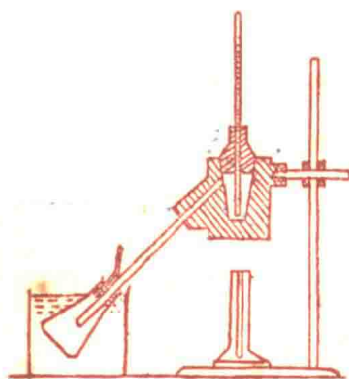


人造石油原料及 产品的分析

北京石油学院炼制系人造石油教研室編



石油工业出版社

人造石油原料及 產品的分析

北京石油學院煉制系人造石油教研室編

石油工業出版社

內 容 提 要

這本書告訴讀者什么样的煤可以用來煉油，用那一種方法來煉油，我們怎樣來判定它。同時告訴我們怎樣從原煤中採樣，怎樣確定它的成分和它在工業上的價值。書中對焦油及其產品的分析亦有更詳細的介紹。

書中還告訴我們每作一種分析時都用那些儀器和材料。

讀了這本書不但可以使我們充分掌握一套完整的分析方法，同時可以使各地同志充分了解當地所產煤的性質，從而確定本地區發展人造石油工業的方向。

凡具有初中以上文化水平的石油工作者都可閱讀此書。

統一書號：15037·536

人造石油原料及產品的分析

北京石油學院煉制系人造石油教研室編

*

石油工業出版社出版（地址：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089號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

*

850×1168 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張5 $\frac{1}{2}$ * 121千字 * 印400,1—9,000冊

1958年10月北京第1版第1次印刷

1958年12月北京第1版第2次印刷

定價(10)0.88元

目 录

第一章 对人造液体燃料用原料煤的要求	1
§ 1 对低温干馏用煤的要求	1
§ 2 对气化用煤的要求	3
§ 3 对加氢用煤的要求	6
第二章 固体可燃矿产的采样和处理	8
§ 1 原始试样的采取	8
§ 2 原始试样的缩分	9
§ 3 化验室试样的制备	10
§ 4 分析试样的制备	11
附表 筛孔换算	11
第三章 固体可燃矿产的鉴定	13
§ 1 工业分析	13
§ 2 固体可燃矿产中碳氢(元素分析)的测定	30
§ 3 固体可燃矿产氮含量的测定	35
§ 4 固体可燃矿产中总硫量的测定	38
§ 5 固体可燃矿产中发热量的测定——氧弹法	45
§ 6 固体可燃矿产的低温干馏产品产率的测定——甘克铝瓶法	52
§ 7 固体可燃矿产的粘结性测定——混沙法和罗加法	56
§ 8 固体可燃矿产中沥青的测定	62
§ 9 固体可燃矿产中腐植酸的测定	63
§ 10 固体可燃矿产中碳酸盐二氧化碳含量的测定	65
§ 11 固体可燃矿产机械强度的测定	69
§ 12 固体可燃矿产耐热强度的测定	70
§ 13 固体可燃矿产灰份熔点的测定——标准角锥法	71
§ 14 固体可燃矿产的化学活性(反应能力)的测定	80
第四章 汽油分析	84
§ 1 汽油煤油馏程的测定	84

§ 2 汽油中不飽和度(烯烴含量)的測定——溴價法	87
§ 3 汽油中含硫量之測定——點灯法	89
§ 4 汽油中實際膠質的測定	92
第五章 柴油分析	96
§ 1 柴油餾程的測定	96
§ 2 油品粘度的測定	98
§ 3 柴油指數的測定	102
§ 4 油品凝固點的測定	102
§ 5 油品中殘碳值的測定(康拉特遜法)	105
第六章 焦油分析	107
§ 1 低溫煤焦油取样方法	107
§ 2 焦油比重的測定	108
§ 3 焦油中水份的測定	115
§ 4 焦油中懸浮炭(包括機械雜質)的測定	117
§ 5 焦油中羧酸含量的測定	117
§ 6 焦油中酚含量的測定	118
§ 7 焦油中有机碱(吡啶碱)含量的測定	121
§ 8 焦油中石蠟含量的測定	129
§ 9 焦油中瀝青質含量的測定	130
第七章 焦油水的分析	132
§ 1 焦油水中揮發氮含量的測定	132
§ 2 焦油水中固定氮含量的測定	133
§ 3 焦油水中酚含量的測定	136
第八章 煤气成分的測定	142
§ 1 煤气中硫化氫含量的測定	142
§ 2 煤气中氮含量的測定	144
§ 3 气体組成全分析	147
§ 4 气体發熱量的測定	153
附表: 普通化驗室的裝备	156

第一章 对人造液体燃料用原料煤的要求

把煤进行加工来制造人造液体燃料的方法主要有三，即

- (1) 低温干馏；
- (2) 将煤气化为一氧化碳和氢，再用它合成油；
- (3) 煤的破坏加氢。

下面分别介绍对低温干馏，气化和破坏加氢用煤的要求。

§1 对低温干馏用煤的要求

低温干馏的目的是将煤在隔绝空气的情况下加热分解，以获得最大限度的液体燃料。对低温干馏用煤的要求最主要的是焦油产率，粘结性和块度，此外要求考虑水份，灰份等指标。

[1] 焦油产率：作为低温干馏的原料，首先要求焦油产率高，目前我国一般规定要求 $T^a > 8\%$ (以空气干燥煤为基准)。煤的焦油产率和煤的种类、煤化程度以及煤的岩相有密切的关系。

(1) 和煤种类的关系：腐泥煤的焦油产率比腐植煤高，而且质量也好，如山西省浑源的藻煤焦油产率达 41%，而腐植煤的焦油产率一般都小于 20%。所谓腐泥煤者如藻煤、燭煤、油母頁岩即是，这些都是低温干馏的好原料，藻煤、燭煤在自然界储藏量不多，在自然界储藏最丰富的腐泥煤是油母頁岩，根据国家储量委员会 1957 年的统计，我国现有油母頁岩储量有 52 亿吨，遗憾的是油母頁岩的灰份都在 30% 以上，因而按空气干燥的干頁岩来计算，焦油产率也并不很高了，如撫順頁岩焦油产率平均为 5.5%，但也有高的，如桦甸頁岩焦油产率 8%。

所谓腐植煤者即指泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤。

(2) 和煤化程度的关系：在腐植煤中，泥炭的煤化程度最

小，褐煤、烟煤、无烟煤依次上升，在烟煤中根据其煤化程度淺深又分成長焰煤、气煤、肥煤、焦煤、瘦煤。煤化程度太淺的煤中，由于氧氣量很高，所以焦油产率不大，而煤化程度太深的煤中由于氧含量太低，所以焦油产率也不高，所以作为低温干餾的原料煤最好采用褐煤和煤化程度低的烟煤如長焰煤和气煤。

(3) 和岩相的关系：从岩相来看，暗煤的焦油产率最高，鏡煤，亮煤次之，絲炭的焦油产率最低，根据近年来的研究，我国烟煤的岩相組成比較均匀，鏡煤的含量大多数在 80% 以上。

[II] 煤的块度：低温干餾爐有内部加热和外部加热两种，外部加热的爐子处理量要比内部加热爐小很多，所以通常低温干餾都用内部加热爐，如撫順爐，魯奇爐和成堆爐，都是内部加热爐，在内部加热爐中干餾时为了使热载体易于在煤层中流动因而要求煤的块度要均匀，要求块度 >10 毫米，最小用 15~60 毫米的煤块。

当然流化床，及固体热载体法干餾时可以用 0.1~1 毫米的煤粒。

[III] 粘結性：所謂粘結性是指煤的顆粒在沒有空气进入的条件下，加热到一定温度时 ($350\sim450^{\circ}\text{C}$) 能互相粘結起来，变成固体焦炭的性質。在内部加热的干餾爐中，如果用粘結性的煤，必然影响热载体在煤层中的流动，因而对粘結性提出了要求，强粘結性的煤(如肥煤、焦煤)在內热式干餾爐中不能用。在低温干餾工業上，測定粘結性的方法，通常是混砂法，根据目前的操作技术，魯奇爐要求混砂法粘結指数小于 10，而成堆干餾要求粘結指数小于 12，內热式爐要求罗加指数不应超过 40 (最好在 10—20 之間)。

粘結性强的煤要低温干餾的話，只能应用外部加热式爐，如水平爐或設法降低粘結性，降低粘結性的办法有：

(1) 干餾时混以半焦；

(2) 干餾前將煤預熱，氧化以破壞其粘結性。

[IV] 水份、灰份：煤乃是由水份，礦物質和有机質構成的，煤中焦油乃由有机質受熱分解而得，因而水份、灰份（灰份代表煤中的礦物質）都是煤中的廢物，要求它們含量愈低愈好，一般要求水份（ W^p 以工作燃料為基準的水份）小於 10~15% 灰份（ A^o 以絕對干燥燃料為基準）小於 20%。

§2 对气化用煤的要求

气化乃是固体燃料的一种热加工过程，在該过程中借助于空气、水蒸汽、或工業氧气等作为氧化剂，与固体燃料中的有机質发生反应，使它轉化成为可燃气体。

近代在工業上采用的气化方法

表 1-1

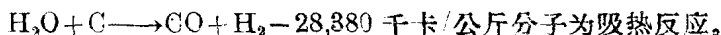
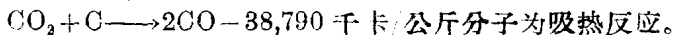
燃料层的 状态	鼓风的性質 (組成)	煤气的名称	煤气的低 发热量 千卡/米 ³	H ₂ +CO 煤气中 含量%	煤气的用途	燃料氧化 时采用的 厚度毫米
I. 固定床	空气	空气煤气	970—1100	32—34	燃料化工原料	> 25
	空气+蒸汽	发生爐煤气	1230—1560	40—43	燃料	> 6
	蒸汽	水煤气	2450—2500	85—88	化工原料	> 25
	蒸汽+氧	蒸汽-氧煤气	2100—2300	65—78	化工原料	> 6
	蒸汽+氧 (-20— -25压力)	高压煤气	3700—3800	77—80	生活用燃料	2—25
II. 移动床	空气+蒸汽	发生爐煤气	1100—1300	32—40	燃料	1—12
1. 悬浮层	空气	空气爐煤气	950—1000	32—35	燃料	1—12
2. 沸騰层	蒸汽+氧	蒸汽-氧煤	2000—2100	70—72	化工原料	1—12

其中水煤气及蒸汽—氧煤气中含 CO 和 H₂ 量最高，即可作为合成液体燃料的原料，茲以用空气和水蒸汽的混合气化剂，制造发生爐煤气为例，說明气化过程，见图 1-1。

原料煤装入发生爐先經過干燥层，在干燥层中煤与下方上升的热气相遇而蒸出水份之后，进入干餾层放出焦油蒸汽、煤气而自身变为半焦或焦炭，此后焦漸漸进入还原层，最后进入氧化层，

干燥层和干馏层合称为准备层，还原层和氧化层合称为气化层，由图可见，在发生炉内进行的过程是干馏及气化两大部分：

在还原层的主要反应为



在氧化层的主要反应为

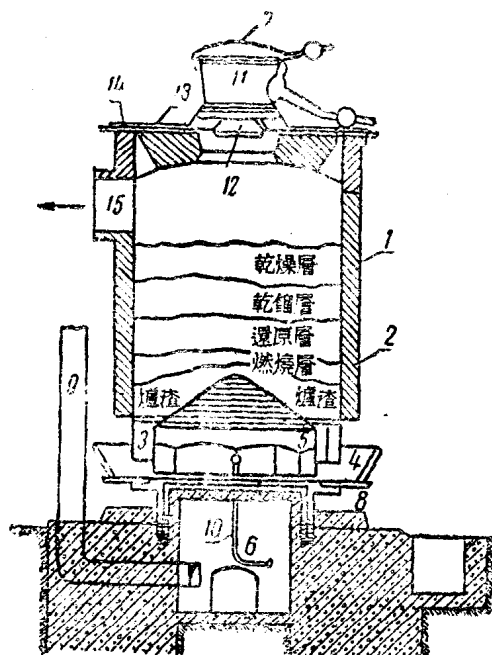
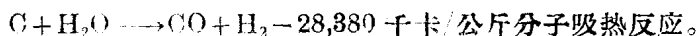


图 1-1 发生炉

作为气化用原料煤的评价主要考虑：块度、机械强度、耐热强度、粘结性、造渣性、灰分熔点、反应能力、水份、灰份、挥发份等性质，根据气化条件及发生炉的构造形式，对煤有不同的要求。

[I] 块度、机械强度、耐热强度：为使炉内通风良好，要求气化用煤块度要均匀含煤末要少，如燃料以不动层状态氧化制取发生炉煤气和蒸汽-氧气、煤气，

对煤块度要求为：褐煤 > 25 毫米，烟煤 > 10~12 毫米，无烟煤 > 6 毫米。在所有情况下最大块度也不能超过最小块度的 2 倍。制取水煤气时，燃料块度为 25~100 毫米，高压下气化可用小块 2~25 毫米或中块 20~50 毫米的煤，以移动层状态氧化可用

1~12 毫米的煤，0~1 毫米的煤不能超过 10~12%。气化用煤的机械强度和耐热强度要大，否则煤块在炉内裂碎成煤粉，妨碍通风，所以对煤机械强度和耐热强度的要求，仍是为了保证块度的均匀性，鑑定气化用煤的机械强度指标系以落下试验的破碎指数决定，如气化原料为焦炭或半焦炭则以转鼓试验决定，煤的耐热强度也可按一定的方法测定之。

〔II〕粘結性和造渣性：当具有粘結性的煤在干馏段，加热到一定温度时（350~450°C）煤块之间就能互相粘結起来，于是气体流动就不通，因而气化用煤最好用不粘結或弱粘結性的煤，如果用粘結性的煤气化时，可用机械搅动或用人工氧化或掺加半焦、贫煤等法，降低其粘結性。

造渣性强的燃料，在其气化过程中，熔渣粘結在炉壁上，也使发生炉操作困难，使生产率降低，煤的造渣性乃由灰份熔融所引起，目前通用灰分熔点来判断其造渣性，但在实际情况下，常常发现灰分熔点和造渣性不一致。

〔III〕煤的灰熔点：灰熔点是决定煤的气化方法，炉型構造，和合理操作条件的重要指标。

煤灰熔点一般是指软化温度 t_2 °C 而定，根据我国煤灰熔点情况看，可分为以下数级。

$$t_2 < 1100^\circ\text{C}$$

$$t_2 : 1100 \sim 1250^\circ\text{C}$$

$$t_2 : 1250 \sim 1500^\circ\text{C}$$

$$t_2 > 1500^\circ\text{C}$$

对各种固态排渣的煤气发生炉，要求 $t_2 > 1250^\circ\text{C}$ ，而液态排渣的发生炉则要求煤灰熔点愈低愈好，一般不用大于 1250°C 。

〔IV〕反应能力（活性）即指从干馏层下来的干馏残余物和气化剂互相反应的反应速度，这种反应能力是随着温度的升高而增加的；木炭、泥炭、褐煤和頁岩的半焦，反应能力最大，烟煤、焦炭

的反应能力其次,无烟煤的反应能力最小,但是否能作气化原料不能只看反应能力,对气化用煤,希望反应能力愈高愈好,还要看其它指标。

[V] 水份、灰份:原料中水份过多则降低气化带的温度,影响煤气化的进行;灰份高时,也使发生炉操作困难,并增加灰渣中可燃物的损失,煤气发生炉要求灰份 $A^d < 20\%$,悬浮层煤气发生炉可以超过 30% ;而采用液体排渣炉时煤中灰份 $> 50\%$ 也可。

[VI] 挥发份:原料中挥发份的产率和组成决定着发生炉气的产率和组成,因挥发份高的煤作原料时,得到的煤气中含有较高量的甲烷,对合成油用的煤气中含有较高量甲烷,对合成油用的水煤气来说,希望其中甲烷含量愈少愈好,因而应用无烟煤或冶金焦或半焦作气化原料,其它各种气化方法对挥发份的要求是不一致的。

[VII] 硫份:煤气中硫是决定煤气质量的主要指标,气化用煤,要求煤中硫份不超过 2% 。

§3 对加氢用煤的要求

煤的加氢是在有催化剂的存在下,温度为 $380 \sim 520^\circ\text{C}$ 及氢的压力为 $200 \sim 700$ 气压下进行的,它的目的使煤变为液体燃料,及其它化工原料如乙烷、丙烷、丁烷等,煤转化为液体燃料的可能性和煤的性质有密切关系。

[I] 和原料煤元素组成的关系:对加氢用煤要求 C^r 在 $64 \sim 85\%$ 间, $H^r > 5\%$, $C/H < 16\%$,原煤中氢含量愈高,亦即 C/H 愈小,加氢时液体产率愈高;腐泥煤的氢含量常比腐植煤高,如藻煤的氢含量一般都在 $7 \sim 10\%$,而腐植煤中氢含量大致在:

泥炭	$\sim 6\%$
褐煤	$\sim 5.5\%$
烟煤	$4 \sim 5.8\%$

因而像藻煤、褐煤乃是加氢的好原料,而在腐植煤中,褐煤、高焰煤和气化煤也可作为加氢原料。

[II] 和岩相組成的关系: 从岩相組成来看, 鏡煤最易液化, 亮煤次之, 絲炭最难, 加氫用煤要求絲炭含量 $< 5\%$ 。

[III] 和灰份的关系: 煤中灰份是个廢物, 灰分高, 不仅加重加氫反应器負荷, 而且要磨損反应器壁, 要求 $A^o < 5\%$ 。因为煤的直接加氫需要較高的压力, 設備投資較大, 一般已不采用。今后的趋势是把煤先低温干餾取得焦油, 然后将低温焦油加氫以制取馬达燃料。

第二章 固体可燃矿产的采样和处理

無論煤和頁岩都是一種由粒度大小不一和質量也不一樣的塊粒所組成的，要正確地評定煤的質量，必須要从所檢驗的那批燃料(煤)中，采出一小量的煤樣，使其在成分上和性質上和該批煤完全相符，也就是說要从該批燃料中取出具有代表性的煤樣。如何採取具有代表性的煤樣，是個複雜的問題，有專門的討論，這裡將最基本的要點，介紹如下：

§1 原始試樣的採取

1. 首先从所欲檢驗的燃料中選取原始試樣，原始試樣是由很多重量相等的分樣組成。

2. 分樣乃是从所欲檢驗的燃料中，經一定的、平均分配的間隔取出的，如由裝燃料的列車中取樣時，分樣是从每一車箱，隔一定數目的車箱中取的；當从燃料堆取樣時，各個分樣的採集地點應該平均分配在燃料堆的各地(可用互相垂直的綫，把燃料堆表面劃分成大小相等的部分，在其中再擬定選取分樣的平均分佈點)。

3. 从所欲檢驗的該批燃料中，需要選取分樣的份數和重量，決定于煤塊大小和該煤的灰份多少兩因素，目前一般規定如下表：

煤的取樣定額

表2-1

塊的大小(毫米)	0—25	0—50	0—75	0—100	0—150
每個分樣的重量(公斤)	1	2	3	4	5
灰分含量的最高標準A ^c	塊度為任意大小時，取作原始試樣的分樣的最少份數				
10%及10%以下	60				
10%以上至15%者	90				
15%以上至20%者	120				
20%以上者	180				

选取頁岩的定額

不管灰分如何，作为頁岩原始試样的份样数都取 100 份，每份重量由下表决定：

表 2-2

块的大小(毫米)	0—40	0—100	0—200
每个分样的重量(公斤)	3	5	8

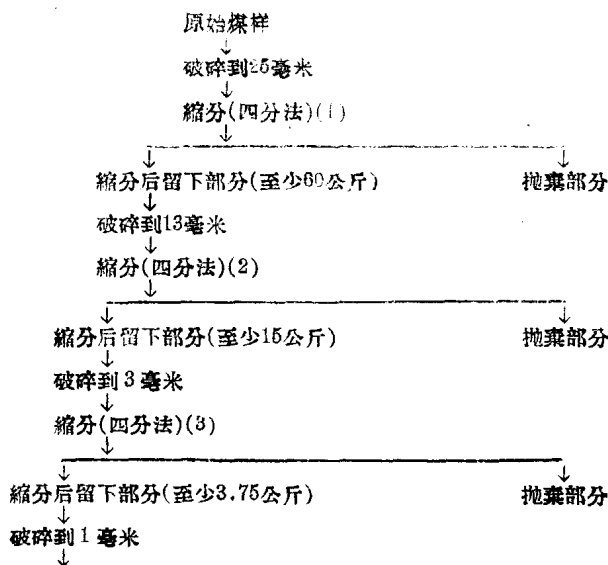
取每一分样时，还要注意，不能取一样大小的块度，必須其
中有大块也有小块和煤粉。

这样从所欲檢驗的該批燃料中取出的原始試样的总重量，根据块度大小不同，大致如下：

煤样的最大粒度(毫米)	煤样的最低重量(公斤)
原煤	400
100 以下	250
50 以下	100
25 以下	60
13 以下	15
6 以下	6
3 以下	3
2 以下	2
1 以下	1
0.2—0.15 以下	0.3—0.1

§ 2 原始試样的縮分

人工破碎的煤样縮制系統：



采取化驗室試样

如用机械破碎，則可精簡第二步，即直接把破碎到25毫米的煤，直接破碎到3毫米，用四分法，縮取3.75公斤，再將其破碎到1毫米。

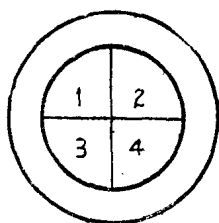


圖 2-1

四分法：即將煤样攪混堆成尖錐狀，然后尖頂拔平，使成低的平頂圓錐，高為100—200毫米，再用兩根互相垂直的綫，把錐體上部分成四個扇形(如图 2-1)，取其对角的兩部分(1,3) 或 (2,4)。

§ 3 化驗室試样的制备

將粉碎到1毫米的煤样，仔細加以堆摻，然后攤成一薄的正方形，在其上面划上橫的和縱的平行綫，將其分成很多的小方块，使小方块各边長為10厘米。用平底小鏟自間隔的小方块中，

鑷取化驗室煤樣(圖 2-2)重 0.75 公斤，鑷取小方塊的煤樣時應鑷取到底，不可只鑷取其表面一部分。將此煤樣密閉于盒中，并貼上標籤，簽上註明取样日期燃料的品種或牌號、取样地點。

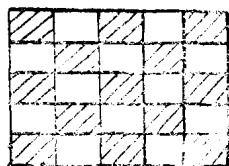


圖 2-2

以上取样步驟一般都在煤礦取样室進行，因而下一步即將密閉于盒中的煤樣，送往工廠或學校、研究機關的化驗室。

§ 4 分析試樣的制备

將粒度為 1 毫米之化驗室試樣 0.75 公斤，倒在淺底干燥盤上，盤置入干燥箱，在 $50^{\circ}\text{C} (\pm 5^{\circ})$ 下干燥 3—5 小時。干燥時間見表 2-3。

表 2-3

煤 種	粒 度 (毫米)	干燥時間 (小時)
褐 煤	3	5
褐 煤	1	3—4
烟煤及无烟煤	3	3
烟煤及无烟煤	1	1.5—2

盤中煤层厚度不得超過 10 毫米，盤須用不被氧化之金屬制成，在干燥期間，應將煤樣攪拌四次。

干燥后之試料冷却后粉碎之，務使全部試料皆能通過每平方厘米上有 735 或 900 網眼之篩子。

粉碎時不得用鉄具。

粉碎后之試料用四分法縮份至 100—125 克，如此制备所得之試料稱分析試料，藏于具有毛玻璃塞或橡皮塞之玻璃瓶中，以供各種分析之用。

附表：篩孔換算：

表 2-4

网眼/吋(每吋篩所具有的細孔数)和孔大小(毫米)的关系

网眼/吋	孔的大小(毫米)	网眼/吋	孔的大小(毫米)
2.5	7.925	24	0.701
3	6.680	28	0.589
3.5	5.613	32	0.495
4	4.699	35	0.417
5	3.962	42	0.351
6	3.327	48	0.295
7	2.794	60	0.246
8	2.362	65	0.208
9	1.981	80	0.175
10	1.651	100	0.147
12	1.397	115	0.124
14	1.168	150	0.104
16	0.991	170	0.088
20	0.833	200	0.074

表 2-5

篩号, 孔数/厘米²和孔大小(毫米)之間的关系

篩号等于每一厘米上的孔数, 每平方厘米上細孔数等于篩号的平方

篩号	每厘米 ² 孔数	孔的大小(毫米)	篩号	每厘米 ² 孔数	孔的大小(毫米)
4	16	1.5	20	400	0.300
5	25	1.2	24	576	0.250
6	36	1.02	30	900	0.200
8	64	0.75	40	1600	0.150
10	100	0.60	50	2500	0.120
11	121	0.54	60	3600	0.102
12	144	0.49	70	4900	0.088
14	196	0.43	80	6400	0.075
16	256	0.385	100	10000	0.060