

煤炭洁净利用与煤化工技术丛书

煤焦油加工

张
颢
白效言
主 编



中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

● 煤炭洁净利用与煤化工技术丛书

煤 焦 油 加 工

主 编 ● 张 颢 白效言

中国石化出版社



内 容 提 要

本书简明论述了国内外煤焦油加工的工艺和技术,系统介绍了炼焦化学产品的回收、煤焦油的特性及产率、高温煤焦油加工工艺、沥青的提质加工及中低温煤焦油的组成与加工利用等内容。

本书为科普类图书,可供从事炼焦化学产品回收、煤焦油加工等相关的技术人员和有关部门的科技、管理人员阅读,也可供相关专业的院校师生和科研机构的技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

煤焦油加工 / 张颢, 白效言主编.
—北京: 中国石化出版社, 2016. 12
(煤炭洁净利用与煤化工技术丛书)
ISBN 978-7-5114-4354-0

I. ①煤… II. ①张… ②白… III. ①煤焦油-加工 IV. ①TQ522.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 303947 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。
版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路9号

邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 大 32 开本 3.5 印张 79 千字

2017 年 1 月第 1 版 2017 年 1 月第 1 次印刷

定价: 18.00 元



编 委 会

主 编：张 颢 白效言

编写者：曲思建 陈亚飞 梁大明

陈贵峰 王利斌 裴贤丰

商铁成 赵 奇 王 岩

周 琦 王晓磊 王世宇

孙会青 鲁 励 刘立麟

刘 敏 王 琳 王培培

郭珊珊 王春晶

An illustration of an industrial facility with several tall distillation columns and storage tanks, rendered in a light, sketchy style.

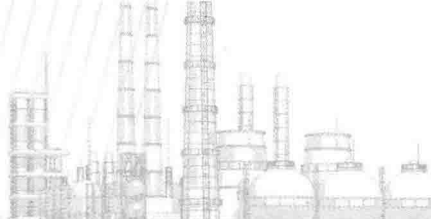
前言 Preface

近年来,我国的焦炭产量一直占世界总产量的 65% 以上,是焦炭生产和消费大国。目前我国已经基本形成了完整的焦化工业体系,在规模、产量、技术和管理等方面均处于世界领先水平,焦化工业为钢铁、化工、有色冶炼和机械制造等行业的发展作出了巨大贡献。焦炭及关联化工产品在国民经济各领域发挥着十分重要的作用。

迄今为止,以中等变质程度烟煤为主要原料的煤炭高温热解(焦化)依然是我国煤化工行业中历史最长、规模最大的煤炭转化技术,同时以低阶煤为原料的中低温热解技术也在迅速发展,具有相当的生产规模,各种新技术的研发力度还在不断加大。煤焦油正是焦化和中低温热解的主要化学产品,其成分达到上万种,主要含有苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽等芳烃以及芳香族含氧、含氮化合物等,部分芳烃类化合物是石油生产所不能合成的,具有很高的经济价值。煤焦油在化工和材料领域应用非常广泛,是塑料、合成纤维、染料、医药、耐高温材料、高级碳材料的重要原料,目前国内煤焦油加工行业发展迅速,生产规模不断提高,新技术不断涌现,产品链不断延伸,呈现出良好的发展局面。

本书正是在此背景下，全面系统地介绍了国内外煤焦油加工的工艺和技术。本书分为 5 章，分别介绍了炼焦化学产品的回收、煤焦油的特性及产率、高温煤焦油加工工艺、沥青的提质加工及中低温煤焦油的组成与加工利用等内容。

由于作者水平有限，阅读的文献和掌握的国内外信息资料来源不足，疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。



目 录 Contents

1 炼焦化学产品的回收	(1)
1.1 炼焦化学产品回收的目的与意义	(1)
1.2 炼焦化学品的产率与回收流程	(2)
1.2.1 炼焦煤气组成及化学产品产率	(2)
1.2.2 化学产品的典型回收流程	(3)
2 煤焦油的形成、组成及产率	(6)
2.1 煤焦油的形成	(6)
2.2 煤焦油的化学组成与性质	(7)
2.2.1 煤焦油的化学组成	(7)
2.2.2 煤焦油中各个馏分的化学与利用	(9)
2.3 煤焦油产率和特性的主要影响因素	(15)
3 高温煤焦油加工工艺简介	(17)
3.1 煤焦油的蒸馏技术	(17)
3.1.1 蒸馏前的预处理工作	(18)
3.1.2 焦油蒸馏	(19)
3.2 轻油中的粗苯加工	(31)

3.2.1	粗苯酸法精制	(31)
3.2.2	粗苯加氢精制	(33)
3.3	酚类化合物的提取与精制	(34)
3.3.1	酚类化合物的提取	(35)
3.3.2	粗酚的精制	(36)
3.3.3	酚类同系物的分离	(38)
3.4	萘和其同系物的分离与精制	(40)
3.4.1	萘的性质	(40)
3.4.2	精馏法生产工业萘和精萘	(41)
3.4.3	熔融结晶法生产工业萘或精萘	(43)
3.5	蒽、咔唑和菲的分离与精制	(45)
3.5.1	蒽、咔唑和菲的物理化学性质与分离精制 原理	(45)
3.5.2	粗蒽的生产	(50)
3.5.3	精蒽的生产	(51)
3.5.4	咔唑的生产	(53)
3.5.5	菲的生产	(55)
3.6	其他煤焦油产品的分离精制	(56)
3.6.1	吡啶的分离精制	(57)
3.6.2	茚的分离精制	(58)
3.6.3	茚的分离精制	(61)
4	沥青的提质加工	(66)
4.1	高温煤焦油沥青化学	(66)
4.1.1	沥青的物理化学性质	(66)

4.1.2	沥青的族组成、元素组成	(69)
4.1.3	沥青的热化学性质	(71)
4.2	工艺参数对改质沥青性能的影响	(73)
4.2.1	改质热处理过程中甲苯不溶物的变化	(74)
4.2.2	热聚合过程中煤沥青喹啉不溶物含量的 变化	(75)
4.2.3	热改质过程中 β -树脂含量的变化	(76)
4.2.4	热聚合改质过程中软化点的变化	(76)
4.2.5	热聚合过程中煤沥青结焦值的变化	(76)
4.3	煤焦油沥青的加工利用	(77)
4.3.1	煤焦油沥青的用途	(78)
4.3.2	改质沥青的生产工艺	(80)
4.3.3	针状沥青焦	(82)
4.3.4	碳纤维	(86)
4.3.5	乳化沥青	(89)
5	中低温煤焦油的组成与加工利用	(93)
5.1	中低温煤焦油的基本性质及组成	(93)
5.1.1	中低温煤焦油的性质	(93)
5.1.2	中低温煤焦油的组成	(95)
5.2	中低温煤焦油的加工利用	(95)
	参考文献	(101)



1 炼焦化学产品的回收

1.1 炼焦化学产品回收的目的与意义

中国是产煤大国，亦是炼焦大国。炼焦化学工业是以煤为原料，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。煤在炼焦时除有 75% 左右变成焦炭外，还有约 25% 生成各种化学产品及煤气。因此，化学产品和煤气的回收及合理利用对于综合利用煤炭资源有着十分重要的意义。

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。

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

粗苯和煤焦油都是组成相当复杂的半成品，经过精制加工后，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，经过化学产品回收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，可供民用或送往化学工厂用作合成原料气。

世界各国都十分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，作为染料原料的精萘亦几乎全来自煤焦油，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投资等方面均取得了很大进展。目前，中国已从焦炉煤气、粗苯、煤焦油中提取出百余种产品。今后，随着分离技术及装备水平的提高，可工业化生产的炼焦化学产品种类也将越来越多。

1.2 炼焦化学品的产率与回收流程

1.2.1 炼焦煤气组成及化学产品产率

炼焦时，约有 75% 变成焦炭，25% 转变成多种化学产品和煤气。对化学产品进行回收，既能使煤炭资源得到综合利用，又能减少环境污染，促进国民经济的发展。德国可生产炼焦化学产品的品种已达 500 种以上，目前中国可从焦炉煤气、粗苯和煤焦油中提炼出上百种产品。

（一）炼焦煤气的组成

煤气的成分并不稳定，炼焦温度是决定煤气成分特别是氢和碳氢化合物的重要因素。炼焦温度和炼焦炉炉顶空间温度愈高，则煤气中的氢含量愈多，甲烷和重烃含量愈少。焦炉的压



力对煤气组成的影响也很大,如炭化室吸入的空气和废气量增加,会造成不可燃组分和一氧化碳增多。原料煤性质对煤气组成的影响一般是变质程度愈深,煤气中氢含量愈多,甲烷和重烃含量愈少。

一般焦炉煤气的净煤气组成范围为: H_2 54%~59%、 CH_4 24%~28%、 CO 5.5%~7%、 N_2 3%~5%、 CO_2 1%~3%、 $C_m H_n$ 2%~3%、 O_2 0.3%~0.7%。净煤气的低热值为 17580~18420kJ/Nm³, 密度为 0.45~0.48kg/Nm³。

(二) 炼焦化学产品的组成、产率

焦化产品的组成和产率随炼焦温度和原料煤性质的不同而不同。在一般的炼焦工业生产条件下,各种产物的产率(对干煤的质量分数)为:焦炭 70%~80%、净焦炉煤气 15%~19%、焦油 3%~4.5%、化合水 2%~4%、苯族烃 0.8%~1.4%、氨 0.25%~0.35%、其他 0.9%~1.1%。化合水主要指煤中有机质热分解生成的水。刚出炭化室的焦炉煤气称为荒煤气。荒煤气中的水蒸气来自化合水以及煤的表面水分,荒煤气中除净煤气外的主要组成为:水蒸气 250~450g/m³、焦油气 80~120g/m³、苯族烃 30~45g/m³、氨 8~16g/m³、硫化氢 6~30g/m³、其他硫化物 2~2.5g/m³、氰化物 1.0~2.5g/m³、萘 8~12g/m³、吡啶盐基 0.4~0.6g/m³。

1.2.2 化学产品的典型回收流程

由焦炉发生的荒煤气首先需在化学产品回收车间进行煤气的冷却及输送、回收化学产品及净化,这样既可以将有用的化学产品进行回收,又可无障碍地输送、储存和利用煤气。荒煤气中除净煤气外,其他成分含量虽少,但是危害不小,如萘能从煤气中以固体结晶析出,会堵塞煤气管路及设备;硫化氢等硫化物是引起煤气系统设备腐蚀的主要原因,生成的硫化铁会引起堵塞,二氧化硫将污染大气;氰化氢有剧毒,其水溶液腐



蚀钢铁，生成引起堵塞的铁盐，还能和硫化合生成硫氰酸盐，溶于水将产生高的化学需氧量；一氧化氮及其与氧作用生成的过氧化氮能与煤气中的丁二烯、苯乙烯、环戊二烯等聚合成煤气气溶胶，以胶质粒子悬浮于煤气中，不利于煤气输送设备的运行。为此焦化企业均将荒煤气进行冷却、冷凝以回收焦油、氨、硫、苯族烃等化学产品，同时获得净煤气。国内外的回收与加工流程分为两种：正压操作和负压操作。

1. 正压操作的焦炉煤气处理系统

在正压下操作的焦炉煤气(钢铁厂自用)处理流程(图 1-1)国内应用广泛。

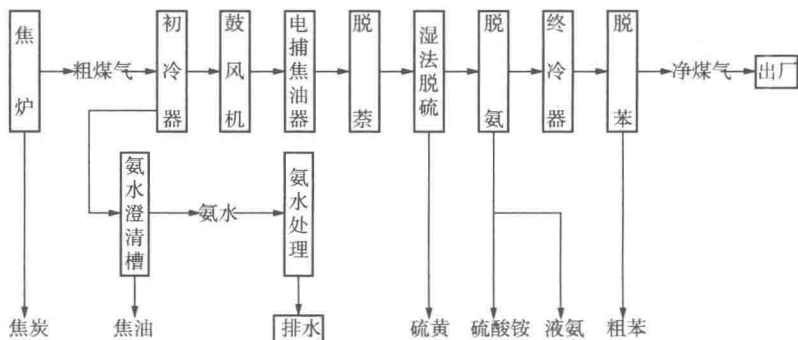


图 1-1 在正压下操作的焦炉煤气(钢铁厂自用)处理流程

2. 负压操作的焦炉煤气处理系统

德国和法国采用的在负压下操作的焦炉煤气处理流程(图 1-2)，国内也有应用。该处理系统的优点是：在鼓风机前煤气系统一直在低温下操作，在洗氨前无需进行最终冷却，减少了低温水用量，总能耗有所降低等；缺点是：负压操作时煤气体积增加，煤气管道和设备容积均相应增加，负压使煤气中各组分的分压下降，减少了吸收推动力，负压操作要求所有设备管道加强密封，以免空气漏入。

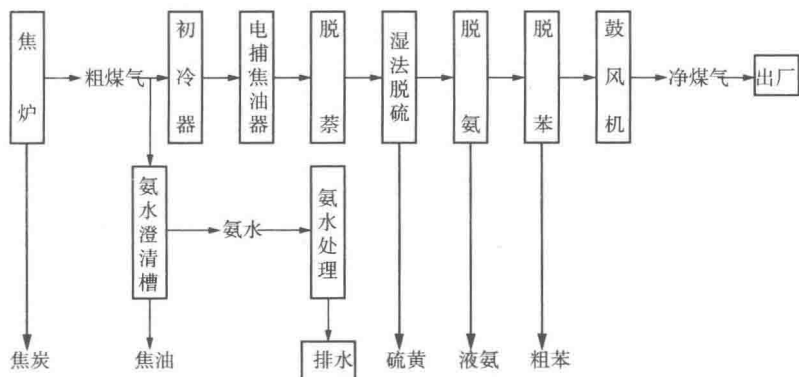


图 1-2 在负压下操作的焦炉煤气处理流程

2 煤焦油的形成、组成及产率

2.1 煤焦油的形成

煤焦油为煤干馏过程中所得到的一种具有刺激性臭味的黑色或黑褐色的黏稠状液体产物。按照热解温度的不同可把煤焦油大致分为3类,即高温煤焦油(1000°C)、中温煤焦油($600\sim 800^{\circ}\text{C}$)和低温煤焦油($450\sim 550^{\circ}\text{C}$)。本章如无特别指出均指高温煤焦油,它与中、低温煤焦油的组成和性质有很大不同,其加工利用方法各异。

煤焦油常温下密度为 $1.17\sim 1.19\text{g}/\text{cm}^3$, 具有酚、萘的特殊臭味,闪点为 $96\sim 105^{\circ}\text{C}$, 自燃点为 $580\sim 630^{\circ}\text{C}$, 燃烧热为 $35.7\sim 39.0\text{MJ}/\text{kg}$ 。煤焦油中含有一定量的苯不溶物(BI)或甲苯不溶物(TI), 它们对煤焦油的性质和质量产生很大的影响。煤焦油中还含有 $2\%\sim 5\%$ 的氨水, 因此呈碱性。煤焦油一般由煤在高温炭化室内干馏得到, 在炭化室的成层结焦过程中, 胶质体发生激烈的热解反应, 形成大量的初次热解产物(初焦油)。初焦油具有大致如下的族组成:

链烷烃(脂肪烃): 8.0%

烯烃: 2.8%

芳烃: 53.9%

酸性物质: 12.1%

盐基类: 1.8%

树脂状物质: 14.4%

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 $\text{C}_5\sim\text{C}_{22}$ 的化合物, 盐基类主要是二甲基吡啶、甲苯胺、甲基喹啉等。这些初次热解产物沿胶质体的外侧(炉墙侧, 外



行气)和内侧(炭化室中心侧,里行气)向炭化室顶部空间汇聚,然后由上升管导出。

随热解继续进行,初次热解产物发生一系列二次热解反应(主要包括裂解、脱氢、缩合、脱烷基侧链等反应),生成二次热解产物(主要生成芳烃化合物和杂环化合物)。

初焦油和高温焦油的组成差异如表 2-1 所示。对比后可以看出,初焦油的饱和烃和酚含量较高,而沥青、萘、菲和蒽的含量明显低于高温焦油。

表 2-1 初焦油和高温焦油组成

组成成分	饱和烃	酚	萘	菲和蒽	沥青	其他
初焦油/%	10.0	25.0	3.0	1.0	35.0	26.0
高温焦油/%	—	1.5	10.0	6.0	55.0	27.5

2.2 煤焦油的化学组成与性质

2.2.1 煤焦油的化学组成

高温煤焦油的组分非常复杂,既包括了如苯、苯酚等相对分子质量较低的简单物质,还包括了相对分子质量达数千非常复杂的物质。其特点是 C/H 原子比高(约 1.4),沸点高(轻馏分少,蒸馏残渣 50%以上),组分多(估计有 1 万种,已被鉴定的约有 500 多种),种类多(除各种烃类外,还有含氧、含氮、含硫化合物)和易结焦等。煤焦油中的主要组分可划分为芳香烃、酚类、杂环氮化合物、杂环硫化合物、杂环氧化合物以及复杂的高分子环状烃。其组成包括了由苯和苯酚等低相对分子质量、低沸点的简单物质,到甚至在高真空下也不易蒸发的相对分子质量达到几千的复杂化合物。主要组分和馏分如表 2-2 和表 2-3 所示。

表 2-2 煤焦油中的芳香族化合物

	1 环	2 环	3 环	4 环
烃类	苯、甲苯、二甲苯、联苯	茚、萘、甲基萘	苝、苊、苊烯、苝、菲	蒽、蒎、蒹、蒹
含氧化合物	酚类、呋喃、二苯醚	氧茚、萘酚	氧苝、苝酚、菲酚	复杂的多环酚
含硫化合物	苯硫酚、噻吩、二硫醚	硫茚、萘硫酚	硫苝、苝硫酚、菲硫酚	复杂的多环硫酚
含氮化合物	吡啶类、吡咯类、苯甲腈	吡啶、喹啉、异喹啉	吡啶、吡啶、菲啶	复杂的 N 杂环

注：其中，含量超过 1% 的组分有：萘、甲基萘、氧苝、苝、苊、苝、苝、菲、吡啶、蒹、蒎和甲酚的 3 种异构体。

表 2-3 煤焦油馏分的产率和主要化合物分布

馏分名称	沸点范围/℃	产率* / %	芳烃	含氧化合物		含氮化合物		含硫化合物		不饱和化合物
				酸性	中性	碱性	中性	酸性	碱性	
轻油	<170	0.5	苯、甲苯、二甲苯			轻吡啶	吡咯	苯硫酚	噻吩	双环戊二烯
酚油	170~210	1.5	多甲基苯	苯酚类	氧苝	重吡啶	苯甲腈	苯硫酚		茚、苯乙烯
萘油	210~230	10.0	萘、甲基萘	三甲酚	甲基氧苝	喹啉、多甲基吡啶		萘硫酚	硫茚	
洗油	230~300	8.0	二甲苯、萘、联苯、苊、苝	萘酚	氧苝	喹啉类	吡啶		硫茚同系物	
I 萘油	300~360	13.5	苝、菲	联苯酚、菲酚	苯并氧苝	吡啶、萘胺	吡啶		硫茚	
II 萘油	330~360	8.5	蒽、蒎、蒹	蒹酚、菲酚	苯并氧苝	吡啶	吡啶同系物		苯并硫茚	
沥青	>360	57.0								

注：* 一塔式产率、常减压多塔式馏分产率依次为 0.5%~1.0%、2%~3%、11%~12%、8%~9% 和 24%~25%（萘油）、沥青 50%~53%。