

炭黑原料油

〔苏联〕 Т.Г. 纠里米萨良 著
Л.П. 吉利亚泽季诺夫

石油化学工业出版社

723

炭 黑 原 料 油

〔苏联〕T.Γ. 纠里米萨良 Л.П. 吉利亚泽季诺夫 著

炭黑工业研究设计所技术情报室译



200428215

石油化学工业出版社

本书对炭黑原料油的化学组成和物理化学性质、石油系和煤焦油系原料油的制造方法以及原料油组成对炭黑收率和性质的影响等方面进行了比较系统和全面的阐述，提出了对炭黑原料油的质量要求，介绍了它们在炭黑厂的应用情况。

本书主要供炭黑工业和石油炼制工业战线的工人和工程技术人员阅读，也可供有关科研人员和石油、化工院校师生参考。

本书在审校过程中，李贻湫同志做了大量工作，在繁忙的工作中订正了全部译稿。

Т. Г. ГЮЛЬМИСАРИН Л. П. ГИЛЯЗЕТДИНОВ

СЫРЬЕ

ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА

УГЛЕРОДНЫХ

ПЕЧНЫХ

САЖ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» (Москва, 1975)

炭黑原料油

炭黑工业研究设计所技术情报室译

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $5\frac{7}{8}$ 字数127千字印数1—5,250

1978年7月北京第1版 1978年7月北京第1次印刷

书号15063·化266 定价0.48元

译者序

炭黑是国民经济中的一种重要产品。它作为补强剂主要用于橡胶工业，也广泛用于印刷、涂料、电碳和硬质合金等工业部门中。

用石油系和煤焦油系原料油生产的炉法炭黑是四十年代开始出现的新型炭黑。三十余年来，在品种和数量上都有了很大的发展。目前油炉黑的产量约占炭黑总产量的80~90%。随着炉法炭黑的发展，迫切需要阐明原料油在炭黑生产过程中，对产品的质量、收率和技术经济指标的影响以及对现代石油化工工业提出炭黑原料油质量的进一步要求。

有足够的资料证明，我国是使用油料，特别是石油系原料油生产炭黑最早的国家。然而只是在解放后，在毛主席无产阶级革命路线指引下，我国炭黑工业才有了巨大的发展。特别是无产阶级文化大革命以来，遵照毛主席“独立自主、自力更生”的伟大教导，我国已建立了自己的比较完整的炭黑工业体系。我国炭黑工业战线上的工人阶级和科技人员在长期的实践中，积累和总结出了不少有关原料油与炭黑生产关系的丰富经验。

我国石油和煤炭资源丰富，为炭黑工业的发展开辟了广阔前景。当前，全国人民正在响应以华主席为首的党中央的号召，抓纲治国，深入揭批王张江姚四人帮，一个工业学大庆、农业学大寨的群众运动正在全国广泛开展。为了配合这一大好形势，我们本着“洋为中用”的原则，将《炭黑原料

油》一书译出，以供我国炭黑、石油炼制和炼焦化学工业战线的广大工人和技术人员参考。

《炭黑原料油》一书1975年由苏联化学工业出版社出版，书中对炉法炭黑用原料油的组成、性质、制造、应用、加工以及对炭黑产品质量和收率的影响作了较为系统的阐述。应该指出，由于不同国家的石油资源和炼制工艺情况不同，故生产的炭黑原料油也不尽相同，所以对本书也必须本着弃其糟粕，取其精华的精神去阅读，“决不能生吞活剥地毫无批判地吸收”。为了便于我国读者阅读，我们在附录中添补了“苏联炭黑名称对照表”。

在本书的翻译过程中，得到了上级领导机关和我所党委的关怀。炭黑工业战线的广大职工给予了热情支持，对此谨致谢意。由于译者水平所限，不妥之处在所难免，望读者批评指正。

目 录

第一章 炭黑原料油的组成和性质	1
一、原料油组成概述.....	1
二、原料油的分析方法.....	5
三、原料油的芳构度.....	19
四、原料油的物理性质.....	24
第二章 炭黑原料油的生产方法	29
一、炭黑原料油生产方法概述.....	29
二、高温裂解.....	30
三、焦化.....	34
四、催化裂化.....	39
五、溶剂抽提.....	44
六、热裂化.....	52
七、煤焦油和页岩焦油的蒸馏.....	59
第三章 原料油性质对炭黑收率和性能的影响	65
一、炭黑的收率.....	65
二、炭黑的分散性.....	81
三、炭黑的结构性.....	91
四、硫含量.....	99
五、焦粒含量.....	107
六、对原料油的要求.....	114
第四章 生产炉黑的各种方法	121
一、在微扩散湍流火焰中生产炭黑.....	121
二、在高扩散湍流火焰中生产炭黑.....	134
三、原料油添加剂.....	137

四、原料油对炭黑生产经济效果的影响.....	145
第五章 炭黑厂的原料油加工	148
一、卸油、原料油的贮存和混配.....	148
二、原料油的脱水和过滤.....	155
三、原料油的预热、雾化和气化.....	159
附录.....	163
●参考文献.....	175

第一章 炭黑原料油的组成和性质

一、原料油组成概述

炭黑原料油是石油加工产品和煤焦油产品，其分子量为150~400、馏程范围200~500℃^[1]。原料油中含有各类有机化合物，如石蜡烃、烯烃、环烷烃、芳烃以及硫化物、氮化物、氧化物、胶质和沥青等。

某些原料油石蜡烃的含量可达50%，而像催化裂化粗柴油的糠醛抽出油和煤焦油馏份这样的芳构化油料，实际上不含石蜡烃^[2~4]。石蜡烃在热裂化和催化裂化时，转化成烯烃、环烯烃、环烷烃和芳烃^[5]。对比正烷烃和异构烷烃的裂解数据表明，后者的热稳定性较差^[6]。因此，石油热裂化馏份，特别是催化裂化馏份中的石蜡烃主要是正烷烃。它们的分子量一般高于200，在常温下就会凝固。原料油中含石蜡烃，导致油料的凝固点上升（在冬季会形成稠厚的石蜡块，而难于从油槽车中卸出）。

烯烃主要存在于热裂化、焦化和高温裂解的油料中。在热裂化索拉油和热裂化重油中，双键烃的总含量可达50%，其中约有一半是烯烃、环烯烃，其余则是侧链上含不饱和键的芳烃^[6]。在催化裂化条件下，烯烃经分解聚合作用和加氢聚合作用生成石蜡烃和环烷烃。因此，催化裂化馏份中烯烃含量很少，不超过5~7%。

单环的环烷烃在热裂化时，分解为烯烃和二烯烃。多环

的环烷烃则转化成环数较少的芳烃或转化成环烷-芳烃混合结构，其中大多数含有不饱和侧链。在催化裂化时，所有的环烷烃几乎都转化成芳烃。因此，在热裂化和催化裂化粗柴油中，环烷烃的含量不多。

芳烃是热裂化时最稳定的液态油料。由于石蜡烃和环烷烃主要是通过烯烃而转化成芳烃，所以热裂化粗柴油中常常含有大量的烯烃。因此，可把热裂化粗柴油近似看作是芳烃和烯烃的混合物，而催化裂化粗柴油则可看作是芳烃和正烷烃的混合物。

直馏粗柴油、热裂化粗柴油和催化裂化粗柴油的 300~450°C 馏份中，各种烃的含量 (%) 如下^[3,4,6,7]：

	直馏粗柴油	热裂化粗柴油	催化裂化 粗柴油
石蜡烃	43	6	32
烯烃	0	33	7
环烷烃	29	3	8
不同环数的芳烃			
$K_a=1$	14	4	6
$K_a=2$	16	51	27
$K_a=3$	0	0	18
胶质	0	3	2

石油芳烃侧链较长，主要是异构烃^[6]。在热裂化和催化裂化过程中，侧链断裂，多数成为短链（一般不超过六个碳原子）芳烃。煤焦油馏份中主要是无侧链的芳烃（萘、菲、蒽、蒎）或是短侧链（三个碳原子以下）芳烃。由于单环芳烃存在于低沸点馏份中，因此高沸点的热裂化、催化裂化和高温裂解粗柴油馏份中，单环芳烃的含量很少，而煤焦油的粗柴油馏份中则不含单环芳烃。

直馏粗柴油中含有大量未缩合的多环烃，如联苯、环己苯、三苯甲烷。其环烷烃和芳烃中的碳原子数为 $4 \sim 7$ ^[6,7]。这些多环烃在热裂化和催化裂化时发生缩合。在二次加工的粗柴油中，富含1,7位缩合的多环烃(四氢化萘、萘、蒽、丁省的衍生物)。由于异构化作用，环烷烃和芳烃中五碳环和七碳环消失，而六碳环烃的数量增加。煤焦油中除了1,7位缩合之外，也含有1,8位缩合多环烃(蒽、嵌二萘和萤蒽的衍生物)。这些高度缩合的芳烃恰好具有石墨基面和炭黑准晶体的特征^[8]。

在苏联，多数石油的硫含量相当高。在石油的直馏馏份中，硫是以游离硫、硫醇、硫化物、二硫化物、噻吩烷和噻吩的形式而存在^[6]。在热裂化和催化裂化粗柴油中，只含有芳香族硫化物^[9]。硫是以杂原子的形式存在于芳环和环烷环中(类似于噻吩烷和噻吩)，部分也存在于其侧链上(芳香硫化物)。在煤焦油馏份中，硫以杂环化合物(联苯抱氧、硫茛、硫蒽等)形式存在，其中也有少量的芳香族硫化物^[10]。因此，高芳烃原料油在脱硫时，会使芳烃破坏，而降低芳香族化合物的含量。

氮化物以杂环化合物的形式存在于石油中^[6,7]，它们是吡啶、喹啉、哌啶、吲哚和苯并吡啶的衍生物。虽然热裂化和催化裂化粗柴油中氮化物含量很少(不超过0.5%)，但也不容忽视。由于氮化物呈酸性或碱性，能与金属形成络合物，使原料油中金属有机化合物的含量增高。如已知的卟啉(卟啉族化合物)就是氮与含钒和含镍原子的高分子烃形成的络合物。煤焦油馏份中氮化物含量高达3%，这主要是喹啉、异喹啉、吡啶的衍生物和其它杂环化合物。煤焦油中苯胺及其衍生物的含量极少，可以忽略不计^[10]。

石油中的含氧化合物是环烷酸（主要是五碳原子环烷烃的衍生物）和酚。环烷酸在裂化过程中受到破坏，因此粗柴油中其含量极少。酚含量不超过0.5%。煤焦油馏份中没有环烷酸，其含氧化合物是多环酚（ α 、 β 萘酚、菲酚等）和中性杂环化合物（联苯枹氧及其同系物）。它们的含量高达15%，这相当于含氧量约2%。

胶质或石油胶质^①是低缩合不饱和的含氧、含氮、含硫的环烷-芳烃化合物，其分子量为400~1000^[6]。它们的组成和结构目前还不很清楚。石油胶质的稠度有似粘滞的液体或呈固体状，其颜色为褐色或黑色。它溶于石油馏份和氯仿中，部分溶于乙醇和乙醚中。胶质中硫含量和氮含量为3%，氧含量达10%。某些石油胶质具有酸性反应。胶质经长时间氧化和加热后变成沥青。石油系和煤焦油系炭黑原料油中，胶质含量为1~10%。

沥青是富含氧、硫、氮和不饱和基团的高分子量的（分子量1,000~10,000）芳香性物质，不溶于正戊烷和轻质汽油，而溶于苯^[6]。沥青是暗褐色或黑色无定形固体。一部分沥青呈胶体溶液存在于石油产品和煤焦油中。沥青是一种反应能力很强的物质，当温度高于300℃时，便分解为难燃焦炭。沥青在低温下缩合成半油焦质和油焦质。沥青沉积在贮罐壁和管壁上，形成特殊的附着层。

半油焦质和油焦质是三度致密的高分子量物质，其含氧量为10%、硫和氮含量为8%。半油焦质溶于二硫化碳而不溶于苯，油焦质则不溶于任何溶剂。因为它们有较高的氢含量（6%）和氧含量（10%），所以并不属于半焦和焦炭。直

① 石油胶质有时也称为硅胶胶质，因为胶质是根据硅胶对它的高吸附能力来定量测定的。

馏、热裂化和催化裂化粗柴油馏份中，没有半油焦质和油焦质。但是，炭黑原料油在进入反应炉前，在管式炉预热到300℃的瞬间，会生成半油焦质和油焦质。煤焦油重馏份中半油焦质和油焦质含量达0.5%^[11]。

石油二次加工产品的粗柴油馏份和煤焦油中的灰份主要是镍、钒、钼、铁和其它金属的金属有机络合物、碱金属和碱土金属环烷酸盐、催化剂粉末和其它矿物质^[6,7]。炭黑原料油的灰份达0.05%。

二、原料油的分析方法

炭黑原料油的分析方法与石油和煤焦油的分析方法一样。这些方法在相应的参考书^[6,12,13]中均有详述。除此以外，广泛采用减压蒸馏、色谱分析和结构族组成分析等新方法。原料油的物理化学性质就是应用这些新方法来评价的，因此本书对这些分析方法加以详细叙述。

馏程分析 中等沸点的原料油（绿油和催化裂化粗柴油），其馏程用恩氏蒸馏法^[12]测定。煤焦油馏份（蒽油、蒽馏份和沥青馏出油）用格鲁兹曼（Глузман）法^[11]测定。测定终馏点高于400℃的原料油（热裂化粗柴油、催化裂化粗柴油的抽出油和焦化粗柴油的抽出油），需要用减压蒸馏^[13]。

石油系油料的减压蒸馏装置如图1所示。把脱水后约100毫升原料油注入烧瓶3中，注意不要让原料油流入烧瓶的支管中。然后塞上橡皮塞，橡皮塞中插入一支360℃的温度计4，温度计的轴线应位于塞子的中心，温度计水银球的上球面应位于烧瓶支管的下口。在此连接件外面缠上石棉绳。把所有的装置按图（见图1）连接好。点燃烧瓶底部的环形煤

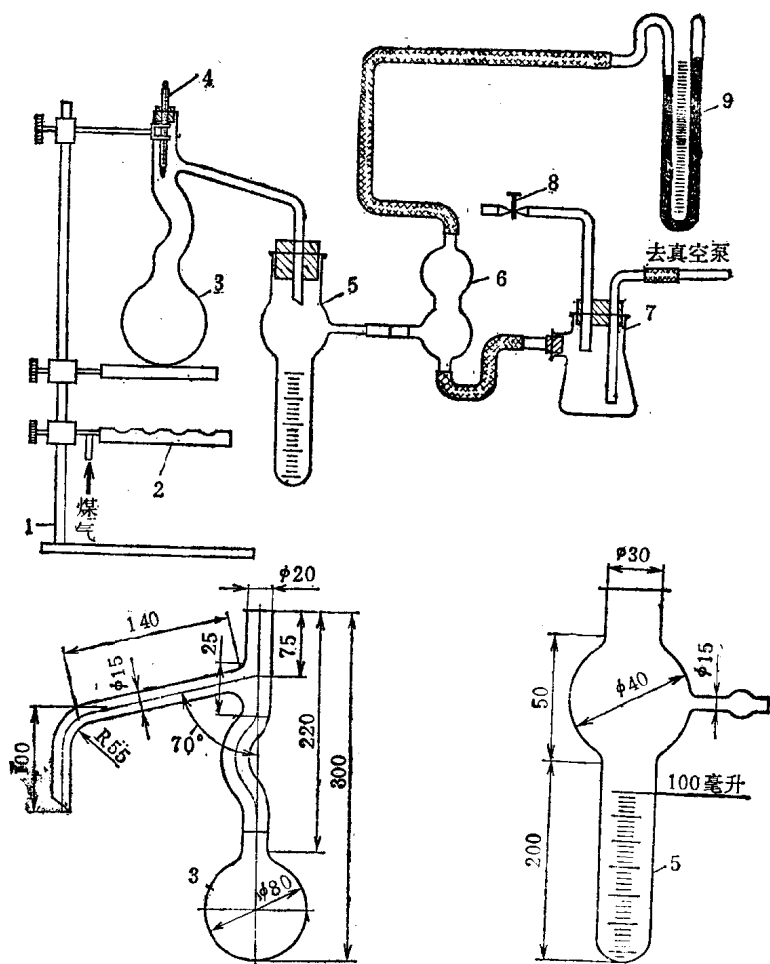


图 1 鲍哥达诺夫法减压蒸馏装置图

1—支架；2—煤气灯；3—烧瓶；4—温度计；5—接受器；6—中间瓶；
7—安全瓶；8—通大气螺旋夹；9—真空泵

气灯 2，煤气灯离烧瓶 7~8 厘米，加热烧瓶内的油料直到完全变稀，以免抽真空时液体爆沸。然后，接通真空泵抽气 10~15 分钟。达到所需的残压（0.5~3.0 毫米汞柱）后，开始蒸馏。当接受器 5 中落下第一滴馏出油时，记下温度（即初馏点）和系统中的残压。蒸馏速度平均为 4~5 毫升/分，这相当于每 10 秒钟 20~25 滴。在蒸馏过程中，系统残压在上述范围内平稳地变化，不需要再进行调整。残压的少许变化，可由提高或降低蒸馏速度来调节。同时记下温度、压力和馏出油量。

为了测定指定温度下原料油的馏出百分数，应记下相应于此蒸馏温度（换算成 760 毫米汞柱）时接受器中的馏出油量；为了测定某指定馏出百分数的温度，应记下当接受器中馏出油量（毫升数）等于指定馏出百分数时的温度和系统残压。当 95%（体积）的原料油馏出后，不要改变加热强度，继续蒸馏。注意当温度开始下降时的瞬间温度即是终馏点，记下此温度和系统残压。烧瓶停止加热后，再过 2~3 分钟，记下收集在接受器中的馏出油量，这就是相当于终馏点时原料油馏出百分数。

减压蒸馏温度与标准气压（760 毫米汞柱）的温度之间的换算，可查专门的表格或按下式计算：

$$t_{760} = 138 + 1.2t' - \frac{300}{t'} + \frac{20}{P}$$

式中 t_{760} ——在 760 毫米汞柱下的蒸馏温度；

t' ——在减压时的蒸馏温度；

P ——系统残压，毫米汞柱。

上式只有当残压在 0.5~3.0 毫米汞柱时才是正确的，误差为 $\pm 4^\circ\text{C}$ （不推荐采用其它的表格和公式，如考赫算图表

的误差为 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 。

色谱分析 液体色谱法广泛用来分析石油和煤焦油产品的组成^[6,7]。特别是用于分析汽油和煤油馏份是很有效的。石油的粗柴油馏份、润滑油馏份和煤焦油中含有大量的混合烃；色谱法能提供其组成方面有价值的资料。按环数分离石蜡烃、环烷烃和芳烃的清晰度随试样分子量的增加而降低。石蜡-环烷烃与芳烃的分离实际上是足够清晰的。

图2是原料油色谱分析的装置图^[14]。装置包括色谱柱3、接受器2和接受器上的漏斗1。特制的连接旋塞8将色谱柱和试管9相接。此外，装置还包括一个溶剂蒸脱器（示于图2的右侧）。色谱柱3中紧密填满硅胶（牌号ACK，粒度0.3~0.6毫米），底部用玻璃棉7托住。色谱柱置于双层玻璃护套4和5中。内护套4缠绕镍络丝，以便硅胶再生时把色谱柱加热到170~200 $^{\circ}\text{C}$ 。色谱柱和护套直径各不相同，最常用的尺寸如下：

色谱柱3直径，毫米	25
内护套4直径，毫米	40
外护套5直径，毫米	70
色谱柱操作部分高度，毫米	1400

硅胶对烃类的吸附活性按下列次序递增：异构烷烃、正烷烃、环烷烃、单环芳烃、多环芳烃。在同系烃中，随着分子量的增加，吸附活性降低；当分子量相近时，随着折射率的增加，烃的吸附活性提高。根据这一原理，检测石油产品和煤焦油的色谱分析中得到的馏份。以正己烷、正己烷与苯的混合液、苯、乙醚、乙醇、醇苯混合液和丙酮等低沸点溶剂冲洗吸附剂。

分析方法如下：从漏斗1往接受器2中注入200~500毫

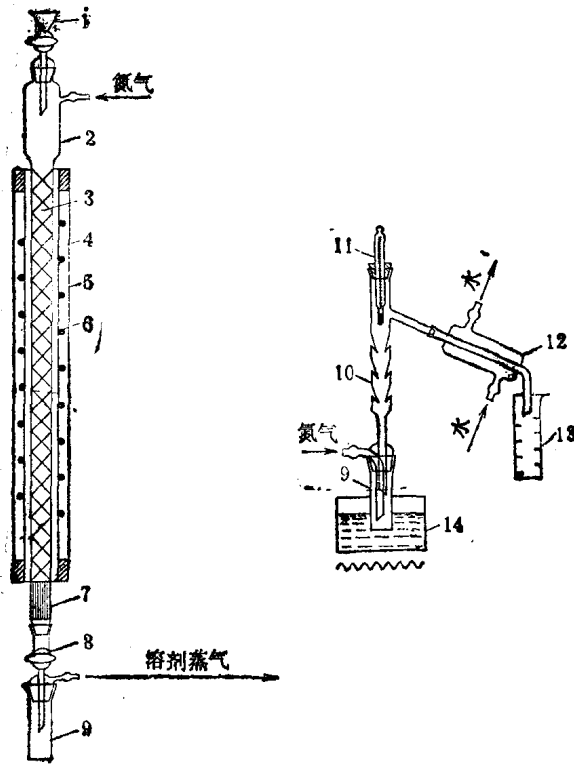


图 2 色谱分析装置图

1—漏斗；2—接受器；3—色谱柱；4—内护套；5—外护套；6—镍络
丝；7—玻璃棉；8—旋塞；9—试管；10—分馏柱；11—温度计；12—
冷凝器；13—量筒；14—水槽

升正己烷溶剂，在氮气压力为1000毫米水柱下，润湿色谱柱3中的吸附剂。当正己烷从色谱柱底部流入试管9之后，可认为润湿操作已完成。然后，往接受器中注入含30%待测试样的正己烷溶液，所取的试样量不要超过色谱柱中硅胶量的10%。试样溶液在氮气的压力下渗入吸附剂中，这时试管9

中排出纯的正己烷。

继续用正己烷冲洗吸附剂，再向接受器 2 中注入 200~500 毫升正己烷。这时，被测试样的馏份液流到色谱柱下面的试管 9 中。当试管中积存 20~50 毫升溶液时，重新更换预先称量过的试管。取下的试管放在溶剂蒸脱器上，在少量氮气流下蒸脱溶剂。温度计 11 的读数急骤下降（通常从 50~60℃ 降到 30~35℃）即为蒸脱的终点。然后，取下试管冷却、称重。根据试管增加的重量，算出该馏份含量。至于这个馏份是属于哪一类化合物，则由其折射率、颜色、分子量和饱和度加以确定。

因此，在选取馏份时，试管的增重不应太大（小于 0.1 克）。此后，用正己烷与苯的混合液、苯、乙醚、苯醇混合液和丙酮从吸附剂上冲洗馏份，以类似的手续选取馏份试样并蒸脱溶剂。由于用所有的溶剂连续冲洗，得到较多的馏份数（通常为 48 个），这些馏份总计所属的化合物类别如表 1。表 1 是石油馏份和煤焦油分离出各种化合物的物理化学性质^[7,15]。在分析石油馏份时，主要根据折射率检定烃类；而在分析煤焦油时，必须分析较多的馏份。

色谱分析要连续进行 2~3 天，为了加快分析速度，通常在几个色谱柱上同时进行操作。硅胶可直接在色谱柱中进行再生。用丙酮除去吸附剂上的胶质后，接通电加热装置，从上往下向色谱柱中吹入氮气，柱温不超过 100℃。当色谱柱刚一排出生剂蒸气时，把温度提高到 150~170℃。在该温度下，在少量氮气流中再生 3~4 小时。然后，切断电源，使色谱柱冷却到室温并关闭旋塞。

原料油馏份的色谱分离，其重现性约为 2%，分析的准确度通常为 $\pm 5\sim 6\%$ 。