

天津大学讲义

低温干餾工程

下 册

天津大学燃料化学工学教研室編

石油工业出版社

天 津 大 学 讲 义

低 溫 干 餾 工 程

下 册

天津大学燃料化学工学教研室編

石 油 工 業 出 版 社

内 容 提 要

這本書是我國目前已出版的低溫干餾方面的書籍中比較全面的一本，書中收集了十分豐富的材料，討論問題也非常深入清楚。另外，本書的特点是能聯系我國的實際情況，許多章節都有必要的計算方法。

本書分上、下兩冊出版，上冊討論低溫干餾，下冊討論焦油回收及加工諸問題。

本書可作各高等學校人造石油專業的參考教材，也可供低溫干餾工廠生產技術人員閱讀。

為了儘快滿足各地讀者的需要，本書的編寫和整理工作都很倉促，因此，書中可能有很多缺點和錯誤，希讀者多提意見供我們再版時修改。

統一書號：15037·680

天津大學講義

低溫干餾工程

下 冊

天津大學燃料化學工程教研室編

*

石油工業出版社出版（地址：北京六條坑石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第083號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

*

850×1168 1/32開本 * 印張11 1/4 * 263千字 * 印1—5,000冊

1959年6月北京第1版第1次印刷

定價(10)1.80元

目 录

第 七 章 低温干馏煤气中产品的冷凝冷却	1
第一节 冷凝回收流程的讨论	1
第二节 集气总管的作用和计算	19
第三节 粗气的冷却和冷凝	19
第四节 煤气的输送	46
第五节 煤气中焦油的清除	55
第 八 章 煤气中氨的回收	69
第一节 吸收过程的理论	69
第二节 煤气中氨回收的流程和设备	74
第三节 煤气中吡啶鹽基的回收	83
第四节 硫酸銨的結晶方法和設備	85
第五节 結晶的分离, 干燥和儲存	89
第 九 章 燃料低温干馏煤气中輕質油的回收	103
第一节 輕質油的回收	103
第二节 用液体吸收剂回收輕質油	104
第三节 其他回收輕質油的方法	117
第四节 用洗油回收輕質油的吸收塔	123
第五节 輕質油自吸收油中的蒸脫	138
第六节 洗油之再生	147
第七节 分凝器	152
第八节 輕質油冷凝冷却器	159
第九节 洗油預热器	162
第十节 貧油冷却器	167
第 十 章 低温焦油加工	169
第一节 低温焦油的物理化学特性	169

第二节	低温焦油加工途径	178
第三节	低温焦油的蒸馏	193
第四节	低温焦油的破坏加工	203
第五节	产品的精制	222
第六节	特殊产品的制造	248
第十一章	焦油蒸馏主要设备	259
第一节	蒸馏塔	259
第二节	管式加热炉	280

第七章 低温干餾煤气中产品的冷凝冷却

从干餾爐出来的蒸汽-气体混合物，具有相当高的温度，必须经过一系列的冷凝回收设备，才能得到宝贵的产品和半成品——焦油、轻质油等等。这些设备的选择和配置，一方面决定于蒸汽-气体混合物的物理-化学性质，另一方面也决定于客观对产品的需要。此外，还必须考虑当地的具体条件等以求技术上的先进与可靠和经济上的合理，使产品能够充分而有效地回收下来。

不同的原料，不同的干餾爐型，就会获得不同性质的蒸汽-气体产物，因而也就有着不同的冷凝回收工艺流程。我们讨论一下其中较典型的几种流程。

第一节 冷凝回收流程的讨论

一、三段爐低温干餾褐煤和烟煤所得粗气的加工工艺流程

1. 粗气的组成：

三段爐出口的粗气含有较多的 N_2 (达50—60%)，这是由于煤气燃烧产物参与了粗气的组成并且把干餾揮發产物稀释了。其组成举例如下：

粗气组成	对烟煤，(重量%)
混合煤气	82.2
水 汽	7.5
轻 质 油	1.0
焦油蒸汽	9.1

混合煤气成份(体积%)

	烟 煤	褐 煤		烟 煤	褐 煤
CH ₄	14.6	11.5	CO ₂	7.8	17.2
N ₂	55.4	45.5	C ₆ H ₆	1.0	2.0
H ₂ S	——	2.3	CO	8.6	11.4
NH ₃	微量	微量	H ₂	12.4	10.8

2. 流程 A (見圖 92):

蒸汽-气体混合物由干餾爐 1 出口的温度为 200—300°C 进入直接冷却器 2。直接冷却器中設有轉鼓除灰裝置, 与 焦 油 下 水 的 噴 淋 裝 置 在 此 可 以 除 去 90% 以 上 的 气 体 中 所 帶 灰 塵, 并 使 温 度 降 低 至 120—130°C。噴 水 量 必 須 特 別 調 节, 使 水 能 完 全 蒸 發, 而 不 致 墮 入 热 的 焦 油 中 引 起 突 沸 現 象。在 直 接 冷 却 器 中 可 以 冷 凝 出 70% 的 焦 油, 但 实 际 在 器 中 与 灰 塵 一 起 沉 降 下 来 的 只 有 15—20% 的 重 焦 油。灰 塵 与 重 瀝 青 形 成 所 謂 焦 油 渣 沉 于 器 底 而 由 人 工 扒 出。其 余 的 重 焦 油 以 霧 狀 与 冷 却 后 的 蒸 汽-气 体 混 合 物 进 入 电 气 焦 油 捕 集 器 5, 使 霧 狀 重 焦 油 在 120—130° 下 沉 积 出 来, 其 量 約 佔 总 量 的 45—55%。电 气 焦 油 捕 集 器 系 在 高 于 煤 气 露 点 的 温 度 下 操 作, 因 此 沉 降 下 来 的 实 际 上 是 無 水 焦 油。然 后 煤 气 进 入 管 式 冷 却 器 6, 7 冷 却 至 30—35°, 將 輕 焦 油 和 水 冷 凝 下 来。冷 凝 液 进 入 靜 置 分 离 槽, 由 于 輕 焦 油 和 水 的 比 重 差 較 大, 因 此 很 易 分 开。在 管 式 冷 却 器 中 冷 下 的 輕 質 焦 油 (中 油) 約 为 总 量 的 25—35%。然 后 煤 气 进 入 煤 气-空 气 同 軸 鼓 風 机 3 和 液 滴 分 离 器 4 再 进 入 管 式 冷 却 器 7 的 另 一 半 中 (最 終 冷 却 器) 將 煤 气 冷 却 到 20—25°C, 而 进 入 輕 質 油 吸 收 塔。鼓 風 机 前 的 負 压 約 为 200 毫 米 水 柱, 鼓 風 后 压 力 为 450 毫 米 水 柱。經 过 輕 質 油 吸 收 后 的 煤 气 大 部 份 返 回 三 段 爐 作 为 燃 燒 和 冷 却 循 环 之 用。

在直接冷却器、电气焦油捕集器以及管式冷却器中下来的焦油的性質見表 61 (根据德国某厂处理褐煤的数据):

直接冷却器的冷却剂也有不用焦油下水循环, 而用中油循环

直冷器、电捕器和管式冷却器中的焦油的性質 表 62

项 目	直冷器重焦油	电捕器焦油	管式冷却器中油
佔总焦油量的%	20	45	35
比重 $\gamma_{20^{\circ}\text{C}}$	—	—	0.992
$\gamma_{60^{\circ}\text{C}}$	1.093	0.998	—
焦油渣%	7.0	0.57	0.0
瀝青質%	20.1	7.83	3.10
臘分%	6.23	4.13	1.55
灰分%	5.87	0.33	0.04
水分%	—	—	2.75
恩氏蒸餾			
初餾点 $^{\circ}\text{C}$	224	219	98.0
5% $^{\circ}\text{C}$	285	241	201
55% $^{\circ}\text{C}$	360	339	275
終餾点 $^{\circ}\text{C}$	360 $^{\circ}\text{C}$ 时 55%	360 $^{\circ}\text{C}$ 时 73%	360 $^{\circ}\text{C}$ 时 90%

噴淋的，此时，噴淋用量要增加很多(約 15—18 米³/小时·爐)直冷器出口的溫度也將有所增加(达 150—175 $^{\circ}\text{C}$)，但可免除突沸的危險。

在这一流程中采取了所謂“分段冷凝”的原則，即使焦油蒸汽在几个不同的溫度範圍內分別地冷凝出来，采用这种原則，可以在不同設備內得到比重和餾分範圍各不相同的焦油(見表 62)。如果溫度制度選擇得适当，則所得各分段冷凝产品只要經過簡單的处理，就可进一步精制或直接使用。

在这一过程中，

1) 由于采用了分段冷凝的原則，直接冷却器和电捕器中所获得的焦油都是無水焦油，而管式冷却器中則下来比重約为 0.88—0.92(60 $^{\circ}\text{C}$)的中油易于与水分離，不致于产生严重的乳化現象，虽然煤焦油由于其中含較多的酚类以及比重与水相接近，是極易生成乳化产物的，这样，也就减少了焦油进一步处理(例如蒸餾)

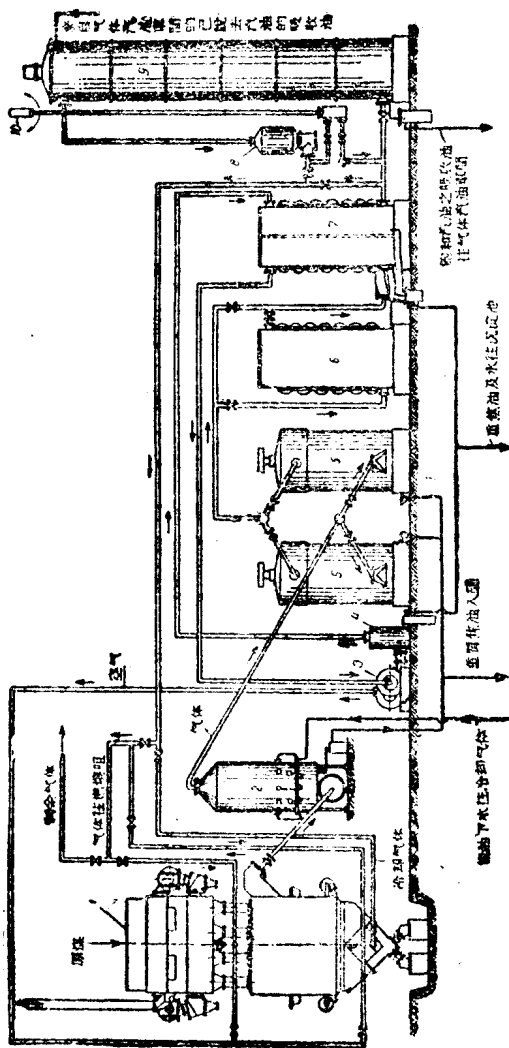


圖 92 用三段爐低溫干餾時設備流程—流程 A

1—三段爐；2—直接冷卻器；3—空氣-煤氣鼓風機；4—液滴分離器；5—電氣焦油捕集器；6—管式冷卻器；7—最終管式冷卻器；8—吸收塔前的液滴去除器；9—吸收塔；10—放散管。

中的許多麻煩。焦油脫水程度與處理同量焦油的蒸餾時間的關係如下：

焦 油 含 水 量	蒸 餾 時 間
0.5—1.0%	16—20小時
2.0—3.0%	22—26小時
5.0—12.0%	36—48小時

2)在這流程中下來的各種焦油可以很方便地按下列方案來進行加工，即直接冷卻器焦油作為瀝青原料油。中油直接作為洗油及加氫原料油，需要蒸餾分割的就只有電捕器下來的焦油，蒸餾的負荷可以大大地減輕。

3)由於重焦油已在直冷器和電捕器中沉降下來，因此，在管式間接冷卻器內，就不會發生由於重焦油凝結在管壁上而使冷卻效率降低，也不致因重焦油霧進入吸收塔而使洗油品質迅速變壞。

4)在直冷器和電捕器中，沒有水冷凝出來，因此不會發生酸性水在高溫下的腐蝕作用。

5)在直冷器用焦油下水循環或用焦油噴淋時，就減少了含酚污水的處理量，並且提高了水中酚類的濃度，對以後的污水處理是有利的。

6)鼓風機在管式冷卻器之後，氣體溫度較低，被處理的氣體體積減少，因此功率消耗可以降低。

7)煤氣-空氣鼓風機同軸運轉，因此操作較為安全。

8)電氣焦油捕集器處於負壓操作，如不嚴密吸入空氣時會引起極大的危險。因此，必須在設備前後裝設氧氣自動分析警報器，把混合煤氣中的氧含量限制在1%以下，以確保安全。

2. 流程B(圖93)：

這一流程的特點是電氣焦油捕集器在正壓下操作，因而操作

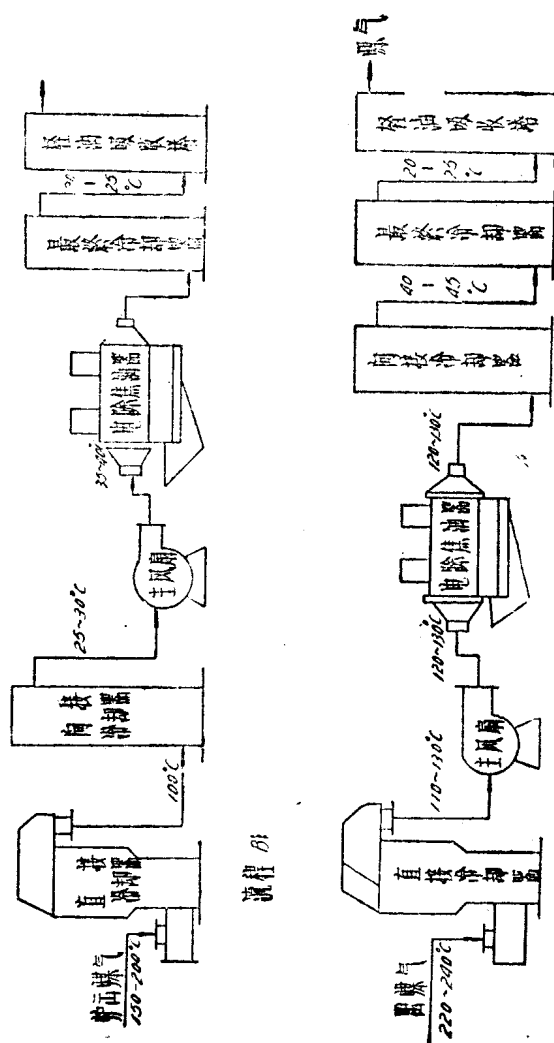


图 93 煤低温干馏冷凝回收流程

的安全性大为增加。但是，在第一間接冷却器中有大量的重焦油和水被冷凝下来，重焦油附着于管壁上在 35°C — 40°C 时已呈半凝固状态，因而大大降低了设备的传热系数，同时，焦油的乳化和损失也将大大增加。此外电气捕集器虽在正压下操作，但煤气温度较低，煤气中的水蒸汽会在器中冷凝下来，因此，也增加了电气焦油捕集器操作的困难。而大部份重焦油已在間接冷却器中冷凝，电捕器的效能未能充分发挥。

3. 流程 B (圖 93) :

其特点是电捕器在正压下操作，而鼓风机则在高温下操作，因此鼓风机的负荷增大，而使操作费用增加。

如混合煤气量为 12400 公斤/小时，重度为 1.14 公斤/标米³，按流程 A，进鼓风机温度为 35°C ，则每小时排送的煤气体积为

$$V = 12400 \times \frac{1}{1.14} \times \frac{273 + 35}{273} = 12450 \text{ 米}^3/\text{时}.$$

如按流程 B，进鼓风机温度为 120°C ，则

$$V' = 12400 \times \frac{1}{1.14} \times \frac{273 + 120}{273} = 15620 \text{ 米}^3/\text{时}.$$

$$\text{因此增加负荷约为 } \frac{15620 - 12450}{12450} \times 100 = 25.4\%.$$

二、可燃性頁岩干餾气体的加工工艺流程

从加工的观点看，可燃性頁岩可以分成

- 1) 含氮少的頁岩，如波罗的海頁岩；
- 2) 含氮高的頁岩，如撫順頁岩。

此外，还应注意到所得頁岩焦油的組成是瀝青基的，石腊基的，还是混合基的。

对于含氮少的可燃性頁岩來說，其所得的蒸汽-气体揮發产

物是由焦油蒸气，水蒸汽和煤气所组成的混合物，里面含的氮很少，因此不从蒸汽-气体混合物中进行回收。

对于含氮多的可燃性页岩来说，在其挥发产物-焦油蒸气，水蒸汽和煤气中，氮蒸汽的浓度很高，氮的回收就具有很大的实际价值。所以为了使干馏挥发产物-蒸汽-气体混合物中回收有价值的产物而采取的工艺加工流程。对于含氮少的和含氮多的可燃性页岩是各不相同的，对焦油组成的不同的页岩也是不同的。此外，也随页岩加工方法的不同而不同。

至于气体中所含的其他物质如 H_2S 等，则由于通常其量不多，而且回收方法太复杂与昂贵，在煤气只作动力用途时，一般不予回收。

各种不同产地的页岩在不同的炉型中加工时其出口的蒸汽-气体组成，见表63。由表中可以明显地看出他们的特点。

表 63

每吨页岩原料加工时炉子出口的蒸汽气体混合物的组成

页岩的产地 蒸汽气体 混合物的组成		波罗的海页岩		撫順页岩
		隧道爐	發生式爐	發生式爐
焦油	公斤/吨	190	152	47.6
气体輕油	公斤/吨	12	10	9.4
氮	公斤/吨	—	—	4.0(6.3克/标米 ³)
發生气及干馏气	标米 ³ /吨	35	620	304
循环气	标米 ³ /吨	—	480	325
水(总量)	公斤/吨	30	293	446
干气中的水	克/标米 ³	857	263	700
露点	°C	82	65	80
干气中的焦油	克/标米 ³	5700	136	75.6
干气中的气体輕油	克/标米 ³	275—295	16—17	24—25

1. 用隧道爐加工波罗的海页岩蒸汽-气体混合物时的冷 凝 工 艺 流 程 (圖94)：波罗的海页岩属于低氮页岩，其焦油則是瀝青

基的，干餾爐物料平衡的数据如下：

焦油	19.0%(重量)
气体	3.5%(重量)
气体輕油	1.2%(重量)
水	13.0%(重量)
半焦	63.3%(重量)
	100.0%

按照这个流程，溫度为 480—500 的蒸汽-气体混合物进入集气管 2，在这里用泵 9 把重質焦油从焦油槽 6 打入集气管来进行淋洗，在集气管内混合物被冷却至 450—460，并除去粉末。蒸汽-气体混合物从这里进入二級淋洗塔 3 的下部，在洗滌塔中用重質焦油进行淋洗。重質焦油是从第一級的重質焦油槽中，用泵 9 打到第一級的重質焦油冷却器 7 中冷却后进入淋洗塔的，然后蒸汽-气体混合物进入洗滌器的第二段，在这里再用重質焦油淋洗而冷却至 350°，所用的重質焦油是先在第二級重質焦油冷却器 8 中冷却过的。

已除去重餾份的蒸汽-气体混合物依次通过三个冷却器(12, 14, 16)，結果其溫度便先后冷却至 100°，91° 和 20°，从冷却器出来的輕焦油經過分离器 13、15、17 分別收集于油槽 18、19、20 中，所有的輕餾分都混在一起去加工。

隧道爐干餾波羅的海頁岩所得的蒸汽-气体混合物用分段冷凝的办法得到重質焦油和輕質焦油，这是因为如果把水蒸汽和所有的焦油一起冷凝会生成乳化液，而分段冷凝时，則所得的重質焦油中不含水分。因为蒸汽-气体混合物在二級淋洗塔内用重焦油餾分淋洗，冷却的溫度比水蒸汽能發生冷凝的溫度要高得多，而輕餾分和水一起冷凝时則不会生成乳化液。

重焦油之所以要分兩個阶段（兩級淋洗）冷凝是考虑到第一阶段时还要从气体中把粉末洗去以避免粉末同大量重焦油混在一起，虽然粉末主要是在集气管内除去的。

除去焦油和水蒸汽以后，气体内还含有达 275—295 克/米³ 的輕油，將此气体送至气体輕油回收車間。

2. 用發生式爐加工波羅的海頁岩时蒸汽-气体产物冷 凝 的 工 艺 流 程：

發生式爐的蒸汽气体混合物的冷 凝 工 艺 流 程 也 是 同 样 原 則 来 構 成 的，就是說，由于一次冷 凝 的 焦 油 和 水 在 一 起 时 会 形 成 难 于 分 离 的 乳 狀 液，所以采用了重質焦油的分段。冷 凝 的 原 則 見 圖 95。在初冷器中用冷到 50—70°C 的焦油直接淋洗，气 体 冷 却 至 75°C，由于气体的露点在 65°C 左右，因此水不会冷 凝 下 来，使 用 了 太 生 除 焦 油 器。他 同 时 有 鼓 風 机 和 洗 滌 器 的 作 用。

由于發生爐气体中，輕質油濃度很低，因此，在輕質油回 收 車 間 中 使 用 的 流 程 就 和 隧 道 爐 的 不 同。

3. 从發生式爐干餾撫順頁岩所得蒸汽气体混合物中分离焦油 和回收氨的工艺流程。当同时由气体中回收焦油及氨时，流 程 要 复 杂 一 些。

撫順頁岩是屬於高氮頁岩，其焦油是石腊基的，發生爐出 来 的 气 体 的 数 量 非 常 大，而且，其中水蒸汽的含量很高(露点約 为 80°—83°C)。

我們来討論一下三种設計流程。

流程圖 I (圖 95)：

蒸汽-气体混合物在干餾爐出口处的溫度是 100° 左右，进 入集气管后管内用热的循环水淋洗而使之冷 却 至 80—83°。这 里 蒸 汽 - 气 体 混 合 物 的 冷 却 主 要 是 靠 一 部 份 淋 洗 用 的 水 蒸 發 的 結 果。在集气管中重焦油的蒸汽进行部份冷 凝 并有油泥分出来(約 佔总焦油量的 25%)。冷 却 至 80—83° 的 蒸 汽 气 体 混 合 物 进 入 洗 滌 - 飽 和 塔，这里由于在洗滌塔內用 62—65° 的稀循环氨水洗滌 的 結 果，該 混 合 物 便 被 冷 却 至 75—77°，并有大量的焦油和水蒸 汽冷 凝。这时也有一部份氨的蒸汽被溶解平衡定律进入冷 凝 水 而

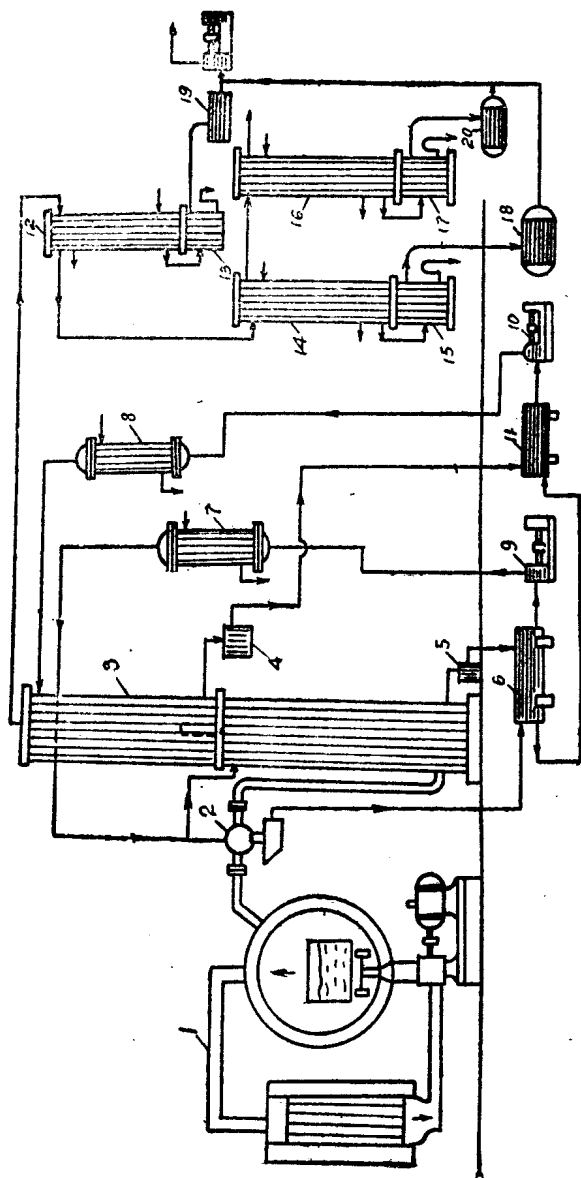


圖 94 隧道爐蒸汽气体混合物冷凝工艺系統

1—隧道爐；2—气体集合管；3—兩級淋洗塔；4—第一級的液封；5—第一級的焦油冷却器；6—第一級的焦油冷却器；7—第一級的焦油冷却器；8—第二級的焦油冷却器；9—第一級焦油分离器；10—第一級焦油分离器；11—第一級焦油分离器；12—第一級焦油分离器；13—第一級焦油分离器；14—第一級焦油分离器；15—第一級焦油分离器；16—第一級焦油分离器；17—第一級焦油分离器；18—第一級焦油分离器；19—第一級焦油分离器；20—第一級焦油分离器。

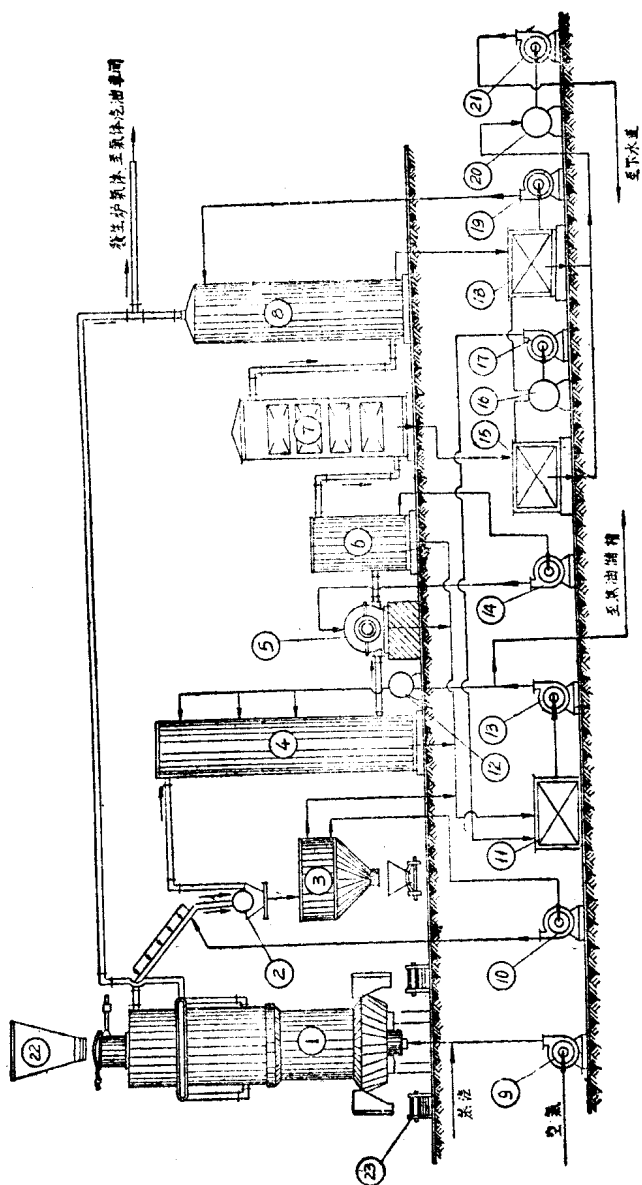


圖 95 亞沙尼亞式發生式爐氣冷凝回收流程

1—發生爐；2—氣體集管；3—除油泥器；4—初冷器；5—大生除焦油器；6—除油滴器；7—表面冷却器；8—最終洗滌器；9—鼓風機；10—淋洗氣體集管；11—焦油承受器；12—焦油冷却器；13—淋洗初冷器；14—用泵；15—淋洗大生除焦油器用泵；16—終冷器的承受器；17—輕質焦油泵；18—洗滌器；19—水承受器；20—焦油下水用泵；21—焦油下水用泵；22—負岩加料斗；23—送料器。