



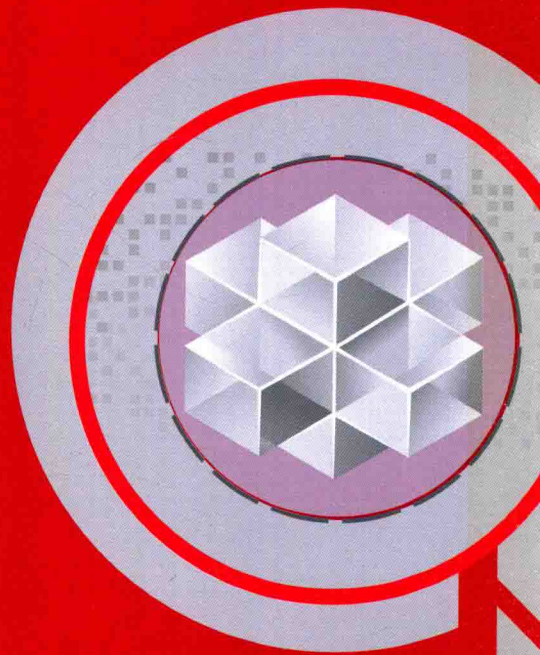
“十二五”职业教育国家规划教材  
经全国职业教育教材审定委员会审定

# 炼焦化学产品回收与加工

LIANJIAO HUAXUE CHANPIN HUI SHOU YU JIAGONG



何建平 主编  
朱占升 主审



化学工业出版社



“十二五”职业教育国家规划教材  
经全国职业教育教材审定委员会审定

# 炼焦化学产品回收与加工

第二版

何建平 主编 朱占升 主审



化学工业出版社

·北京·

本书系统阐述了以煤为原料高温干馏得到炼焦化学产品回收与加工的生产方法、基本原理、工艺过程、操作条件与参数分析、主要设备结构、岗位操作、生产故障排除等知识。主要内容有煤气的初冷和煤焦油氨水的分离,煤气的输送和煤焦油雾的清除,煤气中氨和粗轻吡啶的回收,焦炉煤气中硫化氢和氰化氢的脱除,粗苯回收与制取、粗苯的精制,煤焦油的初步蒸馏,工业萘及精萘的生产,粗酚、粗重吡啶及粗蒽的提取和精制等。

本书可作为高职煤化工、煤炭深加工与利用等专业的教学、成人教育、职业培训教材,也可供从事能源、燃气、煤化工、煤炭综合利用等有关生产的工程技术人员参考。

#### 图书在版编目(CIP)数据

炼焦化学产品回收与加工/何建平主编.—2版.—北京:  
化学工业出版社,2015.9

“十二五”职业教育国家规划教材

ISBN 978-7-122-25023-0

I. ①炼… II. ①何… III. ①炼焦-化工产品-回收-高等  
职业教育-教材②炼焦-化工产品-加工-高等职业教育-教材  
IV. ①TQ522.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第201895号

---

责任编辑:张双进  
责任校对:王素芹

文字编辑:李 玥  
装帧设计:王晓宇

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张19½ 字数450千字 2016年2月北京第2版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

# 高职高专煤化工专业规划教材 编审委员会

主任委员 郝临山

副主任委员 唐福生 薛利平 梁英华 张黎明

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

白保平	陈启文	池永庆	崔晓立	段秀琴
谷丽琴	郭晓峰	郭玉梅	郝临山	何建平
李 刚	李聪敏	李红晋	李建锁	李丕明
李小兵	李云兰	梁英华	刘 军	刘永新
彭建喜	冉隆文	孙晓然	唐福生	田海玲
王家蓉	王荣青	王晓琴	王中慧	谢全安
许祥静	薛金辉	薛利平	薛士科	薛新科
闫建新	曾凡桂	张福仁	张现林	张黎明
张子锋	赵晓霞	赵雪卿	朱银惠	朱占升

# 前 言

我国已成为世界焦炭生产、消费、出口第一大国，近5年来，中国焦炭占世界焦炭产量的60%~68%。焦化行业经历国家一系列宏观调控，政策措施实施，《焦化行业准入条件》的规范管理和引导，焦化行业工艺技术装备管理水平不断提高，对煤化工类的高素质技能型人才提出新的需求。同时，近几年高职教育快速发展，煤化工类专业教育教学改革对教材的要求也在不断提高，我们从岗位的工作要求和职业技能规范出发，着重体现职业人和岗位所要求的专业知识、操作技能和工作规范，对《炼焦化学产品回收与加工》教材进行修订。

本次修订依据高职高专教育专业人才的培养目标和规格，《焦化行业准入条件》和焦化企业生产技术应用现状，在第一版内容的基础上，进行了全面修订，删除了已淘汰的落后工艺（如酸洗法精制粗苯、鼓泡式饱和器等），全书采用中国现行产品的最新质量标准，主要补充了焦炉煤气的资源化利用、脱硫废液的处理、真空碳酸钾法脱硫、粗（轻）苯加氢原理和主要化学反应、轻苯加氢用催化剂、催化加氢用氢气、高温（苯托法）加氢净化精制工艺、低温（K-K法）加氢精制工艺、萃取精馏等内容，改写了粗苯的精制一章的内容。其他内容也有细节上的更新与修改。

本书由河北工业职业技术学院何建平任主编；太原科技大学化学与生物工程学院池永庆、晋中职业技术学院马茹燕、山西综合职业技术学院工贸分院薛新科任副主编；参加编写的还有河北工业职业技术学院李辉、王春玉，山西省煤炭职业技术学院王翠平，邯郸钢铁股份有限公司焦化厂杨俊英，河北华丰煤化电力有限公司宋现朝、唐山中润煤化工有限公司张腾飞。全书由何建平统稿与整改。河北联合大学朱占升教授主审，并提出了许多宝贵意见，在此谨致衷心的感谢。

本书在编写过程中参考了已出版的相关专业文献，在此谨向各位作者深表谢意。限于编者水平，书中不当之处，恳请读者和同行批评指正。

编者

2015年6月

# 第一版前言

本教材是根据高职高专教育专业人才的培养目标和规格及高职高专煤化工专业规划教材编审委员会审定的编写提纲编写的。

全书共分十章，介绍了中国炼焦化学工业生产的化学产品及应用情况，煤气净化与回收加工炼焦化学产品的典型流程，系统阐述了中国先进和常规的炼焦化学产品回收与加工的方法原理、生产过程、岗位操作等内容，同时也介绍了一些较成熟的新工艺、新技术。全书采用了中国现行产品的最新质量标准，对涉及的一些物质特性数据进行了精确的选取和核算，各章增加了生产故障排除内容，本书着重学生基本理论的应用，实际操作能力的培养，具有实用性、实际性和实践性。

本书由河北工业职业技术学院何建平任主编，编写第一章、第二章；晋中职业技术学院马茹燕任副主编，编写第四章、第五章；山西综合职业技术学院工贸分院薛新科任副主编，编写第八章、第十章；河北工业职业技术学院李辉编写第六章；山西省煤炭职业技术学院王翠平编写第七章；太原科技大学化学与生物工程学院李红晋编写第三章；山西大同大学工学院白玉花编写第九章；邯郸钢铁股份有限公司焦化厂杨俊英编写了第四至六章的岗位操作和事故处理。全书由何建平统稿与整改。河北理工大学朱占升教授主审，对全书进行了仔细审改，提出许多宝贵意见，在此谨致衷心的感谢。

本书在编写过程中参考了国内外出版的多种文献，在此谨向有关单位和作者深表谢意。限于编者水平和时间仓促，书中难免有深浅不当和疏漏错误之处，祈望广大读者和同行赐教指正。

编者

2005年1月

# 目 录

第一章 概述 .....	1
第一节 炼焦化学产品概述 .....	1
一、炼焦化学 .....	1
二、炼焦化学产品 .....	1
三、回收炼焦化学产品的重要意义 .....	2
第二节 炼焦化学产品的生成、组成和产率 .....	3
一、炼焦化学产品的生成 .....	3
二、炼焦化学产品的组成 .....	4
三、炼焦化学产品的产率 .....	5
四、影响化学产品产率和组成的因素 .....	5
第三节 回收与加工化学产品的方法及典型流程 .....	7
一、在正压下操作的焦炉煤气处理系统 .....	7
二、在负压下操作的焦炉煤气处理系统 .....	9
三、粗苯加工生产流程系统 .....	10
四、煤焦油加工生产流程系统 .....	10
五、焦炉煤气的资源化利用 .....	11
复习思考题 .....	11
第二章 煤气的初冷和煤焦油氨水的分离 .....	13
第一节 煤气在集气管内的冷却 .....	13
一、煤气在集气管内的冷却 .....	13
二、煤气在集气管内冷却的技术要求 .....	14
三、集气管的物料平衡与热平衡 .....	15
第二节 煤气在初冷器的冷却 .....	17
一、煤气的间接冷却 .....	18
二、煤气的直接冷却 .....	23
三、间接冷却和直接冷却结合的煤气初冷 .....	24
第三节 煤焦油氨水的分离 .....	25
一、煤焦油氨水混合物的性质及分离要求 .....	25
二、煤焦油氨水混合物的分离方法和流程 .....	26
三、煤焦油质量的控制 .....	27
第四节 煤气冷却和冷凝的主要设备 .....	27
一、煤气冷却设备 .....	27
二、澄清分离设备 .....	32
三、冷凝液水封槽和接收槽 .....	34
第五节 煤气初冷操作和常见事故处理 .....	34

一、煤气初冷操作 .....	34
二、煤气初冷常见事故处理 .....	37
复习思考题 .....	38
<b>第三章 煤气的输送和煤焦油雾的清除</b> .....	40
<b>第一节 煤气输送系统及管路</b> .....	40
一、煤气输送系统及阻力 .....	40
二、煤气输送管路 .....	41
<b>第二节 鼓风机及其操作性能</b> .....	43
一、离心式鼓风机 .....	43
二、离心式鼓风机的性能与调节 .....	45
三、罗茨式鼓风机 .....	48
<b>第三节 鼓风机的操作管理</b> .....	49
一、鼓风机系统的操作 .....	49
二、鼓风机的常见事故及处理 .....	52
<b>第四节 煤气中煤焦油雾的清除</b> .....	52
一、煤气中煤焦油雾的形成和清除目的 .....	52
二、电捕焦油器 .....	53
复习思考题 .....	56
<b>第四章 煤气中氨和粗轻吡啶的回收</b> .....	58
<b>第一节 硫酸吸收法回收煤气中的氨</b> .....	58
一、硫酸铵的质量指标及特性 .....	58
二、原料性质 .....	59
三、硫酸铵生产方法和生产原理 .....	60
四、影响硫酸铵结晶的因素及控制 .....	63
五、硫酸铵生产工艺流程 .....	65
六、饱和器的物料平衡和热平衡 .....	68
七、硫酸铵生产的主要设备 .....	73
八、硫酸的接受与储存 .....	78
九、饱和器法生产硫酸铵的主要操作和常见事故处理 .....	79
<b>第二节 磷酸吸收法回收煤气中的氨</b> .....	85
一、生产工艺原理 .....	85
二、无水氨生产工艺流程 .....	86
三、主要设备及操作要点 .....	87
四、无水氨生产的物料平衡 .....	89
<b>第三节 粗轻吡啶的制取</b> .....	90
一、粗轻吡啶的性质和组成 .....	91
二、从硫酸铵母液中制取粗轻吡啶的工艺原理 .....	91
三、制取粗轻吡啶的工艺过程 .....	93
四、中和器的物料平衡 .....	94
五、影响粗轻吡啶生产的因素及其控制 .....	95



六、粗轻吡啶生产的主要设备 .....	97
七、产品质量 .....	98
第四节  剩余氨水的加工 .....	98
一、剩余氨水的组成 .....	98
二、剩余氨水加工制取黄血盐钠的工艺流程及其操作 .....	99
三、剩余氨水加工主要设备 .....	101
复习思考题 .....	102
第五章  焦炉煤气中硫化氢和氰化氢的脱除 .....	104
第一节  概述 .....	104
一、脱除煤气中的硫化氢和氰化氢的重要性 .....	104
二、脱除煤气中硫化氢和氰化氢的方法 .....	105
第二节  焦炉煤气的干法脱硫 .....	106
一、工艺原理 .....	106
二、干法脱硫剂的制备与使用条件 .....	106
三、脱硫设备及操作 .....	107
四、脱硫操作制度 .....	108
五、脱硫箱的设计参数和脱硫剂量的计算 .....	108
第三节  改良蒽醌二磺酸钠法脱硫和栲胶法脱硫 .....	109
一、生产过程原理 .....	109
二、改良 ADA 脱硫工艺流程和设备 .....	111
三、粗制硫代硫酸钠和粗制硫氰酸钠的提取 .....	113
四、精制硫氰酸钠 .....	114
五、改良 ADA 法脱硫的产品及其质量 .....	117
六、栲胶法脱硫 .....	117
第四节  HPF 法脱硫 .....	119
一、基本反应 .....	119
二、工艺流程 .....	120
三、操作条件讨论 .....	122
四、脱硫废液的处理 .....	124
五、脱硫主要设备 .....	125
六、生产主要操作及常见事故处理 .....	126
第五节  真空碳酸钾法脱硫 .....	130
一、工艺原理 .....	130
二、工艺流程 .....	131
三、操作要点 .....	132
四、主要设备 .....	132
第六节  氨水法脱硫 .....	133
一、生产工艺原理 .....	133
二、氨水脱硫工艺流程 .....	134
三、湿式催化法制取硫酸 .....	136

四、AS 循环脱硫法和克劳斯法硫黄生产 .....	137
复习思考题 .....	140
<b>第六章 粗苯的回收与制取</b> .....	<b>141</b>
第一节 粗苯的组成、性质和回收方法 .....	141
一、粗苯的组成和性质 .....	141
二、回收苯族烃的方法 .....	142
第二节 用洗油吸收煤气中的苯族烃 .....	143
一、吸收苯族烃的基本原理 .....	143
二、吸收苯族烃的工艺流程 .....	145
三、影响苯族烃吸收的因素 .....	145
四、洗油的质量要求 .....	151
五、洗苯塔 .....	152
第三节 煤气的终冷和除萘 .....	155
一、间接式煤气终冷 .....	155
二、直接式煤气终冷 .....	156
第四节 富油脱苯 .....	156
一、富油脱苯的方法和原理 .....	156
二、富油脱苯工艺流程 .....	159
三、富油脱苯产品及质量 .....	162
第五节 富油脱苯主要设备 .....	163
一、脱苯塔 .....	163
二、两苯塔 .....	165
三、洗油再生器 .....	166
四、管式加热炉 .....	167
五、分凝器和油气换热器 .....	169
六、换热器 .....	171
第六节 洗脱苯工段的主要操作及常见事故处理 .....	172
一、洗脱苯工段的主要操作 .....	172
二、洗脱苯工段常见事故及处理 .....	175
复习思考题 .....	176
<b>第七章 粗苯的精制</b> .....	<b>178</b>
第一节 粗苯精制主要产品及加工方法 .....	178
一、粗苯的组成及主要组分的性质 .....	178
二、粗苯精制的方法 .....	182
三、粗苯精制产品产率 .....	183
四、粗苯精制产品的用途、质量指标 .....	183
第二节 粗(轻)苯加氢原理和主要化学反应 .....	186
一、加氢脱硫 .....	187
二、加氢脱氮和脱氧 .....	187
三、不饱和烃的脱氢或加氢 .....	187

四、饱和烃加氢裂解 .....	188
五、环烷烃的脱氢 .....	188
六、加氢脱烷基 .....	188
七、芳香烃的氢化及联苯生成 .....	189
第三节 轻苯加氢用催化剂 .....	189
一、催化剂组成 .....	189
二、催化剂的性能和作用 .....	189
三、催化剂的活化和再生 .....	190
第四节 催化加氢用氢气 .....	191
一、补给氢及质量要求 .....	191
二、粗氢的来源与加工方法 .....	192
三、加氢反应气体的转化法制氢 .....	193
四、变压吸附法分离氢气 .....	195
第五节 高温(莱托法)加氢净化精制工艺 .....	197
一、LITOL法工艺单元、技术特点及工艺流程 .....	198
二、粗苯预蒸馏 .....	199
三、轻苯加氢预处理 .....	200
四、轻苯预加氢 .....	200
五、LITOL法加氢 .....	201
六、苯精制 .....	202
第六节 低温(K-K法)加氢精制工艺 .....	203
一、K-K法工艺单元、特点及工艺流程 .....	203
二、粗苯多段蒸发 .....	204
三、混合油加氢 .....	206
四、加氢油预蒸馏 .....	208
五、苯-甲苯(BT)馏分萃取蒸馏 .....	209
六、加氢油(BTXS馏分)的溶剂萃取 .....	214
七、生产主要设备 .....	215
第七节 萃取精馏 .....	217
一、萃取精馏的溶剂 .....	217
二、萃取精馏的工艺流程 .....	217
三、萃取精馏的主要产品质量 .....	218
第八节 初馏分的加工 .....	218
一、初馏分的组成、性质和加工方法 .....	218
二、热聚合法生产二聚环戊二烯 .....	219
第九节 古马隆-茛树脂的生产 .....	221
一、古马隆和茛的性质 .....	221
二、古马隆-茛树脂的制取步骤 .....	221
三、制取古马隆-茛树脂的工艺流程 .....	223
复习思考题 .....	224

第八章 煤焦油的初步蒸馏 .....	226
第一节 煤焦油的组成、性质及主要产品的用途 .....	226
一、煤焦油的组成和性质 .....	226
二、煤焦油中各种馏分的产率 .....	229
三、煤焦油主要产品及用途 .....	229
第二节 煤焦油加工前的准备 .....	230
一、煤焦油的储存和运输 .....	230
二、煤焦油质量的均合 .....	231
三、煤焦油的脱水 .....	231
四、煤焦油的脱盐 .....	231
第三节 煤焦油的连续蒸馏 .....	233
一、一次气化过程和一次气化温度 .....	233
二、煤焦油连续蒸馏工艺流程 .....	235
第四节 煤焦油蒸馏主要设备 .....	243
一、管式加热炉 .....	243
二、蒸发器 .....	245
三、馏分塔 .....	247
第五节 沥青的冷却及加工 .....	248
一、沥青的冷却和用途 .....	248
二、改质沥青的生产 .....	249
第六节 煤焦油蒸馏主要生产操作和常见事故处理 .....	251
一、煤焦油蒸馏主要生产操作 .....	251
二、管式炉煤焦油蒸馏常见事故及处理 .....	254
复习思考题 .....	255
第九章 工业萘及精萘的生产 .....	256
第一节 工业萘的生产 .....	256
一、生产工业萘的原料与产品质量 .....	256
二、工业萘生产工艺流程 .....	257
三、主要设备结构及操作 .....	262
第二节 精萘的生产 .....	265
一、区域熔融法制取精萘 .....	266
二、分步结晶法制取精萘简介 .....	269
复习思考题 .....	270
第十章 粗酚、粗重吡啶及粗萘的提取和精制 .....	271
第一节 粗酚及粗重吡啶的制取 .....	271
一、酚类及吡啶碱类的组成和分布 .....	271
二、馏分的洗涤 .....	272
第二节 粗酚盐的净化、分解及粗酚精制 .....	275
一、粗酚盐的净化 .....	275
二、精制酚盐的分解 .....	277

三、粗酚的精制 .....	279
第三节 粗吡啶盐基的精制 .....	283
一、粗轻吡啶盐基的精制 .....	283
二、粗重吡啶盐基的精制 .....	286
第四节 粗萘的制取和精制 .....	287
一、粗萘的制取 .....	287
二、粗萘的精制 .....	289
复习思考题 .....	291
附录 .....	292
附表 1 各种温度下焦炉煤气中水蒸气的体积、焓和含量 (总压力 101.33kPa) .....	292
附表 2 不同温度和压力下焦炉煤气中萘饱和蒸气含量 .....	294
附表 3 结晶温度与含萘量关系 .....	295
参考文献 .....	296

# 第一章 概 述

## 第一节 炼焦化学产品概述

### 一、炼焦化学

炼焦化学是研究以煤为原料，经高温干馏获得焦炭和荒煤气（或称粗煤气），并用经济合理的方法将荒煤气分离和精制成化学产品的技术和工艺原理的学科。以煤为原料，经过高温干馏生产焦炭，同时获得煤气、煤焦油、并回收其他化工产品的工业是炼焦化学工业。生产和经营炼焦化学产品的单位是炼焦化学工厂。在中国钢铁联合企业能耗中，焦炭和焦炉煤气提供的能源占60%以上，所以大部分焦化厂设在钢铁联合企业中，是钢铁联合企业的重要组成部分，另有一部分是设在民用煤气或化工部门。

### 二、炼焦化学产品

煤是一种结构复杂的由很多苯环缩合起来的多环结构物质，煤中的价键以碳原子结合为主，氢、氧、氮、硫等原子镶嵌在苯环之间。在加热时能黏结成块的煤种，通常称之为炼焦煤。

炼焦煤于炼焦炉内在隔绝空气高温加热条件下，煤质发生一系列的变化，除生成固态焦炭外，还裂解生成挥发性产物简称为荒煤气。荒煤气中含有许多种化合物，包括常温下的气态物质如氢、甲烷、一氧化碳、二氧化碳等； $C_1 \sim C_6$ 直链烃类和氢等裂解成焦炉煤气的主要成分。缩环裂解后，含一个苯环的为苯系化合物，包括苯、甲苯、乙基苯和二甲苯、三甲苯的同分异构物；含两个苯环的为萘系化合物，包括萘和甲基萘、二甲基萘的异构物，也包括茚、联苯及茈等；含三个苯环的为蒽系化合物，包括蒽、菲和荧蒽等；含四个和四个以上苯环的为多环系化合物，包括芘、蒾、苯并荧蒽等。煤结构中除碳、氢元素外的氮、氧、硫等成分，在裂解中除了一部分生成一氧化碳、氰化氢、硫化氢、氨等进入焦炉煤气外，其余部分是和苯环和多环化合物结合，形成一系列复杂化合物。例如：含氧的苯环生成酚、甲酚、二甲酚等酸性物质；含氧的萘环生成萘酚、萘二酚等；氧也能生成杂环含氧化合物，如古马隆、氧茚等；氮在裂解时可生成吡啶、甲基吡啶等碱性物质；也可生成喹啉、异喹啉等；此外，还可生成咪唑、吡咯、苯胺、萘胺等化合物。硫与碳原子直接结合组成二硫化碳，存在于焦炉煤气中；另外，硫还能与直链化合物生成噻吩，与苯环缩合生成硫茚，与萘化合生成萘硫酚等。煤高温下裂解转入荒煤气的物质有上万余种，目前有些国家生产的炼焦化学产品品种已达500多种。中国目前经过生产试制，包括小批量生产的大约为150余种，正式生产的有70多个品种。这70多个品种的含量约占煤中所含化学产品的95%，搞好这些炼焦化学产品的回收与精制，对经济建设将起到重大作用。

### 三、回收炼焦化学产品的重要意义

炼焦化学产品在国民经济中占有重要的地位，炼焦化学工业是国民经济的一个重要部门，是钢铁联合企业的主要组成部分之一，是煤炭的综合利用工业。煤在炼焦时，除有 75% 左右变成焦炭外，还有 25% 左右生成多种化学产品及煤气。

来自焦炉的荒煤气，经冷却和用各种吸收剂处理后，可以提取出煤焦油、氨、萘、硫化氢、氰化氢及粗苯等化学产品，并得到净焦炉煤气。

氨可用于制取硫酸铵和无水氨；煤气中所含的氢可用于制造合成氨、合成甲醇、双氧水、环己烷等，合成氨可进一步制成尿素、硝酸铵和碳酸氢铵等化肥；所含的乙烯可用作制取乙醇和二氯乙烷的原料。

硫化氢是生产单斜硫和元素硫的原料，氰化氢可用于制取黄血盐钠或黄血盐钾。同时，回收硫化氢和氰化氢对减轻大气和水质的污染，加强环境保护以及减轻设备腐蚀均具有重要意义。



图 1-1 国内生产的主要炼焦化学产品

粗苯和煤焦油都是组成很复杂的半成品，经精制加工后，可得到的产品有：二硫化

碳、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、古马隆、酚、甲酚、萘、蒽和吡啶盐基及沥青等。这些产品具有极为广泛的用途，是塑料、合成纤维、染料、合成橡胶、医药、农药、耐辐射材料、耐高温材料以及国防工业的重要原料。

在钢铁联合企业中，经过回收化学产品的焦炉煤气是具有较高热值的冶金燃气，是钢铁生产的重要燃料。焦炉煤气除满足钢铁生产自身的需要外，其余部分经深度脱硫后，可供民用或送往化工厂用作合成原料气。

由于石油和天然气的化学加工和合成技术的发展，炼焦化学产品受到竞争，但石油储量有限，开采量加大，按目前耗用速度，石油使用年限估计为几十年。而煤的使用年限估计在几百年。世界各国都重视炼焦化学工业的发展，以从中取得化学工业的原料。一些重要化工原料，主要来自炼焦化学工业，如全世界萘需求量的90%来自煤焦油，作为染料原料的精蒽也几乎全来自煤焦油，生产碳素电极的电极沥青绝大部分来自煤焦油沥青。近年来，为了进行经济上的竞争和加强环境保护，炼焦化学工业在改进生产工艺、生产优质多品种的炼焦化学产品、降低生产成本和减少单位投资等方面均取得了很大进展。中国已从焦炉煤气、粗苯、煤焦油中提取出百余种产品（详见图1-1）。今后，在中国丰富的煤炭资源基础上，煤的综合利用将更加合理和高效地发展。

## 第二节 炼焦化学产品的生成、组成和产率

### 一、炼焦化学产品的生成

煤料在焦炉炭化室内进行高温干馏时，煤质发生了一系列的物理化学变化。

装入煤在200℃以下蒸出表面水分，同时析出吸附在煤中的二氧化碳、甲烷等气体；随温度升高至250~300℃，煤的大分子端部含氧化合物开始分解，生成二氧化碳、水和酚类，这些酚主要是高级酚；至约500℃时，煤的大分子芳香族稠环化合物侧链断裂和分解，产生气体和液体，煤质软化熔融，形成气、固、液三相共存黏稠状的胶质体，并生成脂肪烃，同时释放出氢。

在600℃前从胶质层析出的和部分从半焦中析出的蒸汽和气体称为初次分解产物，主要含有甲烷、二氧化碳、一氧化碳、化合水及初煤焦油（简称初焦油），氢含量很低。

初焦油主要的族组成（质量分数）大致如下：

烷烃(脂肪烃)	烯烃	芳烃	酸性物质	盐基类	树脂状物质	其他
8.0%	2.8%	58.9%	12.1%	1.8%	14.4%	2%

初焦油中芳烃主要有甲苯、二甲苯、甲基萘、甲基联苯、菲、蒽及其甲基同系物，酸性化合物多为甲酚和二甲酚，还有少量的三甲酚和甲基吡啶；链烷烃和烯烃皆为C<sub>5</sub>~C<sub>32</sub>的化合物，盐基类主要是二甲基吡啶、甲苯胺、甲基喹啉等。

炼焦过程析出的初次分解产物，在炭化室内的流动途径如图1-2所示，约85%的产物是通过赤热的半焦及焦炭层和沿温度为1000℃左右的炉墙到达炭化室顶部空间的，其余约25%的产物则通过温度一般不超过400℃，处在两侧胶质层之间的煤料层逸出。

通过赤热的焦炭和沿炭化室炉墙向上流动的气体和蒸汽，因受高温而发生环烷烃和烷烃的芳构化过程（生成芳香烃）并析出氢气，从而生成二次热裂解产物。这是一个不



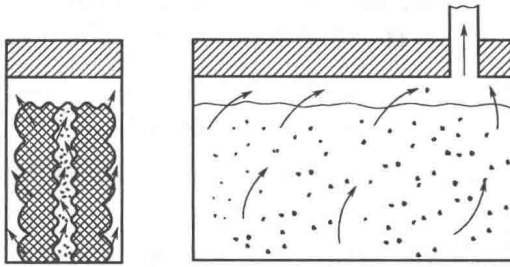
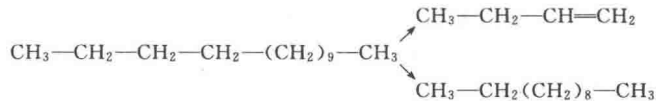


图 1-2 炼焦期间煤气在炭化室内的流动途径

可逆反应过程，由此生成的化合物在炭化室顶部空间则不再发生变化。与此相反，由煤饼中心通过的挥发性产物，在炭化室顶部空间因受高温发生芳构化过程。因此，炭化室顶部空间温度具有特殊意义。此温度在炭化过程的大部分时间里 800℃左右。大量的芳烃是在 700~800℃的范围内生成的。使初次分解产物受高温作用，进一步热分解，称为二次裂解。

当发生二次热裂解时，碳氢化合物分子结构会发生以下几种变化。

① C—C 键断裂引起结构缩小反应。C—C 键断裂所需的能量较低，先于 C—H 键的断裂。烷烃的 C—C 键在焦炭的催化作用下，约在 350℃时断裂。在此反应中，较高分子的碳氢化合物裂解为低分子产物和形成较小的自由基。例如：



烷烃裂解时，除可生成分子较小的烷烃外，还可生成二烯烃或两个烯烃分子。

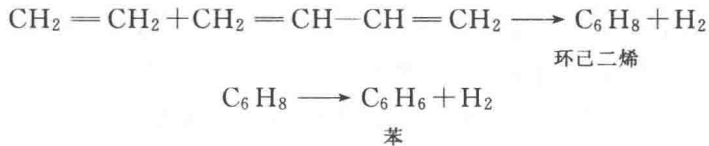
② C—H 键裂解引起脱氢反应。C—H 键发生裂解的温度在 400~550℃之间。饱和碳氢化合物裂解生成烯烃，同时析出氢气，例如：



在 500℃时开始产生脱氢现象，至 650℃时氢的生成量已很多，在高于 800℃时，烯烃产生二次裂解，例如部分乙烯将裂解为甲烷、氢和碳。

③ 按异构化进行的重排反应。在此反应中，碳氢化合物裂解时产生的是复合异构化，即裂解的原始物质要受到异构作用、环化作用及脱氢作用，而不是单纯的异构化（即氢-烃基团的互换）。

④ 聚合、歧化、缩合引起的结构增大反应。高分子烷烃进行裂解所生成的烯烃和二烯烃及原料中的烯烃之间易进行反应，从而通过聚合或环化生成环烯烃类化合物脱氢而得到芳香族化合物，例如：



通过上述许多复杂反应和其他反应，煤气中的甲烷和重烃（主要为乙烯）的含量降低，氢的含量增高，煤气的密度变小，并形成一定量的氨、苯族烃、萘和蒽等，在炭化室顶部空间最终形成一定组成的焦炉煤气。

## 二、炼焦化学产品的组成

从每个炭化室逸出的荒煤气组成随各自炭化室不同的炭化时间而变化。由于炼焦炉操作是连续的，所以整个炼焦炉组产生的煤气组成基本是均一稳定的。

荒煤气中除净焦炉煤气外的主要组成如下：