

鋼鐵工業叢書之七

煉焦化學產品的精煉

中央重工業部鋼鐵工業管理局出版

鋼鐵工業叢書之七

煉焦化學產品的精煉

K. A. 白洛夫 著

徐一 王振海 譯

中央重工業部鋼鐵工業管理局出版

1953. 2.

鋼鐵工業叢書之七

煉焦化學產品的精煉

版權所有

原著：K. A. 白洛夫 譯者：徐 一 王汝海

中央重工業部鋼鐵工業管理局出版

*

一九五三年二月北京初版

(生數) 0001—3100冊 定價：20,000元

*

總 經 售

中國圖書發行公司

前 言

本書為蘇聯K. A. 白洛夫所著，原文在1949年由蘇聯冶金出版社出版。上冊論述煉焦化學產品的回收，下冊論述煉焦化學產品的精煉；是目前煉焦化學工業中最好的著作。我們所譯出的是下冊，即煉焦化學產品的精煉。

如其他蘇聯工程書籍一樣；本書一方面有很深刻的理論論述，一方面有極實用的操作經驗與計算公式，同時也介紹了煉焦化學工業的最新成就。

本書對象是煉焦化學工業中的工程技術人員及專門學院煉焦化學工程系的學生；同時對化學工業，石油工業的技術工作者也有參考價值。

中央重工業部鋼鐵工業管理局

一九五三年二月

第一部份 粗苯(輕油)的精煉

目 錄

第一部份 粗苯(輕油)的精煉

第一章	粗苯的組成及其成份的物理、化學性質	(1)
第二章	蒸溜及精溜的理論	(9)
	1. 二成份混合物的蒸溜	(9)
	2. 三成份混合物的蒸溜	(32)
	3. 多成份混合物的精溜	(43)
	4. 高級精溜法	(54)
第三章	粗苯精溜的操作系統	(63)
	1. 粗苯及其分溜段的洗溜	(63)
	2. 粗苯的初步精溜	(73)
	3. 粗苯的最終精溜	(77)
	4. 精溜車間的主要設備	(82)
第四章	粗苯精溜的新式系統	(103)
	1. 半連續式粗苯精溜的系統	(104)
	2. 連續式粗苯精溜的系統	(107)
	3. 半連續式及連續式精溜工場主要設備的 構造及性能	(109)
	4. 粗苯精溜的產品	(113)
	5. 粗苯精溜的產品的用途	(115)

第二部份 煤焦油 的精煉

第一章	煤煉焦時焦油的產量、組成及其成份的性質	(117)
	1. 煤煉焦時焦油的產量	(117)
	2. 高溫煉焦時焦油的組成	(121)
	3. 粗焦油及其分溜產品的物理化學常數	(122)
	4. 焦油製品的應用範圍與實際價值	(125)

第二章	焦油的儲存運輸及脫水	(129)
	1. 焦油的儲存及運輸	(129)
	2. 焦油的脫水	(130)
第三章	焦油的蒸溜系統	(139)
	1. 間歇式蒸溜設備	(142)
	2. 連續式蒸溜設備	(148)
	3. 焦油精煉工場主要設備的構造	(161)
第四章	煤焦油分溜段的加工	(175)
	1. 結晶的原理	(175)
	2. 焦油分溜段的結晶	(180)
	3. 蔥油及萘油結晶粗產品的初步加工	(185)
	4. 瀝青的澆注及冷卻	(192)
第三部份 由焦油分溜段及粗苯得到的純粹產品		
第一章	純萘的製造	(203)
	1. 結晶萘的生產	(203)
	2. 萘精溜部份的主要設備	(210)
	3. 昇華萘的製造	(213)
第二章	由焦油分溜段中提取酚—甲酚及吡啶	(215)
	1. 煤煉焦時酚類的產量及其組成	(215)
	2. 焦油分溜段的脫酚及粗酚的獲得	(217)
	3. 酚的精溜	(221)
	4. 吡啶的生產	(225)
第三章	粗蔥的精製	(231)
	1. 粗蔥精製方法	(231)
	2. 粗蔥一般精製的系統	(236)
第四章	古馬隆塑膠的生產	(243)
	1. 原料的性狀	(243)
	2. 古馬隆塑膠的製造程序	(245)

第一章 粗苯的組成及其成份的 物理、化學性質

煉焦廠中生產的粗苯是一種混合物，其主要成份為芳香族碳氫化合物，此外尚含有少量酚，吡啶鹽基，不飽和炭化氫，硫化物，及洗油。

粗苯的經濟價值首先決定於：蒸溜時 180°C 前芳香族化合物的溜出量，如其量越高，則其品質越好。

由於煤氣中被洗油吸收下來的粗苯，其沸點應低於 180°C ，所以粗苯蒸溜時留下的殘渣，其中沸點在 180°C 以上的即為洗油，因而粗苯（ 180°C 以前）的品質應視其洗油的質量；蒸溜富油的操作系統及工作條件而定。

如洗油用焦油洗油，則蒸出的粗苯較重，即 180°C 前的溜出量較少，如洗油用石油洗油（蘇臘油）則蒸出的粗苯較輕，即 180°C 前的溜出量較多，這是因為焦油洗油的沸點要比蘇臘油低 $50-60^{\circ}\text{C}$ ，所以在蒸溜富油時，焦油洗油中的低沸點部份就比蘇臘油中的低沸點部份易於混入粗苯中。

蒸溜富油時混入粗苯中洗油量的多少是由生產設備決定的，沒有分凝器的蒸溜釜則其蒸出的粗苯必然要比設有很好分凝器的蒸溜釜要重，即 180°C 前溜出量較少。

高級粗苯在 180°C 前的溜出量必需不低於 90% ，但是沒有分凝器設備蒸出的粗苯 180°C 前溜出量不會大於 80% 。

苯工場，依照新的設備所生產的粗苯分為兩種形態：一為輕苯其沸點在 160°C 以下，一為重苯其沸點在 160°C 以上，這不僅能使以後製成純品時較為省事，而且損耗也會較少。

在蘇聯南方的煉焦廠中，粗苯的產量為乾淨煤的 $0.8-1.0\%$ 已經說過，粗苯中最寶貴的是芳香族碳氫化合物，其中含有酚及吡啶鹽無多大實際意義，但所含不飽和碳氫及硫化物却為有害。

現擇粗苯中的主要成份作簡單介紹於下：

(1) 芳香族碳氫化合物 粗苯中含有的芳香族碳氫化合物即苯— C_6H_6 ，甲苯— $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ，二甲苯— $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ，三甲苯— $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ，四甲苯— $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ，乙苯— $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ 等組成無一定比例，各工廠的出品組成變化甚大，下例為常用焦爐產出粗苯的組成：

第 1 表

焦 爐	180°C 前粗苯中的含量		
	苯	甲 苯	二甲苯
焦化時間短的矽磚焦爐	69%	18%	3.5%
	69%	19%	2.0%
焦化室頂有過熱現象的焦爐	76%	14%	1.0%
焦化溫度在 $900-1000^{\circ}\text{C}$ 的火磚焦爐	54%	22.5%	6.0%
	51%	24.5%	8.0%

許多次的煉焦試驗證明，粗苯的組成主要決定於焦化室頂部揮發物的分解程度，因為苯較其衍生物穩定，所以在焦化室頂部的高溫下，苯的含量就較甲苯，二甲苯及其他衍生物多。

揮發物的分解取決於下列因素：焦化溫度，特別是焦化室頂部的溫度及揮發物暴露於高溫中的時間，第 2 表介紹不同焦化溫度時粗苯的組成。

第2表

名	稱	粗苯 180°C 以前的含量	
		新式礮磚爐(焦化溫度1100°C以上)	老式火磚爐(焦化溫度900°C)
純	苯	68—76%	44—54%
純	甲 苯	12—15%	21—28%
二	甲 苯	2—3 %	6—8 %

第三表 介紹一種在不同爐溫(即不同焦化時間)所生產粗苯的組成。

第3表

名	稱	焦 化 時 間 (小 時)		
		29.5	18.6	15.4
純	苯	53.1	70.0	80.4
純	甲 苯	20.7	16.2	11.5
二	甲 苯	7.3	2.0	1.4

第二表，第三表都說明了焦化溫度與粗苯組成的關係。

除溫度外，粗苯組成尚受下列因素的影響：

1. 揮發物與紅熱焦炭及紅熱磚牆作用的時間，這由焦化室裝煤後餘下的頂部空間大小決定，如空間較大，則發揮物停留時間較久，分解作用較劇，同時又由煤氣被吸出的速度決定，如速度較慢，則在高溫的空間停留較久，分解作用亦較劇。

2. 煤氣及副產物氣體在焦化室中的運動方向，許多次實驗證明，焦化室內揮發物是向煤塑膠層的兩面運動的。一部份向塑膠

層的冷側，即向煤的中心線側運動，然後再折向上升，穿越過紅熱焦炭的上層及高溫的爐頂空間；另一部份向塑膠層的熱側，即向磚牆側，運動。因而受到較劇烈的受解作用。

(2) 不飽和炭氫化合物 粗苯中不飽和炭氫化合物的一般含量為 5—15% 由於從粗苯提取不飽和炭氫化合物從未在工業中實現，因而其每種成份的含量尚未知道，粗苯分溜時不飽和炭化氫大部份都在下列二階段溜出：100°C 以前，然後在 150°—180°C，100°C—150°C 間溜出量很少。

由於粗苯中某種不飽和炭化氫與某種芳香族炭化氫的沸點幾乎一致所以粗苯如僅用蒸溜法是得不到純粹的產品的，如欲製造純苯及純甲苯，（即不含有不飽和炭化氫）該產品在最後蒸溜以前還必需用酸鹼洗濯除掉其不飽和化合物。

純品（純苯或純甲苯）中即使混有少量不飽和炭化氫就不易貯存，因為不飽和炭化氫受光的影響即起重合作用，使純品變成淡黃色或褐色。因而它的存在是有害的，粗苯蒸溜時它會留存於重苯中，這些不飽和炭化氫在製造古馬隆塑膠時是有用的。

(3) 硫化物 粗苯中硫化物的含量首先決定於淨煤中的含硫量，淨煤中含硫較多，粗苯中硫化物含量也較高，在蘇聯南方煉焦廠中粗苯含有的硫化物為 0.6—2.0%。

粗苯中的硫化物主要是（二硫化炭）— CS_2 （塞吩）— C_4H_4S 及（甲塞吩）— C_5H_6S

二硫化炭有臭味，易燃，當其氣體混有空氣在 150°C 時即起燃燒塞吩的物理化學性質與苯極相似，能與苯成任何比例的混合物，不溶於水，但易溶於濃酸。

粗苯中的甲塞吩有 *a* 及 *b* 兩種形態，當粗苯蒸溜時甲塞吩存留於甲苯中，因為甲苯的沸點與其相差僅 1°—2°C，濃硫酸能分解它。

(4) 氮化物 粗苯含有的氮化物即：吡啶鹽基— C_5H_5N ，甲

基吡啶— C_6H_7N ，二甲基吡啶及其他吡啶衍生物，所有這些總稱為吡啶鹽基。

吡啶為弱鹼性，與礦物酸及有機酸化合形成鹽尤易形成錯鹽，粗苯中加入硫酸，吡啶即可被除去，硫酸對粗苯中其他成份無作用。

粗苯中的吡啶含量為 0.01—0.5%

應該記得，今天焦廠中吡啶鹽基主要是由硫銨工場飽和器的母液中提取的，因為粗苯中吡啶鹽基的含量甚少，無提取的經濟價值。

(5) 酸性化合物 粗苯中主要的酸為：酚—(C_6H_5OH)，甲酚—($CH_3C_6H_4OH$)及古馬隆—(C_8H_6O)，酚按其構造式為醇，但由於酚基具有導電性，故為酸性，酚易溶於苛性鈉形成酚鈉，所以酚又稱為石炭酸。

古馬隆為雜環狀化合物。在強酸作用下能起縮合作用。工業上利用此作用取粗苯分溜段，在濃溜酸作用下製成古馬隆塑膠。

粗苯的含酚量為0.1—1.0%，有時高於此數，粗苯的古馬隆含量為0.7—1.5%，古馬隆的沸點為 $178^{\circ}C$ ，所以粗苯分溜時，大部份古馬隆集中於 150° — $180^{\circ}C$ 間，一小部份存留於溶劑油中，即留於 $180^{\circ}C$ 以上的溜出液中。 150° — $180^{\circ}C$ 間的溜出液中古馬隆佔20—45%，溶劑油中佔5—10%。

用焦油洗油或石油洗油獲得的粗苯其比重在0.881至0.968間，比重的高低是由粗苯中含有不同量的二硫化炭及溶劑油的關係，如含量較大，則比重也較大。

粗苯中及焦油中所含最重要化合物物理化學常數請看第4表

第 4 表

化合物名稱	化學式	分子量	標準狀況下的沸點	冰點	氣化熱 千卡/公斤	發熱量 千卡/公斤	比重	比熱 卡/克°C
二硫化炭	CS ₂	76.14	46.3	-111.3	84.0	247	1.263	0.238
苯	C ₆ H ₆	78.06	80.2	+ 5.4	94.2	783	0.879	0.415
苯酚	C ₆ H ₅ O	94.10	84.0	30	—	—	1.062	—
甲苯	C ₆ H ₅ CH ₃	92.06	110.5	95.1	86.8	936	0.866	0.400
吡啶	C ₅ H ₅ N	79.05	115.5	42	—	660	0.978	0.431
α 甲基吡啶	C ₆ H ₄ NCH ₃	93.06	130	—	—	—	0.949	—
β 甲基吡啶	C ₆ H ₄ NCH ₃	93.06	143	—	—	—	0.961	—
γ 甲基吡啶	C ₆ H ₄ NCH ₃	93.06	144	—	—	—	0.957	—
乙基苯	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	106.08	136.5	92.8	76.4	1090	0.868	0.412
對位二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.08	138.9	+ 15	81.1	1089	0.861	—
間位二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.08	139.2	54	82.3	1089	0.862	—
鄰位二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.08	144	27	82.5	1089	0.863	—
苯乙烯	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	104.06	146	—	—	1046	0.903	—
三甲苯	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.09	164	—	74.4	—	0.86	—
古馬隆	C ₈ H ₆ O	118.08	170	18	—	—	—	—
茚	C ₉ H ₆	116.09	178	3	—	—	—	—
酚	C ₆ H ₅ OH	94.06	182	+ 41	114.0	732	1.047	0.561
鄰位甲酚	C ₆ H ₄ OHCH ₃	108.07	190	+ 30	—	—	—	—
對位甲酚	C ₆ H ₄ OHCH ₃	108.07	200	+ 36	—	—	—	—
間位甲酚	C ₆ H ₄ OHCH ₃	108.07	200.5	+ 4	—	—	—	—
萘	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄	134.10	192	+ 80	—	—	0.838	—
萘	C ₁₀ H ₈	128.10	218	+ 80	75.4	1230	1.145	0.402

粗苯中各成份，當水汽蒸溜時各種相關數字，請看第五表。

第5表

物 質	760m/m 水銀柱 0°C時的 沸點	用水汽蒸 溜時的溫 度 °C	氣體中各成份的分 壓力耗 水銀柱		氣體中物 質含量%
			水	物 質	
苯	80.2	16.0	13.5	62.5	95.3
		69.2	225.0	535.0	91.0
		112.6	1173.0	1867.0	86.9
甲苯	110.5	30.0	35.32	40.8	85.4
		34.45	421.0	338.5	80.0
		46.0	75.1	1.2	7.5
酚	182.0	98.6	722.9	37.8	20.9
		141.4	2827.5	214.0	27.2
		45.8	74.38	1.64	11.7
磷位甲酚	190.1	98.84	729.14	30.0	19.3
		141.95	2871.0	171.3	25.3
		99.35	742.6	17.6	12.1
對位甲酚	201.1	142.56	2921.0	118.9	18.7
		99.30	741.3	18.0	12.4
間位甲酚	200.5	142.54	2929.3	120.6	19.0
對位二甲苯	138.9	92.2	571.0	188.0	65.3
		46.08	75.4	0.565	5.0
萘	218.1	99.33	741.8	18.1	14.4

第二章 蒸溜及精溜的原理

所有的液體混合物，按其成份的相互溶解度，可以分爲三類：

- (1) 其成份不具有互相溶解性的混合物
- (2) 其成份具有部份溶解性的混合物
- (3) 其成份具有完全溶解性的混合物

下面將研究二成份混合物，三成份混合物及多成份混合物的蒸溜與精溜原理。

第一節 二成份混合物的蒸溜

其成份不具有互相溶解性的混合物

絕對不互相溶解的液體是不存在的，但有很多情況，兩種液體的互相溶解度是如此微小，因而實際上就等於不互相溶解的液體，其中標準的例子爲輕油與水，甲苯與水及碳化氫與水。

根據相律，一個汽相中兩種互不混合的成份，處於平衡狀態自由度只有一個，這是說這個平衡系統的汽相重量比及其總的蒸汽能力均由溫度決定。當此混合物被加熱時，其成份蒸汽張力的變化正如在純態時一樣；其總的蒸汽張力等于其成份蒸汽張力之和，混合物的沸點在常壓下，低於其成份的沸點，與成份的比例

無關，而決定於成份的性質。

如兩種不相互溶解的液體混合物，在壓力保持不變的情況下進行蒸發，則混合物的沸點，及其發生的汽體組成不變，這樣，兩種不相互溶解的混合物，在不斷的由於外部供給熱能下，在常壓，常溫，常汽體組成情況下進行蒸溜，按道爾頓定律可用下式表示之。

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{P_A \times M_A}{P_B \times M_B} \quad (1)$$

G_A 及 G_B	汽體中成份A及B的重量
P_A 及 P_B	成份A及B的蒸張壓力
M_A 及 M_B	成份A及B的分子量

如互不相溶解的液體按這個比例混合進行蒸溜，就不會產生液液；相反地如混合不當就有液液，那時一個成份蒸完時，另一成份就不再繼續蒸出，因為這成份的蒸汽張力不足以克服原先的外壓，在熱能的供應下，液體的溫度升高到這個程度，其蒸汽張力能與外壓相等時，液液繼續蒸出，但溫度已較高。

因為實際上，絕對不互相溶解的液體並不存在，故由混合物的蒸出轉變到液液的蒸出，其界限並不明顯，當一種成份蒸完時，溫度開始上升，同時另一成份的蒸汽張力也增高，蒸溜過程並不中斷，而是由一個階段通順地轉到另一個階段，自然，混合物成份的互相溶解度越小，則與完全不溶解混合物的蒸溜過程的情況相似。

如用極緩慢的冷卻來代替加熱，則二種不互相溶解液體的平衡是不改變的，不會破壞的，其不同點僅在於汽相受冷卻影響在不變溫度下冷凝成液體，這個溫度稱為冷凝溫度，如汽體的冷凝在壓力不變的情況下進行，例如新汽體的送量是不變的，則不僅溫度不變，汽體組成也將不變。