

第二次全国地方石油工业会议资料汇编

煤焦油的簡易加工方法

V423.6

S914

石油工业出版社

統一書號：15037·524

第二次全國地方石油工業會議資料匯編
煤焦油的簡易加工方法

石油工業出版社編輯出版（社址：北京六鋪炕石油工業部內）

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

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張1 $\frac{1}{4}$ * 32字 * 印1-5,000册

1958年12月北京第1版第1次印刷

定價(10 0 20元)

出版說明

自从党中央提出了全党全民办石油之后，全国各地、各行各业都已办起了許多以煤和頁岩为原料的小型人造石油工厂。这些工厂生产出来的焦油如何进行簡單合理的加工，制造出各种液体燃料、潤滑油脂等宝貴石油产品，成为目前迫切需要解决的問題了。石油工業部石油科学研究院、石油学院等机构和其他厂矿在短短几个月中进行了許多試驗，用簡易方法从煤和頁岩焦油中提煉出汽油、煤油、輕柴油、重柴油、錠子油、变压器油、潤滑脂、石油焦、粗酚和粗吡啶等产品，这些方法都是設備簡單，操作容易，产品质量合乎使用要求，加工收率也不低，使煤和頁岩焦油簡單加工問題，在技术上可說已經有了較好的解决办法。

本書中收集的几篇經驗和試驗报告，其內容基本包括：煤焦油如何合理地分割成各个馏分，各个馏分如何精制，如何提高輕柴油的收率，如何不用酸碱进行精制等几个方面。关于副产品如酚和吡啶的回收問題，我們准备另出小册子。

应该指出，这些試驗报告有的是初步結果，数据还是不够齐全的。收集于此，目的在于提供給讀者以各种簡易加工的途徑，有待于讀者根据自己具体情况加以选择采用，或者进一步試驗研究，这样煤和頁岩焦油簡易加工事業才能很快發展起来，而簡易加工技术也能逐步得到提高和完整化。

我們准备繼續进行这方面的經驗彙編。因此希望讀者們把宝貴的經驗随时寄給我們。

目 录

出版說明

低温煤焦油的回流焦化試驗	1
低温煤焦油的常減压蒸餾試驗	11
撫順古城子煤焦油簡易加工流程試驗	19
低温煤焦油加工取得重柴油的經驗	25
煤焦油平底爐薄油層焦化試驗情况簡报	32
烟煤低温焦油全餾分酒精抽提加工方案試驗簡介	36
柏溪煉油厂焦油加工方法簡介	41

低温煤焦油的回流焦化試驗

石油工業部石油科學研究院

焦化法在天然石油工業中应用很广，主要用于重質油的加工。由于重質油用处較少，通过焦化法可以將重質油分解为气体及輕質油，同时得到焦炭。中、小型厂使用焦化釜，大型厂用連續裝置，如延迟焦化，移动床焦化及流体化焦化等。

鑒于低温煤焦油中重質油很多，为了用簡易方法取得多量的輕質油品，尤其是輕柴油，我院在低温煤焦油加工上采取了焦化法。原焦油內含有少量水份及輕柴油餾份，故將焦油置入焦化釜中后，首先进行脫水，并蒸出輕柴油餾份，然后繼續加热，使重質油分解为較輕的油气自釜頂逸出，同时在釜底生成焦炭，这种操作方法，就是一般常用的焦化法，为了区别于下面的“回流焦化法”，我們把它称为“無回流焦化法”。

这样操作的結果，得到的餾出油中相当大一部份是重餾份($>350^{\circ}\text{C}$)这些重餾份如果能够轉变为輕餾份，則可提高輕柴油的产率。为了达到这一目的，我院采取了在釜頂控制温度的焦化方法，也就是“回流焦化法”。此法將重餾份冷凝作为回流回入釜內，再行焦化。經過多次試驗，証明釜頂温度控制在 280°C 时，可以使餾出油中 $>350^{\circ}\text{C}$ 的餾份不大于 10% (符合輕柴油規格)，这样，成品輕柴油收率可达普通“無回流焦化法”的三倍左右。

以撫順烟煤魯奇爐焦油为例，用無回流焦化法及回流焦

化法，所得餾出油的收率及其性質如下表所示：

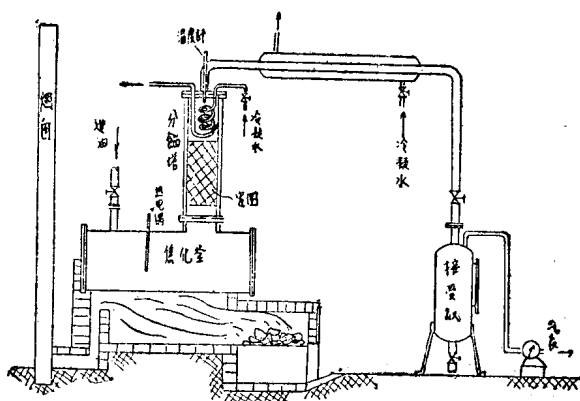
	原焦油	焦化餾出油	
		無回流焦化	回流焦化
產率，%(重)	100	80.1	71.5
比重， d_{4}^{20}	0.9766	0.9645	0.9491
粘度，厘沱，50°C	18.75	8.36	6.8
凝固點，°C	28	25	15
炭渣，%	4.9	0.73	0.76
灰份，%	0.268	0.019	0.017
酚含量，%	20.2	20.7	22
恩氏蒸餾			
初餾點	142	182	155
30%	293.5	254	244.5
50%	340.5	298	275
70%	370.5	341	307
90%	—	—	346.5

回流焦化所得餾出油，其中仍含有酚類及吡啶類化合物，其粘度及炭渣等亦嫌稍高，故應進行酸鹼洗滌精制，以提高質量。從鹼渣中可以回收“再生鹼”循環使用，並能制得酚類物，用以製造塑料，葯劑等。酸渣加水後，稀酸即分離出來，可用來回收硫酸銨。

焦化所得油焦，氣體（內含少量氨，可在氣體出口處，用硫酸吸收）均為有用的付產品。油焦可用作電極焦或冶金焦，並可製造金剛砂和砂輪，焦化氣則為品質極優的氣體燃料。

一、設備試驗

圖一為我院中型試驗工廠焦化設備的示意圖。焦化釜系



圖一 回流焦化設備示意圖

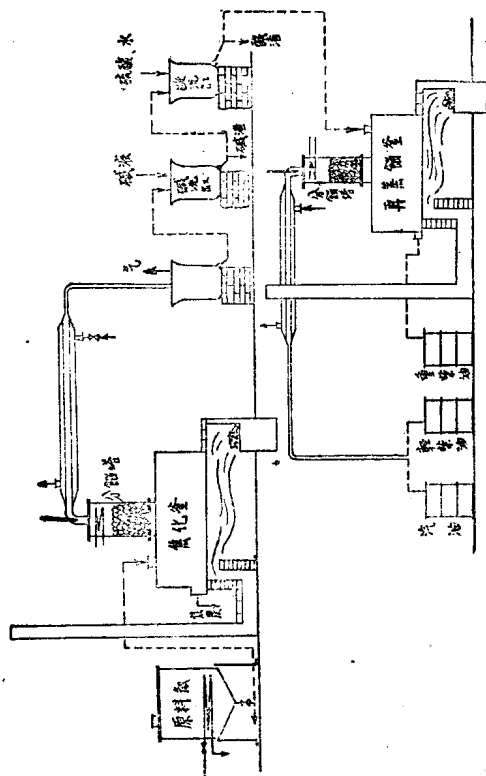
臥式，用鋼板制成，可裝原焦油 200—300 公斤，用煤火加熱，釜頂有分餾塔，內裝瓷圈，塔上部設有冷凝水管，用以控制塔頂溫度。

餾出油的酸鹼洗滌係在陶土制的水缸內進行(參閱圖二)。水缸最好下端開口，以便放出酸渣鹼渣。

再蒸餾可在另一潔淨之蒸餾釜內進行，蒸餾釜形式與焦化釜相同，釜頂有蒸餾柱，以使餾份能分割清楚。

二、操作方法

如圖二所示，焦油首先在原料罐內用蒸汽管加熱至 60°C ，靜置一晝夜，水即沉降下來自罐底放出，但懸浮的微滴水尚不能脫盡。脫水後的油裝入焦化釜內，加熱至釜底油溫達 100°C 時，開始有水氣逸出，此時應徐徐加熱，進行脫水，以免發生沖溢現象。待懸浮水脫盡後，油溫繼續上升，



圖二 回流焦化法制取輕柴油流程圖

至 170°C 左右時開始出油，至塔頂溫度達 280°C 時，用冷却水控制塔頂溫度使不超過 280°C ，此時油液即開始分解，生成氣體，輕油逸出，輕油經冷凝後儲入中間罐。當出油停止後，用旺火進行烤焦，約二小時可完畢，然後封火（有蒸汽時，可用蒸汽降溫），將釜打開除焦。全部焦化過程所需時間大約如下表所示（以裝滿 300 公斤油計）：

項	目	時	間
預	熱	2	
脫	水	6	
加	熱	1	
出	油	14	
烤	焦	2	
吹	蒸 汽 降 溫	3	
除	焦	2	
共	計	30	

焦化餾出油置入陶土缸內先后加入火碱，硫酸等进行洗滌，用木棍攪拌，然后沉降分离，洗滌的次序、藥品用量及攪拌、沉降時間如下：

洗 別	序 号	藥 品	用量，%(体) (以餾出油为 100%)	攪拌時間 分	沉降時間 分
碱 洗	1	10% NaOH	40	15	20
	2	10% NaOH	30	15	20
	3	10% NaOH	30	15	20
酸 洗	4	93% 工業 H ₂ SO ₄	1	5	15
	5	“	1	5	15
	6	“	1	5	15
中和 水洗	7	10% NaOH	5	5	20
	8	H ₂ O	100	5	30

洗滌后的油裝入蒸餾釜內，进行再蒸餾，將洗滌油按 <195°C，195—350°C 分为两个餾份，分別作为汽油和輕柴油，釜底殘油作为重柴油組份，或併入原焦油重新焦化。根

据最近的試驗，在操作平穩(爐膛溫度平穩上升，塔頂溫度始終保持在 280°C 左右)的情況下，殘油可完全消滅。因此只要在一干淨的蒸餾釜內蒸掉 $<195^{\circ}\text{C}$ 的餾份作為粗汽油，釜內所餘的全部油液即可作為輕柴油。

三、試驗結果

為了取得實驗室焦化數據，作為中心試驗的依據，曾以 10 公升容量的小型焦化釜採用下列五種不同的焦油為原料進行了多次試驗，五種焦油為：

(1)撫順烟煤在錦西石油五廠魯奇式爐低溫干餾所得之煤焦油(以下簡稱魯奇焦油)。

(2)撫順烟煤在錦西石油五廠成堆干餾爐低溫干餾所得之煤焦油(以下簡稱為成堆油)。

(3)大同烟煤在石油學院紅旗一廠成堆式爐低溫干餾所得之煤焦油(以下簡稱大同焦油)。

(4)雲南小龍潭褐煤低溫干餾所得焦油(以下簡稱褐煤焦油)。

(5)廣東合浦南康泥煤焦油(以下簡稱泥煤焦油)。

原焦油的理化性質見表一、試驗結果見表二。

在中型工廠以魯奇焦油及成堆焦油進行過多次試驗。以成堆焦油為例，其流程如圖三所示。油品性質亦列於表二內。

以魯奇焦油和成堆焦油經回流焦化制得的輕柴油，在轉速 1500 轉/分 7 馬力保加利亞制高速柴油機上進行了兩次試驗(第一次 30 小時，第二次 120 小時)，負荷在 50% 以下時，運轉情況較差，但在 50% 以上時，運轉情況良好，與商品輕柴油比較，除微有敲缸聲外，其他情況完全相同，耗油量

为 239 克/馬力小时(商品輕柴油为 231 克/馬力小时)輕柴油的十六烷值經測定为 32, 加 1%(重)自制的硝酸乙酯添加剂后, 提高至 42。

以褐煤焦油制得的輕柴油, 在同一机器上經過短期試驗, 結果良好。

以泥煤焦油制得的輕柴油, 正在进行引擎試驗, 但从油品性質分析数据(苯胺点 57.2°C)来看, 是完全可以在此引擎上使用的。

煤焦油性質表

表1

	魯奇焦油	成堆焦油	大同焦油	褐煤焦油	泥煤焦油
1.比重 D_{20}^{20}	0.9766	0.9872	1.0330	0.9657	0.9096
2.粘度, 厘沱	19.6	19.75	32.94	64.99	8.15
3.凝固点	28	25	22	33	31
4.炭渣, %	4.9	3.34		4.59	1.56
5.灰份, %	0.268	0.064	0.085		0.033
6.硫份, %	0.36	0.27	0.386	1.31	0.35
7.氮份, %	—	0.53		0.69	0.58
8.瀝青質, %	6.63	8.97		2.2	1.37
9.石蜡, %	—	7.54	3.68	15.2	21.84
		(融点 50.5°C)	(融点 53.4°C)	(融点 53.5°C)	(融点 53.4°C)
10.酚类, %	20.2	17		9.0	5.5
11.恩氏蒸馏					
初馏点, $^{\circ}\text{C}$	142	191	180	212	206
10%	239	231	235	256	246
20%	263	256	260	279	274
30%	293.5	281	292	304	292
40%	316	305	311	328	323
50%	340.5	326	328	350	341

60%	360	350	340	—	—
70%	370.5	360(65%)	—	—	—
80%	382				

小型試驗結果

表2

一、物料平衡:

	魯奇焦油	成堆焦油	大同焦油	褐煤焦油	泥煤焦油
焦油%(重)(干基)	100	100	100	100	100
气体, %	7.4	7.5	6.6	9.0	7.3
餾出油, %	72	74.9	63.9	74.8	79.9
經洗滌及再蒸餾后得					
汽油, % (佔					
原焦油重)	1.3	1.3	1.2	1.1	2.7
輕柴油, %	45.2	43.7	39.8	56.4	68.5
重柴油組份, %	—	8.5	—	—	—
焦炭, %	20.5	16.6	28.6	15.3	12.3
損失, %	0.1	1	0.9	0.9	0.5

二、輕柴油性質

比重 D_{4}^{20}	—	0.8812	0.9128	0.8623	0.8650
粘度, 厘沱, 20°C	—	5.36	7.03	6.45	6.02
凝固点, °C	—	3	8	15	14
灰份, %	—	—	—	0	—
炭渣, %	0.03	—	0.075	0.14	0.105
10%殘留物炭渣%	—	0.1	—	—	—
閃点, °C	64	82	95	69	79
恩氏蒸餾					
初餾点, °C	168	191	213	151	185
10%	227	220	242	230	227
20%	246	247	261	250	250
30%	262	269	275	267	263
40%	275	280	285	273	276
50%	288	292	297	293.5	290

60%	302	303	308	306	306
70%	315	309	321	320	326
80%	328	317	334	337	339
90%	347	335	350	—	—
350°C 餾出%			90	90	85
苯胺点, °C	38.4	38.9	45.8	57.5	57.2

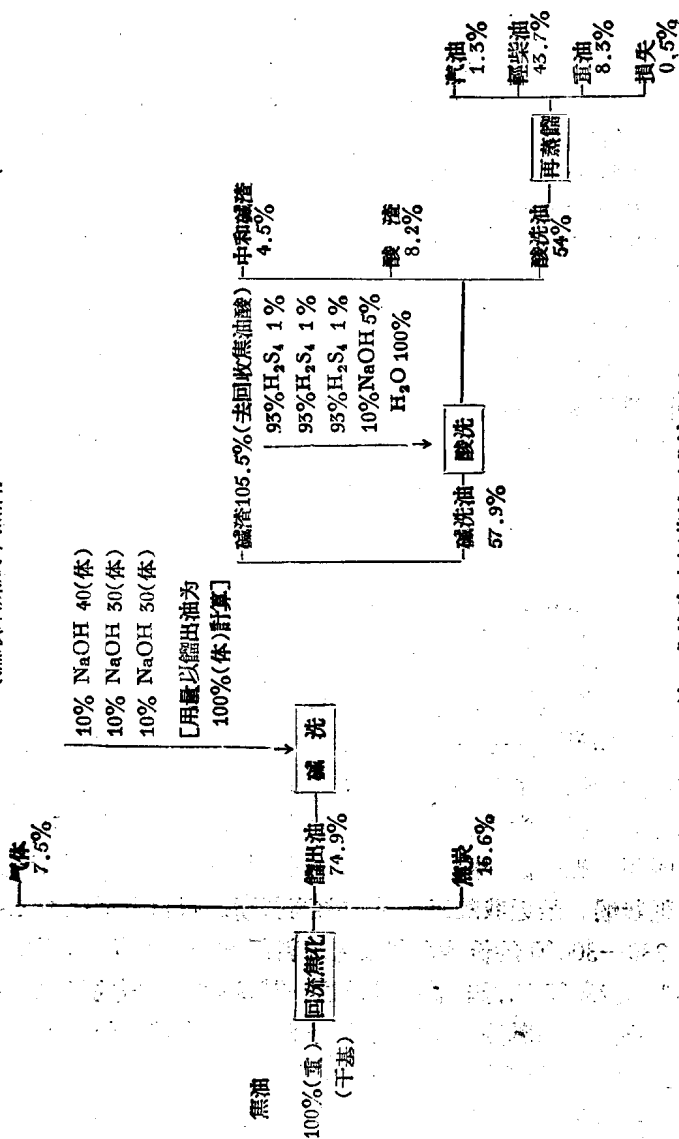
四、小 結

1. 經過試驗証明，用回流焦化法可以自各种不同低温煤焦油制得 45—65% 的輕柴油，收率很高，油的質量基本上可以合乎使用要求。这一加工方法不需要特殊的設備，生产技术較为簡單，便于推广，可供各地方兴建中、小型煤煉油厂时采用。

2. 通过粗略的經濟核算，建立这样的工厂在一般情况下在經濟上还是合理的。以年处理 300 吨焦油的工厂为例，总投資約在一年內可以收回。

3. 从碱渣可以回收焦油酸(各种 酚类)其中的低級酚($<230^{\circ}\text{C}$ 部分)是宝貴的化工原料。可用来制造塑料，北京师范大学化学系利用我所供給的焦油酸已制成电木，粘合剂，絕緣層压板等产品多种，質量良好，所制电木比市售制品坚固耐用。提去低級酚以后的高級酚，經過轉化，又可得到大量低級酚。最近我院正在試驗將高級酚进行白土催化裂化，以 $230—300^{\circ}\text{C}$ 餾份的高級酚为原料經過一次裂化时，可得到 $60\% <230^{\circ}\text{C}$ 的低級酚，目前这一試驗尚在繼續进行中。此外，高級酚的碱渣，不經回收处理，即可直接用作杀灭釘螺(血吸虫病的媒介)的葯剂，經医学科学院上海寄生虫病研究所試驗的結果，葯效極佳，同时，对家畜及水稻經試驗后均

(無順烟煤成堆焦油)



圖三 回流焦化法生产輕柴油工艺流程图

無毒害，所以是一種非常理想的滅螺葯劑。

4. 所得油焦是很好的冶金焦；並可用來製造金剛砂，以上述粘合劑粘合後，可制得機械工業用的砂輪，油焦在去掉外皮後，即可得其內較純潔的油焦，揮發份為 3.7%，灰份為 0.53% 基本符合電極焦規格。

5. 焦化氣是優良的燃料，其組成如下：（體積%）

CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₅
2.3	0.4	2.1	13.2	0.9	48.7	13.0	1.7	7.1	2.4	2.1	3.7	2.4

低溫煤焦油的常減壓蒸餾試驗

石油工業部石油科學研究院

關於低溫煤焦油的簡易加工方法，我們曾經作了一些試驗，提出了（1）離心法，（2）溶劑法，（3）常壓蒸餾法，（4）蒸餾焦化法等四種方法，並對這些方法所得的產品進行了行車試驗，証明了低溫煤焦油用簡易加工方法能夠得到合乎要求的輕柴油和重柴油。在這個基礎上，為了增加品種，提高質量，使加工設備增加不多，而低溫煤焦油的产品價值大大增長，我們又作了常減壓蒸餾試驗，茲將試驗結果報告于下：

一、原 料

原料（撫順楊柏礦煙煤魯奇爐焦油）的性質如下：

比重 D_{4}^{20}

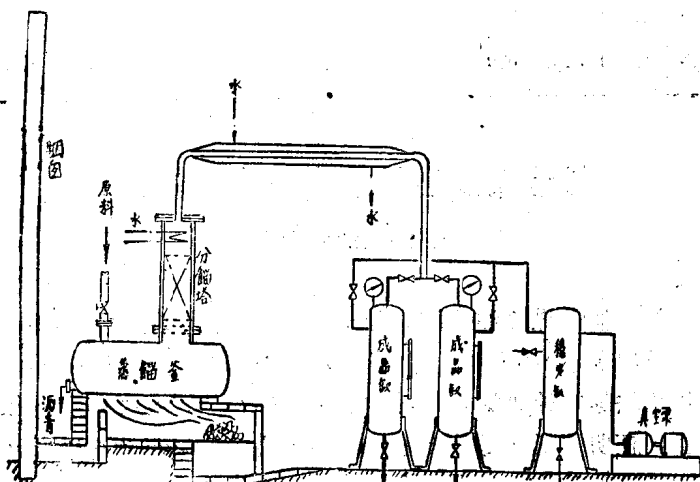
0.9766

恩氏蒸餾

初餾點°C

142

运动粘度50°C厘沱	19.6	10%	239
炭渣%	4.9	20%	263
灰分%	0.268	30%	293.5
硫份%	0.36	40%	316
沥青質%	6.63	50%	340.5
酚类%	20.2	60%	360
有机碱%	1.13	70%	370.5
		80%	382



圖一 常減压蒸餾設備示意圖

二、設備和操作

常減压蒸餾設備如圖一。

操作的簡單过程为：

1. 焦油脱水：將焦油倒入磚砌的化油池中，用加熱盤管通汽加熱至70—80°C，沉降一晝夜。

2. 常压蒸馏: 脱水后的焦油装入蒸馏釜中, 开始加热, 在 100°C 左右慢慢脱水, 直待水份全部蒸发完毕, 此时釜顶油气温度上升很快, 即开始流油。

从初流到釜顶温度为 230°C 时流出的油作为一个馏份单独切出。收率14.3%。

3. 减压蒸馏: 当釜顶温度为 230°C 时即开真空泵(如無真空泵, 可用水抽子代替, 商业部石油贸易局上海加工站已经使用, 证明效果很好), 在残压为100毫米汞柱压力下, 继续蒸馏。开始抽空时要注意慢抽, 事先应降低釜内油温, 否则容易造成冲油。当压力达到100毫米汞柱时, 即可重新加热。

从开始抽空至釜顶温度 223°C (换算成常压为 300°C) 作为一个馏份。即 $230-300^{\circ}\text{C}$ 馏份。收率23.9%。

从釜顶温度 223°C 至 303°C (换算成常压为 390°C , 此时釜底温度已达 350°C), 作为一个馏份, 即 $300-390^{\circ}\text{C}$ 馏份。收率30.5%。

当釜底温度达到 350°C 时, 即熄火。

釜底所剩为 $>390^{\circ}\text{C}$ 的残油(沥青), 收率29.9%。

三、各馏份的精制和掺合制造各种产品

甲、生产轻柴油

1. 初馏— 230°C 馏份用10%浓度的碱洗涤三次, 每次用量为油体积的40%、30%、30%、搅拌15分钟, 沉降20分, 再用75%浓度的硫酸洗三次, 每次用量4.5%, 搅拌5分钟, 沉降15分钟, 然后用碱中和, 再用水洗两次, 用量为