

焦油加工及其产品精制

尹致奎編

石油工业出版社

內 容 提 要

本書是作者根据石油五厂歷來在焦油加工上的經驗，以及石油煉制和地方石油工业通訊上所发表的各地在焦油加工上的重要資料編写的。書中对低温焦油性質、低温焦油的簡易加工和酸碱精制、低温焦油的溶剂处理和碱渣处理都說得很仔細具体。另外对一些用焦油生产潤滑脂的制造和配方、低級酚的利用也作了簡單的介紹。

本書是为小型油厂工作人員写的，內容通俗易懂，具有初中以上文化水平的人都可看懂。

統一書号：15037-727

焦油加工及其产品精制

尹 致 奎編

*

石油工业出版社出版（社址：北京六鋪炕石油工业部內）

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

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印張1 $\frac{1}{4}$ * 34千字 * 印1—2,000册

1959年7月北京第1版第1次印刷

定价（10）0.26元

一、低温



煤隔絕空气加热分解生成焦油气与煤气，焦油气經冷却即得焦油。加热温度低于 600°C 称为低温干餾； $600-800^{\circ}\text{C}$ 称为中温干餾；大于 800°C 为高温干餾。低温干餾又称“半焦化”，高温干餾又称“炼焦”。鲁奇炉低温干餾焦油收率为鉛餾的85%左右；成堆干餾收油率为60—70%，气燃式方炉收油率可达90%。高温炼焦，焦油是副产品，只有2—4%。

焦油性質随煤种类及干餾方法不同而不同，但基本性質很近似。焦油外觀一般多呈黑色液体，凝固点高，粘度大，具有特臭。茲將几种焦油数据列于表1。表中撫順煤工业鲁奇炉焦油、堆炉焦油、乐平煤焦油是石油五厂所发表的数据。大同煤焦油是大連石油研究所煤炭研究室的数据，其中一部分数据取自石油部石油科学研究院的。褐煤及泥煤的焦油分析結果取自石油部广东、广西工作组发表的資料。

从表1中看出小于 200°C 的汽油組份很少，大于 350°C 的重餾份有40—50%，可見用常減压蒸餾法加工，輕質油品不多。

撫順烟煤焦油的粘度大，炭渣高，凝固点約为 30°C 左右，机械杂质、灰份、瀝青質等都很高，不宜直接作重柴油使用。但是若將瀝青質除去同时降低机械杂质后能用于低速柴油机。褐煤或泥煤焦油从性質上看估計可以直接作为300轉/分低速柴油机的燃料。

低温焦油含氮（如吡啶类、吡咯类）、含氧（酚类、环

表 1

指 标	煙 煤 焦 油				褐煤② 泥煤③	
	撫順	撫順①	大同	乐平	焦油	焦油
比重, d_{4}^{20}	1.0149	0.9764	1.0330	1.042	0.97	0.9036
餾程, °C:						
初餾点	194	190	201	78.5	202	206
10%	203	235	236	185	250	240
30%	292	286	270	286	2.98	
50%	345	328		350	334	320
250°C餾出量, %	15	15		12.5④		
300°C餾出量, %	33	38	30	27.3⑤		
315°C餾出量, %	39	45		37		
350°C餾出量, %	58	64	48	50	64	
水份, %	1.7	0.5		2.65		
恩氏粘度, 50°C, °E	4.68	2.51	4.22	5.32	3.1	2.9
炭渣, %	4.62	3.26		—	2.89	1.53
灰份, %	0.0586	0.032	0.085	—		0.038
机械杂质, %	1.32	0.67		0.8		
閃点, °C	114	94		63.5		
凝固点, °C	31	24	22	-3	26.5	31
蜡, %	4.75	5.17	5.5	0.42		21.84
硫, %	0.39	0.35	0.32	1.56		0.35
瀝青質, %	8.48	9.58	5.94	9.18		1.37
酚类, %	36.5	23.52		34.25	18⑥	3.5
315°C前組成分析						
酸性份, %	44	25	40.6	—		
碱性份, %	4	4	2.5	—		
不饱和烃, %	13	12		—		

續表

指 标	煙 煤 焦 油				褐煤②	泥煤
	撫順	撫順①	大同	乐平	焦油	焦油
芳香烴, %	24	38		—		
元素分析, 重量%						
碳	79.6	—	84.35	83.06		
氢	8.02	—	8.85	8.53		
氮	1.0	—	0.48	0.82		0.58
氧	10.09	—	6.00	6.03		
碳氢比	9.92	—	9.53	9.72		

①指撫順煤堆爐焦油。

②褐煤焦油是指300℃以前的組分。

③泥煤焦油是指300℃以前的組分。

④指200℃餾出量。

⑤指270℃餾出量。

⑥指350℃前的含量。

烷酸等)、含硫等化合物較多, 不飽和烴、芳香烴也不少。对热及氧很不穩定; 即使經過酸碱处理后的油品, 儲存久了也有胶質生成, 以致发生沉淀。

焦油餾份經稀碱稀酸洗滌, 除去有机碱及酚类后的油品, 称为中性油。烟煤焦油中性油含有大量的芳香烴及不飽和烴, 撫順煤焦油300℃前餾份中性油芳香烴含量高到40—50%, 作拖拉机煤油, 它的辛烷值大大超过40, 低温焦油汽油的辛烷值总在60以上也是这个原因。但作为輕柴油因芳香烴太多, 十六烷值很低, 故在行車試驗中低負荷運轉不夠正常, 启动略显困难。

烟煤焦油中酚类含量很高, 尤其是230℃前餾份酚含量

多到40%以上。堆炉焦油酚类比鲁奇炉焦油少一些，褐煤焦油酚类比烟煤焦油少。泥煤焦油酚类只有3%左右，加工时可以省去脱酚手續，成品收率也比烟煤焦油要高得多。

焦油中的酚类是宝贵的化工原料，目前无论低级酚（230℃前馏份）或高级酚都找到了用途。

二、低温焦油簡易加工方法

（一）加工流程及产品性質

加工流程取决于原油性質及生产需要。烟煤、褐煤及泥煤焦油在性質上有較大差別。我国烟煤分布甚广，各地烟煤焦油性質也不完全一样，即使同一种焦油也有几种不同的加工流程。

商品油料的馏程范围大致是：汽油初馏点—205℃，灯油180—315℃，拖拉机煤油初馏点—300℃，輕柴油初馏点—350℃，或230—350℃，重柴油250—420℃，潤滑油是大于360℃的重馏份。低温焦油簡易加工通常以生产輕柴油、重柴油为主，只有少量汽油及灯油馏份，潤滑油馏份也並不多，而且精制損失較大，成品穩定性不如天然油，但是若当地需要也可考虑生产。由于烟煤焦油的芳香烴多，生产灯油並不滿意。至于褐煤及泥煤焦油，可以考虑生产灯油。如果希望生产汽油、灯油、輕柴油、重柴油及潤滑油，切割温度大致上可按汽油初馏点170℃，灯油170—250℃，輕柴油250—300℃，重柴油300—360℃，潤滑油大于360℃。这种分馏方式並不是所有低温焦油都适合，例如撫順煤焦油初馏点已大于170

°C。現举出煤焦油的两种加工流程（一种是褐煤焦油，一种是泥煤焦油），以供参考。这几种流程生产出来的輕、重柴油都经过长短不等的行車試驗，証明这些油料合乎使用要求。

1. 輕、重柴油加工流程① 原焦油是石油五厂魯奇炉生产的，在单独釜內蒸餾，325°C前餾份作为輕柴油，325°C后餾份经过焦化以制得焦化餾出油，作为重柴油，加工流程如图1。

全焦油蒸餾 釜分割 100%	325°C以前餾份 45%	碱洗二次 10% NaOH 1次 100% 2次 50%	碱洗油 21.5%	35% H ₂ SO ₄ 20% 用量 水洗至中性	輕柴油 20.2%
					損失 1.3%
	325°C以后餾份 55%	焦化	抽出物 23.5%	60% HSO _{2.4} 60% 用量	焦油酸 16.5%
					中性油 0.5%
		餾出油	35%		損失 6.5%
		气体汽油	0.2%		
		焦炭	16.5%		
		气体損失	3.3%		

图1 煤焦油生产輕、重柴油流程图

根据上图生产的柴油性質如表2所示。

2. 生产重柴油加工流程 原油仍然是石油五厂魯奇炉焦油，这个加工流程（图2）是石油部石油科学研究所提出的。生产的重柴油性質如表3所示。

①石油五厂，撫順古城子煤焦油簡易加工流程試驗，地方石油工业通訊，7期14頁，1958年。

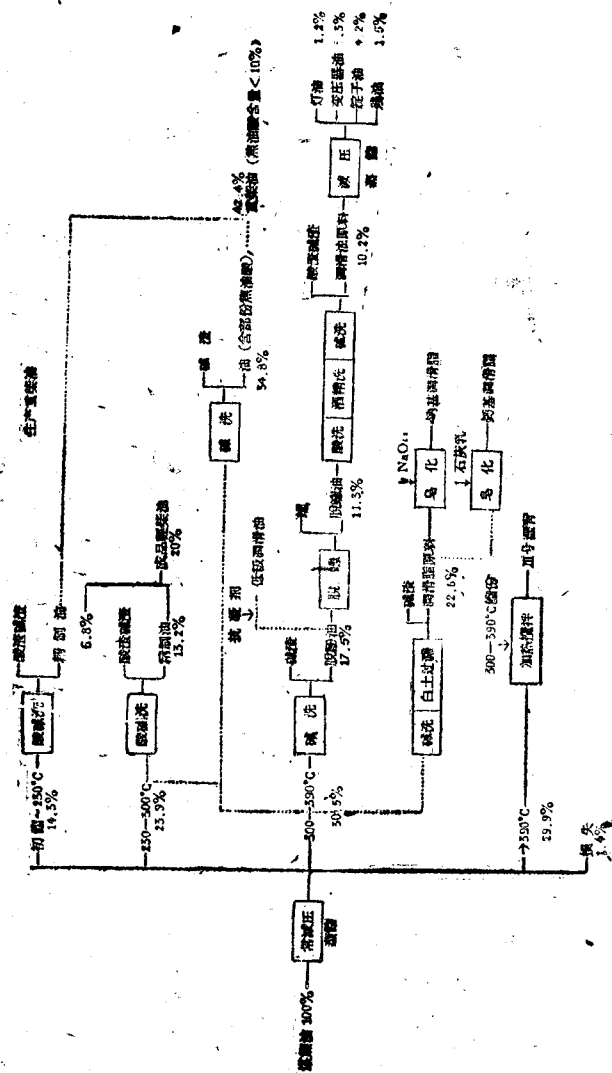


图 2 生产重柴油加工流程图

表 2

指 标	輕 柴 油	重 柴 油
比重, d_{4}^{20}	0.891	0.982
苯胺点	32.9	—
柴油指数	26	—
馏程: °C		
初馏点	—	196
200°C 馏出量, %	—	3
250°C 馏出量, %	—	10
300°C 馏出量, %	85	15
350°C 馏出量, %	94	38
运动粘度, 20°C, 厘沲	4.0	—
恩氏粘度	E ₅₀ , 2.1	E ₆₀ , 2.83
炭渣, %	0.094	0.08
灰份, %	0.16	—
硫, %	0.3	0.16
机械杂质, %	无	—
水份, %	无	—
閃点, °C	99	—
凝固点, °C	9	37
腐蚀	合格	—
水溶性酸碱	无	—

3. 褐煤焦油加工流程① 这个生产流程(图3)是石油部广东、广西工作组所提出的, 制得灯油、輕柴油及重柴油。其流程及产品性質如下:

輕、重柴油产品性質如表4所示。

①石油工业部广东、广西工作组, 合浦褐煤成堆干餾及褐煤焦油加工, 地方石油工业通訊, 6期7—9頁, 1958年。

表 3

指	标	数	值
比重, d_4^{50}		0.9465	
运动粘度, 50°C厘沲		10.09	
凝固点, °C		25	
灰份, %		0.06	
炭渣, %		0.95	
闪点, (开口法) °C		107	
总热值, 卡/克		9645	
銅片試驗		合格	
餾程: °C			
初餾点		187	
10%		265	
30%		298	
50%		324	

表 4

指	标	輕 柴 油	重 柴 油
比重, d_4^{20}		0.865	0.938
闪点, °C		88	82
凝固点, °C		3	21
粘度, $E_{20}^{\circ}\text{C}$		1.31	—
柴油指数		38	—
餾程: °C			
初餾点		198	—
10%		212	—
50%		248	—
90%		300	—
250°C餾出%		—	3

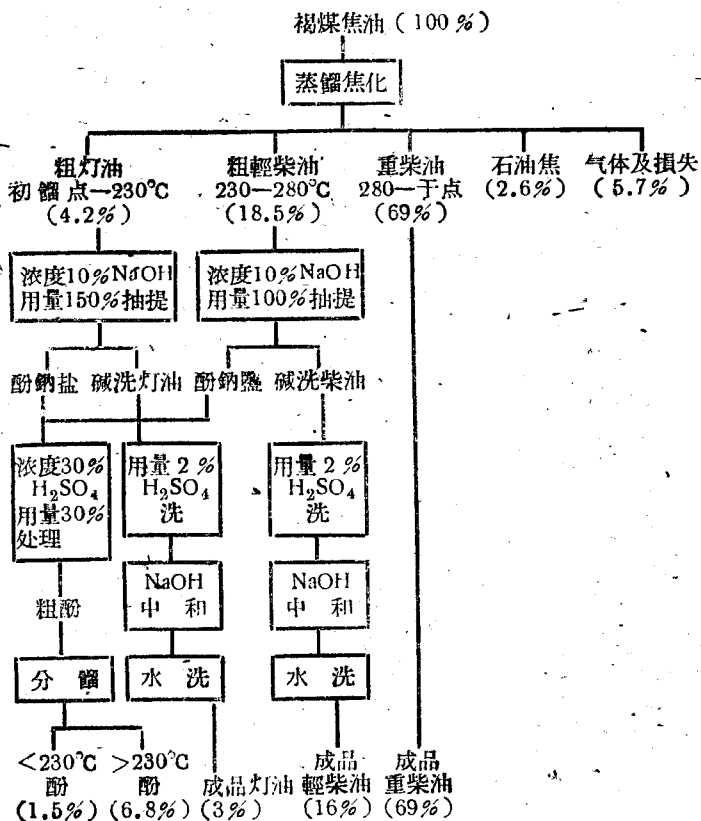


图3 褐煤焦油加工流程图

4. 泥煤焦油加工流程 这个加工流程也是石油部广东、广西工作组所提出，其流程如图4所示。

关于这种焦油炼出的轻、重柴油的性质如表5所示。

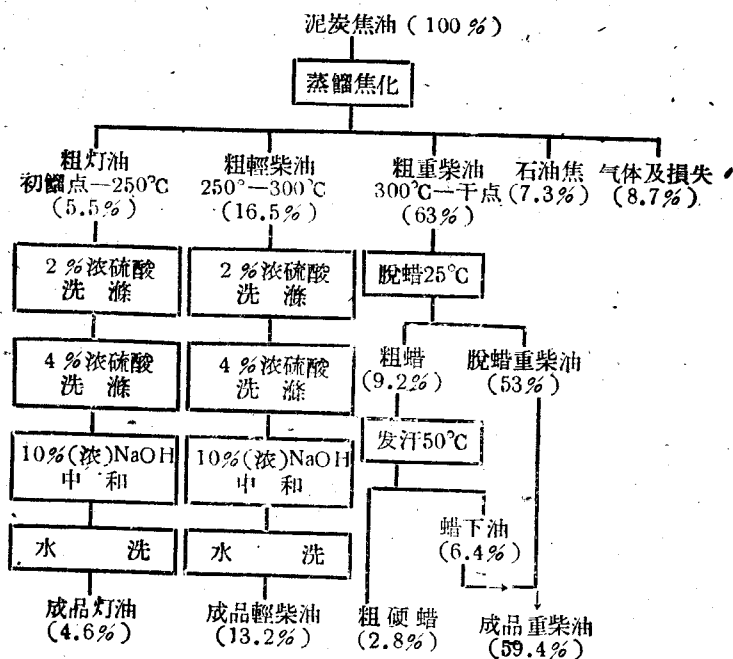


图4 泥煤焦油加工流程

輕、重柴油性質

表 5

指 标	輕 柴 油	重 柴 油
比重, d_{4}^{20}	0.871	0.905
閃点, $^{\circ}\text{C}$	97	55
粘度,	$E_{29,1.55}$	$E_{50,1.55}$
凝固点, $^{\circ}\text{C}$	-8	14
苯胺点, $^{\circ}\text{C}$	51	—
柴油指数	38	—
餾程: $^{\circ}\text{C}$	205	105
初餾点		
10%	244	264
50%	279	325
80%	—	402
90%	352	—
終餾点	365	—
250 $^{\circ}\text{C}$ 餾出量, %	—	9
300 $^{\circ}\text{C}$ 餾出量, %	71	—
350 $^{\circ}\text{C}$ 餾出量, %	88	—

(二) 低溫焦油加工方法

焦油加工方法很多, 在小型炼油厂比較成熟而切实可行的有常減压蒸餾法、蒸餾焦化法及回流焦化法。其中常減压蒸餾法得到的油品, 稳定性較焦化法好, 但是操作过程比較麻煩, 同时还需要有抽真空的設備。蒸餾焦化法很簡單, 輕柴油收率也比常減压蒸餾法要高一点, 但是它还不如回流焦化法优越。虽然回流焦化法的損失稍大, 总餾出油量稍小, 而輕柴油收率最高, 这是一个合于經濟原則的方法。

(1) 常减压蒸馏法

常减压蒸馏是一个成熟的老方法，在国外早已用于大型工业生产。石油五厂也曾用蒸馏天然原油这套设备，试行低温焦油的蒸馏，运转正常。

当原焦油中含汽油馏份很少时，可以直接进行减压蒸馏，免去由常压换减压延长升温时间的缺点。在试验室中用含水1—3%的焦油于真沸点蒸馏釜内减压蒸馏，没有冲溢现象。假如真空度很高，230℃前馏份可能冷凝不完全，随气体跑出，加大损失。

1. 脱水 堆炉焦油含水有时高到10—20%，蒸馏前必须脱水，以免在蒸馏过程中冲油。在单独蒸馏釜内延长初期的加热时间，也能达到脱水目的。对1—2吨的蒸馏釜焦油含水在10%以上，脱水时间要延长到10多小时，因此焦油的事先脱水工作很重要。含水焦油储存于焦油罐中，通间接蒸汽加热60—80℃维持一昼夜或更长一些，通常可将水分降至5%以下。在使用前最好取样分析，若水分太高再延长脱水时间。

2. 装釜 单独釜为卧式圆型钢板制成，在缺乏钢材的地方可用53加侖大油桶来代替；也可用两个大铁锅，一个作底，另一个作盖，两锅相复盖处用黄泥粘土等物密封。水分含量在2%以下的焦油装至容器高度的 $\frac{2}{3}$ 处，含水太多时只装入容器直径高度的一半。釜的中部开口插温度计，下部开口放残油。

单独釜顶上一孔作为油气出口，并装上一段粗管子，内填瓷圈，作为分馏塔，这样分馏效果比较好些。分馏塔顶

部接油汽出口管至冷却槽，冷却槽内装蛇形管用水冷却。冷却水的温度初出油时不超过 $25-35^{\circ}\text{C}$ ，灯油及轻柴油馏份在 $30-50^{\circ}\text{C}$ 之间，重柴油水温不应低于 60°C ，以免含蜡油在蛇管中冷凝，堵塞油的馏出。

3. 开动真空泵观察有无漏气现象，例如说在不漏气的情形下，真空可抽至残压为50毫米汞柱，检查时只能抽到残压100毫米，表示设备漏气。这可在各接头处涂上肥皂水，如有气泡出现，即表示该处漏气，对漏气处进行检修封严，再试真空度是否达到预定要求，直到不漏气为止。

4. 升温 在没有升温前停止真空泵运转，用煤或半焦加热，使釜内温度达 $100-105^{\circ}\text{C}$ 进行脱水，缓缓加火维持此温度。当水脱净时，釜顶温度迅速上升到油的初馏点（ $150-180^{\circ}\text{C}$ ）即进行出油。然后加大火力油温继续上升到 230°C 时，稍停加火，使釜顶温度略略下降，开动真空泵抽到预定的真空度后，再加大火力，继续蒸馏。当釜底温度达到 350°C 后停止蒸馏。冷却到 100°C 以下放出残油。此残油可作焦化原油或瀝青。

出油期间，温度不可升得太快，否则馏出的油会带有大量的重馏份。

减压下的温度根据残压用图5换算成常压下温度。例如大气压力是760毫米水银柱，真空泵抽力是710毫米水银柱，出口温度为 250°C ，由图5查得常压下温度是 353°C 。查的方法是：用尺或三角板在蒸汽压力一侧50毫米水银柱（760—710）的一点与减压温度（ 250°C ）相连，便与中间的线相交，即读得常压下的温度为 353°C 。

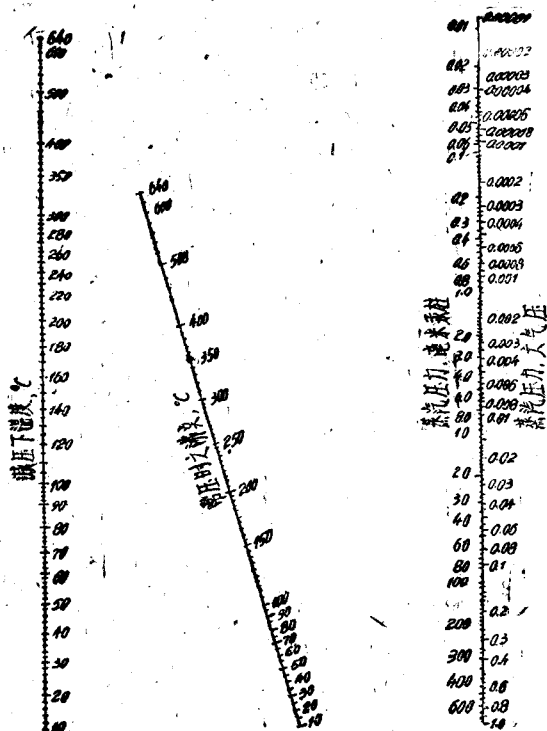


图 5 烃类的蒸汽压力

(2) 蒸馏焦化法

在节省设备多出柴油并生产石油焦的情况下，蒸馏焦化法是适合于小型炼油厂用的，这个方法是石油部石油科学研究院首先提出的。

1. 蒸馏焦化釜用厚钢板制成，也可用铁锅代替。烘焦温

度通常为400—450℃，一般采用420℃。但是石油焦导热性很差，釜底温度估计近于600℃，普通钢板制的焦化釜容易烧坏。如果将釜的下半圆改成铸铁，上半圆改成钢板或红砖砌成，可以延长焦化釜的寿命。

釜顶开孔，孔上装一段内填瓷圈的填充塔，再开一进油孔。釜下半圆开出焦孔及测温孔。

2. 操作手續 已脱水的焦油装入蒸馏焦化釜，装到釜直径的 $\frac{1}{2}$ 处，检查各部设备是否妥善。然后用木柴点火，加热时可烧煤或半焦。用每小时30℃的升温速度升至釜内油温为100—105℃，维持此温度至水脱净，这段时间的长短，以油含水量的多少而定，含水超过10%需要10小时以上。水脱净后油温迅速上升到160—180℃，开始出油。随即升到230℃，大量出油。为了回收低级酚类，230℃前馏份应单独储存。

230—300℃时出油最多，这段馏份可作为轻柴油。为了使分馏效果较好升温速度宜慢，大致以每小时升温10℃为合适。300—360℃馏份可作为重柴油。各种油料的切割温度可参阅加工流程。

釜中温度达到350℃时出油很少，380—420℃为焦化温度，馏出的焦化油并在重柴油内。400—450℃为焙焦温度，焦层厚焙焦时间长，焦层薄焙焦时间短。对处理1—1.5吨的焦化釜来说，焙焦约需3小时，并应根据油焦的挥发份来决定焙焦时间。

焙焦将近完成时，打开釜顶放气阀，无黄烟出现表示焙焦结束，此时即可停火，通蒸汽于釜内加速降温，降至150℃以下（约2小时），打开釜门进行出焦，整个蒸馏焦化过程至此完结。