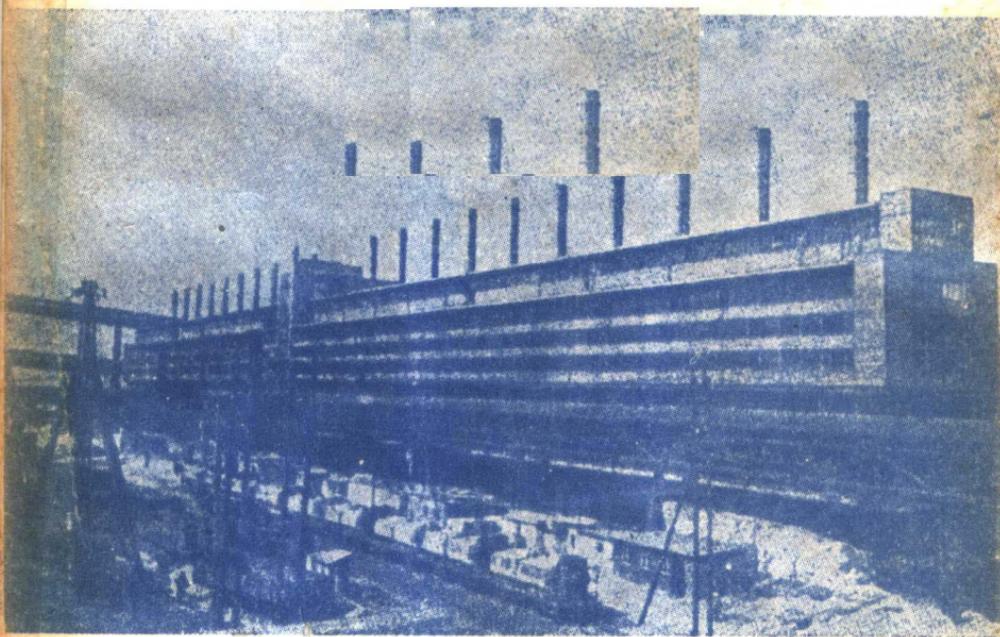


煤低温干馏培训用书之二

简明煤焦油加工工学

下册

石油五厂编



石油工业出版社

內容提要

本書是石油五厂的培訓教材，內容丰富。書中詳述了焦油的加工設備、常減壓蒸餾、裂化和焦化加工，以及付产品的回收。書中對現厂的实际操作經驗和處理事故的方法談得比較多，對某些原理也作了扼要的介紹。以外，書中還引用了一些重要的數據和經驗公式。

本書适合于具有初中以上文化水平的低温干餾及焦油加工工作人員学习。它是目前比較全面的焦油加工讀物。



統一書號：15037·705

煤低温干餾培訓用書之二

簡明化焦油加工工學

下冊

石油五厂編

*

石油工业出版社出版（地址：北京六鋪底石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第056號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

*

787×1092 1/16开本 * 印張10 3/4 * 209千字 * 印1—4,000册

1959年6月北京第1版第1次印刷

定价（10）1.40元

第三章 焦油加工

第三章 焦油加工	1
第一节 常用的加工设备	3
1. 傳熱和換熱設備及其概念	3
2. 加熱爐	32
3. 蒸餾設備及精餾的概念	66
4. 加壓設備	100
第二节 焦油的簡易加工	107
1. 低温煤焦油作为柴油机燃料时存在的問題	107
2. 离心分离	110
3. 溶剂稀釋沉淀法	114
第三节 焦油的蒸餾加工	125
1. 瓶式蒸餾	130
2. 常压管式蒸餾	136
3. 減压管式蒸餾	160
第四节 焦油的裂化加工	170
1. 裂化过程的化学反应	172
2. 裂化动力学	180
3. 裂化过程中的生焦現象	185
4. 裂化产品的特性	189
5. 焦油的热裂化加工	198
6. 催化裂化	231
第五节 焦油的焦化加工	232
1. 瓶式焦化裝置	236
2. 水平爐焦化裝置	245

3. 延迟焦化装置	252
4. 接触焦化装置	257
第六节 焦油的催化破坏加氢加工	262
1. 高压破坏加氢装置	272
2. 中压破坏加氢装置	278
3. 中压加氢精制装置	280
第七节 焦油产品的精制加工	282
1. 重整	283
2. 酸碱洗涤	287
3. 焦油产品的溶剂提取精制加工	303
4. 焦油产品的接触过滤加工	315
5. 添加剂	318
第四章 焦油加工付产品的回收	319
第一节 炼厂气体的利用	320
1. 硫酸催化装置	325
2. 磷酸聚合装置	327
3. 正丁烷异构化装置	330
第二节 焦油中酚的回收	332
第三节 石蜡的回收	338
第四节 废酸的回收	340

第三章 焦油加工

煤低溫干餾工業現在已經獲得了飛躍的發展，低溫煤焦油的產量將在石油工業的總產量中和國民經濟中佔一個很重要的地位。對於低溫煤焦油的性質，加工方案以及產品的應用，已經引起了各方面的重視和研究。根據“多快好省”的建設社會主義的總路線，加工方案也必需是先簡易的，然後很快的向新技術方向發展。

低溫煤焦油的加工方法的選擇主要決定於焦油的性質和產品的要求。而焦油的性質在一定程度上又取決於原料煤的組成，原料煤的預處理，干餾爐的構造和操作方法，其中，尤其是焦油油氣在干餾室內的停留時間是影響焦油性質的主要因素。因為焦油並不是原來存在在煤中的；而是煤的組份在干餾條件下熱解生成的，低溫干餾的干餾溫度一般不超過 600°C ，在這時熱解生成的焦油就隨著熱解生成的煤氣攜帶到冷凝系統。這裡可以看出，由於加熱的方法不同，焦油油氣在干餾室的停留時間也就不同。常用的“魯奇”式爐採用的是一種大量吹入熱煤氣與煤直接導熱的加熱方法。熱解生成的焦油隨著循環煤氣迅速離開高溫的干餾室，在干餾室中停留的時間很短，這就不容易來得及發生二次熱解作用。因而，這種低溫焦油的粘度和高沸點組份較高，而且穩定性較低，一般在 325°C 左右即開始熱解。

焦油的其他性質也是決定其加工方法的重要因素。如含蜡較多的焦油，就應該在加工過程中考慮採用適當的脫蜡方

法。含酚类較多的焦油則應考慮用合理的工艺方法来回收最宝贵的低級酚类。現在低溫焦油除提供煉制大量的高級液体燃料外，对提煉高品质的化学产品也極为重要。在液体燃料方面，煉制高辛烷值汽油、噴气燃料及高十六烷值高速柴油佔有重要地位。焦油高压加氫還不能滿足目前日益提高的汽油規格的要求。低溫焦油的中压加氫的应用，給煉制高辛烷值汽油和高級柴油的工艺起了一个根本性的变革。在付产品提煉方面，也有了新的發展。

从焦油的一般特征和干馏爐型的最可能的加热方法中分析，焦油的加工方法一般可以采用下列三种方案：

1) 簡易方案 采用溶剂脱瀝青的方法，脱除焦油中的瀝青成份，并將脱瀝青后的焦油进行抽酚，抽酚后的中性油再采用一般加工。这些加工方法是：蒸餾，蒸餾焦化，硫酸精制等。

2) 裂化方案 脱除瀝青后的焦油經裂化加工，以取得輕質油餾份。瀝青除直接作为商品外，可以选用焦化的方法来取得裂化原料。裂化的产品，再經過精制和深度加工。精制的方法是多样的，常見的是酸碱精制和白土精制，效率高的是加氫精制。深度加工方法，則有重整和提取等。

3) 加氫方案 含餾份焦油的催化加氫，有高压和中压二种。加氫后的汽油餾份則經過重整方法以提高其辛烷值，这个方案是屬於破坏加氫性質的，因此設備比較龐大，技术比較复杂。根据原料的性質，加氫后的产品中还有一部分須加以特殊加工以取得潤滑油。

上述第二第三方案中还包含着酚类回收的工作。

根据原料性質与产品需要，每一方案中还能列出很多小

方案。为了說明問題起見，現在把几种常用的加工方法分述于后。

在說明加工方案以前，先把加工中常用的三种設備講一下。

第一节 常用的加工設備

焦油加工中常用的設備大致有：換熱器，加熱爐，蒸餾塔，油罐，泵，壓縮機及反應器几种。其中，油罐及泵在前二章已有較多的說明。

1. 傳熱和換熱設備及其概念

几乎全部焦油加工過程中都需要利用热量的差異來達到分离與反應作用，所以換熱器在焦油加工作業中佔有很重要的地位。同时換熱器的利用又是一個經濟問題。热量的回收和利用，都是依靠換熱設備來達到的。

換熱器是一種流體由熱到冷，一種流體由冷到熱的热量交換的設備。如果這二種熱交換的流體，在冷熱變化中，都是液体，這種設備稱謂液体換熱器。如果有一種流體，通過熱交換而可以冷凝一部分的，這稱為氣體換熱器。如果這一種流體能完全冷凝成液体，這稱為冷凝器。如果從冷凝器冷下來的液体，溫度仍然很高，需要再繼續經過冷凝的，這叫冷卻器。如果一種流體是水蒸氣，這稱為重熱器。如果用水槽冷卻式冷凝的，這稱為水槽冷卻式冷凝器，或簡稱冷卻槽。如果直接用冷水噴入冷凝氣體的設備，這叫大氣冷凝器。如果一種流體內的二種流質，用一部分冷凝的方法來達到分离作用的，這叫部分冷凝器。這些名稱不能混淆。

1) 热的傳導 热傳導是热从这部分傳遞到他部分的过程。如果有一根鐵棍，一头燒紅了，当然有热能从燒紅的一头流傳到另一头来。如果在燒紅的一头的截面上，有一个非常小的面积 dA ，在一个很短的时间內 $d\theta$ ，有一个很小数量的热能 dQ 流傳过去，而鐵棍二头的溫度差是 dT ，鐵棍二头的距离是 dL ，按热傳導之理論：“热能流过的速度与截面面积及每一定距离溫度差成比例”，也即是：

$$\frac{dQ}{d\theta} \sim - A \cdot \frac{dT}{dL}$$

如果加入一个比例常数 K ，即成：

$$\frac{dQ}{d\theta} = - KA \frac{dT}{dL}$$

这一常数 K 就是热傳導系数，在工程上，热傳導系数的單位是每一公尺² 每一公尺相差的溫度所傳導的热量，也就是仟卡/时·公尺²·°C/公尺。 K 的本身一方面因各种不同的物質而变动，一方面又隨物質溫度情况而異，另一方面又隨物質本身的純粹程度而異。鑄鐵，在 0°C 时，热傳導系数是 36；而在 100°C 时，则为 35。下列是重要工程材料的 K 值。

表 12

溫 度, °C	0	100	300	400
鋁	145	148	165	179
鑄鐵	36	35	—	—
銅	278	270	263	261
軟鋼	—	32	31	29
18-8不銹鋼	—	—	19	—
熱銻	—	40	35	32

在一个晝夜生产不停的工厂里，每一个时间，都有一定数量的热傳导过去，所以 $\frac{dQ}{d\theta}$ 是一个常数 Q ，因此：

$$Q = KA \frac{dT}{dC}$$

將該式积分，就是：

$$Q \int_{L_1}^{L_2} \frac{dL}{A} = - \int_{T_1}^{T_2} K dT$$

如果 A 可以取平均值，则 K 也可取平均数：

$$\frac{Q}{A_{av}} (L_2 - L_1) = K_{av} (T_1 - T_2);$$

所以

$$Q = K_{av} A_{av} \frac{T_1 - T_2}{L_1 - L_2};$$

也可以写成：

$$Q = K_{av} A_{av} \frac{\Delta T}{L}.$$

如以換热器的管子为例：外徑为 D_2 内徑为 D_1 ，管子全長为 L ，則：

$$A = 2\pi D L;$$

$$\begin{aligned} Q \int_{D_1}^{D_2} \frac{dD}{A} &= Q \int_{D_1}^{D_2} \frac{dD}{2\pi D L} = \frac{Q}{2\pi L} \int_{D_1}^{D_2} \frac{dD}{D} \\ &= \frac{Q}{2\pi L} \ln \frac{D_2}{D_1} = \frac{Q(D_2 - D_1)}{A_{av}}; \end{aligned}$$

$$\text{即 } \frac{1}{2\pi L} \ln \frac{D_2}{D_1} = \frac{D_2 - D_1}{A_{av}},$$

因此

$$A_{av} = \frac{2\pi L(D_2 - D_1)}{\ln \frac{D_2}{D_1}} = \frac{A_2 - A_1}{\ln \frac{A_2}{A_1}}$$

也就是求平均面积时，應該用对数平均法，这样用上述公式就可以进一步計算出传导的热量 Q 。

2)热的对流 气体状态或液体状态的物质，在傳热过程中是流传移动位置的，这一过程称之为对流。如果現在有一种流質，像 E 至 F 方向流动，而旁边的金屬壁就一定有一部分热要从 G 傳到 EF 方向来。热傳流的数量，当然与 G 的面积成正比例，同时和流質及金屬壁面的溫度差成正比例，如果在 C 点热的傳导是 d_q ，因此就可以写成(圖 80)：

$$d_q \sim dA(T_w - T)$$

如加入一常数 h ，即成

$$d_q = h dA(T_w - T).$$

这一常数 h ，就是薄膜系数，在討論換熱器時，很容易設想到一層管壁的兩面，有二層薄膜存在(圖 81)。

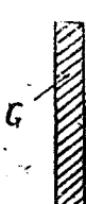


圖 80

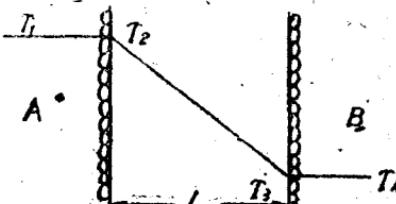


圖 81

如圖 81，如果 A 的流質要比 B 的流質要热，则一定有热能从 A 的一方傳到 B 的一方来，在热能經過 A 的薄膜时，

热的传导是：

$$d_q = h_1 dA_1 (T_1 - T_2)$$

再經過金屬管壁，管壁厚度为 L_1 ，

$$d_q = \frac{K_2 (T_2 - T_3)}{L_2} dA_2;$$

再經過 B 的薄膜，

$$d_q = h_3 dA_3 (T_3 - T_4),$$

因傳过来的热 d_q 均相等，所以

$$d_q = \frac{T_1 - T_4}{\frac{1}{h_1 dA_1} + \frac{L_2}{K_2 dA_2} + \frac{1}{h_3 dA_3}}.$$

如果管子上面附有鐵銹等結垢，还应加上結垢因素 $\frac{L_s}{R_s dA_3}$ 。

金屬壁的薄膜厚度，因流質的性質而異，又因流質流动的状态而異，在層流时，薄膜厚度就大些，而在扰流时，薄膜厚度就小些。

不同流質的薄膜关系如表 13 所示：

3) 热的輻射 热的物体不通过空气而扩散热量給另一物体，这一过程中的热能的放射和吸收，都是依靠热的輻射。例如太陽离开人类有着巨大的距离，而太陽光線的强烈的热，可以灼伤人类的皮膚，但不受陽光的陰面則是凉的感觉。太陽热的傳导，就是热的輻射。

利用輻射热量，来加热焦油或焦油的某一餾份到需要的溫度，这在焦油加工工业上有着广泛的应用。在管式爐中大部分的热量都是依靠热輻射來傳导的，并且这种傳热的方法，效率最高。輻射热的应用和計算留在下一节敘述。

表 13

	薄膜系数	传导系数	薄膜厚度, 公厘
甲 烷	9.8	0.083	2.60
	195.5	0.083	0.13
油 脚	195.6	0.342	1.02
	391	0.244	0.19
輕 柴 油	147	0.391	0.81
	733	0.294	0.12
汽 油	342	0.489	0.44
	2444	0.391	0.05
水	489	1.711	0.05
	3910	1.711	1.07
蒸 汽	14700	0.611	0.013

4)换热设备 在工艺过程中换热设备的改进是从蛇管式换热器发展到管壳式换热器的。

蛇管式换热器在焦油加工工业的开始时期就普遍的应用，这主要是设备的构造简单，制造和操作都较方便。

后来出现的换热器是套管式换热器。这种换热设备是由两层管子构成的，内管与外管各流传一种流质，通过内外管的接触以达到换热的目的，其结构型式如图82所示。这类换热器在液体有较多沉淀物和粘度较高时可以应用，在气体的换热时可以应用，在较高的压力时也可以应用。这类换热器的效率一般较低，为了提高换热效率，套管式换热器的内管可以装有各种形式的叶片（图83）。套管式换热器构造比较简单，使用也很方便，使用时的可靠性较好。

换热效率最高的是管壳式换热器。管壳式换热器有着广泛的用途。管壳式换热器是由一个钢管制成的，钢管里面置

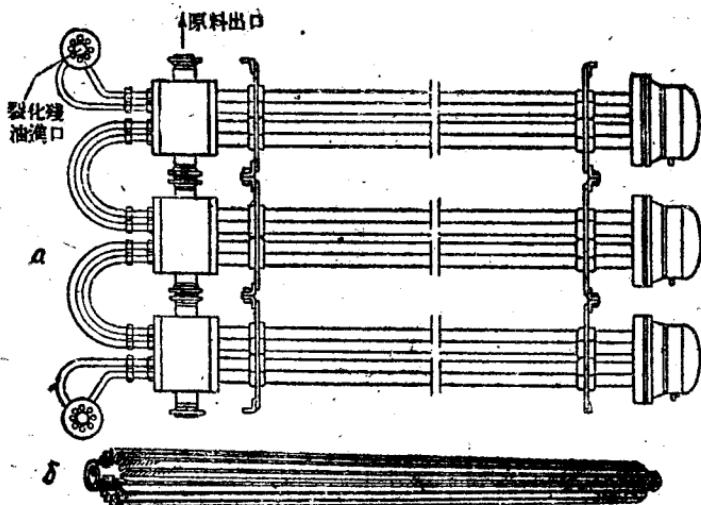


圖 82 套管換熱器結構圖
a—換熱器的外觀；b—帶導筋的內部管。

有很多直徑較小的鋼管或銅管，管子的口徑一般是18—25公厘，最大為50公厘，因為管子的直徑較小，所以在鋼筒內部有着很大的表面積。

對管殼式換熱器的選擇，首先要了解使用地點的情況，溫度和壓力高的地方，當然鋼筒要用得厚些，管子也要用得厚些。如果用在真空系統，就要注意到換熱器的阻力。一般人造用管殼式換熱器却要求換熱器的體積小，導熱度大。要導熱度大或者要傳熱效率高，一定要管子內外的流體流速高，因此，在管子裏面，可以採用增加走過管子的次數（行程）的辦法來提高液流速度和換熱效率。以前，有流體在管子內來回走16次的換熱器，但是在現在已經公認行程太多，並沒有好處，有時反而效率降低。因此現在的換熱器的行程

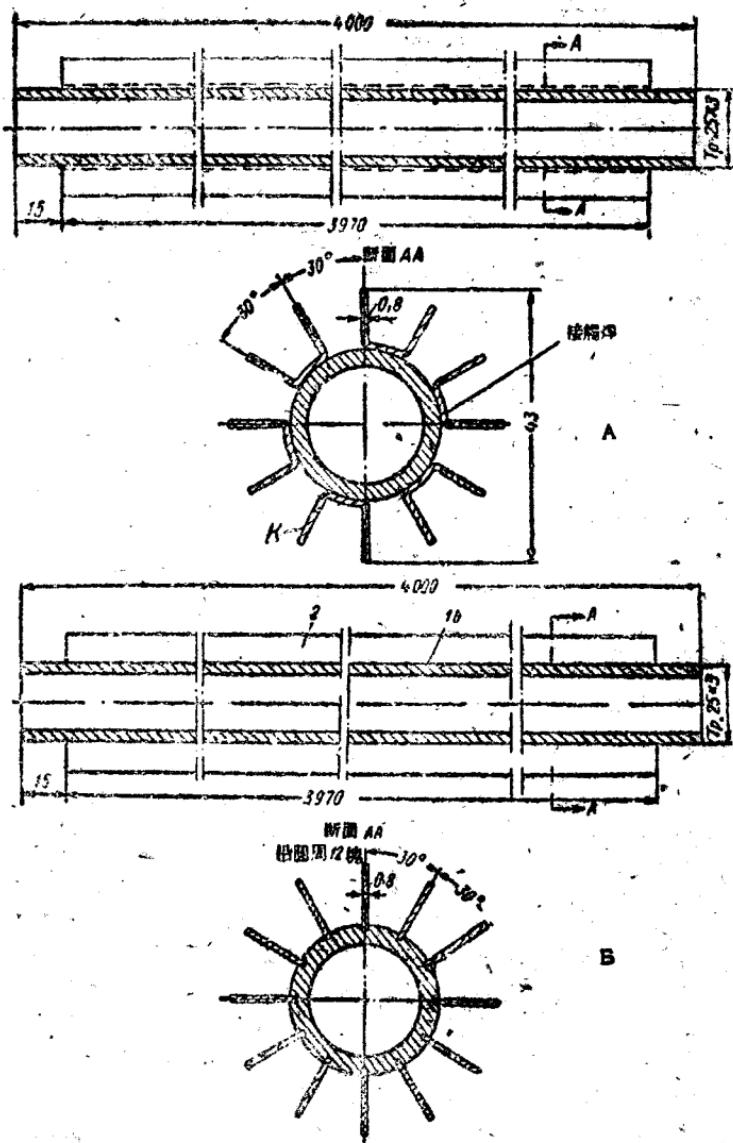


图 83 叶片

最多不超过 6 次。为了提高液体速度和换热效率，在壳層就用增加挡板的办法。挡板也可隔成若干行程，过去有隔成 6 个行程的，現在一般采用 2 个行程，最多不超过 4 个行程。管壳式换热器的使用还要注意容易清洗的問題。如果壳層的流質很容易結焦或沉淀，这时管子的排列就不能太挤，但管子排列得松一些后，换热器的体积就要增大，也就是說金屬的消耗要增多，造价也要高些。因此选用换热器时就需考虑經濟問題。

管壳式换热器內設有的挡板計有 6 种：

(1) 环形挡板(圖 84) 依靠这种挡板壳層的流質流速可以加快，与管子的接触也較均衡，液流的方向不仅是与管子平行，而且越过管子，反复接触，接触次数的增加就可以提高换热的效率。但这种挡板的構造容易造成液流的很多“死角”，在这些死角里换热的效率就很低。



圖 84 环形擋板

(2) 半月形挡板(圖 85) 这是一种普通应用的挡板，具有和环形挡板同样的优点，而死角則较少。



圖 85 半月形擋板

(3) 孔形挡板(圖 86) 这种挡板可以促使流質在管子与挡板的縫隙中流动，从而增加壳層流質的扰动和接触机会。

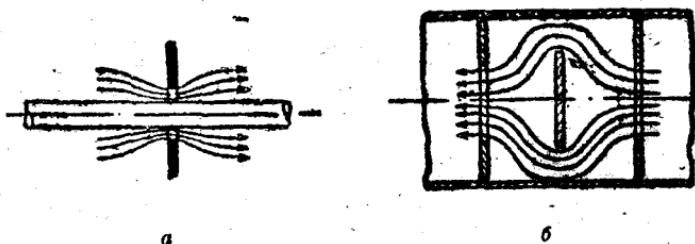


圖 86 孔形擋板

(4)螺旋形挡板(圖 87)这种挡板可以改变壳層液体的方向，使它螺旋形的流动，反复的越过管子，管外壁的薄膜厚度就可降低，当然换热效率也就获得提高。

(5)正射挡板 这种挡板是避免流体直接冲射到某一部份用的。一般都設置在壳層流質的进口，正射挡板的曲度應該和換熱器外殼的曲度一样，同时在板上应設有小孔，以免正射板下面的管子失去作用。各种挡板設得愈密，当然傳导的热量，换热的效率就愈高，但是液流的压力阻力也会增加。現在一般采用的挡板距离在 150—500 公厘之間。

(6)直挡板(圖 88)这种挡板大多数用在冷凝器上，而且更适合于多行程管程的換熱器之中。

換熱器的管子愈長，壳筒就愈小，換热的效率也愈大，但是在清洗时也愈困难。到現在为止，一般換熱器的管子長度，都在 2400 公厘到 5000 公厘，管徑大多用 18—25 公厘；管子排列的方法，都用等边三角形，中心到中心的距离一般为 25—32 公厘。这种排列和中心距离方法在处理一般管子外壁結垢不多的換熱器是适用的。如果管子外壁結垢很多，非用机械法清洗不可时，管子中心距的排列，还应增大，必要时可用四方排列法。

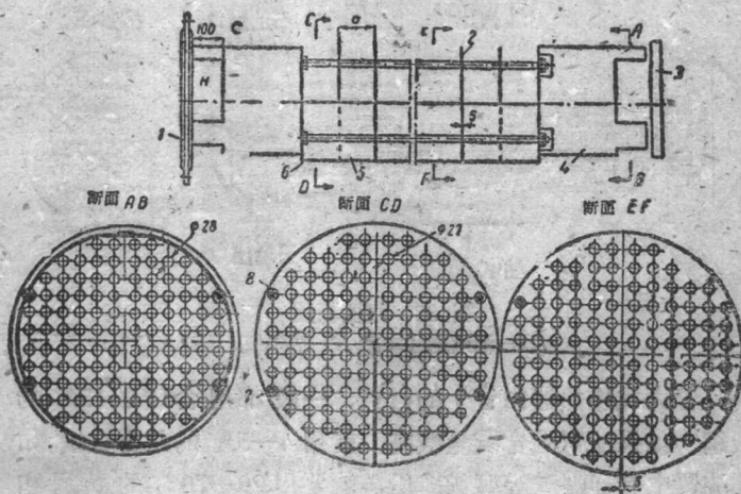


圖 87 螺旋形擋板 a.

1—固定管板；2—橫向折流板；3—活動管板；4—分佈壳板；
5—縱向隔板；6—端折流板；7—固定桿Φ16；8—間隔管Φ25。

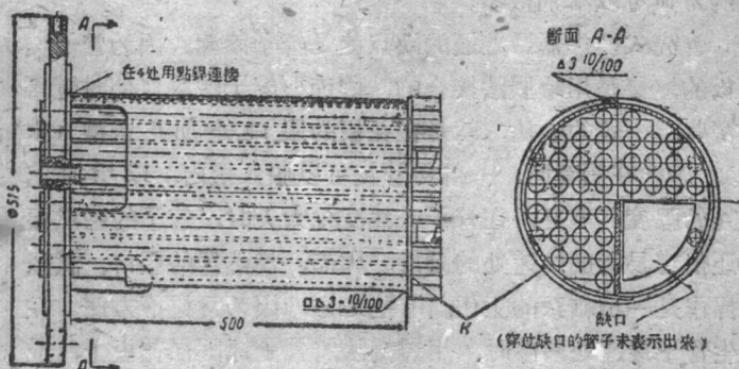


圖 87 螺旋形擋板 b