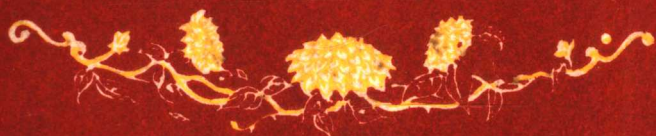


石油工业部抚顺研究所

人造石油科学研究报告集



石油工业出版社

內 容 提 要

这本报告集共收集了頁岩干餾、頁岩焦油加氫精制、頁岩焦油組成等方面的科学研究报告二十五篇。这些报告是石油工业部撫順研究所几年来在人造石油科学研究方面的成果的一部分。

在頁岩干餾方面有撫順式預熱三段爐的研究，百頁窗頁岩干餾爐、茂名頁岩工业化干餾試驗，撫順頁岩热分解的研究等10篇。

在加氫精制方面有撫順輕油150气压加氫精制、全餾分焦化餾出油中压加氫精制、全餾分高压固定床加氫精制等5篇。

在頁岩油族組成分析和性質方面有4篇；有关干餾副产品回收的有3篇；其他方面的3篇。

这本书可以供石油工业科学研究部門研究人員、生产部門工程技術人員以及院校师生等参考。

統一書号：15037·819

石油工业部撫順研究所

人造石油科学研究报告集

*

石油工业出版社出版（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

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

*

850×1168 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印张9 $\frac{1}{2}$ * 210千字 * 印1—2,000册

1960年1月北京第1版第1次印刷

定价（10）1.40元

序 言

这个研究报告集是本所为适应我国人造石油工业飞跃发展的需要，从过去的研究成果里，选择整理汇编而成。这些报告有的曾在有关的刊物上发表过，有的还是第一次发表。出版这个报告集的目的，是向读者介绍几年来我所的工作概况，借以抛砖引玉，广泛听取各方面的批评和指教。

人造石油工业是我国一门新兴的工业，它的范围很广泛。石油工业部抚顺研究所担负的主要任务是油母页岩干馏和焦油加氢的研究工作。几年来在党与上级的正确领导下，为人造石油工业的恢复和发展做了不少的试验研究工作，取得了一定的成绩。这本报告集在页岩干馏方面，收集了研究改进抚顺发生式炉的结构和操作条件；从页岩干馏气体中回收气体汽油，三段抚顺式炉的研究成功，百页窗炉、气燃炉等炉型研究报告。这些工作都是为了充分利用页岩资源，进一步提高页岩利用率和采油效率，而找寻了一些新的途径。在焦油加氢方面，收集了催化剂的制造和页岩轻油高压加氢技术，解决页岩油加氢过程中易于结焦的研究，新的活性优良的催化剂的制造，水平不断提高等报告，收集了页岩油加氢新方法，以及新建页岩油厂合理加工流程的报告。另外，还收集了副产品回收方面和简易炼制方面的研究报告。

最后，在本所研究工作中，得到各兄弟国家，尤其是苏联的有关研究机关和专家的无私援助，和各石油工厂与兄弟科学研究机关的协力帮助，在此一併致谢！

石油工业部抚顺研究所

1959.12.4.

目 录

撫順式三段爐的研究.....	1
撫順式頁岩干餾爐利用气燃二次加热流程提高采油效 率試驗.....	16
百頁窗式顆粒頁岩干餾爐.....	32
气燃式方型頁岩干餾爐.....	45
茂名油母頁岩在撫順發生式干餾爐中第一次工業化干 餾試驗.....	57
撫順油母頁岩粉末压錠及頁岩錠干餾試驗.....	65
甘肅窑街油母頁岩与頁岩油的初步試驗.....	71
撫順頁岩热分解条件考查.....	77
撫順頁岩半焦的气化.....	91
煤气在頁岩半焦表面燃燒性能試驗.....	102
撫順頁岩輕油 150 气压加氢精制.....	122
撫順頁岩輕油高压加氢精制.....	145
撫順頁岩油全餾分焦化餾出油中压加氢精制.....	152
撫順頁岩油全餾分高压液相固定床加氢精制放大試驗.....	164
頁岩輕油洗滌与加氢精制联合加工流程的研究及其技 术經濟的比較.....	175
撫順頁岩 1 号輕油酸碱精制过程中族組成的变化及各 族組分对柴油安定性的影响.....	184
撫順頁岩热裂化汽油的烴类族組成分析.....	198
撫順頁岩 1 号輕油的烴类族組成分析.....	204
用氧化炭渣值法測定頁岩輕柴油的氧化安定性.....	214

撫順頁岩干餾氣體中氣體汽油的回收.....	220
撫順頁岩干餾瓦斯系統中硫化氫、氨及吡啶鹼分布之 調查.....	230
撫順，茂名頁岩干餾過程中氨生成條件的研究.....	237
用空氣浮選法處理頁岩油廠含油污水.....	249
由高礬土製造無水氣化鋁的研究.....	261
遼寧省西部天然白土的評價.....	273

撫順式三段爐的研究*

(工作日期: 1955年—1957年)

丁中, 王崇德, 王渤洋

一、預熱三段爐研究的目的及研究过程

煤低溫干餾工業很早就注意到將原料煤進行預熱, 減少煤的表面含水量, 以提高設備處理能力。目前, 帶有預熱段的三段式煤低溫干餾爐, 已成為最廣泛使用的標準爐型。在採用預熱段以後, 其處理能力一般提高了80%至一倍, 並使干餾出口瓦斯量大大減少, 干餾瓦斯的質量亦有所提高, 特別在處理高含水量的原料(如褐煤, 水份達30%以上)時, 其效果尤為顯著。

在頁岩干餾工業中, 雖曾進行過若干實驗室的預熱試驗, 但在大規模工業化生產中還未見使用。為了提高現有撫順式爐的干餾處理能力, 改善干餾及回收設備操作, 並為撫順式爐能夠在高水份頁岩干餾上應用, 故石油工業部撫順研究所進行了撫順式爐加預熱的三段爐研究。

研究工作首先從實驗室開始, 在管狀爐中考察了頁岩等速加熱熱分解的情況, 得出撫順頁岩開始放出焦油的溫度, 以確定預熱時最高的預熱載熱氣體溫度。其次進行了頁岩吸收預熱氣體中含氧量的趨勢及預熱氣體含氧量對焦油損失率等氧化關係的影響試驗。在工業化試驗以前, 並先進行了預熱條件及預熱效果的考察試驗。然後在百噸爐以原熱循環瓦斯作預熱熱載體, 進行三段爐試驗。試驗中分別就有預熱無循環, 及有循環無預熱等操作流

* 參加本工作者尚有: 黃杰, 佟佩儒, 徐家厚, 郭恩銘, 李克夫, 張鳳蘭等同志。

进行了比較。在二百吨撫順式改裝的試驗爐中，則以烟道气作于热載热体进行試驗。除考查了操作条件外，並对热循环瓦斯量对氨产量的影响，进行考察。其結果分述于后。

二、試驗結果

(一) 實驗室試驗結果

1. 撫順頁岩等速加热热分解焦油开始放出的溫度 分別对撫順頁岩在操作上公認的所謂好頁岩及硬頁岩，在如圖 1 的裝置中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的昇溫速度进行加热。昇溫至 510°C 后，保持十分鐘，結果列如圖 2，圖 3，及表 1。

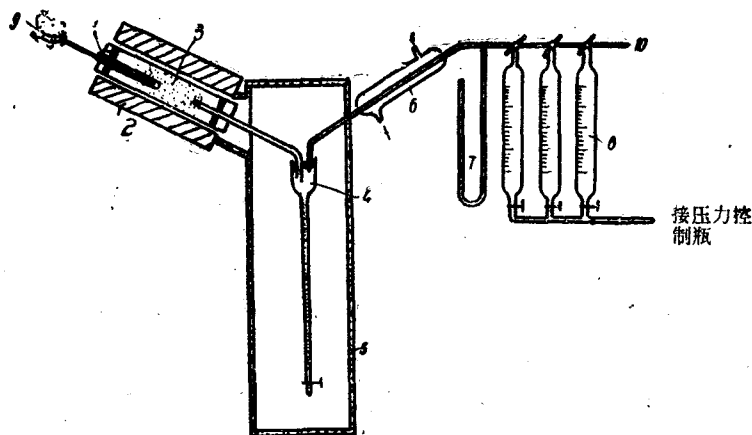


圖 1 热分解焦油开始放出溫度的試驗裝置

- | | |
|---------|-----------|
| 1—反应器； | 6—冷凝器； |
| 2—电爐； | 7—压力計； |
| 3—頁岩試料； | 8—受气管； |
| 4—受取管； | 9—电偶； |
| 5—保溫箱； | 10—气体取樣口。 |

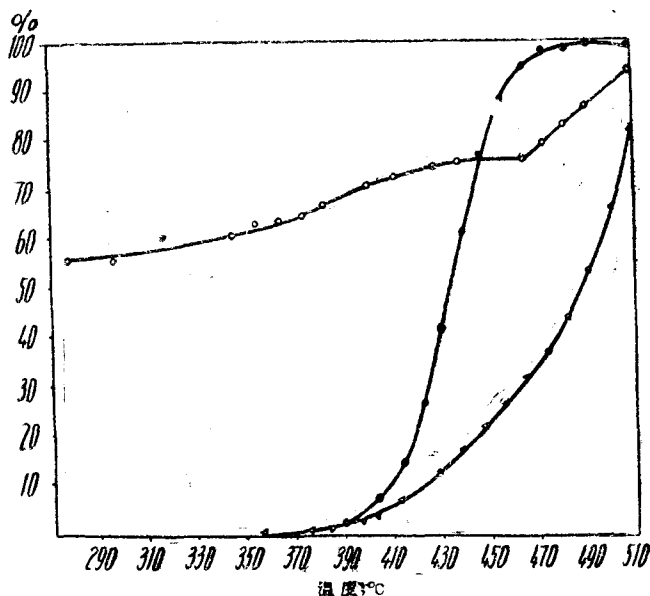


圖 2 撫順好頁岩，熱分解曲線

△—氣體；•—焦油；○—熱解水。

撫順頁岩焦油瓦斯放出溫度

表 1

頁岩種類	焦油放出溫度 °C		瓦斯開始 放出溫度 °C
	開始	放出 90% 量	
撫順好頁岩	297	390—470	340
撫順硬頁岩	324	390—470	330

從圖 2，圖 3 及表 1 可以看到，撫順頁岩的焦油在溫度 297—324°C 之間，方開始放出 90% 焦油在 390—470°C 之間放出。故在工業上可以考慮使用不大於 300°C 的預熱熱載體溫度。

2. 預熱熱載體含氧量的影響 于管狀爐中以 1—2 毫米粒度的頁岩 50 克，分別在 150°C，200°C 及 250°C 預熱四小時，考查頁

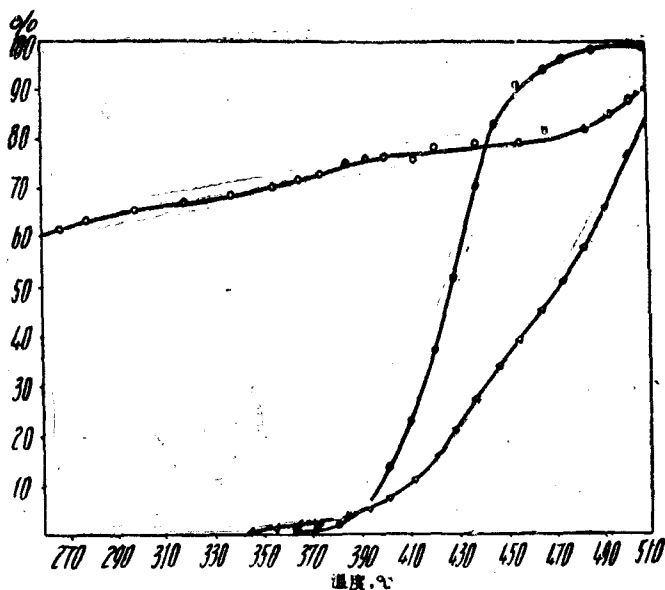


圖 3 撫順硬頁岩，熱分解曲線

△—氣體；•—焦油；—熱解水

岩吸收預熱氣體中氧分子的能力及頁岩在不同濃度含氧氣體中預熱時，對焦油產率的影响。所用頁岩性質列如表 2。

預熱熱載體含氧量影响試驗所用頁岩的鉍甞分析 表 2

預熱熱載體溫度°C	焦 油 %	水 分 %	半 焦 %	氣體及損失%
150	14.3	4.8	77.6	3.3
200	14.3	4.8	77.6	3.3
250	9.95	4.8	81.0	4.25

(1) 頁岩吸氧量試驗結果 分別測定出入口氣體含氧量計算所用氣體中总的氧耗量，作為頁岩的吸氧量。試驗結果列于表 3 及圖 4。

撫順頁岩在不同溫度及不同含氧熱載體
下預熱四小時的吸氧結果

表 3

預熱溫度 °C	150					200					250				
熱載體量 噸	-	10.1	9.9	10.3	10.2	-	9.8	9.0	10.3	10.5	-	3.9	5.9	6.0	4.9
熱載體含 O ₂ %	0	0.9	5.2	9.9	20.7	0	1.5	5.1	10.0	20.7	0	1.4	5.1	11.6	20.7
預熱出口氣體 含 O ₂ %	-	0.5	0.4	8.0	18.0	-	0.4	4.2	4.5	13.0	-	0	1.8	1.0	2.6
頁岩吸氧量 c.c./100克	-	81	950	390	550	-	216	162	1130	1620	-	109	309	1270	1770

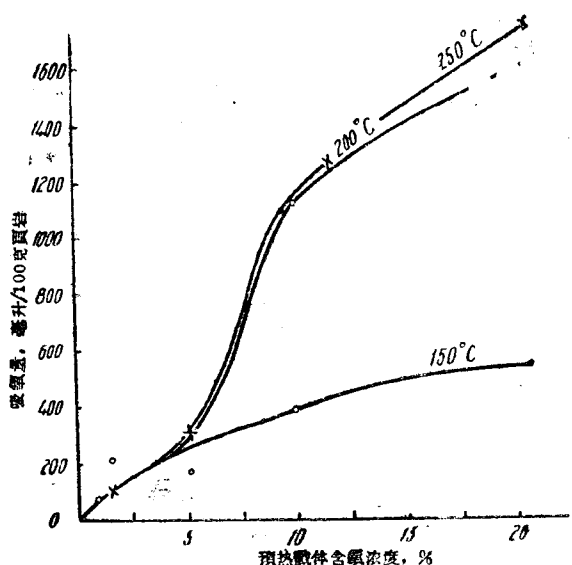


圖 4 不同溫度，不同含 O₂ 濃度熱載體與頁岩吸氧量的關係

由表 3 及圖 4 可見，當熱載體含氧濃度較低時，吸氧量受溫度的影響較小，而當濃度較高時，受溫度影響較顯著，例如預熱溫度在 200°C 以上吸氧量隨着氧濃度的增加，迅速增長而溫度在

200°C以下,則影响較小。

(2) 預热熱载体含氧量对焦油产量的影响 試驗結果如表4及圖5。从中可見預热溫度越高,熱载体氧含量越大;則焦油損失率越高。故工業化預热条件应以尽量降低熱载体含氧量及預热溫度为宜。

不同預热溫度不同含氧量熱载体对焦油收率的影响 表4

預热溫度 °C	熱 載 体 含 氧 量 %	預热后頁岩鋁甑分析 %				焦 油 損 失 率 % (以载体含 O ₂ 量 0% 时) 为基准
		焦 油	水 分	半 焦	气 体 加損失	
150	0	14.5	1.4	80.5	3.6	0.0
	0.9	13.9	1.5	80.7	3.9	4.1
	5.2	14.1	1.6	80.5	3.8	2.1
	9.9	14.2	2.2	80.0	3.6	2.1
	20.7	13.8	2.1	79.8	4.3	4.6
200	0	14.1	1.5	80.9	3.5	0.0
	1.5	13.7	2.0	80.8	3.5	2.8
	5.1	12.9	1.8	81.5	3.8	8.5
	10.0	13.2	1.9	81.7	4.2	6.4
	20.7	13.0	1.8	81.2	4.0	7.8
250	0	9.2	1.9	85.0	3.9	0.0
	1.4	9.2	1.4	85.1	4.3	0.0
	5.1	8.6	1.7	85.0	3.7	6.5
	6.0	8.2	1.7	86.3	3.8	11.0
	20.7	6.8	1.6	87.4	4.2	26.0

(二) 百吨爐試驗結果

試驗在改裝后日处理量 100 吨頁岩撫順發生式干餾爐中进行爐型結構如圖 6。

1. 預热条件考查試驗結果 預热条件考查試驗首先以 85°C 水汽飽和热循环瓦斯作預热熱载体, 固定預热頁岩处理量考查了

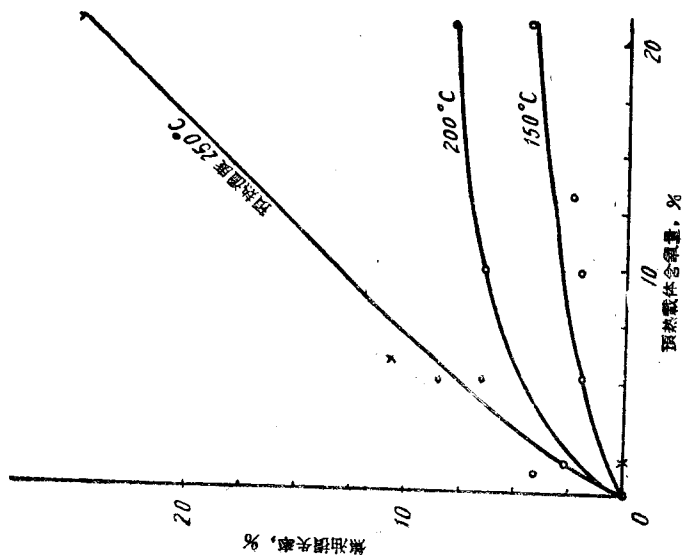
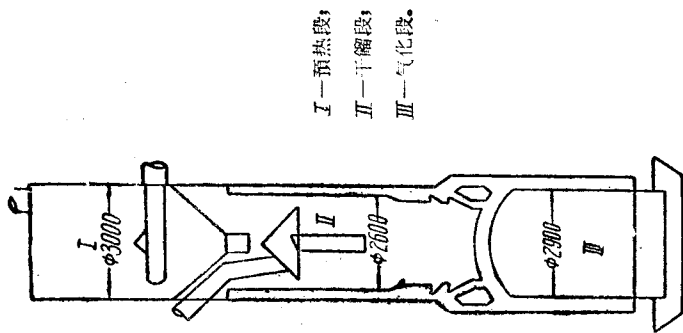


圖 5 不同預熱溫度不同含氧量熱載體與焦油損失率的关系



I—預熱段;
II—干燥段;
III—氣化段。

圖 6 改裝的百噸預熱三段撫順式爐爐體圖

不同預熱熱載體溫度及熱載體量下的預熱效果。其詳細結果如表 5 及圖 7。當熱載體溫度為 150°C 及 200°C 時，熱載體干瓦斯量已達 $600 \text{ 米}^3/\text{噸}$ 左右。而預熱後含水量尚在 1% 以上。脫水效率不足 80%，預熱後頁岩溫度低於 150°C ，不便于工業使用，而當熱載體溫度為 250°C 時，熱載體干瓦斯量 $450-500 \text{ 米}^3/\text{噸}$ ，預熱後頁岩表面水小於 1%，脫水效率在 80% 以上，頁岩溫度達 170°C 與煤低溫干餾的干燥條件及要求相仿，較適合於工業化條件。

不同預熱載體溫度及載體量的預熱效果

(預熱時間 4.13 小時)

表 5

預 熱 條 件		預 熱 效 果		
載 體 溫 度 $^{\circ}\text{C}$	載體干瓦斯量 $\text{米}^3/\text{噸}$	預熱後頁岩 表 面 水 %	脫 水 率 %	預熱後頁岩溫度 $^{\circ}\text{C}$
150	545	2.12	53.7	98.2
	588	2.29	60.9	97.0
200	330	2.605	51.7	101.5
	420	2.145	60.2	107.5
	532	1.51	73.4	129.0
	609	1.30	78.2	133.0
250	366	1.46	69.1	118.8
	444	0.75	83.4	172
	515	0.64	88.6	167

繼又在裝置上考查了兩個可能工業化使用的預熱時間，結果見表 6。

預熱時間，預熱條件及預熱效果的关系

表 6

預 熱 時 間 (小時)	預熱瓦斯量 (干) $\text{米}^3/\text{噸}$	預熱熱載 體溫度 $^{\circ}\text{C}$	預熱後頁岩 表 面 水 %	脫 水 率 %	預熱後頁 岩溫度 $^{\circ}\text{C}$
4.13	444	258	0.75	83.4	174
2.8	453	294	0.76	83.4	171

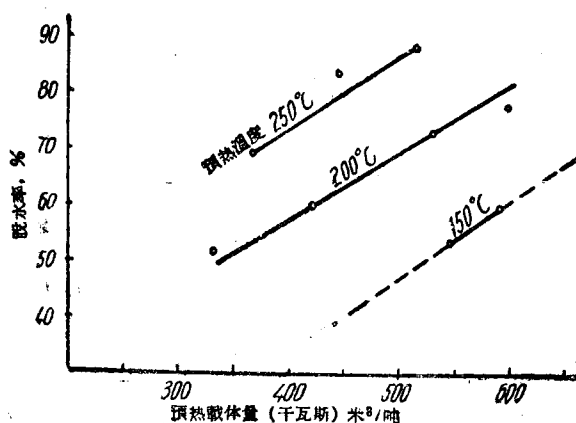


圖 7 在不同預熱條件下預熱脫水率的比較曲線

以表 6 結合表 5 及圖 7，可得出撫順頁岩工業化預熱的最好條件是：

預熱時間 4 小時，熱載體溫度 250°C，熱載體量 450~500 米³/噸的 85°C 飽和干瓦斯。

如預熱時間採用 2.8 小時則熱載體溫度需 294°C，已近于頁岩熱分解出油溫度，故最好不用。

2. 百噸預熱三段爐試驗 根據以上所進行的試驗，明确了頁岩預熱中所應注意的問題及較適宜的工業化條件，在百噸爐以 85°C 水汽飽和熱循環瓦斯作預熱熱載體，進行了恒定試驗，其結果如表 7。

由表 7 可見：

(1) 採用預熱後可使百噸爐的生產能力提高至 150 噸/日，采油效率因試驗時操作平穩亦略見提高。

(2) 從熱量供應上看，採用預熱後，百噸爐可以廢止中部熱循環瓦斯。

(3) 採用預熱後，爐出口單位瓦斯量由 586 米³/噸下降至 364

米³/吨以下，減少近 40%。瓦斯中輕質油濃度有所提高，單位吨頁岩产量則不变，全爐压力降減少近 $\frac{1}{4}$ 。

百吨爐預热試驗恒定結果

表 7

(用 35~75 毫米塊徑原料)

試 驗 流 程		有預热 無循环	有預热 無循环	有預热 有循环	有預热 無循环	無預热 有循环
日 处 理 量, 吨		150.18	148.20	146.64	110.98	105.39
鉄 甑 采 油 率, %		90.76	88.59	83.25	89.06	82.91
折 合 鋁 甑 采 油 率①, %		71.2	69.5	65.3	70.0	65.0
干 餾 条 件	主 風 飽 和 溫 度, °C	84~85	85	85	85	85
	單 位 主 風 量, 米 ³ /吨	208	211.8	210.3	222.7	215
	單位干餾出口瓦斯量, 米 ³ /吨	307	322	391	364	586
	單位循环瓦斯量, 米 ³ /吨	0	0	76	0	258
	干 餾 出 口 溫 度, °C	159	162.4	135.3	158	101
	全 爐 压 力 降, 毫米/水柱	71	63	89	39	135
預 热 条 件	入 口 瓦 斯 溫 度, °C	265	265	210	252	—
	出 口 瓦 斯 溫 度, °C	112	115	88	122	—
	單 位 干 瓦 斯 量, 米 ³ /吨	467	453	473	501	—
輕 質 油	濃 度, 克/米 ³	—	24.41	21.4	23.21	—
	折 合 每 吨 頁 岩 生 成 量, 公 斤 / 吨	—	7.74	6.85	8.61	—

① 以鋁甑 6.75% 含油率与鉄甑 5.3% 含油率相比折合, 作为参考。

(三) 改裝 200 吨預热三段爐試驗結果

200 吨預热三段試驗爐的爐型如圖 8 所示。

預热段以燃燒爐制造烟道气作热载体, 其預热条件及效果列于表 8。

恒定結果列如表 9。由于循环量減少时氮产量有降低趋势, 同时循环量減少后, 發生爐火層傾斜較甚, 故未进行無循环試驗。

由表 8 表 9 可見,

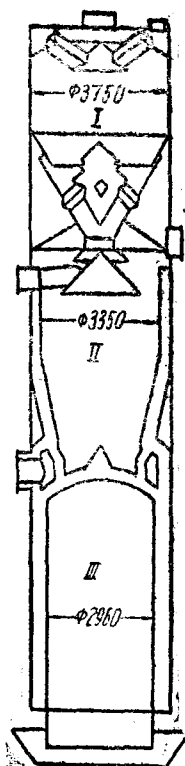


圖 8 改装 200 吨三段爐型圖

I—預熱段；II—干燥段；III—氣化段。

(1) 以烟道气作預熱载体，湿氣含氧暈可以保持在 1 % 左右，預熱后頁岩脫水率逕 99 %，頁岩預熱溫度近 200°C，均超过百吨爐預熱水平。从鉄甌采油率与百吨爐对比看 (84.2 % 对 87.9 %)，烟道气預熱氧化程度不显著。

(2) 200 吨爐采用預熱后，处理量可以提高至 250 吨/日左右，出口瓦斯量随循环量的大小，亦有相应減低。

(3) 氮产率 (分析) 当循环量小时，有所下降，表 9 中平均最低数为最高数的 85 %，故从保証氮产量不下降来看，目前三段

改裝 200 吨爐預熱操作条件及效果表

表 8

試 驗 次	1	2
預熱時間 (小时)	3.5	3.5
預熱后頁岩溫度°C	203	218
預熱后頁岩水份%	0.045	0.029
脫 水 率 %	99	99.4
預熱載体入口溫度°C	267	274
預熱載体出口溫度°C	112	127.8
單位預熱循環濕瓦斯量米 ³ /吨	1186	1229
預熱濕瓦斯含氧量%	1.08	0.72
燃燒用單位瓦斯量米 ³ /吨	79	75
燃燒用單位空氣量米 ³ /吨	97	100

改裝 200 吨三段爐恒定試驗結果

表 9

(用 8~75 毫米塊徑頁岩原料)

項 目	恒 定 次	四	七	八	十二	平 均
日 处 理 量 吨		241.8	242	246	247.2	244.25
鉄 甑 采 油 率 %		95.2	80.0	78.7	83.0	84.2
鋁 甑 采 油 率 %		68.7	64.6	64.0	65.5	65.7
主 風 飽 和 溫 度 °C		80	78.3	80	80	79.6
單 位 主 風 量 米 ³ /吨		208	205	212	204.3	207.3
單位干餾出口瓦斯量米 ³ /吨		435	558	523	433	—
①單位循環瓦斯量米 ³ /吨		139.4	289	231.2	155.6	—
干 餾 出 口 溫 度 °C		177.7	178	183	172	178.9
預熱后頁岩溫度°C		198.5	196.7	203	200.3	199.6
輕 質 油 产 率 公斤/吨		7.3	6.43	6.72	6.42	6.72
硫 化 氫 产 率 公斤/吨		1.41	1.48	1.56	1.34	1.45
氮 产 率 公斤/吨		2.89	3.23	3.07	2.74	—
氮 濃 度 克/米 ³		6.65	5.83	5.94	6.64	—
塊 頁 岩 煉 率 吨頁岩/吨油		22.2	23.2	26.2	23.6	23.8
同期工厂生产塊 頁岩煉率 吨頁岩/吨油		23.0	23.6	25.8	23.1	23.9

① 循环瓦斯飽和度 35°C 左右与百吨爐 85°C 飽和不同,