

MEIJIAOYOU FENLI YU JINGZHI

煤焦油分离 与精制

水恒福 张德祥 张超群 编



化学工业出版社

煤焦油分离 与精制

水恒福 张德祥 张超群 编



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

煤焦油分离与精制/水恒福, 张德祥, 张超群编.

北京: 化学工业出版社, 2006.10

ISBN 978-7-5025-9443-5

I. 煤… II. ①水…②张…③张… III. ①煤焦油-分离②煤焦油-精制 IV. TQ522.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 125992 号

煤焦油分离与精制

水恒福 张德祥 张超群 编

责任编辑: 辛 田

文字编辑: 李锦侠

责任校对: 陈 静

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市振南印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 15 字数 408 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9443-5

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

我国煤炭产量和消费量均居世界首位。高温炼焦是煤炭转化的重要方向之一。近年来,随着我国钢铁工业的快速发展,促进了炼焦工业的发展。2005 年全国的机焦产量达到 2.3 亿吨以上,由此粗略估算的高温煤焦油资源量应在 900 万吨以上,如加上煤气化焦油和中低温干馏焦油,数量还要多,使得焦油的集中和规模加工成为可能。此外,由于石油资源的短缺和原油价格的高攀,使得重油燃料油的供应紧张。以煤沥青调和燃料油替代重油作为燃料油,不但可以弥补重油供应的缺口,而且在价格上具有优势,已经获得了广泛应用,因而可以彻底解决煤焦油加工的瓶颈问题——沥青出路,为煤焦油加工的发展奠定了基础。目前国内煤焦油加工发展迅速,规模不断增加,单套 20 万吨/年的煤焦油加工装置已在江苏华泰化工有限公司建成投产。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新工艺与技术,并进行了主要工艺设备计算,以期能给煤焦油加工企业和从事煤焦油加工技术研究的人员以借鉴。

全书共分 9 章,包括煤焦油及沥青化学、煤焦油组分的初步分离、酚类化合物的分离与精制、煤焦油吡啶盐基的分离与精制、萘及其同系物的分离与精制、洗油馏分的分离与精制、蒽、咔唑和菲的分离与精制和煤焦油沥青及低温煤焦油的加工利用。涵盖了煤焦油化学和加工利用的主要内容,并根据目前我国的现状补充了低温煤焦油的加工利用一章,使内容更加完整、充实。

本书第 1~3 章由安徽工业大学水恒福编写,第 4 章、第 5 章和第 9 章由安徽工业大学张超群编写,第 6~8 章由华东理工大学张德祥编写,其中第 7 章 7.4 节和第 8 章的 8.4~8.6 节由华北科技学院耿东森编写,全书由水恒福统稿。本书的部分资料来自作者

的专著、论文和技术资料，并且参阅了大量的文献资料。在本书的编写过程中得到了安徽工业大学化学与化工学院的大力支持，书稿打印得到曹美霞、裴占宁等的帮助，对此作者一并表示感谢。

由于编者水平和时间有限，阅读的文献和掌握的国内外信息不够全面，疏漏之处在所难免，敬请专家、同行和广大读者予以批评指正。

编 者

2006 年 9 月于安徽马鞍山

目 录

第 1 章 煤焦油及沥青化学	1
1.1 煤焦油的形成	1
1.2 煤焦油的化学组成和性质	4
1.3 影响煤焦油产率和性质的主要因素	15
1.4 高温煤焦油沥青化学	18
1.4.1 煤沥青的物理化学性质	19
1.4.2 煤沥青的族组成、元素组成	23
1.4.3 煤沥青结构分析	26
1.4.4 煤沥青的热化学性质	28
第 2 章 煤焦油组分的初步分离	33
2.1 煤焦油的加工前处理	33
2.1.1 焦油质量均匀化	33
2.1.2 焦油脱水	34
2.1.3 焦油脱盐	36
2.2 焦油的连续蒸馏	37
2.2.1 一次气化温度的确定	37
2.2.2 常压焦油蒸馏工艺	40
2.2.3 减压焦油蒸馏工艺	43
2.2.4 常减压焦油蒸馏工艺	45
2.2.5 带沥青循环的焦油蒸馏	47
2.2.6 其他焦油蒸馏工艺	48
2.3 焦油蒸馏主要设备及计算	53
2.3.1 管式加热炉	53
2.3.2 一段蒸发器	57
2.3.3 二段蒸发器	58
2.3.4 葱塔	59

2.3.5 馏分塔	61
2.3.6 馏分塔塔板数的逐板计算法	64
第3章 酚类化合物的分离与精制	73
3.1 粗酚的提取	74
3.1.1 原料和产品性质	74
3.1.2 馏分洗涤	74
3.1.3 酚钠溶液的净化和分解	79
3.1.4 工艺计算与设备选择	83
3.2 精酚的生产	87
3.2.1 原料和产品性质	87
3.2.2 精酚生产工艺	89
3.2.3 主要设备选择与工艺计算	94
3.3 苯酚同系物的分离精制与应用	97
3.3.1 间甲酚的分离与精制	97
3.3.2 对甲酚的分离与精制	99
3.3.3 二甲酚异构体的分离与精制	100
3.3.4 苯酚同系物的应用	102
第4章 煤焦油吡啶盐基的分离与精制	103
4.1 概述	103
4.2 煤焦油吡啶盐基的提取和分解	105
4.2.1 基本化学反应原理	105
4.2.2 粗吡啶盐基的提取工艺	109
4.2.3 硫酸吡啶的分解	116
4.2.4 主要设备和工艺计算	119
4.3 粗吡啶盐基的精制	124
4.3.1 原料和产品	124
4.3.2 精制工艺及流程	125
4.4 主要工艺及设备计算	143
4.4.1 精制产品的产率计算	143
4.4.2 重复蒸馏系数计算	143
4.4.3 硫酸吡啶的分解中和设备计算	146
第5章 萘及其同系物的分离与精制	150

5.1 工业萘的生产	151
5.1.1 工业萘生产的原料	151
5.1.2 工业萘产品质量和萘的性能	155
5.1.3 工业萘的生产工艺	158
5.1.4 设备选择工艺计算	171
5.2 精萘的生产	183
5.2.1 硫酸净化法生产精萘	183
5.2.2 区域熔融法生产精萘	193
第6章 洗油馏分的分离与精制	201
6.1 洗油馏分的组成、性质和粗分离	201
6.1.1 洗油馏分的组成	201
6.1.2 洗油馏分主要成分的性质	201
6.1.3 洗油馏分精馏切取窄馏分	202
6.2 吡啶的分离精制和加工利用	205
6.2.1 吡啶的分离精制	205
6.2.2 吡啶的加工利用	212
6.3 茚的分离精制和利用	214
6.3.1 茚的分离精制	215
6.3.2 茚馏分的提取	216
6.3.3 茚的加工利用	224
6.4 茚与氧茚的分离精制和加工利用	235
6.4.1 氧茚的分离精制和加工利用	235
6.4.2 茚的分离精制和加工利用	238
第7章 蒽、咔唑和菲的分离与精制	243
7.1 蒽、咔唑和菲的物理化学性质与分离精制原理	243
7.1.1 蒽、咔唑和菲的物理化学性质	243
7.1.2 蒽、咔唑和菲的分离精制原理	250
7.2 粗蒽的生产	261
7.2.1 粗蒽生产的原料和产品质量标准	262
7.2.2 粗蒽的生产工艺	263
7.3 精蒽的生产	268
7.3.1 溶剂法生产精蒽	270

7.3.2	蒸馏-溶剂法生产精萘	275
7.3.3	萘氧化制萘醌和萘的利用	288
7.4	咔唑和菲的生产	309
7.4.1	咔唑的生产	309
7.4.2	菲的生产	323
第8章	煤焦油沥青的加工利用	331
8.1	煤沥青的改质	331
8.1.1	工艺条件对改质沥青性能的影响	333
8.1.2	改质沥青的生产工艺	342
8.2	沥青焦的生产	357
8.2.1	焦炉生产沥青焦	357
8.2.2	煤沥青延迟焦化	359
8.2.3	针状沥青焦	361
8.3	碳纤维的生产	374
8.3.1	碳纤维发展简史及生产概况	376
8.3.2	沥青原料的准备	381
8.3.3	沥青纤维的形成	388
8.3.4	沥青纤维的不熔化处理	390
8.3.5	不熔化纤维的炭化和石墨化	393
8.4	沥青-树脂复合	396
8.4.1	沥青树脂的反应机理	398
8.4.2	用于道路的改性沥青	398
8.4.3	用于制造沥青-合成树脂复合涂料	409
8.5	乳化沥青	413
8.5.1	乳化沥青的发展过程	414
8.5.2	沥青乳化原理	415
8.5.3	乳化沥青乳化剂及其对乳化沥青的影响	417
8.5.4	沥青乳化工艺	422
8.5.5	沥青乳化设备的主要结构与工作原理	426
8.5.6	乳化沥青生产典型产品举例	435
8.5.7	乳化沥青的用途	437
第9章	低温煤焦油的加工利用	440

9.1 低温煤焦油的性质	441
9.2 低温煤焦油的基本组成	443
9.3 低温煤焦油的加工利用	445
9.3.1 低温煤焦油的蒸馏	446
9.3.2 化学产品的分离	449
9.3.3 油品的精制加工	451
9.3.4 气体烃的加工利用	459
9.3.5 低温煤焦油的加工途径	461
主要参考文献	465

第1章

煤焦油及沥青化学

1.1 煤焦油的形成

煤焦油是一种具有刺激性臭味的黑色或黑褐色的黏稠状液体，是煤在热解过程中产生的液体产品。按照热解温度的不同可把煤焦油大致分为3类，即低温煤焦油（450~550℃）、中温煤焦油（600~800℃）和高温煤焦油（1000℃）。本书除第9章外，其余各章如无特别指出均指高温煤焦油，它与中、低温煤焦油的性质有很大不同。关于中、低温煤焦油的性质和加工方式将在第9章专门讨论。

常温下煤焦油的密度为 $1.17 \sim 1.19 \text{ g/cm}^3$ ，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 $35.7 \sim 39.0 \text{ MJ/kg}$ 。煤焦油含有一定量的悬浮于其中的炭黑状物质和高分子树脂，决定了其带有深暗的颜色，它们是由高分子的，特别是多碳少氢的芳烃或稠环芳烃所组成的。这些细小分散在煤焦油胶体系统中的黑色颗粒或絮状物质，不溶于苯、甲苯、吡啶和喹啉等有机溶剂中，统称为苯不溶物（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，故它呈碱性反应。煤焦油一般由煤高温干馏得到，高温干馏是在焦炉的炭化室中进行的。煤在炭化室内经干燥、热解形成胶质体，生成半焦，经进一步炭化而形成焦炭。由于焦炉的特点，在炭化室内的结焦是成层结焦。在成层结焦过程中，焦质体内发生激烈的热解反应，形成大量的初次热解产物（初焦油， $500 \sim 550^\circ\text{C}$ ）。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%

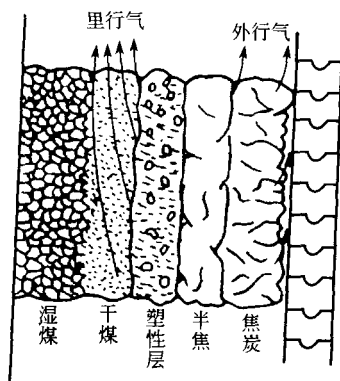
芳烃：53.9%

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 $C_5 \sim C_{22}$ 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，如图 1-1 所示。

在这一过程中，初次热解产物受炉墙、焦饼中心和炉顶空间的高温作用，发生一系列二次热

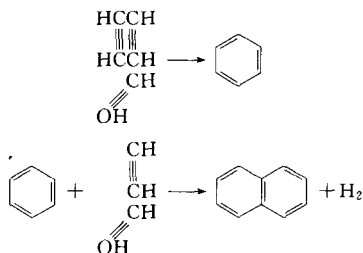
图 1-1 焦炉煤气流动图

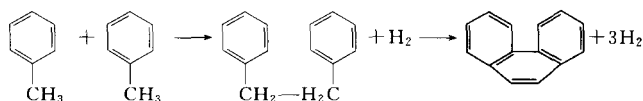
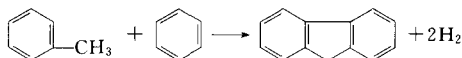
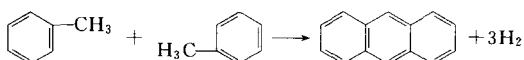
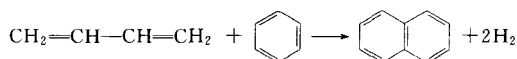
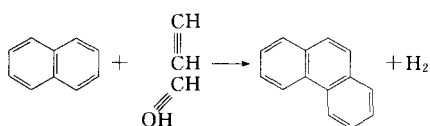
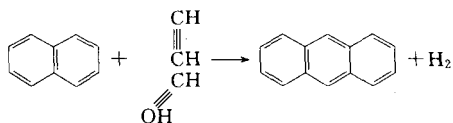
解反应，生成二次热解产物。

主要的二次热解反应有：

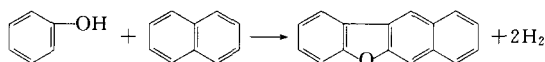
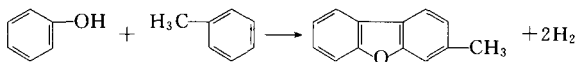
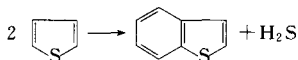
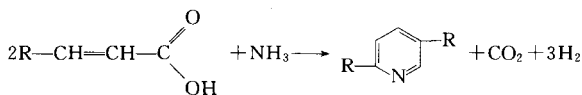
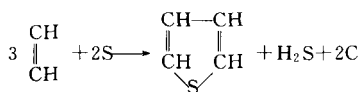
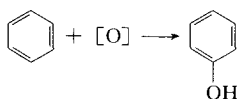
- ① 裂解；
- ② 脱氢；
- ③ 缩合；
- ④ 脱烷基侧链。

这一过程生成芳烃化合物和杂环化合物。芳烃化合物生成的反应式为：





杂环化合物的生成反应式为：



热解温度对焦油组成影响较大,如图 1-2 所示。随着热解温度的提高,苯和萘的含量有明显增加,二甲苯和蒽的变化不明显,酚含量明显下降。表 1-1 给出了初焦油和高温焦油的组成差异。

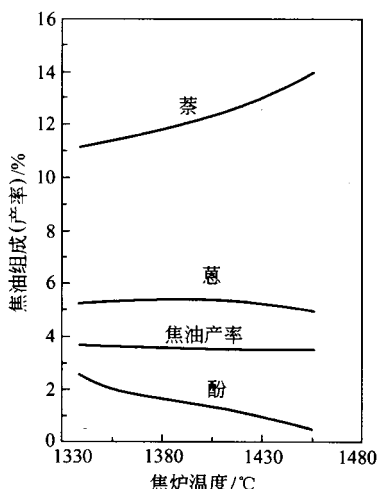


图 1-2 焦炉操作温度
对焦油组成的影响

由表 1-1 可以看出,初焦油的饱和烃和酚含量较高,而沥青和萘、菲、蒽的含量明显低于高温焦油。

表 1-1 初焦油和高温焦油组成

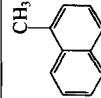
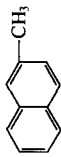
组成成分	初焦油/%	高温焦油/%
饱和烃	10.0	—
酚	25.0	1.5
萘	3.0	10.0
菲和蒽	1.0	6.0
沥青	35.0	55.0
其他	26.0	27.5

1.2 煤焦油的化学组成和性质

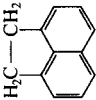
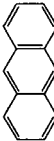
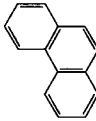
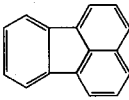
煤焦油中的组分非常复杂,其有机化合物组分估计有上万种,已被鉴定的约有 500 种。但大多数组分含量很少或极微。煤焦油中含量超过 1% 的组分只有 12 种,如萘、甲基萘、氧芴、芴、蒽、菲、咔唑、荧蒽、芘、蒎和甲酚的 3 种异构体。表 1-2 列出了煤焦油中的主要成分及它们的物理化学性质。

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分子量、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。尽管煤焦油中化合物组成复杂,但它们的化学组成有如下特点。

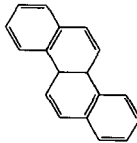
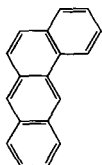
表 1-2 高温焦油的组成

名 称	分子式	结构式	相对分子质量	相对密度 (d_4^{20})	沸点/°C	熔点/°C	焦油中含 量/%
碳 氢 化 合 物							
苯	C_6H_6		78.06	0.879	80.1	5.5	0.12 0.15
甲苯	$C_6H_5CH_3$		92.06	0.867	110.6	-95.0	0.18 0.26
二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	—	106.08	—	—	—	0.08 0.12
苯的高级同系物	—	—	—	—	—	—	0.8 0.9
萘	$C_{10}H_8$		116	1.006	181 182.6	-1.6 2.0	0.25 0.3
四氢化萘	$C_{10}H_{12}$		132	0.97	205 207	-30	0.2 0.3
蒽	$C_{14}H_{10}$		128	1.145	218	80	8 12
α -甲基蒽	$C_{15}H_{12}$		142	1.025	240 243	-22 -30.8	0.8 1.2
β -甲基蒽	$C_{15}H_{12}$		142	1.029	242 245	32.5 35.1	1.0 1.8
二甲基蒽及同系物	—	—	—	—	—	—	1.0 1.2

续表

名 称	分子式	结 构 式	碳 氢 化 合 物					熔点/℃	焦油中含 量/%
			相对分 子质量	相对密度 (d_4^{20})	沸点/℃				
联苯	$C_{12}H_{10}$		154	1.180	255.2		69 71	0.30	
芴	$C_{12}H_{10}$		154	1.024	278		95.3	1.2 1.8	
芘	$C_{13}H_{10}$		166	1.203	295 297.9		115	1.0 2.0	
蒽	$C_{14}H_{10}$		178	1.250	342 354.5		216	1.2 1.8	
菲	$C_{14}H_{10}$		178	1.025	340.1		99.15 100	4.5 5.0	
甲基菲	$C_{15}H_{12}$	—	192	—	350 358.6		65 119	0.9 1.1	
荧蒽	$C_{16}H_{10}$		202	1.252	383.5 385.5		109	1.8 2.50	

续表

名 称	分子式	结 构 式	碳 氢 化 合 物							焦油中含 量/%
芘	$C_{16}H_{10}$			202		1.277	393	148 150	1.2 1.8	
苯并芘	$C_{17}H_{12}$	—		216		—	406 415	125 209	1.0 1.1	
蒽	$C_{18}H_{14}$			228		—	440 448	255	0.65	
1,2-苯并蒽	$C_{18}H_{12}$			228		—	500 510	158 159	0.68	
含 氧 化 合 物										
苯酚	C_6H_5OH			94		1.072	181 182.2	41	0.2 0.5	