如下：

压 力 范 围 公斤/厘米 ²	升 压 速 度 公斤/厘米 ² /时
0~30	<15
30~120	<30
120~200	<50

升压到30气压时，必须对系统进行全面检查，是否有串气和严重漏气的地方，并且在30气压下启动循环泵进行系统循环升压。

升压到200气压后，关闭氢气入口阀，对系统进行全面检查并试漏，合格后，加热炉可开始点火升温。

2. 催化剂升温脱水

在升温前，认真检查反应器，加热炉、热交换器，冷却器各测量温度点，检查好后，逐渐提高加热炉出口温度，控制床层最高点温度的升温速度：

温 度 范 围 ℃	升 温 速 度 ℃/时
0~50	<20
50~120	<15
120	恒温4小时
120~150	<15
150	恒温2小时
150~200	<20

当温度升到200℃时，关闭氢气入口阀，根据泄漏情况确定是否需要高温旋紧。如果需要高温旋紧时，开始降压，降压速度为：

压 力 范 围 公斤/厘米 ²	降 压 速 度 公斤/厘米 ² /时
200~80	<50
80~20	<30

压力降到20气压时，加热炉尽量维持恒温，对漏处进行旋紧。高温旋紧后，第二次升压时，1小时内升到50气压。在系统补压正常后，加热炉增加燃料气量，保持床层最高点温度200℃，做好加油前的准备工作后，开始进行催化剂的钝化处理。

3. 催化剂的钝化处理

催化剂钝化的目的是为了防止由于催化剂初活性太高，在升温初期导致局部超温，从而使金属原子凝聚沉积在分子筛外部，破坏金属活性中心。

3731催化剂的钝化是在低压高温条件下进行的，这样使反应在脱氢吸热区进行，从而避开加氢的放热效应，预防局部超温。另外，在低压高温下，有利于积炭发生，这样生成的高分子物质，聚集在外表面的强酸性中心上，可以抑制外表面上的强酸性中心，调节金属中心

和酸性中心的比例，有利于选择性加氢裂解的进行。

催化剂钝化分以下几个步骤进行：

(1) 200~340°C升温进油阶段：

为了使钝化期间加氢生成油中不含悬浮蜡，应经常保持生成油比重在0.78左右。所以在200~340°C温度范围内，升温进油的工艺条件，操作参考指标确定如下：

系统压力：50公斤/厘米²

进油空速：0.5时⁻¹(加油时间不限，可根据生成油比重而定，当生成油比重>0.78时，提温，当比重<0.77时加油)

氢油比(体)约为1000:1(开一台250马力和一台75马力循环泵全量送气)

升温速度：10~15°C/时(以床层最高点为准)

新氢：H₂>88% NH₃<20ppm

循环氢：H₂ 80±5% NH₃<50ppm

高压软水：根据循环氢中NH₃含量，随时调节。

从减压见油后：每小时测一次生成油比重。每二小时做一次<320°C馏份收率和凝固点分析

(2) 340~400°C增大进油空速和升温阶段：

当床层最高点温度升到340°C时，应放慢升温速度，而且稳定1~2小时后，逐步增大空速加速钝化。(提空速到1.0时⁻¹)提空速规定如下：

每次提油量为1.4~2.9米³/时，提油量的同时要尽量维持生成油的比重为0.78左右，当比重>0.78时，停止加油量，当比重<0.78时加油，这样逐步把油量加到空速1.0时⁻¹。

在这段温度范围内，当空速加大到1.0时⁻¹后，这时反应系统床层温度差逐步加大，床层最高点向下移动，说明催化剂裂化活性逐渐增强。因此这时升温速度应根据床层温度变化情况进行调整，每次提温规定为：

控制炉出口温度<3°C/时

控制床层最高点温度<7°C/时

(3) 380°C(平均温度)恒温钝化

催化剂进入380°C(平均温度)时，为了使催化剂钝化达到完全，同时又不使催化剂初活性过分的丧失，规定钝化最高温度点温度不得超过400°C，催化剂在恒温钝化期间，随着钝化时间的增长，床层最高点温度逐渐下降，因此为了保证床层平均温度达380°C，必须逐步提炉出口温度，这时以保证床层平均温度为准，不卡最高点温度使钝化达到完全。

操作参考指标：

系统压力：50公斤/厘米²

床层最高点温度：>400°C

床层平均温度：380±3°C

进油空速(体)1.0时⁻¹(即进油量14米³/时左右)

氢油比(体)约为：500:1(开一台250马力和一台75马力循环泵全量送气)

新氢：H₂>88% NH₃<20ppm

循环氢：H₂80±5% NH₃<50ppm

高压软水：根据循环氢NH₃含量调节

生成油：每小时测比重一次，每2小时做一次 $>320^{\circ}\text{C}$ 馏份收率和凝固点。

(4) 钝化完成的指标：

第一，当催化剂进入床层平均温度 380°C 恒温钝化之后，床层最高温度逐渐下降，而生成油比重逐渐增大，最终达到 $D_{20}^{20}>0.78$ 以上。

第二，在 380°C 条件下恒温钝化约40小时后，生成油中 $>320^{\circ}\text{C}$ 馏份的收率逐渐上升，这个馏份的凝固点由 0°C 以下回升到 0°C 以上，因此钝化完成指标规定为：

床层平均温度 380°C ，生成油中 $>320^{\circ}\text{C}$ 馏份凝固点在 0°C 以上连续四小时，就认为钝化结束。

4. 钝化结束转入正常运转：

(1) 带油升压操作

50 气压下钝化结束后，在床层温度比较平稳的情况下，先将空速逐步降到 0.75时^{-1} ，保持最高点温度在 390°C 左右，开始带油升压，用大约 $5\sim 8$ 小时的时间，将系统补压到 200 气压。

升压速度规定如下：

压 力 范 围 公斤/厘米 ²	升 压 时 间 小时
50~120	2~3
120~200	4~5

在带油升压过程中，随时注意床层温度的变化，随着反应压力的升高，钝化后的催化剂加氢裂解活性将逐渐增强，在升压过程中，必须适当地压低加热炉的出口温度，才能维持规定的最高点温度。此外，在升压过程中如果发现床层温度上升较快，可以放慢升压速度或者停止升压。待床层温度平稳后再继续升压。

(2) 0.75时^{-1} 空速下活性温度调整：

当系统压力升到 200 气压后，保持床层温度，对系统进行一次全面检查，如果没有泄漏的地方，就可进行活性温度调整。先在空速 0.75时^{-1} 下调整温度，使生成油达到质量要求。

0.75时^{-1} 空速操作参考指标及质量指标：

操作压力：系统压力 200 公斤/厘米²

空速（体） 0.75时^{-1} （即油量 $10.5\text{米}^3/\text{时}$ 左右）

氢油比（体）约为 $2500:1$ （开一台 250 马力和 75 马力循环泵全量送气）

反应温度（最高点） $400\pm 3^{\circ}\text{C}$

反应平均温度： $380\pm 5^{\circ}\text{C}$

新氢： $\text{H}_2>88\%$ $\text{NH}_3<20\text{ppm}$

循环氢： $\text{H}_280\pm 5\%$ $\text{NH}_3<50\text{ppm}$

生成油：每一小时测生成油比重一次。（岗位自测）

控制 $>320^{\circ}\text{C}$ 馏份凝固点 $<-5^{\circ}\text{C}$ ，当凝固点大于 0°C ，就要适当调整反应温度，提温速度规定 $<3^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 。

在 0.75时^{-1} 空速下，若床层最高点温度已达 400°C ，床层平均温度已到 $380\pm 5^{\circ}\text{C}$ 时，凝固点仍为 0°C 左右，应保持最高点温度，适当提高平均温度，使凝固点符合指标要求。

(3) 进入满负荷运转阶段:

在空速 0.75时^{-1} 条件下稳定一段时间后, 就要逐步将空速提到 1.0时^{-1} , 进入满负荷运转, 在这个期间为了保证生成油质量, 提空速要缓慢, 每次加油 $1.4\sim 1.6\text{米}^3/\text{时}$ 。随着加油, 应相应地提高床层温度, 使生成油质量达到合格。在进入满负荷运转后, 必须使床层最高点温度尽量不超过 410°C 如果当时生成油凝固点仍为 0°C 以上, 可适当考虑降低空速在 $0.8\sim 0.9\text{时}^{-1}$ 下运转, 避免提温过快, 造成床层温差过大。

三、正常操作

(一) 温度的调整

加油全量后, 为了改善生油质量, 需要提高温度时, 在正常条件下, 原则上以加热炉出口温度为主。提温速度每20分钟 $< 1^\circ\text{C}$, 并着重参考各反应器入口和最高点温度, 每小时温升 $< 7^\circ\text{C}$, 为了使各反应器温度较接近, 可以适当使用冷氢控制, 使系统温度平稳操作, 在正常情况下, 最高点温度应稳定在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 范围之内。

(二) 正常生产中加減油量

由于作业计划的变更或其他原因, 在正常生产中加油时, 应由压力岗位联系压缩增加氢气(若其他套排气较大, 也可进行调整, 暂时不加气); 增加燃料气量, 维持加热炉出口温度不变, 通常一次加油 $1.4\sim 1.6\text{米}^3/\text{时}$, 平稳后, 将系统温度普遍提高 $2\sim 3^\circ\text{C}$, 保持生成油质量不变。

减油的操作与加油时相反, 先由压力岗位联系压缩岗位减氢气, 压低加热炉出口温度 $2\sim 3^\circ\text{C}$, 再减油, 然后将反应温度普遍降低, 以保持生成油质量不变。

(三) 正常换罐及换油

在生产中间原料油换罐时, 要全面了解原料油分析单, 如果新换的罐馏份较轻, 比重小, 可将系统温度偏低几度操作, 等换完罐稳定后, 再调正。

如果馏份和比重较前罐重, 系统温度可维持不变, 进行换罐, 发现变化时, 及时调正。

正常生产中, 由于某种原料油平衡不了, 需要切换时, 可根据当时情况, 参考下列条件进行。

原 料 油	每次切换量	两次换油间隔 时	温 度 措 施
使用常三线油换成减二、三线油	$1/2\sim 1/3$	> 40 分钟平稳后	分配室提 $3\sim 5^\circ\text{C}$ 系统温度稍有上升, 即可切换
使用常三线油换成加氢尾油	$1/2\sim 1/3$	> 40 分钟平稳后	维护炉出口和系统温度不变, 换完后调正。
使用减二、三线油换成加氢尾油	$1/2\sim 1/3$	> 40 分钟平稳后	维护炉出口和系统温度不变, 换完后调正。
使用减二、三线油换成常三线油	$1.4\sim 2.9\text{米}^3/\text{时}$	> 40 分钟平稳后	切换时维护出口不变, 每次换完后, 系统温度升高 $3\sim 5^\circ\text{C}$
使用加氢尾油换成常三线油	$1.4\sim 2.9\text{米}^3/\text{时}$	> 40 分钟平稳后	切换时维护出口不变, 每次换完后, 系统温度升高 $3\sim 5^\circ\text{C}$
使用加氢尾油换成减二、三线油	$1.4\sim 2.9\text{米}^3/\text{时}$	> 40 分钟平稳后	切换时维护出口不变, 每次换完后, 系统温度升高 $3\sim 5^\circ\text{C}$

(四) 换气操作

1. 正常生产中, 使用铜洗氢换水洗氢操作时, 要与压缩岗位联系, 要水洗氢分析数据, ($\text{CO}_2\% < 1.8\%$, $\text{CO} < 3\%$) 提前30分钟将冷氢关小, 并适当将炉出口压低 $2 \sim 3^\circ\text{C}$, 当系统普遍降低 $7 \sim 9^\circ\text{C}$ 时, 可进行换气。如果 $\text{CO}_2 > 1.8\%$ 或 $\text{CO} > 3.0\%$ 可适当将炉出口多降 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 。在紧急情况时, 可根据设备情况, 压低炉出口 $8 \sim 10^\circ\text{C}$, 同时适当减少新氢气量(一般一台1200HP) 送分离阀关死, 稍开二反冷氢, 换完气后, 根据当时具体情况将温度再适当进行调整。

2. 使用水洗氢换铜洗氢操作时, 炉出口和系统温度可以维持不变, 换完气后, 根据温度升降情况及生成油质量再进行适当调整。

(五) 冷氢的使用

在加氢反应过程中, 冷氢是用来带走反应热和调整温度的主要手段。因此冷氢的位置和层数, 各冷氢的效率等均必须做到心中有数。正常生产时, 需经常保持使用一定量的冷氢, 但使用时最好不要超过二个冷氢, 同时每个冷氢的使用量为 $1/8$ 圈左右。当系统温度有波动, 需用冷氢调正时, 可用该点温度附近的冷氢调节, 使用冷氢时要做到调小调。温度急升时, 原则上用冷氢迎面截住, 适当调节炉出口温度, 在保证温度不跑的情况下, 可以少量使用该点前附近的冷氢, 逐渐使温度平稳。

当某一个冷氢开大后, 会影响其他冷氢效率, 同时热交低温侧和炉出口温度会随着升高。这时, 应减少燃料气量, 压低炉出口温度, 以保持系统温度逐渐正常。

(六) 旁路阀的使用

旁路是调节系统循环氢流量及特殊情况下调节系统差压时使用。正常操作时应尽量不用。

在催化剂运转末期, 加热炉负荷不够, (由于换热效率降低) 此时可以适当开点旁路, 但气油比不得小于规定指标。

如果系统差压突然升高, 也可以用旁路来调节, 但此时应特别注意温度的变化, 以防止超温现象发生。

在紧急放空时必须打开旁路。

四、停工

(一) 减油与降温

1. 大庆柴油馏份气相加氢生产

减油前先减加热炉燃料气, 使反应温度全面降低约 10°C , 每次减油量约 $1.4 \sim 2.9 \text{ m}^3/\text{时}$, 两次减油的间隔时间不小于15分钟。减油时应注意高压分离液面, 并相应调整生成油减压。在停油两小时后, 停高压软水, 冬季可在停油的同时停高压软水。停油后, 维持催化剂层温度在 350°C 以上, 循环吹扫两小时。温度降到 250°C , 通知检查岗位, 把检修需要拆卸的设

备，联接螺丝等抹油。以便检修时拆卸。

降温速度为：

催化层最高温度 ℃	>250	<250
降温速度 ℃/时	<35	不限

在降温过程中系统压力维持在170~200公斤/厘米²

2. 一九七一年九月润滑油加氢“一顶三”试运以后的生产

减油前先减燃料气，将反应器床层最高点温度降到390~400℃时，切换为同量的灯油冲洗系统。关闭冷氢阀，同时进行降温，以 $25 \pm 5^\circ\text{C}/\text{时}$ 的速度进行。

然后将温度降到340℃，逐渐将灯油停掉（在夏季停油后两小时停高压软水，冬季可与油同时停掉），停油后恒温吹扫2~3小时。

吹扫后，继续按上述降温速度使系统温度降到250℃，加热炉出口温度降到250℃左右，加热炉可以灭火，进行自由降温。

在降温过程中，系统压力维持在170~200公斤/厘米²，低于170公斤/厘米²时，与压缩岗位联系补压。由于新氢间断送气，应将混氢阀小开一点。温度降到250℃时，通知检查员岗位，把检修需要拆卸的设备，联接螺丝抹油，以便检修时拆卸。

（二）降 压

1. 在换催化剂时，反应器壁温降至低于100℃后，即可开始降压。如停气清焦时，反应器不检修，则催化剂层温度低于120℃后便可降压。

2. 降压前将新氢入口阀及各串气阀关好，与分离岗位联系，开大送分离阀，一般三小时降压完毕。在压力降到30气压时，可以停循环氢压缩机。

3. 待系统压于低于5公斤/厘米²时，可关闭送分离阀，由循环氢放空阀把系统残压放掉。

（三）氮气置换

1. 与压缩岗位联系，利用氮气来置换系统，其置换方法与开工时置换一样。置换十五分钟后，自系统后部取样，按1:0.5；1:1；1:2的比例与空气混合做爆炸试验，不爆炸为合格。如中压系统检修时，则中压系统也应该进行氮气置换。若发现长时间置换仍不合格，应检查是否有氢气漏入系统总入口阀及氮气入口阀。

2. 氮气置换后，打开新氢放空阀，关好系统总入口阀及氮气入口阀。

3. 若设备置换后，未能立即进行检修作业，超过四小时者，要重新进行置换，并取样作爆炸试验，合格为止。

（四）卸催化剂

系统经过吹扫和氮气置换合格后，拆除反应器出入口管线后，在反应器底部的出口管线上，用千斤顶将底部托催化剂的筛板顶开后，催化剂即可自动卸出。若催化剂仍须继续使用时，则应在铁桶中放入干冰或通入氮气，以防催化剂氧化，待催化剂全部卸出后，即可打开

上盖，取出内件，清扫反应器。

第四节 影响加氢操作的主要原因

不论是加氢精制或加氢裂化，只要采用不同的操作条件，就可以进行不同深度的加氢反应，并获取不同质量的产品。在加氢反应中，对于一定的原料油，影响加氢深度的因素主要是温度，压力、氢油比，催化剂和接触时间等。这些因素相对地有些是固定的，不可变更的，但有些是可以改变的。固定的条件有：反应器操作压力，催化剂，原料油等。可变的条件有，空速，反应温度，循环氢纯度和氢油体积比，它们和处理量，催化剂用量，差压、耗氢量等因素有密切联系。正常操作就是要在保证安全，保证产品质量的基础上，处理好这些关系。

一、反应温度

由于加氢反应是放热反应，提高反应温度不利于化学平衡，但是可增加加氢反应速度，一般来说，后者是矛盾的主要方面，因此提高反应温度，往往会加快反应速度，提高加氢深度，温度超过 416°C 有利于裂化反应的进行，对加氢裂化是有利的，但对于加氢精制来说，会增加产品中的烯烃，和减少生成油的液体收率。

温度过高，还会造成催化剂部分或完全失活。温度过高，促进加氢反应，而放出大量反应热，这部分反应热又促使温度升高，如此循环下去，将会使温度急升，伴随而来的压力急增，不仅破坏平衡操作，而且极易引起超温，超压，甚至着火爆炸事故。

二、反应压力

反应压力，不仅是指压力，而且主要是指氢分压，因为加氢反应是减少体积的反应，因此提高反应压力，可以促进加氢反应，增加加氢深度，提高产品质量，不论对于裂化反应还是加氢反应，提高压力，有利于反应向正方向进行，提高压力，可减少缩合反应和叠合反应，并且改变碳平衡，向着有利于减少积炭方向进行，因此可延长催化剂的寿命。

在正常操作中，压力一般通过新氢气量和尾气送分离的流量来调节，压力偏低，要增加新氢气量，减少尾气送出量，压力超过指标，应立即减少新氢气量和开大送分离阀。

三、空速

空速（一般常用体积空速）是指单位时间内，通过单位催化剂的原料油的体积流量。空速的大小，决定原料油气与催化剂接触反应时间的长短。提高空速，减少反应物与催化剂接触时间，则相应的降低了加氢深度。降低空速，即增加反应物与催化剂的接触反应时间，即增加了精制或裂解的深度，但相应降低了处理量。

在正常生产中，在温度，压力等操作条件不能进行调节时，用调节空速的办法来控制产品质量；如果产品质量不合格，可以适当减油，如果产品质量存在潜力，可以适当加油提高

空速。

四、氢油比

在加氢反应中，氢气作为原料反应物之一，参加反应，同时大量氢气的存在，能起到保护催化剂的作用，大量氢气通过催化剂床层，能及时带走系统中的反应热，使温度平稳。对于液相加氢反应，大量氢气的存在，可以对原料油进行搅拌，使之在系统中均匀分布，有利于充分发挥催化剂的作用，有利于平稳操作。因此一般来说，适当提高氢油比，有利于延长催化剂寿命，有利于平稳操作，保证安全和提高产品质量。

但是增大循环氢量，将增大循环氢压缩机负荷，并导致系统压力降的增加。

五、循环氢纯度

系统循环氢纯度的高低，直接影响着系统氢分压的高低和差压的大小，循环氢纯度降低，氢分压也随之降低，系统差压增加，不利于加氢反应的进行；提高循环氢纯度，则意味着增大氢分压，这对延长催化剂的寿命和增加反应深度有一定的好处。但是提高氢分压，即提高循环氢纯度，需要增大耗氢量，即增加新鲜氢气的用量，因此加氢系统的循环氢纯度，必须控制在一定范围之内。

在正常生产中，一般用调节送分离气量的大小，调节系统循环氢纯度，系统循环氢纯度太低时，应适当增加新氢气量，开大送分离阀，以保证循环氢纯度在一定范围之内。

第十七章 高压加氢设备

第一节 概 述

我厂加氢工艺，是在高温高压下进行的。其装置的主要设备包括：反应器、换热器、加热炉、高压分离器、中压分离器、冷却器、氢气压缩机、循环氢压缩机以及高压油泵与高压水泵等。反应器，换热器，高、中压分离器和冷却器等都设置在五个没有顶盖的高压室内（见图17-1）。

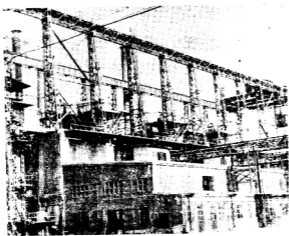


图17-1 高压室一角

各高压室之间和它们与操作室之间都有一米厚钢筋混凝土浇注的隔墙加以防护。反应器顶部结构见图17-2。

加氢工人在隔墙外的操作室内，凭借操纵屏上的仪表及装有延长杆的高压阀来进行操作。

在高压室上空，设置有一架扬程为24.5米的75吨桥式吊车，用于高压设备的安装与检修。

氢气压缩机及高压油泵均设置在距高压加氢装置一、二百米远的厂房内；循环氢压缩机集中设置在高压室的西侧的循环压缩机厂房。高压油泵室的厂房屋顶为整体捣制楼面。

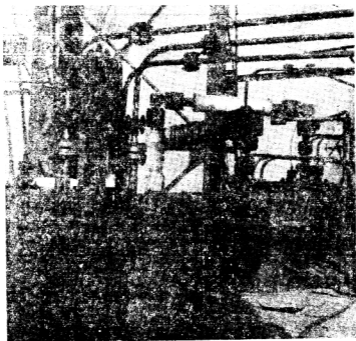


图17—2 高压反应器顶部结构图

第二节 加氢反应器

加氢反应器是加氢装置的主要设备。原料油和氢气于200气压，380~465°C的条件及催化剂的作用下，在反应器内进行加氢、裂化和异构化等化学反应，从而得到所需要的产品。

一、反应器筒体结构与材质

目前，所用的反应器尺寸，直径1180~1330毫米，高度7900~15750毫米（见表17—1加氢反应器主要尺寸一览表）。

这些反应器按筒体的制造工艺分为两种：整体锻造式和单层卷板焊接式。整体锻造式反应器都是伪满时期遗留下来的。其材质为35CrNi₂MoA（日本钢号为SNCM₁，其化学成分与机械性能见表18—4）。这种筒体的制造工艺较为复杂，需有庞大的冶炼、锻造和热处理设备，且需要大型机械加工能力。由于它的金属切削量大，因而制造这种筒体要损耗大量金属。但它的结构强度比较高，使用起来比较安全可靠。另一种是单层卷板焊接式反应器，它们都是在一九七〇年以后由兰州石油化工机器厂承制。其材质为西德钢种20CrMo9与16CrMo 9.3及美国钢种2 $\frac{1}{2}$ CrMo。（化学成分与机械性能见表18—4）。这种筒体制造工艺比较简单、工序少，生产效率高，可节省大量金属。但需要大型卷板机和热处理设备，且要求有严

格的焊接工艺。

表17-1 加氢反应器主要尺寸一览表

顺 号	设备名称 型号	高 压 筒		内 衬 筒		内保温层		冷 氢 个 数	斜 盘 个 数	催 化 剂 装 入 量 t
		外径×壁厚×高 mm	材 质	外径×壁厚×高 mm	材 质	材 料	厚 度 mm			
1	一套一反 伍德式	φ1330×190×15750	35CrNi ₂ MoA	φ800×6×14650	1Cr18Ni9Ti	硅石陶粒 士水泥	75	3	3	6.2
2	一套二反	φ1330×190×15250	35CrNi ₂ MoA	φ800×6×14150	"	"	75	4	3	5.7
3	一套三反 双锥密封	φ1180×90×15220	20CrMo9	φ840×6×14400	"	"	80	4	3	6.5
4	二套一反 平垫密封	φ1270×135×10200	35CrNi ₂ MoA	φ830×6×9100	"	"	85	3	2	4.3
5	二套二反 双锥密封	φ1180×90×14250	20CrMo9	φ840×6×13150	"	"	80	3	3	5.5
6	二套三反 双锥密封	φ1180×90×15250	2 ¹ / ₄ CrMo	φ840×6×14150	"	"	80	4	3	6.5
7	三套一反	φ1180×90×15450	"	φ840×6×14300	"	"	80	3	3	6.5
8	三套二反	φ1180×90×15280	20CrMo9	φ840×6×14200	"	"	80	3	3	6.5
9	三套三反	φ1180×90×15030	20CrMo9	φ840×6×14000	"	"	80	3	3	6.5
10	四套一反 自紧式	φ1330×190×7900	35CrNi ₂ MoA	φ628×6×6850	"	"	165	3	2	1.5

二、高压筒端盖密封

现有加氢装置所有高压容器的端盖密封共有以下三种：

(一) 伍德式楔形垫圈自紧式密封

仍满遗留下来的高压容器绝大部分属这种密封结构(见图17-3)。它主要由端盖、四合环、密封圈和筒体顶部四大零件组合而成。由于端盖受筒内流体压力的作用而向外推移时,使端盖的球面与密封垫圈的斜面构成紧密的线接触,遂引起这个斜面上产生分力。它一方面促使垫圈与筒壁压紧,另一方面又使它压向固定的四合环。这就使四大零件构成了一个密封的整体。在较低压力下,即使有泄漏现象发生,升压后亦能得以自动消除,故被称为自紧式密封。它在开气以前的予紧是依靠牵制螺栓来完成。

这种密封结构的优点是:

1. 能忍受较高压力,压力越大,紧密程度越高。

2. 与锯齿形垫圈密封相比,可省去许多大螺栓的装卸。端盖的尺寸亦相应地有所缩小,有利于端盖的装卸。例如,直径 950

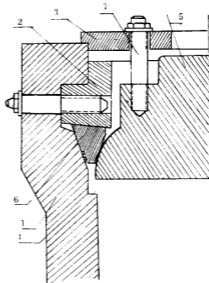


图17-3 伍德式楔形垫圈密封结构

1. 筒体; 2. 四合环; 3. 法兰圈; 4. 凸缘;
5. 端盖; 6. 密封圈; 7. 牵制螺栓。

毫米的高压筒，以人工操作，仅3~4小时即可顺利拆卸。

但它的缺点是：

1. 密封结构复杂，零件多。对密封圈，端盖及筒体顶部间的接触面要求很高的精度加工。这些接触面受流体介质，特别是硫化氢的腐蚀，容易影响密封，这样就需要对它进行加工修复。对于旧筒来说，这种加工技术显得比新制筒更困难得多。

2. 虽然减少了头盖的面积，但其厚度却增厚不少，占去了筒体内的部分有效空间。

3. 装卸时，必须让端盖下降一定高度落在筒体顶部的凸缘上，始能装卸四合环与密封圈等零件。因此筒内装置设计时，必须留出这一部分空间，这不仅又一次降低了筒体内空间的有效利用率，并且给在这空间部位的筒壁上采取有效的降低壁温或覆盖防护措施带来一定的困难，致使所有处于高温下的反应器在这区域内的腐蚀现象最为严重。因此，近年来这种结构已不受欢迎，正被逐步淘汰中。

这类密封的所有四合环，按原设计都由通过筒体顶部的螺栓以固定住。我厂历来为了方便装卸起见，一直废弃这些螺栓而不用，因而四合环的安装位置并不受这些螺栓的限制。事实上，通过多年来的实践经验，说明不用这四个螺栓来固定四合环是完全可以的。

四合环的材质与筒体相同，为35CrNi₃Mo。而密封圈的材质为了防止腐蚀以及提高塑性，我们一直采用着1Cr18Ni9Ti奥氏体不锈钢。

(二) 双锥半自紧式密封

我厂所有捷克进口与兰州石化机器厂制造的高压筒都属这种密封结构(见图17-4(A)(B))。它主要由端盖、双锥密封环、筒体顶部及铝垫片四大零件组合而成。端盖圆柱面铣

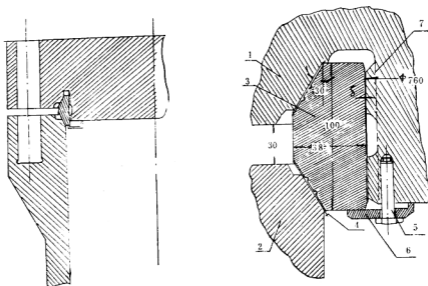


图17-4 (A)(B)双锥半自紧式密封

(B)1. 端盖 2. 筒体顶部 3. 双锥密封环 4. 铝垫片 5. 螺钉 6. 支撑板 7. 沟槽

有若干条纵向沟槽。当筒内压力上升时，介质通过这些沟槽进入双锥环与端盖的环形间隙中使密封环径向扩张，迫使双锥面上的铝垫片被压紧在端盖与筒体顶部的斜面上，这样就构成了径向的自紧作用。为了防止由于予紧而使密封环发生过份变形，在端盖与密封环内表面之间保留着一定的间隙 δ ，它控制在每100毫米的筒体内径不超过0.05毫米的范围内。为了保证密封性，密封圈的锥面上设置有0.7~1毫米厚的铝垫片，并且在密封环的锥面上各开有两个半径为1~1.5毫米，深为1毫米的环形槽。密封环安装在端盖的斜面上时，主要依靠支撑板与螺钉支承住。

双锥密封环的材质，捷克筒为A₁（化学成份与机械性能见表18—4），兰州石化机器厂制筒为1Cr18Ni9Ti 不锈钢（化学成分与机械性能见表18—4）。

双锥密封的优点：

1. 由于密封环的径向自紧作用，在压力、温度波动下，密封性能良好。
2. 主螺栓予紧力比平垫密封的予紧力要小。
3. 筒内空间可以得到充分利用。
4. 克服了伍德式密封的筒体顶部的筒壁难以采取降温与防腐措施的缺点。

（三）锯齿形垫圈密封

1955年从四平调进厂的反应器属这类密封。其结构形式如图17—5所示。它属于强制性密封。锯齿形垫圈放在筒盖与筒体顶部精度加工的密封面间。在螺栓予紧力作用下，接触面之间的不平处，亦即是在介质可能漏出的间隙或孔道处，被挤压后塑性变形的垫圈材料所填充，从而达到了密封。它的特点是垫片与端盖、筒体间的间隙较小，以避免垫片被挤压后向外侧挤出而影响密封。

这种密封形式的主要优点：

1. 结构简单。垫圈及密封座合面加工容易。
2. 筒体容积的有效利用率较高。
3. 筒体顶部亦易于采取防腐措施。

但其缺点：

1. 结构笨重。这主要由于主螺栓的拧紧力不仅要克服筒内流体压力，而且还必须克服屈服垫圈材料的压紧力。因而遂使螺栓尺寸显得格外粗大。
2. 对装卸较不方便。大于600毫米直径的高压筒往往不易用人工拆卸，而凭借机械牵引螺栓搬手。例如装或卸1000毫米直径高压筒的端盖一般需时十个小时以上。尤其在安装时，对各主螺栓的给力必须十分细致地均匀对称。这是达到密封的重要环节之一。

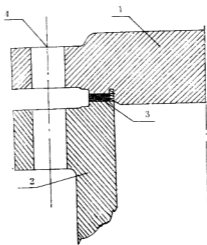


图17—5 锯齿形垫圈密封

1. 端盖； 2. 筒体； 3. 锯齿形垫圈； 4. 主螺栓孔；

3. 这种密封结构, 一旦发生漏气, 必须先行降压才能旋紧。

这种密封圈的材质, 要求其硬度不能高于筒体, 否则容易损坏筒体接触面。我厂常用的材质为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。

三、引出管

在高压加氢反应器或其它高压容器上常有许多开孔, 用以导入或引出流体, 或引入热电偶及压力表管等。这些开孔极大多数都开设在端盖上, 有时亦开在筒壁上。为了避免筒内介质流体与容器金属直接接触以致筒壁温度超过允许设计温度或影响筒壁的腐蚀, 通常都设有各种不同密封形式的引出管插入开孔内。我厂所采用的大致有以下几种:

(一) 锥面密封引出管 (见图17—6)

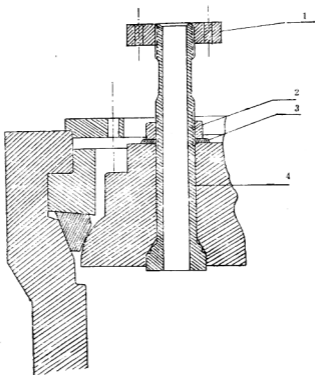


图17—6 锥面密封引出管

1. 法兰 2. 螺栓 3. 垫圈 4. 引出管

它多用于端盖上, 引出管利用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢锻件加工制成, 其一端车螺纹配法兰与配管联接。另一端则加工成角度不同的两个锥面, 它与端盖内壁加工而成的锥面互相对应配合。主要依靠这个锥面上的线接触而达到高压下的自紧密封。因此对于这些锥面的加工精度要求较高, 为 $\nabla 7 \sim 9$ 。图中螺栓与垫圈起着开气前予紧引出管的作用。

这种结构形式的特点:

1. 它是锥面自紧式密封,而不是依靠垫圈、法兰与螺栓。因而在端盖顶面上所占的位置不多,有利于开孔较多的端盖。
2. 密封性能较好。
3. 引出管可以自由拆卸。
4. 但锥面加工精度要求较高,幸而通常引出管极少机会拆卸,所以能使用很长时间,无须修理接触面。

(二) 透镜垫圈密封引出管 (见图17—7)

引出管的一端处焊接一段用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢锻件加工而成的管端,其端部成透镜式。利用它作为密封件被挤压在法兰与高压筒端盖之间。亦可以将这引出管套在三通内,而三通与端盖间依然利用透镜垫圈密封。

这种结构的特点是,引出管可以拆卸而不致影响密封。但由于凭借法兰、螺栓的紧固,因而不但构件复杂,而且在端盖上占有较大的位置,不利于较多的开孔。

(三) 平面密封引出管 (如图17—8)

这类结构适用于筒体上开孔的引出管。其密封主要凭借筒内流体压力对锯齿垫圈的自紧作用。安装时,利用法兰圈及顶丝作予紧固定。通常引出管并不拆卸,因而锯齿垫圈能维持长时间应用,密封效果一直满意。但通过一次检修,就需要重新更换垫圈,因它的锯齿已被压变形。

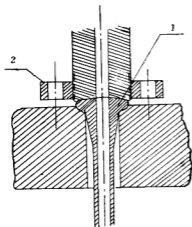


图17—7 透镜垫圈密封引出管

1. 引出管 2. 法兰圈

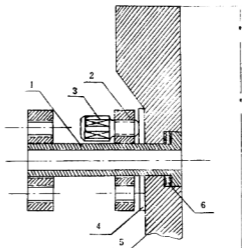


图17—8 平面密封引出管

1. 引出管 2. 法兰圈 3. 顶丝 4. 垫圈 5. 筒体 6. 锯齿垫圈

第三节 加氢反应器内部结构

加氢反应器内部结构主要分成内保温系统与内芯结构两大部分。分述如下：

一、反应筒内保温

加氢反应温度一般为380~460°C，但根据筒壁材料性能的要求，设计最高壁温往往限制在300°C以下。因为这不仅直接涉及筒体钢材的高温强度的限制，并且还涉及材料受氢侵蚀具有敏感的影响。为了克服这样一个矛盾，有必要于筒体内壁增设一层隔热层，这样，不仅能保持系统内部热量不致大量损失；更重要的是，既能降低筒壁温度于300°C以下，并且亦能满足反应操作温度的要求。

我厂采用的内保温均属于填充式。填充式又可分为活保温与死保温两种。活保温是用双层镍铬不锈钢板制成相距50~70毫米空间的套筒，套筒间填满矿渣棉并捣实。下端有法兰，用5/8吋或3/4吋柱头螺栓固定在底盖上，上面用一个带保温层的伞形上盖，用螺栓固定在上盖上。活保温结构复杂，予制困难，耗料较多，占空间大。由于套筒与筒体间空隙充满氢气与油气，故保温效果较差，容易走短路。一旦套筒变形，亦容易造成难以从筒体内吊出套筒的困难。因此这种方法早已被淘汰。

目前采用的均为死保温。首先予制好镍铬不锈钢内筒，安装后填入保温材料捣实，经养生，烘干后即可。这种结构比较简单、予制方便、施工省事，较活保温可节约合金钢板约一半，占高压筒内空间小，只要精心捣固和养生、烘干，就不致出现高压筒壁局部过热现象。

建厂以来，我厂对选用内保温层隔热材料进行过多次探索性试验，初步取得了较满意的结果。这些保温材料的配比、制备、施工及其效果大致如下：

(一) 矿渣棉隔热层：

矿渣棉是低导热系数（0.03~0.045千卡/米²·小时·°C）的极优良的隔热材料。每当新使用这类材料时，其隔热效果总比较满意，通常当反应温度达450°C时，其壁温可降至100°C上下。然而遗憾的是，它随着时间而逐渐上升。一般运转达一、二年以后，壁温可达筒体的最高允许值300°C，严重威胁生产的继续进行，从而必须着手考虑采取措施更换新的隔热材料。

这主要是，矿渣棉是一种絮状物，纵然人工捣固得怎样严实，它依然相当疏松，尤其在200公斤/厘米²压力下，油、气极易通过平衡孔浸透整个隔热层。隔热层所吸附的油气由于受到靠近筒壁较低温度的影响而部分呈液相，则显然提高了它的导热系数而降低隔热效能。根据估算，在最坏的情况下，其导热系数较之浸透前要增大10倍以上。

其次，经油气浸透后的矿渣棉隔热层极易产生塌落现象。一般运转半年后能下落300~400毫米，尤其当捣固不密实，且筒内差压较大时，塌落的现象更为严重。

矿渣棉被捣固的密实程度是影响隔热层施工质量的关键。个别特殊疏松的地方不仅是造成壁温局部超高的原因，而且常常因此而产生短路，对生产操作带来极大的麻烦。

在多年的使用中，承受矿渣棉的内衬筒亦曾在设备运行时发生过多次抽瘪的事故。这主

要是由于起初祇在内衬筒的上部开放平衡孔，以平衡衬筒内外间的压力。然而一旦反应筒内由于催化剂的粉碎或结焦等原因而产生差压时，则就造成筒内系统后部的内衬筒内外亦相应地产生了差压，因而发生衬筒抽瘪的现象，停气检修时，严重影响内芯的拆卸。为了克服这样的困难，在内衬筒上下都开有平衡孔。但是常因此而发生隔热层的短路。这个矛盾只得有赖于平衡孔的适当的分布来解决。

(二) 混凝土隔热层：

为了寻求在高温高压及氢气、油气介质下最合宜的内保温材料，使反应器筒壁温度达到小于 250°C 的隔热要求，我厂在兄弟单位的大力支援下，曾进行过一系列有关保温材料的探索性试验。所选用的四种隔热材料如下：

1. 耐热耐磨龟甲网双层衬里：

保温材料分内外两层，分别填充在筒内壁与钢制龟甲网之间。内壁上焊有无数针刺以增加隔热材料与筒壁间的摩擦，有利于材料能被牢固地结合在筒壁上而不致脱落。龟甲网系钢板制成，钢板被冲去一个个龟甲形的孔眼，它起着既保护保温层又起耐磨的作用。

其材料配比如下：

内层即隔热层（74毫米厚）

矾土水泥：蛭石：陶粒 = 1:4:2.5（体积比）

外层即耐热耐磨层（26毫米厚）

矾土水泥：耐火砖料：矾土熟料 = 1:0.5:3（体积比）

2. 单层隔热衬里：隔热材料充填在筒内壁与内衬筒之间，待隔热材料被烘干之后，将内衬筒除去。其材料配方如下：

火山灰水泥：耐火砖粉：轻质砖粉：硅藻土砖砂 = 1:1:1.5:1.5（重量比）

水灰比 = 2.36（重量）

单层火山混凝土隔热层的使用情况：

(1) 六五年九月三日在某套第三反应器上使用，至六六年七月四日发现隔热层上部因流体冲刷而被破坏，面积约 600 × 600 平方毫米，且向下有 1500 毫米长的裂缝。后将上部冲坏处加 1200 毫米衬筒并换砾石保温，未经烘就使用，直至 1969 年 5 月才发现壁温有超高现象，继续用到 69 年 6 月停气全部打掉重换。

(2) 根据大庆炼厂经验，重整反应器使用已经经过四个周期考验，壁温一直在 80°C 以下，没发生裂缝和任何损坏，效果良好。

3. 单层砾石混凝土衬里：

隔热材料充填在筒内壁与内衬筒之间，内衬筒主要起保护作用。

其配方如下：

矾土水泥：陶粒：砾石 = 1:1:3.5（体积比）

水灰比 = 1.2（重量比）

砾石混凝土隔热层在使用中的经验教训：

65 年 9 月 3 日曾于某反应筒开始使用砾石混凝土隔热层，筒内的反应温度经 200 天的运行，由最初的 380°C 至后来的 407°C，筒壁上部温度由 80°C 升至 90°C，下部温度由 100°C 升至 110°C，隔热效果十分满意。但至 66 年 3 月 4 日，发现筒壁上部温度突然以 40°C/时的速

度急剧上升,仅经历5个小时,上部壁温已达290°C,且有继续上升的趋势,而筒内反应温度与下部壁温依然平稳无变化,最后只得被迫停产进行检查。检查结果是:

(1)发现衬筒上半部所有环向对接焊缝都发生开裂,最长的裂缝有达850毫米,筒节与筒节间错缝最宽为达30毫米,而下半部并未发现开裂。考虑其开裂的原因,主要是衬筒金属与隔热材料混凝土的热膨胀相差悬殊,致使最薄弱环节的焊缝处发生开裂现象。

(2)上部所有逸气孔处为混凝土均有较严重的脱落现象,下部逸气孔处的混凝土虽也发生脱落,但较不严重。考虑其原因主要由于捣固时,混凝土从逸气孔漏浆,致使其附近的质量疏松容易脱落。

(3)其中有两处环向混凝土脱落最为严重,正是上部壁温点所在的位置。

(4)发现混凝土和反应筒之间仍然生成了一层性状与硫化铁相似为腐蚀产物。

通过检查,上部混凝土已有严重的局部破损,下部则依旧比较密实,因而决定将上部的混凝土全部打掉重新捣制。其修理的方法是:

在旧混凝土接缝处打成阶梯形。这样既能增加气体的渗透阻力而起缓冲作用,不致使气体透过混凝土直达筒壁,同时更能增加粘结面积。粘结剂是用水玻璃作溶剂,再加入10%硅氟酸钠和配好的粉料(矾土水泥:耐火砖粉=2:3体积比),配成稀溶液。然后将这配好的粘结剂刷在已被软水润湿好的混凝土梯形截面上,随即又开始填料捣固,施工方法与前同。

为了避免衬筒的逸气孔开得太小,影响捣固过程中灰浆流出而使混凝土比例失调,在逸气孔附近的混凝土形成疏松状态。特意将逸气孔改小,同时在混凝土进行捣固时,先将逸气孔用火山灰水泥拌合水玻璃进行堵死,待烘干过程后再把孔打开。

为了防止衬筒焊缝由于膨胀应力而产生裂缝,在衬筒的结构上亦作了适当改进。即是每隔一节筒节的原有环向对接改为增设一段膨胀环,它与上下邻近两筒节作点焊的搭接。在捣固混凝土以前,先用石棉绳缠在这膨胀环外侧。这种经改进后的结构在以后的使用中,不仅不再发生焊缝开裂为现象,并且在一旦需要对隔热材料进行彻底更新或修补时,吊卸整个衬筒要比改进前的结构容易得多。

4. 单层石棉水泥衬里:

矿渣水泥:石棉:水=53:22:25(重量比)其中矿渣水泥中含矿渣68%

同时,我们还利用上述四种材料分别在反应筒内进行过对比性的试验,初步得出的结果如表17—2。

表17—2 使用情况对比结果

内保温结构形式	保温厚(毫米)	面积(米 ²)	效 果			
			催化剂温度 ℃	壁 温 ℃	温 差 ℃	差
混凝土轻质砖砂卵石	100	6	333	96	237	
龟甲网陶粒混凝土	100	6	333	106	227	
单层石棉水泥	80	5.94	373	210	163	
单层火山灰水泥	80	7.24	373	115	258	

从表17—2及一系列试验结果表明:

(1) 双层龟甲网衬里的隔热效果较好, 耐磨性亦好, 但施工麻烦, 尤其龟甲网的制作格外麻烦, 成本昂贵, 并且筒内壁受热焊接钉刺, 对高压筒体遭受损害, 同时拆换新隔热层时亦较不方便, 因而没有继续推广使用。

(2) 火山灰水泥隔热层的隔热性与耐磨性均良好, 并能省去内衬筒, 但经试验证明在 500°C 时有裂缝出现, 因此还不能认为是一种较理想的材料。同时其中火山灰水泥原料较缺, 因此亦未被广泛使用。

(3) 石棉水泥的隔热效能较弱, 且其长纤维的石棉供应比较困难, 价格昂贵, 因而亦未被推广使用。

(4) 砾石混凝土衬里的材料供应方便, 施工简易, 修补亦不困难, 并且隔热效果尚称满意, 所以比较广泛使用。

关于砾石混凝土衬里的施工程序如下:

搅拌捣固→喷雾养护→烘干

首先将厚6毫米的钢板(不锈钢)卷焊成一米长一节的若干节筒节, (其总长度随内保温长度而决定)。所有钢板在未卷焊以前均按200毫米间距进行开孔。以便于烘干时混凝土内的水份能充分逸出, 故称之为逸气孔, 并且它还起着压力平衡的作用。

施工前先按前面所提到的配方比例将所有干料混合均匀, 然后取其中少量的混合物按水灰比加水搅拌, 力求捣固多少, 搅拌多少。以防加水过早而影响结块, 其捣固顺序是: 先稳装一节衬筒, 然后向衬筒四周充填已搅拌均匀的加水混合物(湿料), 边加料边捣固, 每次加料不超过100毫米, 以防捣不实的现象发生, 并且要求加料均匀, 捣固均匀, 避免局部未捣实。通常常见的捣固缺陷有沟洞、蜂窝和麻面等。当加料捣固至只剩100毫米时, 即稳装第二节衬筒, 先用点焊固定已找正的衬筒位置, 而后进行环形对焊, 焊接时, 不但要保证质量而且要求抓紧时间, 以防混凝土表面凝结, 最好在捣下次混凝土前, 加一定的湿润水, 然后又继续加料捣固, 以此类推, 直至整个衬筒都施工完毕。

全部施工完10小时后, 开始喷雾养护, 每隔30分钟用喷壶浇水一次, 共进行24小时。然后自然养护24小时。

接着进行烘干, 烘干的方法最好采用电加热, 它能使隔热层受热比较均匀, 并容易控制其升温速度。我们由于条件所限, 采用的方法如下:

首先利用予先置入筒内的盘管通以蒸汽, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的升温速度升至 105°C , 恒温24小时, 随后采用燃料气加热(如图17-9), 开始以 $20^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 升至 200°C 恒温24小时; 再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 升至 400°C , 恒温24小时。最后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{时}$ 的降温速度降至 100°C , 再自然降温, 降至常温。

然而用煤气加热, 总是很不满意, 它存在着不少缺点:

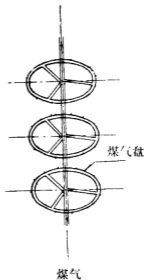


图17-9

- ① 煤气压力不稳定，因而加热速度亦不稳，更谈不上平稳的控制。
- ② 距煤气盘距离远近不一，因而受热不均，易造成隔热层的裂纹。
- ③ 由于反应筒的下端只有一个截面不大的引出口，引出三、四根煤气管后，影响了足够的空气流通过，因而经常发生灭火现象。
- ④ 点煤气时，由于无法置换，常发生小爆炸，较不安全。

表17—3 各种原材料物理化学性能一览表

材料名称	松散容积 (公斤/米 ³)	含水量		吸水率		化 学 成 份 (%)					产 地	
		(%)	湿水时间 (小时)	%	%	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		
火山灰硅酸盐水泥	960					8.48	38.55	12.10	36.00	2.91		长春保温材料厂
轻质砖砂	607	0.6	24	41.5%		4.49	54.53	36.94	1.51	1.14		“
耐火砖粉	1020					3.99	56.43	36.54	0.98	0.62		“
硅藻土砖砂	650	2.8	26	126		6.39	67.88	17.84	1.19	1.18		“
矾土水泥	1070	—	—	—		1.30	4.58	57.01	33.09	0.50		阳 泉
矾土熟料	1480	1.0	24	17.5		1.0	50.90	48.15	—	0.18		阳 泉
灰 石	137	—	—	—		18.76	37.45	18.99	1.4	11.50		锦 西
陶 粒	630	2.63	24	57.3		10.18	63.91	20.45	0.49	1.61		石 炭 山
石 棉	—	—	—	—		6.06	20.25	1.32	1.76	40.42		晋 口

二、反应器内芯结构

反应器内芯结构主要是由冷氢管、热偶保护管以及支撑催化剂并对反应流体进行适当分配的分配盘等所组成的整体结构。二十多年来，这种结构形式有过多次变更。但总的说来，可分为花盘式与锥形斜塔盘式两种。

六八年以前，我厂基本上采用的都属花盘式内芯，它是由几组分配层构成。最初，即六四年以前，每组分配层又由三块花盘组成，上层是多孔板，中层是切向孔的分配板，下层是径向孔的分配板。一根热偶保护管与几根冷氢管都串过它们而安设在各组分配层下端。六四~六五年将各组分配层的三块分配板减少为两块，上、下层都是多孔花板，冷氢管安设在这两块花板之间。六五年以后又减少为一块多孔花板。这些改动的目的都是为了在不影响分配的前提下，用减少分配板数的措施以增大反应筒内有效容积，减少差压，简化内芯结构并有利于内芯的装卸。但这种结构的最大缺点是卸催化剂工作比较落后，只有在吊芯子时将催化剂慢慢卸出，有时芯子吊断了则必须由人进入反应筒内将催化剂一筐一筐的从筒上部吊出，既对卸催化剂工作带来繁重的劳动强度并有碍工人身体健康，同时它还耗费大量的人工与检修时间。

七一年以后，为了适应半液相加氢工艺的需要，内芯结构由原来的平花板改为锥形斜塔盘形式。如图17—10它的结构，上部装有开孔率为30%的溢流管式强制分配板，中间每隔3米左右，装有一块对流体起再分配作用的锥形斜塔盘，冷氢分布管装在锥形塔盘的下端，底部装有夹角40~50°C的锥形底。

装催化剂时，首先把催化剂装入大方箱子里，用大方箱子和帆布袋子直接把催化剂装入

预先装好芯子的反应器内，周期末期，卸催化剂采用将锥形底上事先点焊的带孔盖板用千斤顶顶开的方法，分配板与各斜塔盘上的全部催化剂就能从下部引出管直接放出。这就大大改善了卸催化剂的劳动强度与劳动条件，并缩短了这项工作的时间，但这种结构的缺点是，有时流体容易直接从中央催化剂通道通过而影响流体的分配。

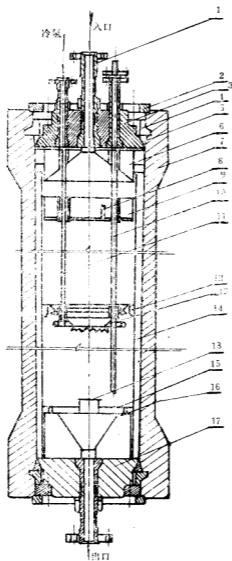


图17—10 反应器内芯结构

1. 引出管； 2. 法兰圈； 3. 上盖； 4. 四合环； 5. 密封圈； 6. 上保温盖； 7. 筒体；
8. 溢流管； 9. 溢流管式分配板； 10. 热电偶保护管； 11. 冷氢管； 12. 支承架； 13. 锥形
塔盘； 14. 内保温； 15. 锥型底； 16. 下保温盖； 17. 底座； 18. 盖板

第四节 高压换热器

一、高压换热器外壳结构与材质

高压换热器是用回收反应生成物的热量加热原料油气的设备。我厂使用的高压换热器为浮头式管壳换热器。换热器立式放置，除节省占地面积外，主要是避免卧式放置时容易造成油气分离，不利于传热。换热器壳程流体为原料油及循环氢，其流向一般为自下而上；管程流体为加氢生成物，其流向一般为自上而下，然后由中心管由上部溢出。换热器使用初期其传热系数为160~200千卡/米²·°C·时；后期，由于管束结焦而使传热系数下降至80~100千卡/米²·°C·时，压力降也要增加。因此换热器的管束必须定期清扫。周期一般为半年至一年左右。

我厂各套加氢装置有二至三台高压换热器，总传热面积为300米²左右，原料油及循环氢由常温加热到300°C左右，反应生成物可由400~460°C冷却到200°C左右。换热器的主要部件是高压壳体、管束、顶盖和底盖。

现用换热器的尺寸，直径自954~1120毫米，高度自7200~15000毫米（见表17-4 高压加

表17-4 高压加氢换热器主要技术指标

顺号	名称	型式	壳体规格		管程规格		传热面积 米 ²
			外径×壁厚×高度 (毫米)	材质	根数×内径/外径×长度×程数	材质	
1	一套一热交	法兰式	954×77×15600	碳钢(A-1)	272×14/20×(6754+6574)×1	1Cr18Ni9Ti	193.0
2	一套二热交	自紧式	1120×160×7200	35CrNi ₂ MoA	175×25/31.4×5520×1	″	101.5
3	二套一热交	″	954×77×15600	碳钢(A-1)	270×14/20×(6373+7000)×1	″	193.0
4	二套二热交	″	1120×160×7200	35CrNi ₂ MoA	306×14/22×5450×1	″	105.0
5	三套一热交	″	1120×160×7200	35CrNi ₂ MoA	306×14/20×5450×1	″	105.0
6	三套二热交	″	1120×160×7200	35CrNi ₂ MoA	306×14/20×5450×1	″	105.0
7	三套三热交	″	1120×160×7200	35CrNi ₂ MoA	306×14/20×5450×1	″	105.0
8	四套一热交	自紧式	1120×160×7200	35CrNi ₂ MoA	306×14/20×5450×1	″	105.0

氢换热器主要尺寸一览表)。其中最大的换热器外壳全长15米，内径954毫米。内装有193平方米传热面积的管束；一般的换热器外壳长7.2米，内径1120毫米，传热面积为100平方米左右。现有换热器的壳体结构有两种，其中极大部分都是伪满时期遗留下来的整体锻造筒，其材质几乎全是35CrNi₂Mo，此外，有几个低温换热器筒系捷克进口的绕带式高压容器，其内层筒由碳素钢（捷克钢号11416.1）卷制焊接而成。65×65的钢带（见图17-11），由低铬

锈钢（捷克钢号CrV）制成。由于第一换热器的壁温较低，在200°C以下，因此其材质是采用碳钢。

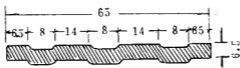


图17—11 65×65的钢带

二、浮头式换热器内芯的结构与材质

多年的使用经验证明，浮头式换热器是较为合理的一种结构形式。浮头式内芯在生产运行中受热或冷却时，可以自由膨胀或收缩而不致弯曲变形，既能确保管束内外的良好密封性，并且亦便于检修，只需拆卸上盖即可顺利吊出内芯进行清焦。

换热器内芯（见图17—12）由固定管板、浮头管板、管束、折流板、溢流管及浮头盖等主要部件组合而成为一个整体。它们都与高温流体接触，因而其材质均为1Cr18Ni9Ti不锈钢。几百根内径自14至25毫米，外径自20至31.4毫米的奥氏体不锈钢无缝管穿过每隔500~600毫米距离的折流板而焊接在固定管板与浮头管板之间。管束中心有一根直径较粗的溢流管，它穿过并焊接在固定管板上，其一端露出管束外作为换热后的生成油的引出管，另一端则通过管束而焊接在浮头管板上。

在换热器内芯装入换热器筒壳之前，先将管束与工字联接件和筒端盖等部件用螺栓拧在一起。在固定管板与工字联接件，工字联接件与筒端盖以及浮头管板与浮头盖间都使用油石棉绳盘根代替原来的软钢垫片，盘根上涂以石墨粉。它在螺栓拧紧时，其体积能被压缩到原有体积的30~50%。为确保换热器在高温以及温差变化大的情况不致发生泄漏现象，对这些盘根的压紧程度与均匀程度是十分重要的。为此，在拧紧螺栓时，通常采用千分尺测量来检查并调整压紧后的盘根间距以达到均匀的压紧；并且对管程系统进行35公斤/厘米²的水压试验。（换热器的最大使用差压不允许超过35公斤/厘米²）

反应生成物由上部套管间进入，由溢流管向上引出，出入套管间也用油石棉绳密封，并用特制的透镜形垫圈压紧套管下的石棉绳。这种高压垫还起着高压和内部装置的密封作用，这种密封结构简单，检修操作方便，代替了原有的内外压盖的密封形式。过去在原有密封情况下，常发生压盖丝扣磨损与原料油串入生成油的泄漏现象。在填石棉盘根时要注意逐层填实，并稍多填些，然后压紧垫圈即可。

换热器经一段时期的运行后，常常被一些杂物所堵，既影响换热效率并且增大系统差压。通常换热器内被堵杂物有：

壳程：①原料油中自带的杂物；②结焦。

管程：①少量催化剂粉末；②少量结焦；③从反应器内带来的少量碎瓷环片。

因此，一般经半年左右要对它进行一次彻底的清扫。其清扫的方法：首先用砂钢片清除管束外的结焦，然后用蒸汽进行吹扫所有油泥杂物。至于管程内的清扫是先用蒸汽吹扫，然

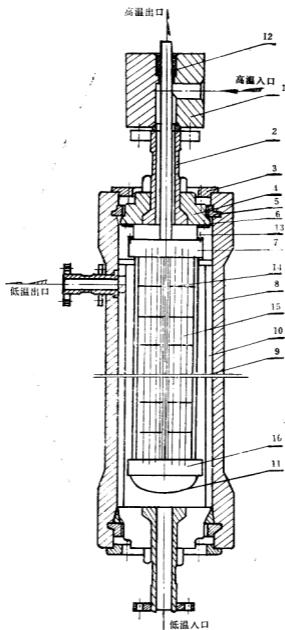


图17-12 浮头式高压换热器

1. 方铁(三通); 2. 引出管; 3. 紧盖丝堵; 4. 上盖; 5. 四合环; 6. 密封圈;
 7. 固定管板; 8. 筒体; 9. 内保温筒; 10. 保温材料; 11. 浮头盖; 12. 油石棉盘根;
 13. 工字联接件; 14. 折流板; 15. 管束; 16. 浮头管板;

后用八号钢丝进行逐根管子的清理，倘遇有堵塞的情况时，则用电钻接上八号钢丝进行机械钻通，最后再用蒸汽吹扫干净。

第五节 纯对流式高压加热炉

高压加热炉提供经换热后的原料油、循环氢及前部车间来的新氢气加热至反应温度的热源，考虑到操作压力高，1Cr18Ni9Ti不锈钢炉管强度较低，不容许有过大的温差应力，因此我厂加氢装置采用具有大量烟道气循环的管式纯对流式加热炉。炉体由燃烧室、混合室、分配室及对流室四部分构成，外部用钢结构做支撑，里面砌耐火砖。炉管为焊有羽片的U型管，垂直悬挂于对流室内，上端与管弯头用法兰连接。

这种炉型采用气体燃料，燃料气依靠瓦斯系统压力或送风机送入燃烧室，与炉膛负压抽入的空气混合燃烧，燃烧后生成的高温气体与循环烟道气混合均匀后，再借分配室自然分配装置，使同一截面上的流体分布均匀，在对流室内与高压管内的反应物对流换热。换热后由循环风机抽出，循环使用。风机出口分为三部分，大部分入混合室，小部分进燃烧室，另一部分则由烟道排出。为了保证燃烧室耐火砖不被烧坏，燃烧室温度控制在 $<1200^{\circ}\text{C}$ ；为了防止炉管过热，分配室温度不得高于 500°C 。循环烟道气温度视风机材质而定，如为不锈钢（13%铬）板制成，温度不宜超过 450°C ；如为碳钢板制作，则应在 375°C 以下。循环风机工作条件下的出入口差压，在 >190 毫米水柱的情况下，对现有的280万大卡/时和210万大卡/小时加热炉均已够使用。燃烧室在负压下操作，一般为 $30\sim 100$ 毫米水柱，负压是由循环风机出入口翻板调节。

加热炉管用镍铬不锈钢（1Cr18Ni9Ti）制作，羽片为碳钢板制成，方形或长方形，焊在炉管上。焊完羽片后管内外表面积之比为 $1:20$ 。炉管内表面积传热系数为 $100\sim 120$ 千卡/米²·°C小时。在气相加氢时，加氢二、三套使用的210万大卡/时加热炉，因空速大，炉管管径较小，曾采用并联方式，管内流速保持在 $7\sim 12$ 米/秒范围内，均未曾发现分配不均匀现象。后改为半液相加氢，仍保持原结构形式。

管式纯对流式加热炉结构复杂，耗用金属多，高温循环鼓风机不易解决，因此必须改进炉型。首先应考虑采用无焰燃烧器以缩小燃烧室。其次以抗氢耐腐蚀低合金钢代替高合金钢作炉管，以降低投资。选用梯形台式炉或圆筒轴射式加热炉也是今后高压加热炉发展的方向。

管式纯对流加热炉结构图见图17—13所示。

高压加热炉的主要技术指标见表17—5所示。

第六节 高压冷却器

冷却器是用来冷却加氢生成油和循环氢气的。经过换热后的加氢反应生成油通过冷却器温度可由 200°C 降低到 30°C 左右，我厂加氢装置采用的蛇管式喷淋式冷却器，其传热系数可达 $300\sim 500$ 千卡/米²·°C·时。其优点是通风好，用水量较低，易于清扫，即使水质较差，仍可维持长期稳定操作，且耗金属量也较节省。运转证明：水质对冷却器使用寿命有很大影响。由于钢管长期暴露在空气中，如果水质较差，易造成金属表面的严重腐蚀。严重时钢管

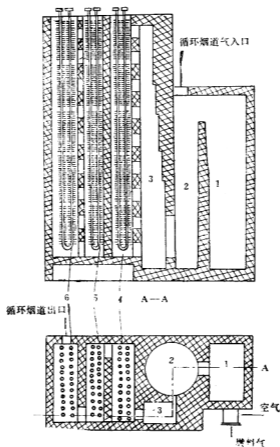


图17-13 管式纯对流加热炉结构图

1. 燃烧室; 2. 混合室; 3. 分配室; 4. 第一对流室; 5. 第二对流室; 6. 第三对流室;

表17-5 高压加氢加热炉主要技术指标

炉型 别式	燃烧室(毫米) (长×宽×高)	混合室(毫米) (长×宽×高)	分配室(毫米) (长×宽×高)	对流式(毫米) (长×宽×高)	炉管*(毫米)		热负荷 万大卡 /时
					内径/外径×长×根数	材 质	
纯 一 对 流	1900×9360 (外径×外高)	3400×2260×9650 (外高)	2260×920× 13620	4000×720×13650 (四个)	原料油109/152×14136×60 新 氢40/60×14125×18	1Cr18Ni9Ti	280
纯 二 对 流	200×1800×8100	2060×7871 (内径×内高)	2178×920× 13294	3522×700×13269 (三个)	原料油70/102×14100×60 新 氢50/76×14100×14	"	210
纯 三 对 流	200×1800×8100	2060×7871 (内径×内高)	2178×920× 13294	3522×700×13269 (三个)	原料油63/89×14100×60 新 氢50/76×14100×14	"	210
纯 四 对 流	1900×9360 (外径×外高)	3400×2260×9360 (外高)	2260×920× 13620	4000×720×13650 (四个)	原料油112/152×14136×60 新 氢50/70×14125×18	"	280

* ①炉管长度是指U形的长度。(即不包括上部弯头的长度)

②炉管根数是指数管数。(即一根U形管作为两根直管计算)

的每年腐蚀深度可达0.4~0.5毫米。

冷却管大部用碳钢管制作,考虑到冷却入口温度变化较大,常在入口处安装2~3排耐温耐腐蚀的镍铬不锈钢(1Cr18Ni9Ti)管。为了减少冷却器阻力,根据需要通常把冷却管排成三路或四路并联。冷却器的法兰,螺栓均由碳钢制作。高压冷却器的结构如图17-14所示。

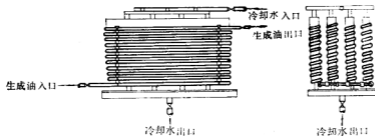


图17-14 高压冷却器的结构

高压冷却器的技术指标参看表17-16。

表17-6 高压加氢冷却器主要技术指标

顺 号	类 别	设备名称	型 式	规 格		冷却面积 ²
				内径/外径×长×根数 (毫米)	材 质	
1	一	冷却器	喷淋式	61/89×9500×84	碳 钢	238
				61/89×9500×12	1Cr18Ni9Ti	
2	二	冷却器	喷淋式	61/89×9500×90	碳 钢	238
				61/89×9500×6	1Cr18Ni9Ti	
3	三	冷却器	喷淋式	50/76×10000×72	碳 钢	239
				50/76×10000×24	1Cr18Ni9Ti	
4	四	冷却器	喷淋式	61/89×9500×54	碳 钢	148.5
				70/102×9500×6	1Cr18Ni9Ti	

第七节 高压分离器

高压分离器是反应产物与剩余氢气在低温下进行分离的设备。

高压分离器为 $\phi 1150 \times 75 \times 6000$ 毫米的圆筒,内部无其它设施。为了加大油气分离面,分离器对角平面和地面平行,我们现有的分离器与地面成 50° 角放置,这样停气时存油也易放净。

高压分离器最重要的附属设备为高分液面计。常用的为透视式高压玻璃液面计,也可以用微分差压式液面计。但由于上述液面计密封困难,经常因催化剂粉末堵塞而失灵,冬季还经常冻结,长期使用有机玻璃会模糊不清。为此,目前加氢装置已普遍采用放射性同位素钴-60液面计,测量精确度和灵敏度均较高,误差不超过全量程的 $\pm 4\%$,对保证平稳操作

和安全生产，提高自动化水平，减轻劳动强度，都起良好的作用。

各套加氢装置高压分离器主要技术指标如表17—7。

表17—7 高压分离器主要规格表

顺 号	位 别	型 式	规 格		材 质
			外径×壁厚×长度(毫米)		
1	一	法 兰 式	φ1150×75×6000		A—1
2	二	"	φ1150×75×6000		A—1
3	三	"	φ1150×75×6000		A—1
4	四	"	φ1150×75×6000		A—1

第八节 高 压 泵

高压泵的用途是将原料油及软水送入高压系统。

我厂采用的高压泵为电动卧式三柱塞（或双柱塞）泵。注塞泵行程约110~320毫米，主轴转速约80~162转/分，每台泵的送出量可以借特制的顶针调节，抬起一个顶针，这个柱塞的入口单向阀即开启，使该柱塞空转。每次调整量为该泵全量的1/3。但从机械结构的角度来讲，长时间的不平衡运动，对减速机和曲轴都是不利的，因此，高压泵尽量保持全量运转为好。

原料油由贮油泵房的蒸汽往复泵自原料油罐抽出，专线送至高压油泵入口，高压油泵加后送入加氢高压系统。

高压泵的主要技术指标见表17—8。

表17—8 高 压 泵 主 要 技 术 指 标

编 号	类 别	电动机功率	柱塞径毫米	行程毫米	次/分	送 出 量 米 ³ /时	单 柱 杆 送 出 量 米 ³ /时	气 罐 个 数	台 数	出口压力 公斤/厘米 ²
1	油泵	580kw	64	320	162	27.0	9	3	1	320
2	"	380kw	55	320	162	20	6.7	3	2	320
3	"	100HP	74	160	78—80	8.7	2.9	3	3	250
4	"	75kw	60	200	95	8.4	2.8	3	5	250
5	"	60HP	46	150	125	4.8	1.6	3	2	250
6	"	40HP	44	150	110	4.2	1.4	3	2	250
7	"	14kw	25	110	200	1.8	0.6	3	4	250
8	水泵	35HP	25	150	130	1.2	0.6	2	1	320
9	"	45HP	35 25	150	110	1.5	0.9 0.6	2	1	320
10	"	40HP	25 44 (两个)	150	110	3.4	0.6 1.4×2	3	1	250

第九节 循环氢气压缩机

在高压加氢工艺过程中，需要有大量氢气循环使用，带走反应放出的热量，保持反应物在反应器中有一定的线速度。因此，各套加氢装置设置有循环氢气压缩机。

加氢装置采用的循环氢气压缩机为单缸双作用往复式活塞压缩机，用异步电动机带动。压缩比一般不大，约为1.15~1.2，出入口压力差在35公斤/厘米²以下，行程数约为125~150次/分，循环压缩机送气量的增减，由机体或管路旁的旁路阀来调节。开启旁路阀后，一部分循环气直接由机体出口返回入口。但这样循环调节量不宜过大，否则将引起压缩机机体发热。为了弥补这个缺陷，目前已将旁路出口管线直接引入冷却器入口处，这样可以根据需要随意调节，从而气缸发热问题得到解决。即使如此，正常操作中，尽量不用旁路调节气量，因为开旁路后，气量多少受其它因素影响，不利于平稳操作。

对于循环氢气压缩机曾采用增大活塞直径，增加行程数等措施，使设备送气能力显著提高，同时机体出入口差压也由原来30气压提高到35气压。

加氢装置循环氢气压缩机主要技术指标见表17—9。

表17—9 高压加氢循环氢气压缩机主要规格

型号	电动机功率 HP	气缸内径 毫米	拉杆直径 毫米	行程 毫米	回转数 次/分	出入口管线 内径/外径 毫米	容积效率 %	高压下行 高压下吐		标准状态下送气量 米 ³ /时		台数 (台)
								程容量 米 ³ /时	出容量 米 ³ /时	入口 P = 180公斤/厘米 ² T = 40℃	入口 P = 200公斤/厘米 ² T = 40℃	
1	250	200	80	300	120	60/90	90	117	105.2	16400	18000	3
2	220	200	80	300	123	60/90	90	117	105.2	16400	18000	1
3	200	200	80	300	123	60/90	90	117	105.2	16400	18000	1
4	100	135	50	200	125	50/76	90	37	33.2	5000	5400	1
5	75	135	50	200	135	50/76	90	39.9	36	5200	5600	2
6	35	100	40	180	135	20/42	90	19.2	17.3	2700	3000	2

第十八章 高压设备的防护与管理

第一节 引言

高压设备是整个加氢系统中的关键设备。它不仅在于设备庞大，占有大量金属，且投资较大，更主要的还在于它是在高温、高压下运行，所有流体都是易燃、易爆的气体，且都具有腐蚀性的介质。这就增加了加氢设备在维护检修上的复杂性。一旦在设备管理或安全维护上稍有疏忽，都可能在某个薄弱环节上出现不可设想的故事；不仅给生产与国家财产带来损失，并且还会使阶级兄弟的生命安全受到威胁。

二十多年来，我厂在加氢系统高压设备方面较典型的故事教训例举如下：（包括日伪时期的几个典型事故）

一、日伪时期，由于高压管法兰垫片检修不良，致使法兰漏气。在高压下进行螺栓旋紧，因而产生火花引起油、氢及空气等混合气的爆炸与着火。当场死亡三人。

二、日伪时期，高压加热炉管在气密试验时，曾发现炉管有少许破裂，泄漏现象，但未采取措施。投入运行后裂缝扩大，管内流体大量进入炉内而产生正压，炉内气体达爆炸极限范围时，即引起炉体爆炸。爆炸前有黑色浓烟喷出炉口。

三、日伪时期，由于操作不当，致使高压流体窜入低压部分，造成中压分离筒压力超高而引起爆炸事故，中压分离器筒盖飞出几百米以外。

四、日伪时期，加氢进料加热炉管在运行中受管内流体侵蚀，由于材质不良，只经7700小时的运行，遂引起出口管破裂造成炉体爆炸。

五、某加热炉由于火嘴系伪满时期遗留下来的，其结构落后，燃烧气与第一空气的线速度均过低，加之对流室传热片阻力较大，致使燃烧气与空气的混合不良，因而促使加热炉对流室发生瓦斯爆炸。

六、某套第三反应器，其出口温度为400℃，按规定其引出管材质应使用抗氢合金钢。但该管原系高压分离筒的引出管，两年前曾改用为半液相反应器引出管，后又改为第三反应器引出管，使用温度提高了，但改用后，对钢管材质未进行认真的定量分析，而将碳素钢误认为铬钼钢使用，因而经较长时间的高温高压氢气的运行，产生脱碳现象而龟裂，致使该管发生爆炸起火，造成人身伤亡事故。

七、加氢裂化原油及新氢的某加热炉在点火前，虽然对炉内气体进行分析而无爆炸现象，但当打开操作室内燃烧气总阀，然后又打开炉前燃烧气入炉阀后，立即进行点火时，却发生了炉体爆炸。经事后检查，原因是燃烧气入炉阀的闸板衬铜受气体中硫化氢腐蚀，而产生0.5毫米厚的铜锈，致使闸板不能插到底座，因此虽当该阀处于关闭状态而打开总阀时，入炉阀实际上即开始漏气。加之总阀与入炉阀相距较远，所以直至打开入炉阀进行点火

时已经历6~7分钟,炉内已有大量燃烧气漏入,而构成点火时的爆炸因素。

八、某加氢裂化高压分离器入口管系Cr₂Mo材质。57年检修安装时经热弯后,未进行热处理。虽在安装前经检查无裂缝,但由于未经热处理,其材质脆化,抗冲击性能太低,因而在应力集中处产生脆裂,而导致突然裂开冒气。

九、某1200马力新氢压缩机由于曲轴油孔处应力集中,长期运行产生疲劳裂纹,以后逐步扩大,最后发生突然断裂,主轴瓦上盖崩出,机座被撞裂。

十、当检修某套反应装置时,有两组检修工人进行着卸半液相反反应器内活性炭催化剂的工作,其一组在反应器上部用吊车拆卸上盖,另一组在反应器底部拆卸反应器出口管阀门。正当卸催化剂时,突然发生爆炸着火,造成了人身伤亡事故。其主要原因是其它各套尚在正常运行中,虽然往这套装置的分段油总阀业已关死,但由于阀门尚存在着渗漏现象。这种事先在两套之间并未采取严格隔绝措施的情况,是很容易使部分轻油漏入这个反应器内的,加之在拆卸反应器时,活性炭催化剂受畅通的空气流接触氧化而发生油气着火爆炸的严重事故。

十一、某循环氢压缩机入口管线,由于对材质管理不严,错误地把铬五钼钢按碳钢管理,结果导致该管线接地弯头部位破裂了一个280×135毫米缺口,引起爆炸着火,造成了重大人身伤亡事故。事后,经沈阳金属研究所对爆破钢管作了检验,认为①铬五钼钢管热弯后,没有热处理,故硬度高达400HB②硫化氢最容易渗入这样高硬度的马氏体组织,因而造成了氢脆③断裂源是个冶炼缺陷——内折(即裂缝);上述三个条件,缺一不可并逐渐发展成热,最后导致了事故的发生。

从这些事故中可以看出,发生设备事故的原因是很多的,也很复杂。它可能是制度不健全、管理不当、操作错误、检修不良,材质变质以及缺乏安全教育或缺乏适当的安全设施等。因此加强高压设备的管理与有效的防护措施是十分必要的。

第二节 安全设施

加氢装置的安全设施是用以防止或扩大高压加氢设备发生火灾与爆炸事故,也是为保护工人生命安全的措施之一。主要有:

放空管:

加氢反应系统在正常运行时,由于某种原因致使系统温度突然超高,或由于局部设备的漏气而引起火灾、爆炸等事故,为了不让事态进一步恶化,必须采取紧急放空,使系统降压。在每套高压低温系统的尾部,都设有一根内径50~60毫米的高压放空管,由放空阀进行控制。然而紧急放空操作并不是千篇一律地于瞬间将系统压力全部放掉,而是根据当时具体情况掌握放空速度,至于放空降压至多大压力则需视具体情况而定。过猛的放空速度将会促使系统内催化剂的粉碎,导致系统差压骤然增大,引起反应器内芯结构与内保温结构发生严重变形,或引起换热器内部原料油串入生成油的泄漏现象。并且这种突然的压力降,对于高压容器来讲,是承受着一次十分严酷的冲击载荷,对设备是很不利的,它容易促使材料的某些缺陷,例如,应力腐蚀所产生的微细裂纹,进一步扩展。因此,对于这样的操作需要由经验丰富的熟练工人来进行。

安全指示灯:

按安全制度规定，加氢高压室内除固定的巡回检查员外，通常是不允许任何人随意出入的。根据以往的事故教训，为防止意外，特在各套操作室内设有一盏醒目的红色安全指示灯。当指示灯亮着时，说明高压室内有检查员进行工作。这样可以很明确的告诉人们，万一高压室内发生火灾或爆炸时，其中首要的任务之一是抢救这名尚在室内工作的同志的生命安全。

紧急电铃：

为了适应加氢反应系统采取紧急措施的需要，在操作室内的各套控制盘上都设有三个紧急电铃。其中之一直接通向新氢压缩机操作室，以通知紧急停供新氢之用，另一个直接通向高压泵房，以通知紧急停供原料油与高压水。再一个直接通向机械室，以通知紧急停循环压缩机。为了确保它使用可靠，按规定每天早晨进行一次试响，以防紧急使用时失误。这项设施对于目前尚未发展到采用自动连锁开停装置的方法以前，还是行之有效的。

灭火管：

高压室内，在各装置的高温接头部位，特别当刚开气的时候，往往由于泄漏油气，而容易发生着火。为了避免这种意外，进一步扩大，需要进行及时的灭火措施。因而在各高压室上下层的四周都设有蒸汽灭火管的接头，必要时可利用它通过胶皮管引向着火处进行灭火。

此外，高压室内还备有一般通用的手提泡沫灭火器以及其它消防器材。

自动安全阀：

反应系统中各中压分离筒都设一个，超过规定压力能自动放空以防超压造成设备爆炸事故的自动安全阀。

测温变色漆：

虽然有效的内保温措施能使反应器壁温比反应温度大大降低，甚至达 200℃ 以下。但也有时亦可能由于内保温材料绝热效能的降低或其它原因而使壁温上升。按筒体制造的设计要求及厂规定，反应器壁温不允许超过 300℃。否则它不仅涉及筒体高温强度的限制，并且对筒体材质受氢侵蚀与硫化氢的腐蚀都会带来更加显著的影响。因此，经常对壁温的监视是维护高温反应器的必要安全措施之一。通常测温的方法只是在筒外壁上、下或上、中、下分别焊接上热偶各一处。但这种方法有一定的缺点，它不仅是非常局限性的，并且测温的真实性亦易受室温的干扰。近年来，在筒体外壁普遍涂上测温变色漆，它能较灵敏地随温度的变化而变色。当温度逐渐升高，则漆色由最初的蓝色逐渐变淡，而后发黄。当温度高于 310℃，历时 30 分至 45 分钟后即变成灰白色，它可以比较准确地告诉我们筒壁某部温度已发生了变化。在这个基础上，再配合表面温度计的进一步核对测量，就能更准确的指出该区域壁温不正常的实际数据，有利于进一步追究其局部温升的原因。

310℃ 测温变色漆系天津油漆厂产品。其主要组成如下：

组 成	规 格	含 量	用 途
酞 菁 蓝 B	上海染色一厂	2.4 公斤	正常时色泽
钛 白 粉	R-820	2.4 公斤	稀释色泽
K-57 液	55%	35.0 公斤	耐高温不裂
乙 基 纤 维 液	14%	17.2 公斤	表面干燥用
甲 苯	45%	43.0 公斤	
		100.0 公斤	

在高压容器壁上涂刷变色漆的方法和要求与涂刷一般油漆相同。其漆膜厚度以 30~60 μ 为适宜, 过厚时不仅影响变色不好, 而且漆膜易裂; 过薄时, 在户外使用条件下的防腐性能会相对的下降。

第三节 高压设备材质

高压设备由于承受易燃易爆的气体在高温高压下运行, 因而对于这样的设备材质不仅要要求经久耐用, 而且力求确保在生产过程中不发生泄漏与破坏, 否则不但会影响生产的正常运行, 更严重的将引起火灾或爆炸, 甚至威胁人身安全, 并且也由于设备容积大, 且体又重而不能轻易更换。所以对这些设备材质, 无论从设计、制造、安装、使用、维护、修理等方面都较一般结构材料, 要求严格。

一、高压钢材选用的几个方面

钢的种类, 随着科学技术的不断发展, 已越来越多, 竟达几千种以上。高压加氢用钢的性能选择, 根据它的使用条件, 大致有以下几个方面:

(一) 有足够的强度, 以抵抗在相应的操作温度与压力下所产生的应力。在一般不太高的温度下, 为了尽量减少设备的重量, 通常要求使用有足够韧性的高强度钢。

(二) 在高温, 即超过 400 $^{\circ}$ C 的壁温条件下, 应采用有足够抗蠕变性能的耐热钢。

(三) 在相应的操作温度与压力下, 有良好的抗氢性能。

(四) 对介质中 H₂S 气体有足够的耐蚀能力。

(五) 有良好的工艺性能, 例如切削、锻造、热弯、热处理, 尤其是可焊性等。

(六) 价廉物美。结合国内的资源情况,

尽量少消耗由外汇换来的合金元素。

1. 合金元素对钢的强度影响。

碳在钢内的含量是必不可少的, 它能积极提高钢的强度。但是随着碳含量的不断增加, 反而对钢的机械加工, 尤其对热加工带来不利。对抵抗氢蚀的能力更加削弱。为此, 通常加氢工业用钢的碳含量一般限制在 0.3% 以下。一般常用的碳素结构钢, 例如 20、25 低碳钢, 加工方便, 价格低廉。但随着温度的升高, 其强度有所下降。如图 18-1 所示。当温度超过 250 $^{\circ}$ C, 其下降趋势格外显著, 而塑性却逐渐增强。因此, 综合以上原因, 这些低碳钢按我厂规定只允许在 200 $^{\circ}$ C 以下应用。

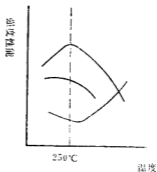


图18-1 低碳钢强度与温度关系

为了弥补上述的不足, 通常在钢内加入一些少量的合金元素, 以提高钢的强度, 如图

18—2 所示。合金元素按其提高铁素体硬度作用的效用，可以顺次排列如下：铬、钨、钒、钼、镍、锰、硅、磷。这是由于合金元素固溶在 α -铁中，而合金元素的原子与铁原子的尺寸和结构有所不同，从而使晶格内产生应力，这种应力使晶格常数发生了改变。当铁原子和合金元素原子的大小相差越大时，其晶格常数的改变程度也越大，则对铁素体强化的影响亦越大。

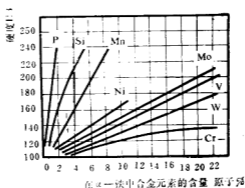


图18—2 合金元素对铁素体强化的影响

2. 钢的高温蠕变：

虽然钢中加入某些合金元素，能显著提高它在高温下的短期试验强度极限。但对于某些合金钢，却经不起长时间高温载荷的考验。一般来讲，金属材料在弹性变形范围内的应力与应变成正比关系。然而，当它到达甚至超过特定温度（这种特定温度随各种金属材料而各不相同）时，即使施加在材料上的载荷不太大，（仅大于该温度下的屈服极限），甚至恒定不变，亦会引起变形，温度越高或载荷越大，时间越长，则其变形量越大，这种变形通常称为蠕变、因此，蠕变是在高温与固定载荷的相互作用下进行，且载荷去除后并不消失的应变，这就可以认为蠕变是一种塑性（残余）应变。这种塑性应变引起金属的强化。为了要使金属发生进一步的塑性应变，按理来说，就必须对材料施加比前一次应变所需的载荷还要大一些。但是情况并不是这样，材料正处在特定温度以上，亦即是超过了该金属的再结晶温度，则已被强化了金属就在再结晶的作用下而被软化。如此强化与软化不断地交织地进行着，而构成了金属蠕变的基本过程。因此当选用在高温下（碳钢在 350°C 以上、合金钢在 400°C 以上）使用的金属材料时，就不得不同时考虑到它的蠕变特性。对于选用者而言，总希望金属的蠕变速度越缓慢越好。只有这样，才能保证设备的安全与材料的使用寿命。在高压设备的设计中，通常采用不低于 10^{-2} 毫米/毫米小时平均蠕变速度的标准。引起这个速度的相应的应力值，就是这个材料在该温度下的蠕变极限。

影响蠕变极限的因素很多。在材料的选择上，钢中的合金元素含量起着主要的决定作用。通常能积极提高钢在高温下的蠕变抗力的合金元素有：铬、钨、钼、钒、钛等。这是由于它们在钢中很容易与碳形成高度弥散分布的复杂碳化物微粒的缘故。这些微粒，即使在较高温度下聚合长大也极缓慢。而且又由于它们的加入，也不同程度地提高了再结晶温度。从

而增加了钢的热强化能力与蠕变抗力。我厂在高压加氢设备上的最高壁温在 500 °C 以下。采用的耐热钢极大多数是铬钼系统的合金钢或奥氏体不锈钢。它们的蠕变极限参考表 18—1

表 18—1 常用钢材的蠕变极限

钢 种	蠕 变 速 度 毫米 / 毫米时	在下列温度 °C 下的蠕变极限公斤 / 毫米 ²													
		400	425	450	480	500	520	540	550	560	580	600	650	700	750
10	10 ⁻⁷	8	6.25	4.6	3.15	2.5									
20	10 ⁻⁷ ~2 × 10 ⁻⁷	9.8	7.5	5.6	3.8	3.0									
		10.8	8.35	6.3	4.4	3.5									
25	10 ⁻⁷ ~2 × 10 ⁻⁷	10.5	8	5.9	3.9	3.0									
		12	9	6.7	4.5	3.5									
30	10 ⁻⁷ ~2 × 10 ⁻⁷	11.2	8.4	6	3.9	3.0									
		12.5	9.3	6.8	4.9	3.5									
12CrMo	10 ⁻⁷			14.5	10.8	8.4	6.1	3.3							
Cr ₅ Mo	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁷				13.5	9.6	7.8		5.9		4	3.2	1.9		
					11.2	8.1	6.3		4.2		3.2	1.8	0.9		
30CrMo	10 ⁻⁷		14	11		7			2.5						
25Cr ₂ MoV	10 ⁻⁷			14.5		8			3.1						
				15.5											
1Cr18Ni9Ti	10 ⁻⁷ ~2 × 10 ⁻⁷					11		8.1	7.5	6.9	5.75	4.8	3		
						12.2		9.1	8.4	7.8	6.6	5.5	2.5	1.6	0.8

3. 氢的侵蚀:

氢在加氢工艺中, 是一种主要的反应介质, 其氢分压约在 170 公斤 / 厘米² 上下, 尤其当超过 350 °C 的较高温度时, 氢对钢材有激烈的腐蚀作用。它开始呈原子状态渗入金属表面, 而后扩散入钢的晶体内与铁形成间隙式固溶体。遂使钢的性能显著地表现为氢脆, 即钢的塑性, 尤其是断面收缩率随着氢在钢中含量的增加而急剧降低。但它可以利用加热的方法使这脆性消除而复原。因此氢脆过程是可逆的。然而氢对钢的侵蚀影响并不止于此。当温度或氢分压升高到一定程度时 (这种温度或氢分压对于各种不同的钢材都有它们各自不同的起始点), 钢材内部的分子氢或原子氢开始与固溶体中的碳, 化合成甲烷。Fe₃C + 2H₂ → CH₄ + 3Fe 而引起钢的表面脱碳, 甚至进而为钢内晶粒边界的脱碳。这反应随温度或压力的增加而更加剧。这些甲烷与过饱和的分子氢, 在较低温度下难以重新分解和扩散到固溶体中去, 而被封闭在孔隙内。这样地继续聚集致使孔隙内的总压力不断增高, 最终由于聚集的氢压力过大, 而足以克服金属结构本身的内应力时, 就引起金属局部屈服或鼓泡与裂缝的产生。而上述的孔隙往往正是钢内原始缺陷。如气孔、夹杂、夹层以及焊缝表面裂缝等所在地。

建厂以来, 曾发生或发现过几起比较严重的氢对反应筒腐蚀影响的实例:

1953 年, 某反应器底的一根引出管, 其操作条件是 200 公斤 / 厘米² 和 440 °C。由于当时对高压设备的管理制度尚不健全, 管理上有所疏忽, 致使误用了碳素钢的材质。这根管线, 在

这高温、高压的氢分压下运行，经几个月后发生了突然的爆破事故，造成大量油气从装置中向外逸出，而酿成严重的火灾，直接威胁着工人的生命安全和国家财产。事后经检查发现这件管线已脱碳龟裂。这件重大的事故教训深刻地教育了全厂职工。氢气在高温、高压下对钢材的危害性何等严重。在高压加氢装置上正确使用钢材何等重要。

此外，于62年与64年分别对二个高压筒的筒体进行挖孔取样分析试验。从表18—2可以看出，由于反应筒的壁温比换热器的要高的多，因此它有较显著的氢渗透现象，并且从反应筒内外壁含氢量悬殊这点亦明显表明其氢脆的特性。

表18—2 高压筒筒体挖孔取样分析结果

筒 别	采样时间	于筒身采 样部位	延 伸 率 0 ₂ %	断面收缩 φ%	冲 击 值 α _k 公斤米/厘米 ²	含 氢 量 毫克/100毫升	弯 曲 试 验
10*(二套四反)	62年8月	内 壁	10.8	45.23	2.6	3.22	弯曲角达27.5°时脆裂
10*(二套四反)	62年8月	外 壁	14.8	53.93	4.5	0.88	弯曲角达90°未见裂纹
9*(二套一反)	64年8月	内 壁	14	51	2.88	1.22	弯曲角未达90°就脆裂
9*(二套一反)	64年8月	外 壁	18.8	56.44	6.02	0.11	弯曲角达90°未见裂纹

并且，当时在这两个反应筒的内表面，都发现有严重的缺陷，促使这些缺陷产生的因素很多，其中氢的影响具有密切的关系。尤其在10*筒下盖上发现不少鼓泡，在筒体上亦有一个鼓泡，其面积达250平方毫米，最高鼓出部分达4毫米，鼓泡深根部分已被破坏而形成空洞。经显微镜检查，鼓泡附近金属有无数带有小尾巴形毛发裂缝的显微孔洞（如图18—3），而这些毛发裂缝都呈现在同一方向，它们的连接将成为晶间裂缝的起源，而其显微组织依然为索氏体，并未发生变化。

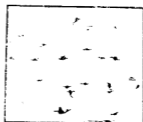


图18—3 鼓泡附近之裂缝

生产实践证明，在高温、高压下的氢侵蚀，不仅表现在对碳钢的脱碳与龟裂，低合金钢的氢脆，鼓泡或晶间裂缝等方面。即使对于例如1Cr18Ni9的奥氏体不锈钢亦有程度不同的影响。某年进行大检修时，由于拆卸某反应筒内的热偶保护管而发生了脆断，断面平整极少塑性变形。经检查发现奥氏体晶体上有大量的碳化物沉淀，它可能引起贫铬区的产生，致使这个区域降低了有效的抗氢能力。

建厂以来，通过生产实践，科学试验以及有关部门的经验交流。关于氢对高压容器的侵蚀影响有如下一些初步认识：

(1) 钢中含碳量越高；或筒壁温度越高；或氢分压越高，都能促使氢的侵蚀加剧。

(2) 仅从抗氢的观点出发，钢中含有形成稳定碳化物的元素，如：钨、铬、钒、钛、锰等都是十分有利的。但是由于它们的加入，会引起程度不同的塑性降低，增加冶炼、热处理、焊接以及其它工艺方面的困难。

(3) 当前世界各国所采用的石油加氢高温受压容器用钢，绝大多数是铬钼系统钢种。其中尤以2.25CrMo钢种，即我厂目前所用的20CrMo9钢最广泛。但鉴于我国铬的资源当

前还比较贫乏，因而有关部门正在寻求由其他抗氢元素构成的新钢种系统。

(4) 钢中所含夹杂、偏析、气孔等缺陷的程度，晶粒的大小及其分布均匀程度，钢的受力均匀程度等等，都对氢的侵蚀有一定影响。

(5) 氢一般在 200 °C 以上开始渗透，而在 200 °C 以下产生氢脆。这与氢在钢中的溶解度有密切关系。氢在高温和低温下的溶解度相差很大。事实上象我厂 170 公斤/厘米² 氢分压，壁温 300 °C 上下的条件，已足以使氢很快的渗透入钢中而达到饱和，一般只需要十几天。

(6) 氢的扩散与金属厚度有关，与氢的浓度有关，厚度越大，浓度越高，氢的扩散速度越大。钢内的含氢量达 2~5 毫升/100 克时，影响机械性能下降最为严重。

(7) 氢脆在材料试验上，主要表现于断面收缩、延伸率及弯曲等的下降趋势。冲击值并不说明氢脆的特性。因它在试验时受载荷速度较快，来不及反映出材料的氢脆，只有缓慢的载荷而引起的塑性改变，方能明显表现出来。

(8) 氢脆在一般情况下，不产生金相组织的变化，因而从强度与硬度上很难以说明。

(9) 就现有的生产条件而言，对于防止反应器发生氢脆的措施，除改进筒体金属材料外，通常有如下途径：

① 采用多层或绕带式容器，以避免氢继续向外层扩散。

② 筒内壁采用爆炸焊接或热套衬里，或于筒外壁开设适当的排气孔，以避免氢继续向筒外壁层扩散。

③ 于筒内壁加设隔热材料层或以冷氢壁设于反应空间与容器内壁之间，以降低壁温。

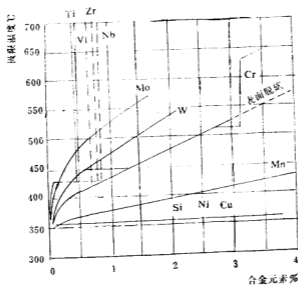


图18-4 各种合金元素对碳含量为 0.1 % 的钢受 290 大气压的氢气侵蚀 100 小时的最高温度的影响

④ 在不得已的情况下，紧急放空是必要的。但过于急速的降压对筒体极为不利，因此严格控制放空速度或采取适当的分段放空，对维护筒体能起一定的作用。

由此可见，防止氢对设备的侵蚀是何等重要。正确选用与合理使用钢材是其中主要措施之一。为了提高钢在氢中的抗蚀能力，往往需要在钢中加入某些合金元素。图18—4表明Ti、V、Nb、Mo、W、Cr等元素对钢的抗蚀性。这是由于它们具有形成比较稳定的、特殊的碳化物，以抵抗氢的破坏作用。铬钼钢系统是当前国际石油高压加氢工业中应用得最为广泛的抗氢钢。钼在钢中的抗氢能力比铬大四倍。

4. 硫化氢的腐蚀

在加氢精制与加氢裂化的过程中，部分硫化氢来源于进料石油与氢气，但主要是来自硫化型的催化剂。为了保持催化剂的活性，通常还有意识的注入适量的二硫化碳，使系统的H₂S含量经常保持在0.03~0.1%。因此，硫化氢是加氢过程中不可避免的气体组份。它对系统设备，尤其对高温高压的反应器起着比较严重的腐蚀作用。它与钢铁作用形成美丽而疏松的硫化铁。这作用主要取决于硫化氢的浓度与温度。特别当温度超过300℃时，硫化氢对钢的腐蚀速度开始显著加速，以后随着温度的升高而陡直地加剧。这是由于在设备表面上形成较大比容的硫化铁结构颗粒，随温度的上升越长越大，以致最后脆裂。这种结构是多孔的，它只部分地保护着钢的表面。

长期以来，我厂对一系列高压容器，通过内径测量记录对照的方法得出它们的平均腐蚀率在0.35~0.5毫米/年间，最严重的达1.5毫米/年，它们极大部分是均匀性腐蚀，而腐蚀比较严重的皆分布在无内壁保温区域内，它们有明显可见的腐蚀斑痕，有的已形成 $\phi 2\sim 3$ 毫米的腐蚀坑。

硫化氢对容器的腐蚀，不仅促使壁厚逐渐减薄，例如减薄最大的*1⁹筒已达13毫米左右，并且硫化铁腐蚀结垢，还可能堵塞催化剂的表面空隙而影响催化活性。严重时还能造成系统的差压，给生产操作带来很大麻烦。

通过历年来的检查，曾发现如下几个反应筒典型的严重腐蚀裂纹：

9⁹筒：该筒自1941年投产至1964年，使用时间为143个月。64年8月于自紧式上盖下落位置最低凹进面的内壁处，沿圆周（周长 $900\pi = 2826$ 毫米）内共发现长短不一的11条裂纹，最长的达105毫米，经砂轮打磨实测最深的达21毫米。裂纹的方向沿筒身的轴向，如图18—5。

10⁹筒：62年发现上盖接触面严重腐蚀，最深达19.2毫米。64年8月于自紧式上盖下落最低位置凹进面的下方100毫米距离的内壁处，发现有面积达250平方毫米环向发展的鼓包一个，其最高鼓出部分达4毫米，同时发现下盖内侧引出管口周围有长短不一的5条裂纹，分别自三个堵孔处旧焊接区附近，向引出管内延伸，其最长裂纹延筒盖内侧面达170毫米，而延向引出管的扩展部分达105毫米，深度难以实测（图18—6）。

3⁹筒：62年发现筒体上部接触面处有7处腐蚀沟，对筒内径的两个垂直方向进行了测量： $\phi_A = 967.2$ 毫米， $\phi_B = 967.02$ 毫米，最大腐蚀深度为17.2毫米。曾以不锈钢电焊填补腐蚀深坑并研磨，以后由于不锈钢焊肉腐蚀较小，而其它地区随时间继续腐蚀，因而焊肉处显得突出，每次检修时必须对准胀圈，否则影响接触不好，容易漏气。

65年于该焊肉周围用磁力探伤发现有16道小裂纹。同年，又对整个大筒进行了超声波测厚，估计上层腐蚀深度已达15毫米左右。总趋势是筒盖附近无内保温处腐蚀较严重，下半

部较好，下半部腐蚀量为 $\phi 1-2$ 毫米，但有个别较严重麻坑约为 $\phi 6\sim 8$ 毫米。

5*筒：筒上部内壁无内衬处有大量腐蚀产物，经检验为硫化铁，腐蚀量相当于0.3毫米/年，筒体上部的内径每年约扩大1毫米，68年10月因漏气漏油无法运转，检修时发现沿筒口有肉眼可见大裂缝6条，其中5条长约400毫米(深度未测出)，最长的一条为700毫米，深达220毫米(该处壁厚为300毫米)，但其宽度不超过1毫米。裂缝的纵深比宽度大几个数量级，裂缝两侧几乎闭合，呈现出典型的应力腐蚀裂缝特征。此外，在筒上部内壁无

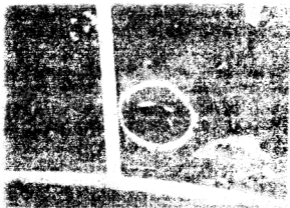


图18—5 9号筒的裂缝



图18—6 10号筒的裂纹

内保温处，有明显可见的腐蚀斑痕，多数是直径2~3毫米的腐蚀坑。

由于5号筒出现的问题特别严重，曾邀请有关部门对它进行了一系列比较细致而深入的分析检查，其主要结果大致如下：

(1) 最大裂缝宏观断裂面如图18—7所示，基本上有四个方向的断裂纹理。这说明裂缝起源于内壁，且裂缝的最终形成大致经过四次突发性的起动，而不是短时间内一次形成。

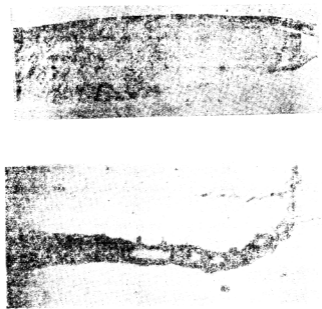


图18—7 5号高压筒的大裂缝断裂面

(2) 在大裂缝上有很多微裂纹，见图18~8。微裂纹多数为硫化铁“条状物”。这种淡黄色硫化铁呈不规则的大片集聚，经4%硝酸酒精腐蚀后依然存在，如图18—9。这说明不是筒体材料中原有的夹杂物，而是腐蚀产物。

(3) 低倍检验发现，内壁试样上出现很多网状微裂纹，见图18~10。而中层与外层却无此现象。这说明内壁表层已受到一定程度的损坏。

(4) 将带有裂纹的试样沿裂纹拉断，经电子显微镜检查，旧断面上有很多鱼目状圆球，直径 $\leq 1.5 \mu$ ，见图18—11。而新断面上鱼目状圆球逐渐减少，塑性区域增多。这种鱼目状圆球经电子衍射确定不是物体，是空洞，很可能是氢作用后留下的痕迹，值得注意的是这种现象只在裂缝附近有，而其它处却没有。

(5) 经一系列氢含量及其性能影响的分析试验说明，反应筒材料尚未发现受到明显的氢腐蚀，然而十分有趣的是将材料经硫化氢饱和水溶液浸蚀48小时，随后置于室温空气下三昼夜，测定氢含量为6.0毫升/100克，塑性值降至零，而氢脆系数100%，冲击试样口的电子显微镜观察结果呈现典型的“冰糖状氢脆断口”。

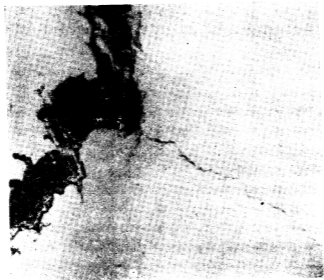


图18—8 主裂缝分支上的微裂纹



图18—9 4%硝酸酒精腐蚀后的硫化铁大片状集簇



图18—10 内壁试片上出现的网状微裂纹



图18—11 旧断裂面上的鱼目状圆球 ($\times 10000$)

上述几个反应筒的使用情况几乎全部相仿。它们都是日伪遗留下来的整体锻造式高压容器，其材质均系 35CrNi₂Mo，它们又几乎都曾一度作为电热筒用。其最高壁温为370°C，而所有这些严重缺陷全都发生在筒上部无内保温的内壁处或上盖下落的凸缘附近，裂缝的走向，极大多数是纵向裂缝。

产生这些裂缝的原因很多，且十分复杂。至目前为止，虽然尚无统一的看法，但总起来说，大致如下：

① 裂缝是从反应筒的内壁引起，逐渐分段向外壁扩展。最初的显微裂缝是由硫化氢应力腐蚀而产生。

② 从裂缝出现的部位表明，与腐蚀介质直接接触以及应力比较集中的区域范围是形成裂缝的重要因素。

③ 过高的壁温促使了硫化氢的硫化作用加剧，而脆性往往发生于较低的温度，尤其为紧急放空而引起的冲击载荷或由于冷氢向系统的突然急剧冷却而引起的温度应力等。

④ 鼓泡是氢渗透的结果。而在裂缝的形成过程中，氢起到了帮凶的作用。

⑤ 关于防止硫化氢对筒体腐蚀的措施，我厂虽曾利用金属喷镀的方法，将铝或不锈钢覆盖在筒内壁上，但由于镀层结合不佳，容易成片剥落而告失败，以后没有继续进行试验，因而这个问题尚未得到彻底解决。

因此，在石油加氢工业中，对硫化氢的腐蚀亦应引起十分重视。从表18—3可以看出铬在钢中的含量对硫的抗蚀能力起着重要作用。但对于高压容器来说，单凭增加抗硫的合金元素，对新制设备不很经济，对旧有设备亦不现实。因此，通常只能借助于抗蚀材料的覆盖层，例如筒内壁增设：复合钢板、衬不锈钢板、喷镀不锈钢或铝不锈钢的堆焊、或内保温层等。

表18—3 加氢脱硫装置中钢材试片腐蚀率的相对比较

材	料	相对腐蚀率 (与18Cr, 8Ni不锈钢比较)
低碳钢		88
0.5Mo钢		72
1.25Cr, 0.5Mo钢		66
2.25Cr, 1Mo钢		66
5Cr, 0.5Mo钢		62
7Cr, 0.5Mo钢		40
9Cr, 1Mo钢		40
12Cr钢		10
18Cr, 8Ni钢		1

二、我厂使用的几类钢种

我厂加氢装置与连接管用钢列表如下：

表18-4 之一、高压设备钢材的化学成份

钢种	化 学 成 份										用 途	
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V		其 他
SNCrM ₁	0.27/0.35	0.60/0.90	0.15/0.35	<0.030	<0.030	<0.35	1.60/2.00	0.60/1.00	0.15/0.30			日炉反应炉与换热器 外筒
A ₁	0.33/0.39	0.66/0.76	0.15/0.35	<0.035	<0.035		0.30/0.40	1.03/1.69	0.11/0.13	0.18/0.2		捷克制低温筒
18CrMo _{9.3}	0.12/0.20	0.30/0.50	0.20/0.40	<0.035	<0.035			2.20/2.50	0.30/0.40			兰化机器厂制反应筒
20CrMo ₉	0.16/0.24	0.30/0.50	0.20/0.40	<0.035	<0.035		0.50/0.80	2.20/2.50	0.25/0.35			兰化机器厂制反应筒
13416.1	0.15/0.20	0.47/0.56	0.20/0.23	0.021/0.040	0.026/0.029		0.02/0.03	0.07/0.09				捷克制烧器式筒内筒
CrV	0.16/0.18	0.93/1.00	0.25/0.27	0.017/0.020	0.015/0.019			0.85		0.14		捷克制烧器式筒烧带
20	0.15/0.25	0.35/0.60	0.17/0.37	≤0.045	≤0.045		≤0.3	≤0.3				垫圈
25	0.20/0.30	0.50/0.80	0.17/0.37	≤0.045	≤0.045		≤0.3	≤0.3				管线
30	0.25/0.35	0.50/0.80	0.17/0.37	≤0.045	≤0.045		≤0.3	≤0.3				法兰、螺栓、螺帽
30CrMo	0.25/0.33	0.40/0.70	0.17/0.37	≤0.035	≤0.030		≤0.40	0.8/1.10	0.15/0.25			法兰、螺栓、螺帽
25Cr ₂ MoV	0.22/0.29	0.40/0.70	0.17/0.37	≤0.035	≤0.030		≤0.40	1.50/1.80	0.25/0.35	0.15/0.30		法兰、螺栓
12Cr ₂ Mo	≤0.15	≤0.60	≤0.5	≤0.030	≤0.030		≤0.50	4.0/6.0	0.4/0.6			管线
18Cr ₂ MoWV	0.15/0.20	0.30/0.40	≤0.40	≤0.030	≤0.030			2.5/3.0	0.40/0.60	0.05/0.15	W	加热带管弯头
20Cr ₂ MoWV	0.19/0.24	0.30/0.40	≤0.40	≤0.030	≤0.030			2.5/3.0	0.35/0.45	0.70 0.85	W Ti	加热带管弯头
1Cr18Ni9Ti	≤0.12	≤2.0	≤0.8	≤0.035	≤0.030		8.0/1.10	17/19				5×(C-0.02) /0.8

表18-4 之二、高压设备钢材的机械性能

钢 种	热 处 理	σ_b	σ_s	δ	φ	α_k	H_B
		公斤/毫米 ²	公斤/毫米 ²	%	%	公斤公尺/厘米 ²	
SNCM ₁		>85	>70	>20	>55	>10	248~302
A ₁		61/65	37/39	>20	43/51	≥6	
16CrMo9.3	920/970空, 650/730回	55/65	≥35	16/18		≥6	
20CrMo9	910/940空, 600/680回	65/80	≥45	≥15		≥4	
11416.1		43/48	28/32	43/50		25/30	7/12
CrV		66/72	53/57	23/25			
20	900℃正火	≥40	≥24	≥25	≥55	≥5	≤150
25	880℃正火	≥43	≥26	≥22	≥50	≥5	≤170
30	870℃正火	≥48	≥28	≥20	≥50	≥4	≤179
30CrMo	880℃油, 560℃回	≥95	≥75	≥11	≥45	≥8	≤229
25Cr ₂ MoV	850℃油, 630℃回	≥100	≥90	≥14	≥45	≥8	≤229
12Cr ₅ Mo	850℃空, 650℃回	≥70	≥50	≥18	≥40	≥6	≤207
18Cr ₃ MoWV	920/940℃空, 680/730℃回	70/85	≥45	≥14	≥73	≥6	200/240
20Cr ₃ MoWV	1020/1050℃空, 69℃/730℃回	80/95	≥50	≥14	≥50	≥6	240/280
1Cr18Ni9Ti	100/1100℃水	≥54	≥22	≥40	≥60	≥6	≤170

三、有关的几类钢种

18—8型不锈钢是我厂应用得比较广泛的一种奥氏体不锈钢。这种钢的塑性非常好,有利于机械加工,亦有利于高温、高压下的应用。它在高温下,具有良好的抗蠕变性能,对氢与硫化氢等腐蚀性气体也具有十分满意的抵抗能力。由于它是无磁性的钢,因而通常总利用天然磁铁以明显辨别它与一般有磁性的珠光体、铁素体钢的区分。它尚有良好的可焊性,一般经焊接后可以不需要热处理,所以用它作为高压装置上的构件感到格外方便。然而18.8型奥氏体单相组织的不锈钢在高温高压的长期使用下或由于机械加工,尤其经焊接的缘故而引起碳化铬在奥氏体晶粒边缘析出,则使这个边缘的铬含量相对降低成为贫铬区(<12%)。在这区域就降低或失去了原来具有的化学特性,其中包括抗硫及抗氢能力的显著下降。生产实践曾出现过用18—8型不锈钢管作为200大气压力下加氢反应器内的热偶保护管,经常时期的使用变得很脆,断面很少收缩,断口非常平整。为此对这样类型的不锈钢管经焊接或使用了一阶段后,总要要进行金相组织检查,一旦发现有大量碳化物析出时,必须对它进行热处理,使碳化铬重新固溶于奥氏体内。这类钢目前在我厂已逐渐被淘汰,而采用含钛的1Cr18Ni9Ti不锈钢。这是因为钛与碳的亲合力比铬强。在钢中加入一定量的钛元素,能避免碳化铬的沉淀和贫铬区的产生。然而由于钛的存在,它的组织除奥氏体外,尚有少量铁素体的出现。当温度达850℃左右时,极容易在铁素体的基体上形成性质很脆的中间相—西格马组织(FeCr)。对于这样一种特性,我厂一直比较注意,特别一旦装置由于操作或其它原因而发生大量漏泄造成火灾时,这些不锈钢管就有可能遭受意外的加热。为此,通常在事故平息后,总要对它逐一检查其金相组织及硬度。倘发现有西格马相的出现或硬度值的显著提高,

就采取热处理的方法，使西格马相重新溶解。虽然镍铬不锈钢在应用上是那样的方便。但是镍、铬是重要的战略物资，并且它们在当前我国资源中尚未充分发掘出来，因而尚需要消耗大量的外汇，从这一点出发，我厂曾对镍、铬不锈钢的应用范围进行过多次改进，尽可能用其它有效的低合金结构钢以取代镍铬不锈钢。而十分有趣的是那些容易在钢中形成复杂碳化物的其它合金元素，如钼、钨、钒、钛等既是抗氢钢，也是耐热钢所必需，而且又是我国资源极为丰富的金属元素。因此，近年来我国钢铁工作者正在努力利用这些元素建立一套适合我国资源情况的抗氢与耐热等合金钢系统。我厂部分高温、高压管线采用 N_{10} 及 N_8 钢种，螺栓、法兰采用 $25Cr_2MoV$ 就是其中一例。

N_{10} 与 N_8 原系德国的合金钢种，它们是适用于高温高压工业的抗氢钢，可是它们的自淬性很强，所以对热处理及焊接等工艺都带来一定的困难。特别对前者的要求较后者更须严格控制，这是由于 N_{10} 中多量的碳化钒难于固溶的缘故。

第四节 高压加氢管道的电弧焊接

我厂用在高压加氢管道的钢种有：20号钢、12Cr5Mo 钢及18—8型钢。管内介质有：氢、油、油+氢等。

加氢用的纯对流式加热炉是由钢管对接焊构成，所以从焊接的角度出发，归属于加氢管道的电弧焊接范畴之内。

一、20号钢管的焊接工艺

20号钢管是以铁为基体，以碳为主要合金元素的铁碳合金。在加氢装置中用量较大，于工程压力200公斤/厘米²和介质温度 $\leq 250^\circ\text{C}$ 的条件下使用。

(一) 电焊条的选择

因为20号钢管是优质低碳钢。所以电焊条不得用普通低碳钢焊条(酸性焊条)，应选用优质低碳钢焊条(碱性焊条)。如结426、结472等。

对碱性焊条应采用直流焊机和反联法，尽管结426焊条亦能使用于只载70V的交流焊机，但飞溅较大，易产生气孔。

碱性焊条的缺点是：工艺性能较差，主要是对气孔敏感性较大，必须保持短弧焊接，如电弧长度增加时，则产生气孔的倾向随之增加。

碱性焊条的优点是：焊缝金属有较好的机械性能，如时效敏感性较小，韧性和抗裂性能较高。

(二) 20号钢管焊接工艺参数

1. 对碱性焊条的烘干处理：

碱性焊条在施焊前必须经过烘干处理，其烘干条件为 $250\sim 350^\circ\text{C}$ ，有的可提高到 375°C ，保温1~2小时待冷至室温后取出使用之。对于剩下来的焊条，在气候潮湿较大的情况下，需重烘干处理，其条件是 105°C 保持1~2小时，待冷至室温后方可使用。以防焊条多次受

高温，促使药皮裂纹。

2. 焊接电流及电弧、电压：

φ3.2 焊条焊接电流为 75~80 A，电弧电压在 24~25 V，φ4.0 焊条为 110~120 A，电弧电压为 24 V。

3. 坡口

凡是高压钢管的坡口一律为机床加工法制取，但是钢管出厂时允许有公差。所以制取坡口时必须做出如下规定，见图18—12。

$\delta = \delta_0$ ，是钢管规定的壁厚（不得低于最小允许壁厚值），而 δ_0 是钢管最大允许壁厚值。L 是用机床人为的切割长度（一般为 15%）。 $P = P_1$ ；即钝边厚度要保持相同。因此加工坡口时应以管内径为准，切不可以外径为准。高压钢管的接头型式及尺寸见表 18—5



图18—12 高压钢管的坡口

表 18—5 高压钢管的接头及尺寸

坡口	焊缝	尺寸 (毫米)												
		δ	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20		
		b	10	12	14	14	16	18	20	22	26	28	30	
		c	2~2.5											
		e	1±0.1				2±1							
		P	1.5±0.2											
			$\bar{\sigma} < 8$	$\alpha 70^\circ \pm 15'$					$\bar{\sigma} > 8$	$\alpha 60^\circ \pm 15'$				
			$\bar{\sigma}$	18	20		22							
		b	20		22									
		c	2~2.5											
		e	2±1											
		P	1.5±0.2											
			$\bar{\sigma}$	18	20		22							
			α	10/22°										

说明：对缝间隙C，取决于焊条的直径。表中所列的数值是以 ϕ 3.2焊条为例，在组对时，如用 ϕ 2.5焊条，就用 ϕ 2.5焊芯作样板，点焊后自由收缩成1.5~2.0%的间隙了。

4. 焊接现场温度的影响

现场温度的影响是针对焊条而言(不是对钢材)。对接焊时，在焊件结构可以自由收缩的情况下，并加上钢材是优质钢，其可焊性是良好的，而焊条的特性是对潮湿敏感性较强，在潮湿条件下，最易出现气孔。一般现场温度在10°C以上，在无风的情况下能满足焊接的要求。

二、12Cr5Mo 钢管的焊接工艺

12Cr5Mo 钢管以珠光体为基体组织的中合金钢(或珠光体+少量铁素体)具有耐热不起皮，抗氧化能力，抗H₂S及H₂腐蚀能力，因而称为珠光体耐热钢。在加氢装置中用于工程压力200公斤/厘米²和介质温度250~400°C的范围。

这种钢的缺点是淬硬倾向大，特别在热影响区和焊缝金属处当淬硬后将使热影响区及焊缝金属的塑性降低，脆性增加、易产生裂纹，造成在淬硬区(热影响区)出现冷裂缝，在焊缝金属处出现热裂缝(结晶裂缝)。

(一) 电焊条的选择

12Cr5Mo 钢管在焊接时首先要对焊条进行选择，其依据是，要求焊缝金属的机械性能、耐热性能、热处理性能等和基本金属(母材)相同或相近似。

焊接 12Cr5Mo 钢管有两种焊条：一种是热 507，(即同材质焊条)这种焊条优点是焊缝金属的机械性能与母材相似。缺点是焊条对潮湿敏感性较大，如烘干处理和操作不当时，易产生气孔。另一种是异种材质焊条(即奥 307、407 焊条)，操作比较简便，但接头的综合性能不好，且造价较高，用量大时不应采用异种材质焊条。以下所有数据均以同材质焊条为例。

(二) 12Cr5Mo 钢管焊接工艺参数

1. 焊条的烘干处理：

基本同20号钢用的焊条。

2. 焊接电流及电弧、电压：

用 ϕ 2.5焊条时，焊接电流应为65~75A，电弧电压为24~25V，用 ϕ 3.2焊条时应为100~110A，电弧电压为24V。

表18—6 A 焊前预热温度

接 头	预 热 温 度	预热时间(分)	备 注
12Cr5Mo	300±10	20~30	1. 用电阻丝加热法时，测温点为炉膛温度。常温装炉升温速度不限，装炉前将管子两头封死以防快速冷却。出炉后不许超过5分钟就得焊接。 2. 用喷灯预热时，必须有测温笔配合，其它用电加热法。

3. 坡口及现场温度的影响:

基本同20号钢的条件。

4. 焊前预热温度见表18—6 A

5. 焊后接头局部回火条件见表18—6 B

表18—6 B 焊后接头局部回火条件

接 头	升温速度 ℃/时	恒 温 ℃	恒温时间 时	降温速度 ℃/时	出炉温度 ℃	备 注
12Cr5Mo	200	750±5	2	200	250	1. 无中断回火时, 装炉温度 不得低于预热温度。 2. 中断回火时, 常温装炉

6. 接头回火处理后, 宏观硬度(HB)检查指标见表18—6 C

表18—6 C 接头回火后硬度检查指标

接 头	母 材	焊 缝	焊 条 牌 号	备 注
12Cr5Mo	≤201	≤240	热 507	1. 焊后经回火处理, 如超过规定的硬度值, 须重新 进行回火处理。 2. 此数据是采取局部回火的数值。

三、18—8型钢管的焊接工艺

18—8型钢不仅能耐大气腐蚀, 又能在强烈侵蚀性介质中耐腐蚀(氧化性介质和某些还原性介质中), 通称为耐酸钢, 且具有一定的高温性能。

我厂最早的18—8型钢管, 多属于一般含碳级的, 而近些年来逐步用低碳级钢管。在加氢装置中用量较大, 于工程压力200公斤/厘米²和介质温度>400℃的条件下使用。由于压力的限制多属厚壁钢管, 因此对焊接接头来说, 既要不出各种裂缝, 又要保持焊接接头耐晶间腐蚀。所以从冶金方面考虑, 在18—8型钢管中要求含 Mo、Ti 等元素。为了防止焊接时产生热裂缝, 使接头形成双相组织和提高抗晶间腐蚀的能力这样两个目的。从焊接工艺方面考虑, 不使接头丧失上述两个目的, 必须控制形状系数(ψ), 使 $\psi \leq 1.2$ 。

(一) 电焊条的选择

18—8型钢管用电焊条应选择碱性焊条, 因它能细化晶粒, 减少杂质, 对防止热裂缝有利。如用酸性焊条时, 由于氧化性能较强, 使合金元素烧损较多, 容易改变焊缝化学成分, 同时增加杂质、枝晶粗大、且方向性强, 易造成热裂缝倾向。

焊条的含碳量尽可能选低碳级和超低碳级, 并且含有 Mo、Ti、Nb、Ta 等, 形成双相组织的元素。

(二) 18—8 型钢管焊接工艺参数

1. 碱性焊条要经过烘干处理, 其条件是: 200~250°C保温 1~2 小时, 其它条件基本同 20 号钢用焊条。应该说明一点, 这种焊条对气孔的敏感性比结 426, 427, 热 507 等稍小一些, 但操作不当最易出现未焊透、夹杂、裂缝等情况。

2. 焊接电流及电弧电压

用 ϕ 3.2 焊条, 其焊接电流为 65~75 A, 电弧电压为 25 V。 ϕ 4.0 焊条为 95~100 A, 电弧电压为 24~25 V。

3. 坡口及现场温度的影响, 基本同 20 号钢用焊条。

4. 18—8 型钢焊接特点

- (1) 最好采取直线运弧和小的电弧有效热功率。
- (2) 焊层多比少好, 每焊层厚度应控制在 2~2.5% 为佳。
- (3) 层间要快速冷却, 即焊完(不除熔渣)用食用水及时冷却, 直至常温为止再除熔渣。
- (4) 要保持短弧, 切不可半长弧或长弧焊接。

第五节 高压管道与管件及其管理

高压管道与管件的管理是一项十分细致的工作。这是由于这些管道与管件在整个加氢装置中所占的面广, 数量多, 品种复杂, 并且都承受着高温或高压。即使对于一根管线, 一对法兰, 甚至一个螺栓, 无论在材质的选用或供应上, 或在加工与安装上, 或在日常维护上, 都不能有所疏忽, 否则都会影响安全生产。例如一九五六年, 在使用苏修进口的高压不锈钢管时, 在不到一个月的时间里, 就发生了五次裂缝漏气。一九六五年某套加氢装置加热炉入口三通, 再次裂缝冒烟。其它如腐蚀、磨损、焊口裂缝、误用材质等都可能遇到的。因此, 加强这方面的管理, 对它们有较严格的要求都非常必要。

一、管道与管件的钢种使用范围及尺寸规格

高压管道及其部件主要包括高压管、法兰、螺栓、螺帽、垫圈及三通等。根据它们的工作温度范围, 我厂选用钢材的使用范围规定如表 18—7

表 18—7 钢材使用范围

压力: 200 公斤/厘米²

高压管件名称	各级温度范围内管件使用材料*		
	<250℃	251~400℃	401~510℃
螺旋法兰	30	30CrMoA	25Cr ₂ MoVA
透视镜垫圈	20	12Cr5MoA	1Cr18Ni9Ti
双头螺栓	30	30CrMoA	25Cr ₂ MoVA
螺 母	30	30	30CrMoA

高压管件名称	各级温度范围内管件使用材料		
	<200℃	201~400℃	401~510℃
管 线	25	12Cr5MoA或N ₈	N ₁₀ 或1Cr8Ni9Ti
异 径 管	25	12Cr5MoA或N ₈	N ₁₀ 或1Cr8Ni9Ti
弯 头	25	12Cr5MoA或N ₈	N ₁₀ 或1Cr8Ni9Ti
三 通	25	12Cr5MoA或N ₈	N ₁₀ 或1Cr8Ni9Ti

• 表内的温度范围系指管内流体温度而言。若钢材应用于外热式的加热炉时，上述温度范围应以管内流体温度增加50℃来考虑。

至解放后十年左右所用的高压管，尤其是合金钢管绝大多数还来源于国外。它的品种繁多，法兰、螺栓等部件的规格亦相应地杂乱，甚至还同时存在着公制与英制的螺纹规格，这样就给配件加工、安装、保管和管理等方面都带来很多的麻烦。到目前为止，尚在使用的高压管有如下一些品种，见表18—8。

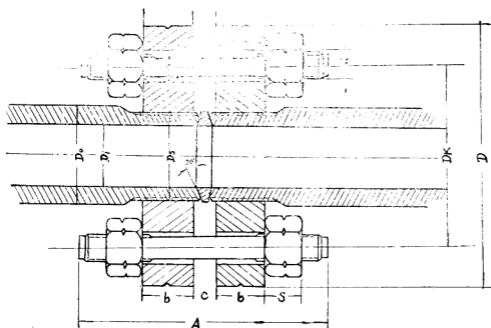


表18-8 高压管螺纹法兰联接尺寸系列表

管			子			主			尺			寸	
D_1	D_0	D_0/D_1	$D_S \times \text{牙/吋}$	D	Dk	A	b	S	C(吋)	d	螺孔数 n	双头螺柱 孔直径φ	
12	24	2	G5/8"(22.912×14)	195	70	110	20	19	9	M16	4	18	
15	22	1.47	G1/2"(20.956×14)	165	70	110	20	19	9	M16	4	18	
15	25	1.67	G5/8"(22.912×14)	165	70	110	20	19	9	M16	4	18	
20	30	1.50	φ29×14牙/吋	130	90	130	25	22	9	M20	4	22	
20	42	2.10	G1 1/4"(41.912×11)	130	90	130	25	22	13	M20	4	22	
25	39	1.56	G1 1/8"(37.898×11)	135	95	130	25	22	10	M20	4	22	
25	42	1.68	G1 1/4"(41.912×11)	135	95	130	25	22	10	M20	4	22	
25	48	1.92	G1 1/2"(47.805×11)	135	95	130	25	22	13	M20	4	22	
30	44.5	1.48	G1 3/8"(44.325×11)	160	110	148	30	25	10	M32	6	35	
30	54	1.80	G1 3/4"(53.748×11)	150	110	148	30	25	14	M32	6	35	
35	60	1.71	G2"(59.616×11)	165	120	152	35	25	14	M32	6	35	
40	57	1.42	φ56×11开/吋	165	120	152	35	25	11	M32	6	35	
40	60	1.50	G2"(59.616×11)	165	120	152	35	25	11	M32	6	35	
40	66	1.65	G2 1/4"(65.742×11)	165	120	152	35	25	15	M32	6	35	
45	60	1.30	G2"(59.616×11)	200	145	178	40	30	11	M37	6	30	
50	70	1.40	φ69×11牙/吋	205	150	192	45	32	14	M30	6	32	
50	76	1.52	G2 1/2"(75.187×11)	205	150	192	45	32	14	M30	6	32	
60	76	1.27	G2 1/2"(75.187×11)	225	170	200	50	32	14	M30	8	32	
60	90	1.50	G3"(87.887×11)	225	170	200	50	32	16	M30	8	32	
60	94	1.57	G3 1/4"(93.984×11)	225	170	200	50	32	17	M30	8	32	
70	108	1.54	G3 3/4"(106.684×11)	250	190	242	60	36	19	M33	8	35	
74	96	1.30	G3 1/4"(93.984×11)	250	190	242	60	36	16	M33	8	35	
80	120	1.50	φ118×8牙/吋	270	205	255	65	38	20	M36	8	38	
109	152	1.40	φ150×6牙/吋	319	240	318	90	42	25	M39	8	42	

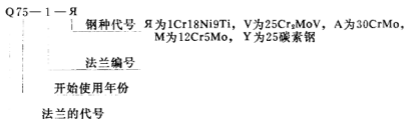
为了简化钢管尺寸的规格，并符合国家标准化规定，建议新购的统一规格如下：

内 径	外 径	内 径	外 径
10	18	60	83
15	25	70	102
20	32	80	114
25	38	90	127
30	45	100	140
40	57	110	152
50	70		

为了加强管理，在每一根高压管两端都用打钢字的方法打上这根管的编号。这有利于记载它的历史资料，便于对照管材变化的情况，并且亦能从管子上直接分辨出它的钢种，以避免发生误用材质，其编号的组成如下：



每一块法兰侧面上亦做上编号，其组成如下：

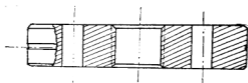


法兰除上述编号外，还在制造外形的圆周侧面上有使用于低、中、高温的三种区别，如图：18—13所示；

高压双头螺栓与法兰亦在制造外形的两端，区分为低、中、高温三种。如图18—14所示；

高压螺帽亦在制造的外形上区分为低、中、高温的三种。如图18—15所示；

透镜垫圈亦在制造外形的圆周侧面上区分为低、中、高温的三种。如图18—16所示；



区别记号

温度 $<250^{\circ}\text{C}$



温度 $251^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$



温度 $401^{\circ}\text{C}\sim 510^{\circ}\text{C}$



图 18-13

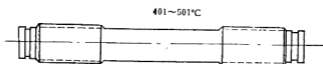
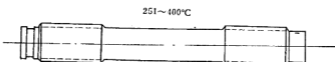
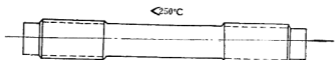
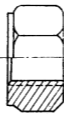


图 18-14

250°C



$251\sim 400^{\circ}\text{C}$



$401\sim 510^{\circ}\text{C}$

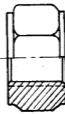


图 18-15

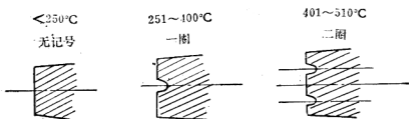


图18-16

高压三通、异径管及直角弯头的尺寸系列分别见表18-9

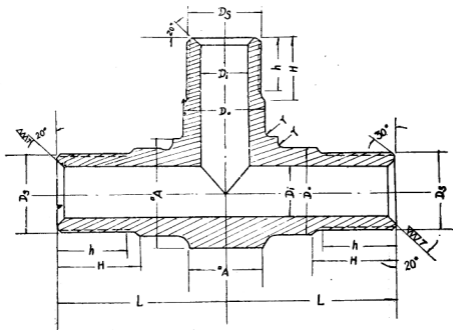


表18-9 的附图

表18-9 高压三通尺寸系列表

公称直径	螺 纹 D _s ×牙/时	三通管外径	螺纹长度	总长度	方头尺寸	三通高度	圆 角
		D _s	h	H	A	L	r
12	G5/8 ^o (22.912×14)	24	25	30	40	100	5
15	G5/8 ^o (22.912×14)	25	25	30	45	100	5
20	G1 ¹ / ₄ ^o (41.912×11)	42	30	35	55	120	5
25	G1 ¹ / ₂ ^o (47.805×11)	48	30	35	65	130	5
30	G1 ³ / ₄ ^o (53.748×11)	54	35	40	75	140	8
35	G2 ^o (59.616×11)	60	35	40	85	150	8
40	G2 ¹ / ₄ ^o (65.712×11)	66	40	45	95	160	8
46	G2 ^o (59.616×11)	60	45	50	100	175	10
50	G2 ¹ / ₂ ^o (75.187×11)	76	50	55	110	190	10
60	G3 ¹ / ₄ ^o (93.984×11)	94	55	60	125	215	10
70	G3 ³ / ₄ ^o (106.684×11)	108	65	70	135	250	10
74	G3 ¹ / ₄ ^o (93.984×11)	96	65	70	140	250	10
80	φ118×8	120	70	75	150	270	10
109	φ150×6	152	95	100	185	300	10

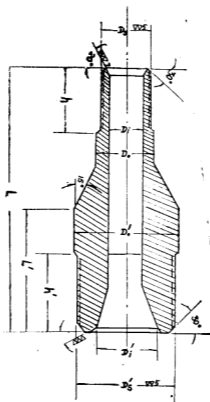


表18-10 的附图

表18—10 高压异径管尺寸系列表

名 称	小 径 端				大 径 端						
	内径 D_1	外径 D_2	螺 纹 $D_3 \times$ 牙/吋	管 长 h	内径 D_1'	外径 D_2'	螺 纹 $D_3 \times$ 牙/吋	螺 纹 长 h'	大 径 长 L'	总 长 度 L	
25/35 A型	25	48	$G 1\frac{1}{2}''(47.805 \times 11)$	30	35	60	$2''(59.616 \times 11)$	35	70	145	
25/35 B型	25	39	$G 1\frac{1}{8}''(37.898 \times 11)$	30	35	60	$2''(59.616 \times 11)$	35	70	170	
25/50 A型	25	48	$G 1\frac{1}{2}''(47.805 \times 11)$	30	50	76	$2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	80	185	
25/50 B型	25	39	$G 1\frac{1}{8}''(37.898 \times 11)$	30	50	76	$2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	80	200	
30/40 型	30	54	$G 1\frac{3}{4}''(53.748 \times 11)$	35	40	66	$2\frac{1}{4}''(65.712 \times 11)$	40	70	185	
50/70 A型	50	76	$G 2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	70	108	$3\frac{3}{4}''(106.684 \times 11)$	65	105	240	
50/70 B型	50	76	$G 2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	70	108	$3\frac{3}{4}''(106.684 \times 11)$	65	105	270	
54/60 A型	54	76	$G 2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	60	94	$3\frac{1}{4}''(93.984 \times 11)$	55	90	235	
54/60 B型	54	76	$G 2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	60	90	$3''(87.887 \times 11)$	55	90	260	
60/70 型	60	94	$G 3\frac{1}{4}''(93.984 \times 11)$	55	70	108	$3\frac{3}{4}''(106.684 \times 11)$	65	105	250	
60/109 A型	60	94	$G 3\frac{1}{4}''(93.984 \times 11)$	55	109	152	150×6 扣/吋	95	125	300	
60/109 B型	60	94	$G 3\frac{1}{4}''(93.984 \times 11)$	55	109	152	150×6 扣/吋	95	125	340	
70/109 A型	70	108	$G 3\frac{3}{4}''(106.684 \times 11)$	65	109	152	150×6 扣/吋	95	125	310	
70/109 B型	70	108	$G 3\frac{3}{4}''(106.684 \times 11)$	65	109	152	150×6 扣/吋	95	125	350	
70/80 型	70	108	$G 3\frac{3}{4}''(106.684 \times 11)$	65	80	120	118×8 扣/吋	70	130	310	
60/80 型	60	90	$G 3''(87.887 \times 11)$	55	80	120	118×8 扣/吋	70	100	300	
50/60 型	50	99	$G 2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	60	90	$3''(87.887 \times 11)$	55	90	260	
40/60 型	40	60	$G 2''(59.616 \times 11)$	35	60	90	$3''(87.887 \times 11)$	55	90	220	
40/50 型	40	60	$G 2''(59.616 \times 11)$	40	50	76	$2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	80	240	
30/50 型	30	54	$G 1\frac{3}{4}''(53.748 \times 11)$	35	50	76	$2\frac{1}{2}''(75.187 \times 11)$	50	75	220	
28/40 型	28	48	$G 1\frac{1}{2}''(47.805 \times 11)$	30	40	60	$2''(59.616 \times 11)$	35	70	175	
20/40 型	20	42	$G 1\frac{1}{4}''(41.912 \times 11)$	30	40	60	$2''(59.616 \times 11)$	35	70	175	
15/25 型	15	27	$G 3\frac{3}{4}''(26.442 \times 14)$	30	25	45	$1\frac{3}{4}''(44.325 \times 11)$	35	50	180	
20/30 型	20	42	$G 1\frac{3}{4}''(41.912 \times 11)$	30	30	54	$1\frac{3}{4}''(53.748 \times 11)$	35	70	200	

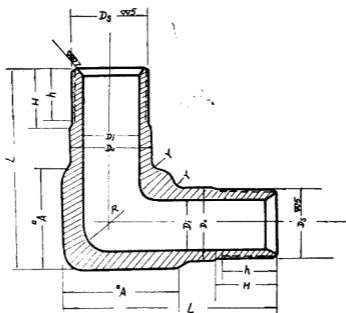
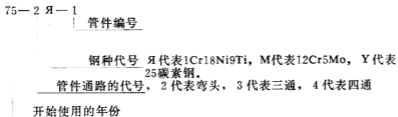


表18-11 的附图

表18-11 高压直角弯头尺寸系列表

名 称	内 径 D_1	外 径 D_0	螺 纹 $D_5 \times \text{牙/吋}$	H	螺 纹 长 度 h	方 头 尺 寸	
						A	L
12/25 高压直角弯头	12	24	G 5/8" (22,912 × 14)	30	25	40	100
15/25 高压直角弯头	15	25	G 5/8" (22,912 × 14)	30	25	45	100
20/42 高压直角弯头	20	42	G 1 1/4" (41,912 × 11)	35	30	55	120
25/48 高压直角弯头	25	48	G 1 1/2" (47,805 × 11)	35	30	65	130
30/54 高压直角弯头	30	54	G 1 3/4" (53,748 × 11)	40	35	75	140
35/60 高压直角弯头	35	60	G 2" (59,616 × 11)	40	35	85	150
40/66 高压直角弯头	40	66	G 2 1/4" (65,712 × 11)	45	40	95	160
46/60 高压直角弯头	46	60	G 2" (59,616 × 11)	50	45	100	175
50/76 高压直角弯头	50	76	G 2 1/2" (75,187 × 11)	55	50	110	190
60/94 高压直角弯头	60	94	G 3 1/4" (93,984 × 11)	60	55	125	215
70/108 高压直角弯头	70	108	G 3 3/4" (106,684 × 11)	70	65	135	250
74/96 高压直角弯头	74	96	G 3 1/4" (93,984 × 11)	70	65	140	250
80/120 高压直角弯头	80	120	φ 118 × 8牙/吋	75	70	150	270
109/152 高压直角弯头	109	152	φ 150 × 6牙/吋	100	95	185	300

弯头、三通与四通等联接管件，与管子一样亦于管端打上各自的编号，其编号的组成如下：



同时它们亦于管端在制造的外形上有低、中、高温的三种区分，如图18—12所示：

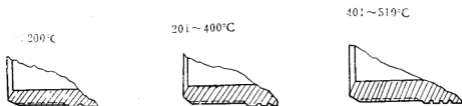


图18—12

二、对高压管及管件的一些要求

我厂高压管的管壁强度计算基本上是按下列公式来进行：

$$\sigma_s = \frac{1.3d_{\text{外}}^2 + 0.7d_{\text{内}}^2}{d_{\text{外}}^2 - d_{\text{内}}^2} \cdot p$$

(1) 当管壁温度，碳钢小于或等于350°C，铬钼钢小于或等于400°C时

$$\sigma_s = \sigma_t / n$$

(2) 合金钢大于400°C时， $\sigma_s = \sigma_{\text{蠕变}}$

σ_s —管壁的许用应力 (公斤/厘米²)

$d_{\text{外}}$ —管子外径 (毫米)

$d_{\text{内}}$ —管子内径 (毫米)

p —管内操作压力 (公斤/厘米²)

σ_t —管壁温度在 t °C时的钢材屈服点 (公斤/厘米²)

S —管壁厚度 (毫米)

n —安全系数

$\sigma_{\text{蠕变}}$ —在管壁温度下的蠕变极限 (蠕变速度按10⁷毫米/毫米小时)

根据屈伏点来确定的安全系数，可按表18—13进行计算，其数值随管内径的增大而降低，这是由于管子内径较大时比较容易检查管子金属质量的缘故。

表18—13 公称内径与安全系数

公 称 内 径 $d_{内}$	安 全 系 数 $n_{内}$
6~20	3.2~3.5
25~60	2.5~3.2
70~200	2.3~2.5

表18—13所列安全系数，已将螺纹削弱管子强度的因素和由于管子技术条件的公差而影响管子强度的因素考虑在内。

高压管一般用冷拔或热轧厚壁无缝钢管制成，用锻制螺纹法兰和螺栓联接。密封用锯齿形垫圈或透镜形垫圈，由于透镜形垫圈所需拧紧力较小，又可多次使用，现多用透镜形垫圈。

而异径管、弯头、三通、四通、阀等管件，一般都是整体锻制而成。三通、四通也可焊制。弯头广泛地用高压管热弯。

弯曲高压管时，弯曲部分的曲率半径不小于管子外径的五倍。弯曲在加热情况下进行，但钢管公称直径在30毫米以下的20号碳钢可以冷弯。热弯管子时是用不带杂质并经仔细干燥的细粒河沙填充。弯曲时，不允许用加水冷却的方法来固定已弯曲的部分。

尤其是对自淬性较强的12Cr5Mn。合金钢管经热弯后应作热处理，以消除局部的组织应力与热应力。

对于公称直径大于45毫米的高压弯管，都要求进行弯曲部分的测厚检查，其变薄处的壁厚不应低于安全的范围。

至于高压管的焊接，只有经过全面检查，允许使用的管子才可进行焊接。原来在设备安装使用的，并在设备卡片上登记有案认可的旧管子，也可以进行焊接。

高压管原则上不许直角焊，除非主管直径远大于支管直径，并使用在低温范围内的才许可焊接，关于焊接工作方面，焊接应在周围温度大于 -5°C 时进行，同时焊接的地方应不受风吹和雨雪侵袭。焊接高压管一般都是由技术熟练的焊工来进行。焊完后的每个焊口附近都打有代表该焊工的钢字代号，以资识别。

关于所有焊接完的焊接接头，主要做以下一些质量检查。

(一) 在焊缝的表面或母材热影响区域内的裂缝(用放大四倍的放大镜检查)。

(二) 焊缝与母材交接区内有大的焊瘤或缺陷咬边(深度大于0.5毫米)。

(三) 焊缝表面气孔或夹渣。

(四) 所有焊接接头都着重进行X—射线透视，以三分标准评定其合格程度。凡是未焊透厚度大于壁厚0.1%者为不合格，不合格者必须更换或重焊。

至于焊接接头的物理性能、化学成分、工艺性能以及金相检验一般都不进行，除非更换新牌号的焊条时，才做较系统的全面检验。

有关高压管道的装配方面，通常高温高压管不用伸缩节，而用弯管作热伸长的自动补偿，因此高温设备间联络管线不希望完全用直管，弯管部分也不宜用管架固定，只需做成托架

支承其重量。对于装配膨胀系数较大，管线较长的奥氏体不锈钢管时，更应格外注意配管总长度不宜过长，而允许适当短一些，以弥补高温时的伸长。

压力计等仪表管线可用碳钢管或紫铜管，但距高温设备2~3米内，应按高温区材质规定使用合金钢管。内外径比应在1.7以上。仪表管线用特制活接头联接，并采用紫铜或黄铜垫圈密封，在使用合金钢管区域内，必须用软铜垫圈密封，不得误用紫铜或黄铜。

在拧紧高压容器或管线法兰上的螺栓时，最主要的是在同一法兰上应以对称方法逐个渐次给力，直至全面均匀拧紧为止，避免在任何时候出现有个别螺帽过紧而其它过松的现象发生。否则容易使垫圈偏位而产生渗漏。如果不按这种对称而均匀给力的方式，企图用过长的扳手或过大的紧力使之拧紧亦是徒劳的。（更不允许法兰两面紧贴，法兰两片应平衡，其间隙均不得小于5毫米）即使偶然地被拧紧甚至制止了内部流体的漏泄，可是这些螺栓却已被过紧的力量而拉伸得过长，其最终结果将产生残余变形、螺纹倾斜、甚至丝扣根部受伤等等缺陷的发生。同时亦严重影响着法兰受力的不均匀性，使它增加了不应有的弯曲应力。这些现象对于高压部件是十分有害的。因此，通常对最大的拧紧力有一个适当的规定。我厂历来在紧高压容器上的主螺栓时，是以牵引扳手的电动机电流来加以控制。至于管线法兰上的螺栓，由于缺乏握力扳手或风动扳手工具而作如下的临时措施规定“扳手的长度不得超过螺栓直径的20倍”。在这个基础上，允许一个人力拧紧而不允许任何锤击的冲击负荷。这样既能保证不发生残余变形，并且亦足以使法兰均匀受力拧紧。为了慎重起见，必要时还应对螺杆长度的测量作有历史性的抽查。

停气时，往往会遇到拆卸螺帽十分困难，有的甚至无法卸下，不得已只能采取破坏的方法将其截断。其所以造成这样困难的原因很多。例如：螺栓制作时帽与杆上的螺纹互不精确吻合，有的甚至还带有毛刺，这种螺栓即使勉强安上，亦会造成以后不易拆卸的麻烦。安装前，在丝扣部分涂以石墨粉和机械油以及拆卸前注以机械油都是有一定帮助的。当然正如前面已提到的，为在拧紧螺帽时由于给力不匀或过劲、或锤击扳手都会使螺纹变形，使停气时的螺帽难以拆卸。同时螺帽与螺杆的材质不宜相同。即使材质相同，其硬度值亦不宜相等。否则亦是造成不好卸的原因之一。

第六节 高压设备的检查鉴定

为了维护高压设备正常运行以避免材质逐渐变化而遭受突如其来的爆破事故，有必要对高压设备作定期的或有计划的检查与鉴定。通常进行的有以下一些：

1. 对于新安装的任何高压容器作全面的检查，主要包括：

（一）对筒体内外壁的内眼检查，检查有无明显的腐蚀，裂缝或重皮等缺陷。

（二）对筒体进行等距离（一般为一米）的内径与壁厚测量，对绕带筒进行绕带间的间隙以作为原始记录。

（三）在筒体，筒盖上取样进行钢材的化学成份分析。

（四）选择一、二处作筒体金属的金相组织检验。

（五）在筒体内壁测定硬度值。

（六）对整个筒体筒盖进行超声波探伤检查，尤其对于焊接筒的纵横焊缝作重点探伤。检查金属内部有无裂缝，大量夹杂等缺陷。

(七) 于筒内壁进行磁力探伤, 检查内壁表面层有无裂缝, 重皮的存在。

(八) 对整个筒体进行水压试验, 必要时, 伴随着形变的测定。

以上检查内容大多作为筒体材质的原始情况的记录, 以便于今后在使用过程中作为材质变化比较的依据。

2. 对于正在使用的旧高压容器的检查内容基本与新安装的一致, 但它们各自相隔的检查期限视筒体已使用的年限与筒体存在的缺陷性质和程度而有所差异。

此外, 对于个别一些发现有严重缺陷的旧筒筒体, 为了进一步考察筒体钢材性能的变化情况, 亦曾采取了在筒壁的典型位置用空心刀挖取圆心棒试样的方法, 在特殊的情况下允许分层切片(自筒内壁至外壁)进行一系列试验。例如9号筒, 其试验结果如表18—15。

表18—15 9号筒试验结果

编 号	抗拉强度 公斤/毫米 ²	切面收缩 %	延伸率 δ_5 %	冲击值 公斤-公 尺/厘米 ²	开始开裂 角 度	硬 度 HB	氢 含 量 毫升/100克	金相检查 索 氏 体	束状夹杂
1	84.1	52	14	2.73	32.5 90.5°	241	0.70	正 常	4 处
2	24.09	51	17.6	1.82	62.5 75°	241	1.22	正 常	3
3	83.07	52	16	4.93	50° 85°	241	/	正 常	
4	83.07	4.28	6.4	2.04	52.5 85	235	0.76	正 常	3
5	83.3	53.9	16	4.73	90 27.5	253	0.94	正 常	2
6	82.05	53.93	16	4.83	90° 90°	241	1.61	正 常	1
7	82.56	5.6	6.4	5.45	90° 50°	241	0.75	正 常	1
8	81.54	42.35	16	4.35	92.5 90	238	0.76	正 常	2
9	83.58	51.1	18.9	5.25	77.5 90	254	0.51	正 常	
10	82.05	51.05	18	5.86	90 80	241	0.43	正 常	
11	81.54	45.8	16	5.65	90 82.5	243	0.38	正 常	
12	82.56	51.05	16	4.58	90 67	235	/	正 常	
13	82.2	45.2	16	5.06	82.5 90	235	0.38	正 常	
14	82	51	17.2	5.2	92 90°	250	0.12	正 常	
15	82.4	53	17.7	7.-	90.5° 102	238	0.11	正 常	
16	82.56	56.44	18.8	6.85	90° 105°	237	0.13	正 常	

注: 编号表示最靠近筒内壁的第一层顺着编号逐层引向筒壁外层。

从表18—15的检查结果说明了以下几点

(1) 冲击值由外壁到内壁逐渐降低, 第13至16层平均为6.02公斤-公尺/平方公分, 9至12层为5.33, 5至8层为4.84, 1至4层为2.88。弯曲试验角度由内壁到外逐渐增大。4层和7层试片的断面收缩率和延伸率都显著地下降, 1层、2层和4层的冲击值在4公斤-公尺/平方公分以下, 1层和5层弯曲试片发生脆裂。这都说明了靠近筒内壁和局部点的钢材性能的脆性现象。这与62年的检查10号筒挖空心棒试验结果冲击值由外到内显著下降, 从4.5公斤-公尺/平方公分到2.6公斤-公尺/平方公分等的结果是一致的。

(2) 试片经热酸洗检查,发现十六条平行于筒体轴向的束状非金属夹杂物(也可能是夹灰),其中5条出现在冲击值,抗拉强度低,弯曲角度小的断口上,一条出现在筒体内壁裂纹的断面上,这不是偶然的。

(3) 在筒的冲孔处从内到外,筒壁上部凸起面上,以及逐层试片的酸洗检查和每层试片的金相组织检查,表明了筒壁除了已发现的11条表面裂缝外,(已在前章中提到)金属内部甚至靠近裂缝的地区都未发现任何裂纹、显微孔洞和显微裂纹。

从以上三点可以看到,九号筒壁由内到外,金属材质发生了脆性现象(但金属组织还未起变化)。这与九号筒内壁在高温高压下受氢的浸蚀,有直接的关系。至于裂纹产生的主因则是:由于筒体在制造过程中的条状夹杂物,造成了金属结构中的薄弱区域,使之应力集中,并在高温高压下氢向这些薄弱区扩散,使之变脆,加之筒内温度,压力在运行中的变化或在正常运行时,可能的急升,急降,以及内外壁温差形成的应力等,促进了裂纹的产生与发展。

3. 对于所有锻制的高压管件,主要着重于原材料的化学成分检验与合金钢锻件热处理后的机械性能检验,如,硬度,金相及拉伸试验等。对于管件成品,尤其对每一件法兰,弯头,三通、四通等都进行超声波探伤,认为都合乎要求时,方可以使用。

4. 对于新供应的高压管线,除在同一批的同类钢管上抽查其化学成分与机械性能外,着重对每一根钢管作超声波探伤检查,对钢管的每一个焊口进行X射线的探伤。

5. 对于正在使用的旧管线,亦按计划分批于每年一度的大修期间进行探伤与测厚检查,特别对于比较有怀疑的高压管,检查的间隔期就比较接近。例如:

曾发现一根不锈钢管($\phi 76 \times 8$)在运行时发生漏气,经超声波探伤检查,发现这批苏联进口的不锈钢管都有大量杂乱反射波信号,经切断并进行酸洗观察,发现内外壁上都存在沿管壁轴向的无数毛发裂纹,有的裂纹已被扩展达到内外壁相通而引起漏气,如图18

—18



图18—18 内外相通裂纹图

又如，一根冷氢管（原壁厚19毫米）经测厚仪探测只8毫米，经剖开并酸洗检查发现管壁上存在较大面积的夹层，如图18—19



图18—19 直管中有夹层

又如，用测厚仪在不少弯管的管壁处探测，发现有已被磨损或腐蚀后减薄的现象。如图8—20，



图18—20 弯管经磨损后壁厚不均

6. 为了重点考察高压管道在长期使用中的变化情况，特意选择流程中处于温度、腐蚀、负荷等最不利条件的区域，设有代表性的高压管道为“监视管”。它是长度在2米以上的短直管。在每套装置中，于400°C以上200~400°C及200°C以下的区域内，各设有一根，每次大

修期间对它们进行较全面的检查，其检查内容包括：

- (1) 用光学管伸入“监视管”内检查内壁表面的腐蚀分布情况。
- (2) 超声波探伤
- (3) 用测厚仪进行测厚
- (4) 检查法兰接头的螺纹
- (5) 测定管壁表面若干点的硬度
- (6) 从不同硬度显著差异的地方，查金属的宏观组织和显微组织
- (7) 每隔5年进行一次水压试验

这些检查结果都记录在设备卡片上，作为历史性的参考与比较。

7. 高压加氢装置往往由于某处漏气或反应温度急升等原因而引起着火时，可能有部分管线或管件被烧热或烧红而造成其材质的变质，在这种特殊情况下，有必要对这部分过热区域的管道和管件作细致的材质检验，尤其对于合金钢材应格外注意。首先以硬度测定作初步的观察，如发现有显著增高时，就进行金相与机械性能试验，对于奥氏体不锈钢，主要着重于防止有西格马相的出现或大量碳化物的沉淀，对于铬铝合金钢，主要着重于检查其原有的细珠光体或索氏体组织发生显著的相变或晶粒增大或过烧现象，以决定是否需重新热处理。此外，还检查各丝扣部分是否已严重变形，否则亦应采取措施，重新车丝或更换新管。

例如，某年我厂通过一次检修，在高压设备超过350℃的管线部分，发现137对法兰中有70对，600多公尺管线中有95公尺不合标准，应予以更换或经重新调质处理。因此，加强设备检查鉴定的管理是确保高压设备安全生产的基本措施之一。

附 录

附录 1 一些气体在空气中的着火点和爆炸范围

气 体 名 称	在空气中的着火点 (°C)	在空气中的爆炸范围
氢	510	4.1—7.5
一氧化碳	610	12.5—75
硫化氢	290	4.3—45.5
氨	—	15.7—27.4
二氧化硫	124	11.9—28.5
甲 烷	537	5.3—15
乙 烷	510	3.0—14
丙 烷	466	2.1—9.5
丁 烷	430	1.5—8.5
戊 烷	—	1.1—8
石油气 (干气)	650—750	~3—~13

附录 2 一些油品在空气中的着火点和爆炸范围

油 品 名 称	比 重 d_4^{20}	在空气中的着火点 °C	闪 点 °C	爆炸范围 (%容)
汽 油	~0.73	~510—530	<28	1—6
航空煤油	0.775—0.80			1.4—7.5
灯用煤油	~0.81	380—425	28—45	1.4—7.5
轻柴油	0.81—0.84		45—120	
重柴油	0.84—0.86	300—330	>120	
润滑油组份				
馏程范围 °C				
350—400	0.87—0.88	300—380	>120	
400—450	~0.89	300—380	>120	
450—500	0.90—0.91	300—380	>120	
500—535	0.90—0.92	300—380	>120	
减压渣油	~0.94	230—240	>120	

附录 3 关于有毒气体的防止

在加氢操作中，由于原料油中含硫，氮的化合物加氢后生成硫化氢和氨，而部分催化剂

如3581(纯硫化钙)还原时生成 H_2S ，此外，催化剂中的金属硫化物和催化剂上含硫的积炭，再生时燃烧生成 SO_2 。再加上新氢气中含有一氧化碳，因而在加氢操作中，有毒气体包括 CO ， SO_2 ， H_2S ， NH_3 等。

上述有毒气体，或由于阀门，管线和设备联接处，或由于循环氢压缩机拉杆卫带等处不严密，气体漏泄而入操作环境中，为此应提高检修质量，降低或消灭漏气量。此外，为保证运转中少漏气，在装置开工前应进行严格气密。气密程序见本文第十五章高压加氢操作要点。

附录4 厂房内有毒气体的允许浓度

气体名称	对空气比重	分子量	卫生允许最高浓度 (毫克/米 ³)	中毒浓度毫克/米 ³
一氧化碳	0.966	28	30	200
硫化氢	1.19	34.09	10	100
二硫化碳	1.262	76.13	10	1500
二氧化碳	2.264	64.06	20	200
氮	0.588	17.03	30	2000

为了稀释车间内的有毒气体浓度，应保持足够的通风设备。

附录5 名词解释

一、气相加氢和液相加氢：

加氢过程一般在350—480℃左右，几十或几百个气压下进行的，在此条件下，原料油因其馏份轻重不同而以不同的状态存在，较轻的原料油如裂化或焦化的轻油馏份，煤焦油和页岩油的轻油馏份等，这些油的沸点一般均在350℃以下，在加氢条件下，原料被汽化，呈气相状态存在，即是在气相中完成的加氢反应，此种加氢过程叫气相加氢。

而重质原料油如煤焦油的重馏份，裂化残油，常减压蜡油，以及润滑油装置的脱蜡油等，在加氢条件下，原料油不能汽化或不能完全汽化，仍是液态存在，加氢反应是在液相中完成的；此种加氢过程叫液相加氢。

二、加氢精制和加氢裂化

质量低劣的原料油，在一定温度(300—425℃)压力(16—150公斤/厘米²)和氢气存在下，在加氢精制催化剂作用下，将其中的含硫、含氧、含氮等非烃类化合物转化为易除去的硫化氢，水和氨，将安定性很差的烯烃和某些稠环芳烃饱和，金属有机化合物氢解，金属杂质截留从而改善油品的安定性能，腐蚀性能和燃烧性能，得到品质优良的中间产品或产品此种工艺过程称为加氢精制。

加氢精制由于只是除去了化合物中的S、O、N等有害部分，而保留了无害的烃类，将不饱和烃变成饱和烃，因此，精制生成油不仅品质好，而且收率高，重量收率一般可达98%，体积收率一般可达100±2%。

为了满足轻质油品日益增长的需要，在较高的温度(400—465℃)、压力和氢气存在条件下，通过加氢裂化催化剂的作用，使中质馏份和重质馏份油发生加氢裂化和加氢异构化反应，转化为高辛烷值的汽油、低凝固点的煤油、柴油等轻质油品，此种工艺过程称为加氢裂化。

三、高压液相加氢名词解释：

(一) 工作原料：高压液相加氢装置所用原料重油为：全馏份新鲜焦油与液相加氢生成

油，混合蒸馏所得大于 325 °C 的重油馏份。工作原料包括高压液相加氢装置内部的循环油及残渣。本装置设计工作原料加入量为 13 吨/时，（96720 吨/年）。

（二）新鲜原料：即转化原料，工作原料经液相加氢后，部分裂化为低级碳氢化合物气体，部分转化为宽馏份，残余部分仍为未转化重油。所谓新鲜原料，乃工作原料中转化为气体及宽馏份部分。新鲜原料即系液相加氢装置的实际生产能力，亦即工作原料中补充的新鲜焦油、重油。我厂装置设计新鲜原料加入量为 5.2 吨/时（38700 吨/年）。

（三）冷残渣循环：为避免换热器中产生固体沉积物，并为了减少压力降起见，将冷残渣送入加热炉内加热后，再与原料在加热炉管内混合。残渣循环的目的为使反应系统内保证足够的催化剂浓度，由于系统内催化剂的总浓度增高，其平均加氢活性不致迅速下降。残渣循环的另一目的，系由于残渣油加氢时反应热小，以致与新鲜原料同时进入反应筒内能平衡反应筒温度，从而使操作平稳，温度容易控制。由于大量残渣油的循环，高温分离筒底部的流动条件改善，防止了器底结焦危险。

四、空速：

在加氢反应过程中，每小时进入反应器的原料油与反应器内装有的催化剂的总量之比，称为空间速度，简称空速。

空速 可分为体积空速和重量空速

$$\text{体积空速} = \frac{\text{原料体积流量 } M^3/\text{时}}{\text{催化剂体积, } M^3}$$

$$\text{重量空速} = \frac{\text{原料油的重量流量吨/时}}{\text{催化剂的重量, 吨}}$$

空速反映了原料油与催化剂的接触反应时间的长短，空速越大，表示原料油同催化剂接触反应时间越短，空速的单位是时⁻¹。

五、氢油比：

在加氢反应系统中，单位时间加入的氢气与原料油之比例数值称为氢油比。一般又分为氢油体积比与氢油分子比：

$$\text{氢油体积比} = \frac{(\text{循环氢体积流量} + \text{新氢体积流量}) M^3/\text{时}}{\text{原料油体积流量, } M^3/\text{时}}$$

$$\text{氢油分子比} = \frac{(\text{循环氢体积流量} \times \text{循环氢纯度} + \text{新氢体积流量} \times \text{新氢纯度}) \div 22.4}{\text{原料油重量} + \text{原料油分子量}}$$

氢油比是加氢操作的重要工艺条件，在加氢反应中，氢气作为原料物之一，参加反应，大量氢气的存在，起到保护催化剂的作用。大量氢气通过反应器，能够带走反应热，同时能使系统保持一定流速，有利于平稳操作和催化剂活性的发挥。

六、氢分压：

反应系统总压力乘以工作氢气中的氢的百分含量就是氢分压。

即：氢分压 = 总压力 × 工作氢百分含量

$$\text{工作氢中氢含量 \%} = \frac{\text{循环氢流量} \times \text{循环氢纯度} + \text{新氢流量} \times \text{新氢纯度}}{\text{循环氢流量} + \text{新氢流量}}$$

附录6 加氢催化剂一览表

序号	编 号		用 途	组 成	
	部 编	厂 编			普 用 名 称
1		3511	1:3 硫化铂白土	加氢裂化	MoS ₂ -白土
2		3521	1:9 硫化铂白土	加氢裂化	MoS ₂ -白土
3		3531	活性炭	加氢精制	MoS ₂ -活性炭
4		3561	纯硫化铂	加氢精制	MoS ₂
5		3571	10927	液相加氢	Fe-半焦
6		3581	5058	加氢精制	WS ₂
7	1*加氢精制	3591	8376	加氢精制	W-Ni-γ-Al ₂ O ₃
8		3602	8152	苯加氢	WS ₂ -NiS
9		3621	2062	加氢精制	MoO ₃ -SiAl 小球
10		3622	6434	加氢裂化	WS ₂ -白土
11		3631	SA83127	加氢精制	W-Mo-Ni-F-Al ₂ O ₃
12	1*2*加氢裂化	3652甲乙	219甲; 219乙	加氢裂化	W-Ni-SiAl
13		3661	107	加氢裂化	Mo-Ni-SiAl
14		3662	642	沸腾床加氢裂化	Mo-Ni-SiAl
15		3671	219甲担体压片	加氢精制	Mo-Ni-SiAl
16		3672	219乙担体压片	加氢裂化	W-Mo-Ni-SiAl
17	4*加氢精制	3673	528	加氢精制	Mo-CO-Ni-γ-Al ₂ O ₃
18		3691	6971; 6020	加氢精制	Mo-Fe-γ-Al ₂ O ₃
19		3702	17*	椰子油加氢	Cu-Zn-Cr
20		3705	γ型分子筛	加氢裂化	W-Mo-Ni-CaReHy-分子筛-Al
21		3712	22*	重油加氢裂化	W-Mo-Ni-CaReH-Y-分子筛-SiAl
22		3713	6941	润滑油加氢精制	W-Mo-Ni-SiAl
23		3714	169	润滑油加氢精制	W-Mo-Ni-F-B-SiAl
24		3715	148	润滑油加氢精制	W-Mo-Ni-F-B-η-Al ₂ O ₃
25		3722	101	润滑油加氢	W-Mo-Ni-B-F-η-Al ₂ O ₃
26		3723	7104高硅铝分子筛	加氢裂化	W-Mo-Ni-CaReHy-SiAl
27		3731	新型分子筛	润滑油加氢	Mo-Ni-新型分子筛
28		3733	铁 相	润滑油加氢精制	Mo-Fe-γ-Al ₂ O ₃
29		3742	复合分子筛	润滑油加氢	Mo-Ni-Al ₂ O ₃ -新型分子筛
30		3753		润滑油一段加氢	Zn-Mo-新型分子筛
31		3756	33*沸腾床	原油精制	Mo-Co-SiAl