

# 芳烃化学 与芳烃生产

**A**ROMATIC CHEMISTRY AND AROMAT

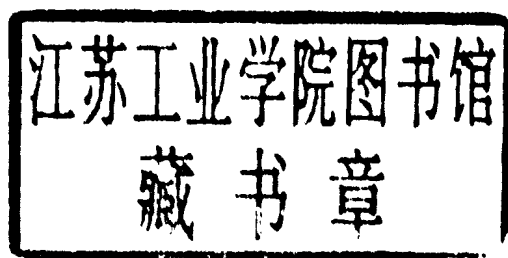
◆ 主编  
张春雷 巢华庆 肖致亮  
◆ 编者  
董成云 王尔凯 解永成



吉林大学出版社

# 芳烃化学与芳烃生产

主 编 张春雷 巢华庆 肖致亮  
编 者 董成云 王尔凯 解永成



吉林大学出版社

## 内 容 简 介

本书较全面地介绍了工业芳烃生产的原料、生产和分离方法、工艺流程以及目前正处于开发之中的较有应用前景的合成路线及反应机理。着重阐述了甲醇和烷烃的芳构化,芳烃的烷基化、脱烷基、烷基转移、歧化及异构化过程。

全书共分八章,第一章介绍了生产芳烃的基本原料;第二、三章则分别介绍了 BTX 芳烃的分离、单环芳烃和多环芳烃的工业生产过程及用途;第四、五章则分别讨论了甲醇、天然气及轻烃的芳构化过程及反应机理;第六、七和八章则分别论述了芳烃的烷基化、脱烷基、歧化及烷基转移、异构化过程。

本书资料详实,内容丰富,较充分地介绍了国内外有关的研究成果。可供化工部门的生产和科技人员阅读,也可供科研单位、高等院校催化及有机化工专业的学生及教师参考。

### 芳 烃 化 学 与 芳 烃 生 产

主 编:张春雷 巢华庆 肖致亮

---

责任编辑、责任校对:王瑞金 封面设计:孙 群

---

吉林大学出版社出版 吉林大学出版社发行  
(长春市解放大路 125 号) 长春市永昌福利印刷厂印刷

---

开本:787×1092 毫米 1/16 2000 年 8 月第 1 版  
印张:20.875 2000 年 8 月第 1 次印刷  
字数:502 千字 印数:1—500 册

---

ISBN 7-5601-2402-X/O·257 定价:26.00 元

## 前 言

早在19世纪中叶,芳香族化合物的提取和提纯就已成为有机化学工业的基础了,自20世纪20年代初,芳烃化工得到了脂肪烃和烯烃化工的补充。迄今在总数约800万种的有机化合物中,芳烃化合物约占30%,通过有机化学工业生产的芳香族化学品也占有同样的比例。但在烃类工艺中,芳香族化合物的重要性却大于30%。从数量上看,烃类工艺中最重要的过程是生产汽油的催化重整,在全世界其年生产能力约为3.5亿吨;其次是煤焦化生产冶金焦炭。这两个过程的特点都是生产芳烃化合物。烃类工艺中第三个重要过程是催化裂化,它也伴有芳构化过程;此外,还有最重要的石油化工过程,如烃类馏分的蒸气裂解、烃类的芳构化、芳烃的异构化、烷基化、歧化和烷基转移等。

目前,芳香族化合物的应用领域越来越广泛。目前,全世界每年约生产80万吨有机染料(染料、颜料和荧光增白剂),而芳香化合物是这类产品的重要原料。此外,芳香族化合物在取代上的多变性和抗过早的生物降解的能力,使之成为生产农作物保护剂必不可少的组分。在日本,大约300种已注册的农作物保护剂中,一半以上是芳香化合物。同样,在美国最重要的有机农作物保护剂,如何特拉津、氟乐灵、甲草胺和丙草胺,实质上也是芳香化合物。在芳烃化合物生产方面的最新进展,形成了以甲醇、丙烷和丁烷等简单化合物为原料的新催化过程。由芳香族单体来制造高功能工程塑料的生产,也正在快速发展之中。许多以芳香族化合物为原料的聚合物具有液晶性质,它是高价值的芳香族酰胺纤维和人工炭制品在多种应用中具有高功能性质的关键。

虽然从工业芳烃化工开始出现,芳香族化合物的生产就已有很大发展,但是直到20世纪20年代,煤焦油和焦炉粗苯仍是工业上生产芳烃化合物的唯一来源,其中含有许多用途广泛的芳烃化合物,例如苯、甲苯、萘、蒽、茈、苯乙烯和茚等。由于酚醛树脂和聚苯乙烯等这些塑料生产对某些煤焦油组分的需求不断增长,以及炸药产量的增加也不可能仅从煤焦油得到满足,所以开发了从石油开始的芳烃化合物的新来源。重整汽油和石油馏分的水蒸气裂解生产的发展,已成为当今芳烃化合物生产的两个重要来源。从20世纪30年代开始,汽车工业的迅猛发展把石油推到了一个显著的地位,这是生产单环芳烃的重要来源。与热裂解生产芳烃相平行,这些新发展与催化剂的使用是分不开的。今天,在芳烃生产中以至在整个化学工业的生产与发展中,催化剂的研究和进展起着决定性的作用。20世纪50年代石油化学工业的兴起,催化科学起着关键性的作用。60年代到70年代,是世界石油化学工业的全盛时期,其速度之快,经济效益增长之大,为各工业部门之首。这也是催化科学迅猛发展的20年,各类催化技术交相出现,各类新型催化剂层出不穷。这些足以说明工业催化技术的研究与发展,对于芳烃化工乃至石油化学工业的发展是至关重要的。

催化作为化学反应选控的核心科学以及与能源、化工和环保密切相关的关键技术,在支撑国民经济可持续发展中发挥着极其重要的作用。在发达国家催化对于经济的直接和间接贡献高达GNP的20%~30%之多,而在化学工业中有80%以上的过程离不开催化。在我国的国民经济发

展中也同样起着重要作用,被国家确定为国民经济发展的关键技术之一。自20世纪中叶开始,催化在人们熟知的合成氨、石油加工、环境保护、化学品生产中做出了巨大贡献。在未来的发展中,催化将在环境保护、能源和资源的优化利用、农业以及人类健康与物质生活的改善等方面发挥更大的作用。

本书是根据作者讲授石油化学的讲义,及自1993年以来从事芳烃化学课题研究过程中积累的资料和取得的研究结果,并结合大庆油田的工业生产情况和收集的情报调研材料整理而成。在文献调研和讲授石油化学过程中深感缺乏系统介绍芳烃化学及芳烃生产方面的著作,因此萌生了编写本书的念头。编写本书的指导思想是力求较全面系统地介绍工业芳烃的生产原料、生产及分离方法、工艺流程、催化剂、催化作用机制,以及目前正处于开发之中的较有应用前景的合成路线及反应机理。由于在众多的芳香烃化合物中应用最广且最重要的是BTX芳烃(苯、甲苯、二甲苯)及烷基芳烃中的对位异构体,因此着重阐述了BTX芳烃的烷基化、脱烷基、烷基转移、歧化、异构化等工业催化过程,及甲醇、甲烷和轻烃的芳构化过程。既介绍了工业化过程,也兼顾处于开发中的方法,尤其注重阐述取得的与生产工艺密切相关的应用基础研究成果。

全书共分八章。第一章概述了生产芳烃的基本原料,包括煤、石油和天然气及其生产芳烃的加工过程;第二章和第三章则分别介绍了BTX芳烃的分离、单环芳烃和多环芳烃的工业生产过程及用途;第四章甲醇的芳构化,重点是甲醇转化制芳烃的沸石催化剂、影响因素及反应机理,旁及甲醇转化的反应动力学和合成气直接转化制芳烃;第五章专门介绍了近年来研究最热的天然气主要成分甲烷的芳构化和轻烃的芳构化,着重阐述了甲烷无氧芳构化的新型沸石催化剂和轻烃芳构化催化剂及反应原理,还简略地叙述了甲烷、轻烃芳构化的反应机理和国外已开发的轻烃芳构化反应工艺;第六章分别讨论了芳烃苯环择形烷基化和甲苯侧链烷基化,苯和甲苯烷基化是重点,合成乙苯和对烷基苯是目标,以探讨产生对位选择性和获得高对位产物含量的条件和方法为基本内容而展开论述;第七章为芳烃脱烷基、择形歧化和烷基转移,详细地阐述了甲苯选择歧化合成苯和对二甲苯的反应工艺、处于开发中的催化剂、反应机理和动力学,对甲苯脱烷基制苯、C<sub>8</sub>芳烃歧化及C<sub>9</sub>芳烃烷基转移也作了简略的叙述;在第八章中主要论述了芳烃择形异构化,集中讨论了二甲苯异构化制取对二甲苯的生产工艺、催化剂和影响因素及异构化的活性中心。

本书在编写过程中曾得到了大庆油田高级人才培训中心博士后工作站孙彦主任、王英和葛焱东同志的鼓励和帮助,还得到了大庆石油管理局天然气公司和大庆新世纪精细化工有限公司领导的热情支持,张军和王海峰同志帮助打印和校对了部分文字和图表,在此一并表示诚挚的谢意。

由于作者水平所限,书中难免有错误和不当之处,恳请同行及读者赐教和批评指正。

张春雷

2000年2月26日

于大庆乐园

# 目 录

第一章 生产芳香烃的基本原料	(1)
1-1 煤	(1)
1-1-1 煤的矿床、组成和用途	(1)
1-1-2 煤的热转化——回收煤焦油和粗苯	(2)
1-1-3 煤焦油精制	(3)
1-1-4 煤气化生产芳香族化合物	(6)
1-1-5 煤液化生产芳香族化合物	(7)
1-1-6 煤的临氢热解	(10)
1-2 原油	(11)
1-2-1 原油的储量和性质	(11)
1-2-2 原油的炼制	(12)
1-2-2-1 蒸馏	(12)
1-2-2-2 催化裂化	(13)
1-2-2-3 催化重整	(14)
1-2-2-4 加氢裂化	(16)
1-2-2-5 热裂化	(17)
1-3 天然气	(20)
1-3-1 天然气化工发展概况	(20)
1-3-2 天然气间接转化为芳烃——甲醇芳构化	(20)
1-3-3 轻烃(低碳烷烃)芳构化	(21)
1-4 芳烃生产工艺的简要小结	(22)
参考文献	(23)
第二章 苯和烷基苯的生产和应用	(24)
2-1 BTX 芳烃的生产	(27)
2-1-1 含粗芳烃混合物的预处理	(27)
2-1-2 芳烃回收	(27)
2-1-2-1 液-液萃取	(30)
2-1-2-2 萃取蒸馏和共沸蒸馏	(30)
2-1-3 混合芳烃中单一组分的分离	(32)
2-1-4 BTX 芳烃的脱烷基化、异构化和歧化反应	(35)
2-1-4-1 甲苯和二甲苯脱烷基制苯	(35)
2-1-4-2 二甲苯异构化	(36)
2-1-4-3 甲苯歧化	(37)

2-1-5	BTX 芳烃生产过程综述 .....	(38)
2-2	重芳烃的生产 .....	(39)
2-2-1	乙苯生产 .....	(39)
2-2-2	苯乙烯生产 .....	(41)
2-2-3	异丙苯的生产 .....	(44)
2-2-4	甲乙苯的生产 .....	(45)
2-2-5	取代苯乙烯的生产 .....	(47)
2-2-6	多烷基苯的生产 .....	(49)
2-2-6-1	偏三甲苯的生产 .....	(49)
2-2-6-2	均三甲苯的生产 .....	(50)
2-2-6-3	连三甲苯的生产 .....	(52)
2-2-6-4	均四甲苯的生产 .....	(52)
2-2-6-5	六甲基苯的生产 .....	(53)
2-2-7	长链烷基苯的生产 .....	(53)
2-2-7-1	支链烷基苯的制备 .....	(53)
2-2-7-2	直链烷基苯(LAB)的制备 .....	(53)
2-2-8	其它烷基苯的生产 .....	(54)
2-2-8-1	对二乙苯的生产 .....	(54)
2-2-8-2	对甲基异丙苯和二异丙苯的生产 .....	(55)
2-2-8-3	丁基苯的生产 .....	(56)
2-2-8-4	正戊基苯的生产 .....	(58)
2-2-8-5	叔丁基甲苯和叔丁基二甲苯的生产 .....	(59)
	参考文献 .....	(60)
第三章	多环芳烃的生产 and 应用 .....	(64)
3-1	萘及烷基萘的生产 .....	(64)
3-1-1	萘的生产 .....	(64)
3-1-2	四氢萘的生产 .....	(70)
3-1-3	甲基萘的生产 .....	(71)
3-1-4	多烷基萘的生产 .....	(73)
3-2	稠环芳烃的生产 .....	(74)
3-2-1	茛及茛满的生产 .....	(75)
3-2-2	茛和茛烯的生产 .....	(76)
3-2-3	蒽、烷基蒽和荧蒽的生产 .....	(76)
3-2-4	芴和菲的生产 .....	(79)
3-2-5	茚和茚的生产 .....	(80)
3-3	联多苯及二苯基取代烃 .....	(81)
3-3-1	联多苯类芳烃 .....	(81)
3-3-2	二苯基取代烃 .....	(83)
	参考文献 .....	(85)

第四章 甲醇的芳构化 .....	(87)
4-1 概述 .....	(87)
4-2 甲醇择形转化制芳烃 .....	(88)
4-3 甲醇转化制芳烃的中孔沸石催化剂 .....	(90)
4-3-1 HZSM-5 催化剂 .....	(90)
4-3-2 改性沸石催化剂 .....	(91)
4-3-3 混合沸石催化剂 .....	(95)
4-3-4 复合催化剂 .....	(96)
4-4 甲醇转化成芳烃的影响因素 .....	(97)
4-4-1 反应温度的影响 .....	(97)
4-4-2 反应压力的影响 .....	(98)
4-4-3 进料空速的影响 .....	(100)
4-4-4 催化剂酸性的影响 .....	(103)
4-5 反应动力学 .....	(105)
4-5-1 自催化反应动力学模型 .....	(106)
4-5-2 其它动力学模型 .....	(107)
4-6 反应机理 .....	(107)
4-6-1 甲醇醚化反应机理 .....	(107)
4-6-2 甲醇或二甲醚脱水生成烯烃的反应机理 .....	(109)
4-6-2-1 卡宾和类卡宾机理 .....	(109)
4-6-2-2 碳正离子和超强酸化学机理 .....	(110)
4-6-2-3 链反应机理 .....	(112)
4-6-2-4 氧正离子和叶立德机理 .....	(112)
4-6-2-5 自由基机理 .....	(115)
4-6-2-6 表面甲氧基与表面键合的氧正离子甲基叶立德二段机理 .....	(115)
参考文献 .....	(116)
第五章 天然气和轻质烃的芳构化 .....	(119)
5-1 概述 .....	(119)
5-2 天然气主要成分甲烷的芳构化 .....	(121)
5-2-1 甲烷临氧芳构化 .....	(121)
5-2-2 甲烷无氧芳构化 .....	(122)
5-2-2-1 甲烷的高温裂解 .....	(122)
5-2-2-2 金属催化剂上甲烷的无氧芳构化 .....	(122)
5-2-2-3 无定形碳上甲烷的无氧芳构化 .....	(122)
5-2-2-4 担载过渡金属的酸性氧化物上甲烷的无氧芳构化 .....	(122)
5-2-2-5 沸石催化剂上甲烷的无氧芳构化 .....	(123)
5-3 甲烷无氧芳构化的新型沸石催化剂 .....	(125)
5-3-1 不同方法制备的 $\text{MoO}_3/\text{HZSM}-5$ 的芳构化性能 .....	(125)
5-3-1-1 制备方法对 $\text{MoO}_3/\text{HZSM}-5$ 芳构化性能的影响 .....	(126)



5-3-1-2	沸石结晶度和晶粒度对 $\text{MoO}_3/\text{HZSM}-5$ 芳构化性能的影响	(127)
5-3-2	过渡金属离子交换型 ZSM-5 沸石催化剂上甲烷的芳构化	(130)
5-3-2-1	ZSM-5 沸石的离子交换改性	(130)
5-3-2-2	交换离子对 $\text{MoO}_3/\text{M}-\text{HZSM}-5$ 催化剂甲烷芳构化性能的影响	(132)
5-3-2-3	铜离子改性催化剂上甲烷的无氧芳构化	(133)
5-3-2-4	$\text{MoO}_3/\text{Cu}$ HZSM-5 催化剂中铜离子的作用	(135)
5-3-3	杂原子 ZSM-5 沸石催化剂上甲烷的芳构化	(139)
5-3-3-1	$\text{MoO}_3/\text{H}-\text{BZSM}-5$ 的芳构化性能	(140)
5-3-3-2	含镓沸石催化剂上甲烷的芳构化性能	(142)
5-3-4	不同结构的沸石催化剂上甲烷的芳构化及择形催化作用	(146)
5-3-4-1	新型沸石分子筛的合成及表征	(146)
5-3-4-2	新型沸石催化剂的芳构化性能考察	(147)
5-3-4-3	$\text{MoO}_3/\text{H}-\beta$ 沸石催化剂的芳构化性能	(148)
5-3-4-4	$\text{MoO}_3/\text{HZSM}-8$ 沸石催化剂的芳构化性能	(149)
5-3-4-5	$\text{MoO}_3/\text{HZSM}-11$ 沸石催化剂的芳构化性能	(150)
5-3-4-6	沸石分子筛的结构特征及孔道择形性	(151)
5-4	甲烷芳构化反应机理	(152)
5-4-1	酸性催化剂上甲烷氧化芳构化反应机理	(152)
5-4-2	碱性催化剂上甲烷的氧化芳构化反应机理	(153)
5-4-3	甲烷在沸石催化剂上的无氧芳构化反应机理	(153)
5-5	轻质烃芳构化反应工艺	(154)
5-5-1	$\text{M}_2$ -forming 工艺	(154)
5-5-2	Cyclar 工艺	(154)
5-5-3	Aroforming 工艺	(155)
5-6	轻烃芳构化催化剂及反应	(156)
5-6-1	HZSM-5 沸石催化剂	(156)
5-6-1-1	HZSM-5 沸石上低碳烃的芳构化	(156)
5-6-1-2	HZSM-5 沸石上低碳烃芳构化的影响因素	(159)
5-6-2	改性 ZSM-5 沸石催化剂	(160)
5-6-2-1	低碳烷烃在改性 ZSM-5 上的芳构化反应	(160)
5-6-2-2	改性 ZSM-5 沸石上低碳烷烃芳构化的影响因素	(165)
5-6-3	改性 L 沸石上低碳烷烃的芳构化	(171)
5-6-3-1	轻烷烃在 $\text{Pt}/\text{BaKL}$ 上的芳构化反应	(171)
5-6-3-2	轻烷烃在 $\text{Pt}/\text{FKL}$ 上的芳构化反应	(174)
5-7	改性 ZSM-5 上轻烷烃芳构化反应机理	(175)
5-7-1	丙烷在镓物种上的脱氢机理及镓活性物种的本质	(175)
5-7-2	锌离子上烷烃的活化及异丁烷的脱氢机理	(177)
5-7-3	低碳烷烃芳构化历程	(177)
	参考文献	(179)

第六章 芳烃烷基化	(185)
6-1 苯烷基化	(185)
6-1-1 苯乙基化制乙苯	(185)
6-1-2 苯丙基化合成异丙苯	(189)
6-2 甲苯烷基化	(192)
6-2-1 甲苯甲基化	(192)
6-2-1-1 对二甲苯的选择合成	(192)
6-2-1-2 改性 ZSM-5 上的甲基化反应	(194)
6-2-1-3 操作条件对甲基化反应的影响	(206)
6-2-1-4 甲苯甲基化生成对二甲苯小结	(210)
6-2-2 甲苯乙基化	(211)
6-2-2-1 改性 ZSM-5 上甲苯与乙烯的烷基化反应	(211)
6-2-2-2 改性 ZSM-5 催化剂上甲苯与乙醇的烷基化反应	(217)
6-2-2-3 改性 ZSM-5 和 ZSM-8 上甲苯与乙醇的烷基化反应	(221)
6-2-2-4 对甲乙苯选择性的探讨	(223)
6-2-2-5 HZSM-5 上甲苯乙基化反应机理	(227)
6-2-3 甲苯丙基化	(229)
6-3 乙苯乙基化	(230)
6-3-1 乙苯-乙烯烷基化合成对二乙苯	(230)
6-3-2 乙苯-乙醇烷基化合成对二乙苯	(233)
6-3-3 催化剂的稳定性	(234)
6-4 偏三甲苯甲基化	(236)
6-5 萘甲基化	(237)
6-5-1 萘甲基化反应	(238)
6-5-2 萘甲基化反应的影响因素	(240)
6-5-3 2-甲基萘的甲基化	(242)
6-5-4 $\beta$ -选择性的本质	(243)
6-6 甲苯侧链甲基化	(244)
6-6-1 碱金属改性 X 型分子筛催化剂	(244)
6-6-2 硼的助催化作用	(245)
6-6-3 催化剂活性与前沿 MO 电荷密度的关联	(247)
6-6-4 侧链烷基化反应开发的前景	(248)
参考文献	(249)
第七章 芳烃脱烷基、歧化及烷基转移	(252)
7-1 甲苯脱烷基制苯	(252)
7-1-1 催化脱烷基的 Pyrotol 工艺过程	(253)
7-1-2 催化脱烷基的 Detol 工艺过程	(254)
7-2 甲苯歧化	(255)
7-2-1 甲苯歧化的反应工艺	(255)

7-2-1-1	Arco 公司的增产二甲苯法(Xylene - Plus).....	(256)
7-2-1-2	Toray 公司的 Tatoray 法 .....	(258)
7-2-1-3	Mobil 公司的液相低温歧化法(LTD) .....	(258)
7-2-2	甲苯选择歧化反应 .....	(259)
7-2-2-1	大晶粒 ZSM-5 催化剂 .....	(260)
7-2-2-2	水蒸气处理的 ZSM-5 催化剂 .....	(260)
7-2-2-3	硅改性处理的 ZSM-5 催化剂 .....	(262)
7-2-2-4	硼改性处理的 ZSM-5 催化剂 .....	(263)
7-2-2-5	磷和镁改性处理的 ZSM-5 催化剂 .....	(264)
7-2-2-6	稀土改性处理的 ZSM-5 催化剂 .....	(265)
7-2-2-7	温度对甲苯歧化选择性的影响 .....	(266)
7-2-3	甲苯歧化反应机理和动力学 .....	(268)
7-2-3-1	甲苯歧化反应的活性中心 .....	(268)
7-2-3-2	甲苯歧化反应机理 .....	(270)
7-2-3-3	甲苯歧化反应动力学 .....	(270)
7-2-3-4	甲苯歧化反应模型及实现高对位选择性需满足的条件 .....	(272)
7-3	乙苯歧化 .....	(276)
7-4	二甲苯歧化 .....	(278)
7-5	苯-C <sub>9</sub> 芳烃烷基转移 .....	(280)
7-6	乙苯-二甲苯体系中乙苯的烷基转移 .....	(281)
	参考文献 .....	(287)
<b>第八章</b>	<b>芳烃异构化</b> .....	<b>(289)</b>
8-1	概述 .....	(289)
8-2	二甲苯异构化反应 .....	(290)
8-3	二甲苯异构化催化剂 .....	(291)
8-3-1	C <sub>8</sub> 芳烃异构化工业用催化剂 .....	(291)
8-3-1-1	粘土基催化剂 .....	(291)
8-3-1-2	双功能催化剂 .....	(292)
8-3-1-3	BF <sub>3</sub> -HF 催化剂 .....	(293)
8-3-1-4	ZSM 型沸石催化剂 .....	(293)
8-3-2	其它中孔沸石上二甲苯的异构化 .....	(294)
8-3-2-1	合成镁碱沸石催化剂 .....	(295)
8-3-2-2	ZSM-22 和 ZSM-23 沸石催化剂 .....	(296)
8-3-2-3	EU-1 沸石催化剂 .....	(298)
8-4	ZSM-5 型沸石上二甲苯异构化的活性中心 .....	(301)
8-5	二甲苯异构化反应机理 .....	(303)
8-6	二甲苯异构化反应的影响因素 .....	(305)
8-6-1	催化剂性质的影响 .....	(306)
8-6-2	反应条件的影响 .....	(310)

---

8-7 二甲苯异构化的生产工艺 .....	(313)
8-7-1 XIS 法 .....	(314)
8-7-2 Octafining 法 .....	(315)
8-7-3 Isomar 法 .....	(316)
8-7-4 Mobil LTI 和 VPI 法 .....	(317)
8-7-5 JGCC 法 .....	(318)
参考文献 .....	(319)

# 第一章 生产芳香烃的基本原料

化学工业的基本原料是化石原料（煤、石油和天然气）以及可再生原料。通常，烯族和脂肪族化学品（如乙烯、丙烯和甲醇等）是用各种石油馏分和天然气生产的，而多环芳烃（如萘、蒽和苊）几乎完全是由煤衍生的原料生产的，单环芳烃（如苯、甲苯和二甲苯）既可以从石油也可以从煤中得到。可再生原料主要用于生产含氧化合物。

全世界化学工业对于含碳原料的需求量大约为 0.245Gt 油当量（1985 年）。主要来源（图 1-1）是石油（0.135Gt），其次是天然气（0.065Gt）、煤（0.025Gt）和可再生原料（0.02Gt）。

化工原料从根本上讲均来源于光合作用。光合作用时植物利用光能将二氧化碳和水转化为碳水化合物（有机物），而煤和石油都来源于有机物。

石油的生成始于 5~6 亿年前，而煤的起源可追溯到 3 亿年前。煤的成因可能源于陆生植物，特别是

木材，其特点是含氢量低；生成石油的有机物是海洋生物。因此，煤和石油芳香度的差别主要是形成他们的原料不同所致。海洋有机物质如脂肪和氨基酸等是富氢的，生成主要含脂肪族结构物的原油；含碳量和芳香度较高的陆生植物则生成含芳香烃比例较高的煤。

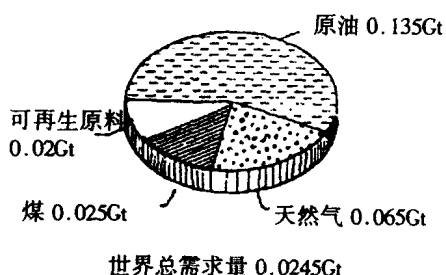


图 1-1 有机化学工业的原料来源

## 1-1 煤

### 1-1-1 煤的矿床、组成和用途

相当于化工原料 50% 以上的硬煤是可用性非常大的一种含碳材料。世界硬煤储量大约是 6900Gt，其中用目前的开采技术可以采出的大约有 550Gt。

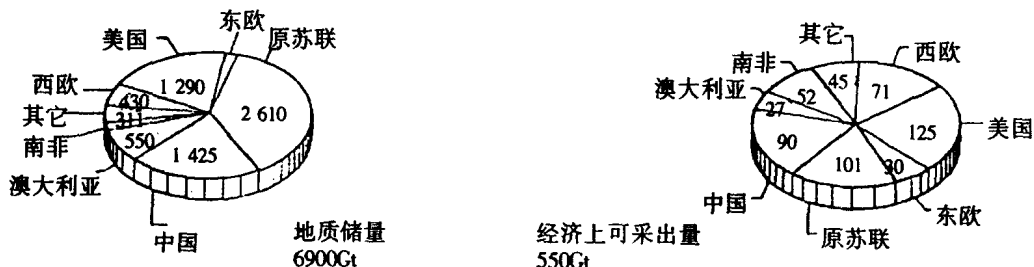


图 1-2 世界硬煤量(1985年)

褐煤矿床总量约为 6500Gt, 可开采的量为 430Gt。与煤的储量相比, 经济上可以采出的石油储量仅有 95Gt, 天然气为  $9 \times 10^5 \text{Gm}^3$  (约 72Gt)。目前世界煤炭供应量大约是 3.3Gt/a。最大的煤炭生产国是中国 (0.84Gt)、前苏联 (0.589Gt) 和美国 (0.742Gt), 西欧煤炭产量约 0.23Gt。

煤是由分子量达 100 000 的大分子组成的, 其中大多数芳香族和氢化芳香族的结构是由亚甲基桥或较长的脂肪烃链连接的。煤芳香化的程度随着煤地质年代的延长而提高。Ladner 提出了硬煤的典型结构模型 (图 1-3)。大多数相应芳香族结构的化合物均可以从煤中萃取出来。褐煤中芳香族结构物的比例比硬煤要少得多, 但无烟煤的芳香化程度却非常高。

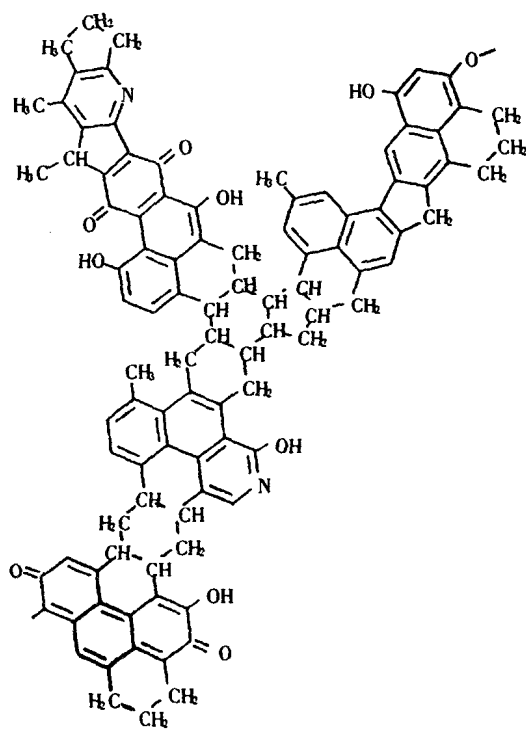


图 1-3 煤炭的结构模型

除了燃烧 (主要用于发电) 外, 煤炭最重要的用途是焦化制造冶金焦炭, 用于生产生铁。全世界每年大约有  $5 \times 10^8 \text{t}$  煤用于焦化。目前两种重要的芳香烃化工原料煤焦油 (约  $16 \times 10^6 \text{t}$ ) 和粗苯 (约  $5 \times 10^6 \text{t}$ ) 都是焦化的副产品。煤改质的辅助工艺是煤加氢和煤气化。早在 30 年代在德国煤加氢就已达到了工业成熟阶段, 目的是用煤生产油, 即合成石油。由合成石油可以得到燃料油、取暖用油和化学品。按目前的原油价格, 煤加氢是不经济的。然而, 由于原油储量能够满足需要的时间有限, 煤加氢最佳工艺的开发工作仍在进行。由于煤的成本低, 由煤气化生产合成气处于有利地位, 可以与原油和天然气竞争, 因此在一些缺少原油和天然气资源但有廉价煤可利用的国家, 例如印度、南非、芬兰和赞比亚, 用煤生产煤气已持续多年。

### 1-1-2 煤的热转化——回收煤焦油和粗苯

煤热解转化为焦炭、煤气和芳香族液体产品是最古老的工艺, 就数量而言, 也是最重要

的煤加工工艺。在隔绝空气的情况下，焦化过程分四个阶段。在 150℃ 以前，放出二氧化碳、水和挥发性的 C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> 烃类；当热解温度高于 180℃ 时，挥发性组分也含有芳香族化合物；当温度高于 350℃ 时，发生快速脱气，一直持续到 550℃ 左右，生成半焦；在半焦二次脱气阶段（600 ~ 800℃），氢气和甲烷是主要产物。硬煤的大型焦化过程是在 1000 ~ 1200℃ 之间进行的。生产高炉用焦炭需要 14 ~ 20h，每吨煤生成 750kg 焦炭，370m<sup>3</sup> 焦炉煤气，35kg 粗焦油，11kg 粗苯，2.4kg 氨和 150kg 水。

图 1-4 为焦炉煤气的净化流程。在焦化过程中释放出的 750 ~ 850℃ 热气体产物（粗煤气）被用氨水溶液骤冷到 80 ~ 100℃，除去 60% ~ 70% 的粗焦油，同时对产生的含酚冷凝水进行萃取脱酚。酚可以与煤焦油蒸馏的各种含酚产物一起加工。粗煤气在气体预冷器中冷却到 25℃ 左右，使剩下的 30% ~ 40% 的焦油得到分离。在通过静电沉降后，冷却气体中的氨、硫化氢和粗苯都被洗掉。焦炉煤气中的粗苯在几座塔中用粗苯吸收油（220 ~ 300℃ 的煤焦油馏分）逆流提取出来。然后粗苯在精制车间与饱和的洗油进行分离。

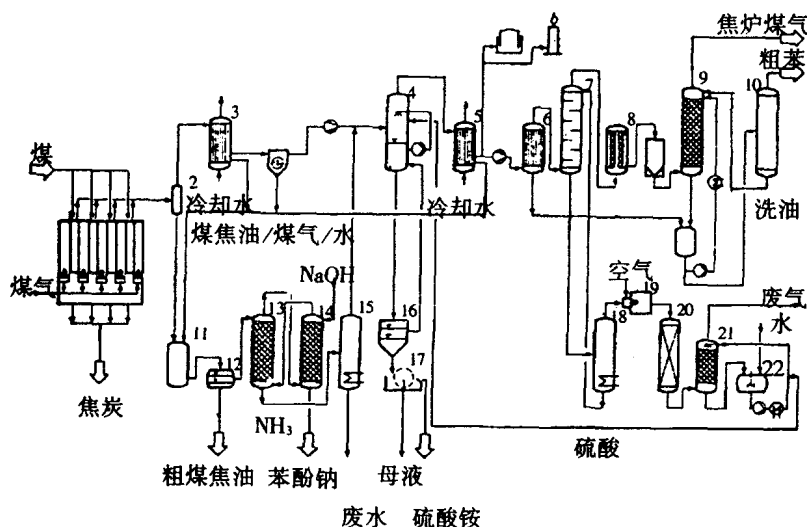


图 1-4 焦炉煤气净化流程

1—焦炉；2—气体分离器；3—预冷器；4—氨喷雾器和器；5—终冷器；6—冷却器；7—H<sub>2</sub>S 洗涤器；8—气体净化；9—粗苯洗涤塔；10—粗苯塔；11—地下冷凝水罐；12—焦油分离器；13—酚萃取器；14—粗苯再生器；15—NH<sub>3</sub> 分离器；16—硫酸铵浆液器；17—过滤器；18—H<sub>2</sub>S 分离器；19—H<sub>2</sub>S 燃烧室；20—SO<sub>2</sub> 氧化；21—吸收塔；22—稀释罐

### 1-1-3 煤焦油精制

全世界焦炭生产的副产物煤焦油大约为 16Mt/a。主要的煤焦油生产国是前苏联、日本、美国、中国、德国、波兰和法国。随着钢铁工业的发展，东南亚一些国家特别是韩国，煤焦油的生产正在增长。

煤焦油几乎完全是由芳香族化合物组成的一种复杂混合物。煤焦油的主要成分是萘、菲、蒽、芘、二氢萘、蒽、杂环吡啶、喹啉、异喹啉、酚和苯并咪唑衍生物以及硫化物如硫茛（表 1-1）。煤焦油中也有少量烯烃化合物，估计组分的总数在 10000 左右。煤焦油还含有一些分子量的不溶于甲苯的组分，也就是通常所说的“甲苯不溶物”（TI），以及不

溶于喹啉的颗粒大小为 100 ~ 1000mm 的类似炭黑组分, 即“喹啉不溶物”(QI)。在煤焦油中, 特别是在煤灰中还发现了一些无机化合物。

当今煤焦油精制主要是在蒸馏车间完成的, 目前全世界有 100 多个精制车间在生产, 加工能力达  $7.5 \times 10^5 \text{ t/a}$ 。煤焦油精制过程主要是直接回收纯芳香基化学品, 由炼焦炉得到的粗焦油含水 2% ~ 10%。由于粗焦油通常含有氯化物, 因此需要用碳酸钠或氢氧化钠中和, 以避免腐蚀的危害。粗焦油蒸馏过程的第一步是脱水, 然后被送入到管式炉中加热, 再送入装有

表 1-1 煤焦油的组成

化合物	沸点 (°C) (在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )	熔点 (°C)	平均含量 (%)
烃类:			
萘	217.95	80.29	10.0
菲	338.4	100.5	4.5
荧蒽	383.5	111.0	3.0
芘	393.5	150.0	2.0
苊	270.0	93.0	2.5
芴	298.0	115.0	1.8
蒽	441.0	256.0	1.0
蒽	339.9	218.0	1.3
茚	182.8	-1.8	1.0
2-甲基萘	241.1	34.6	1.5
1-甲基萘	244.4	-30.5	0.7
联苯	255.9	71.0	0.4
二氢苊	277.2	95.3	0.2
杂环类:			
喹啉	354.75	245.0	0.9
二苯并呋喃	287.0	83.0	1.3
吡啶	243.9	111.0	0.1
喹啉	273.1	-15.0	0.3
硫茚	331.4	97.0	0.4
硫茚	219.9	31.3	0.3



续表 1-1

化合物	沸点(°C)(在 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ )	熔点(°C)	平均含量(%)
异喹啉	243.25	26.5	0.1
喹哪啶	246.6	-2.0	0.1
菲啶	349.5	107.0	0.1
7, 8-苯并喹啉	340.2	52.0	0.2
2, 3-苯并氧芴	394.5	208.0	0.2
吲哚	254.7	52.5	0.2
吡啶	115.26	-41.8	0.03
2-甲基吡啶	129.41	-66.7	0.02
酚类:			
苯酚	181.87	40.89	0.5
间甲酚	202.23	12.22	0.4
邻甲酚	191.00	30.99	0.2
对甲酚	201.94	34.69	0.2
3, 5-二甲酚	221.96	63.27	0.1
2, 4-二甲酚	210.93	24.54	0.1

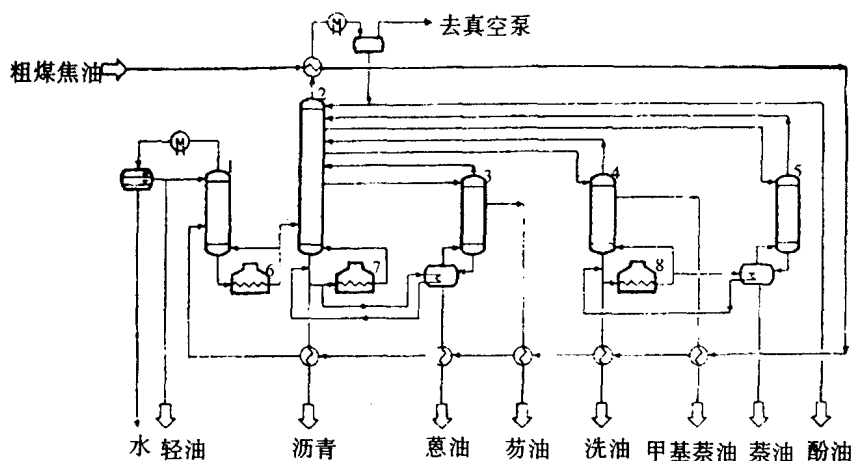


图 1-5 循环回流煤焦油的蒸馏流程

1—脱水塔; 2—主塔; 3—葱油侧线塔; 4—洗油侧线塔; 5—萘油侧线塔; 6—8—管式加热炉

大约 60 层塔板的主塔, 蒸出 4~5 个馏分, 残余物为沥青残渣 (图 1-5)。各组分 (如萘和葱) 在侧线塔中进一步提浓。煤焦油馏分的典型馏程如图 1-6 所示。沥青在煤焦油中所占