

# 炼焦化学产品的精制 与加工利用

王五喜 编著

冶金工业出版社

# 炼焦化学产品的精制 与加工利用

王五喜 编著

冶金工业出版社

**炼焦化学产品的精制  
与加工利用**  
王五喜 编著  
责任编辑 许晓海

冶金工业出版社出版发行  
北京 百万庄大街22号  
新华书店总店科技发行所经销  
冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 16 3/4 字数 445 千字

1989年7月第一版 1989年7月第一次印刷

印数00,001~2,200册

ISBN 7-5024-0030-3

---

TQ·2 定价9.35元

## 序 言

以炼焦煤为原料，通过炼焦而获得的化学产品，在国民经济建设中具有很重要地位，它们是染料、农药、医药、合成树脂和纺织纤维、橡胶加工、金属和木材代用、化工制品和生活日用品的重要原料。过去由于各行业系统之间条块分割、经济信息交流不够，以致大量炼焦化学产品由于销路不畅或者产品质量指标不符合国内用户要求而停止生产，或作为废料烧掉；而其他行业，却不惜花费大量外汇外购。

为此，编著者多年来比较系统地收集和整理了国内外在炼焦化学产品深加工方面的试验成果和生产工艺的资料，结合目前国内利用炼焦化学产品进行深加工的可能达到的一般装备水平，归纳出一大批经过加工就能生产出有价值产品的中间体，列举其制取方法。本书的后半部分还介绍了利用这些中间体制备染料、农药、医药、合成树脂、人造纤维、橡胶加工、化工制品和生活日用品等产品的方法、工艺条件等，因而具有一定的实用性。当然，各行业的新产品多若繁星，不可能兼收并蓄，但同一系列的产品都具有一定的共性，因此本书专门就有机化学反应和焦化产品中间体制取中的共性进行了叙述，希望读者能举一反三。总之，目的在开拓煤化工和焦化工作者的视野，能走出门去；同时也向其他行业的同志招手，看看炼焦化学产品怎样服务于他们的行业。

本书共分为十章，并有一个附录。第一章简要介绍了当前炼焦化学产品的回收（着重在新的工艺）。并对精制产品的物理化学特性及用途作了简介，目的是使读者对炼焦化学产品有一系统了解。第二、三章介绍苯类、吡啶类、焦油类各单项产品的精制方法，这对焦化工作者来说是非常有用的。第四、五章通过有机产品反应机理的叙述和制取中间体的各种实例，比较系统而又具

有一定典型性地展示了各种合成的方法和工艺条件，以便读者在实际使用中能触类旁通。这一精神，也一直贯穿于以后各章节之中。第六章到第十章，介绍各行业利用炼焦化学中间体深加工成产品的方法、工艺条件。附录收集了制造中间体过程中所必需的各种非芳烃族有机化学试剂和无机药剂的制造方法。

本书除适用于煤化工、炼焦化学工作者外，对于上述专业的学生也可作为参考材料。与炼焦化学产品利用有关的行业的工作者则可作为借鉴。

由于编著者本人水平有限，内容可能有很多舛误之处，恳请读者批评指正。

编著者

1986年2月于北京

# 目 录

|                                                     |     |
|-----------------------------------------------------|-----|
| <b>第一章 炼焦化学产品概况</b> .....                           | 1   |
| 第一节 炼焦化学产品的回收工艺.....                                | 1   |
| 第二节 炼焦化学产品的理化特性.....                                | 26  |
| 第三节 精制炼焦化学产品用途简介.....                               | 41  |
| <b>第二章 苯类和粗轻吡啶类化学产品的精制</b> .....                    | 57  |
| 第一节 苯类产品的初步分离与精制.....                               | 57  |
| 第二节 苯初馏分化学产品——二硫化碳和环戊二烯的分离与精制.....                  | 73  |
| 第三节 从混合分废酸中分离和精制噻吩.....                             | 76  |
| 第四节 二甲苯异构体的分离和精制.....                               | 78  |
| 第五节 间、对乙基甲苯的回收与精制.....                              | 82  |
| 第六节 三甲苯异构体的分离和精制.....                               | 84  |
| 第七节 从重质苯中精制茚及茚满.....                                | 85  |
| 第八节 茚-古马隆树脂的生产.....                                 | 87  |
| 第九节 吡啶及其同系物的回收与精制.....                              | 90  |
| 第十节 从轻吡啶残渣中分离提取苯胺及甲基苯胺.....                         | 97  |
| 第十一节 从终冷水中提取黄血盐.....                                | 99  |
| <b>第三章 煤焦油化学产品的精制</b> .....                         | 101 |
| 第一节 焦油酚类的分离与精制.....                                 | 101 |
| 第二节 苯甲酸的提取与精制.....                                  | 107 |
| 第三节 工业萘、精萘、硫杂茚、 $\alpha$ -、 $\beta$ -甲基萘的提取与精制..... | 108 |
| 第四节 重吡啶盐基——喹啉、异喹啉、甲基喹啉的精制.....                      | 112 |
| 第五节 从洗油馏分中提取及精制吲哚和联苯.....                           | 116 |
| 第六节 从洗油馏分中分离和提纯二甲基萘同系物.....                         | 117 |

|            |                                   |            |
|------------|-----------------------------------|------------|
| 第七节        | 从洗油馏分中提取并精制芘、氢芴及蒽·····            | 120        |
| 第八节        | 从Ⅰ蒽油馏分中提取和精制蒽、呋啉、菲和<br>吡啶·····    | 122        |
| 第九节        | 从Ⅱ蒽油馏分中提取和精制萤蒽、2-甲基蒽·····         | 130        |
| 第十节        | 从沥青蒸馏物中提取并精制芘、2,3-苯并氧芴和<br>蒽····· | 132        |
| 第十一节       | 沥青精制(用CHERRY-T流程生产改质沥<br>青)·····  | 135        |
| 第十二节       | 针状沥青焦的制造·····                     | 140        |
| <b>第四章</b> | <b>制造化学中间体所用的转变方法·····</b>        | <b>142</b> |
| 第一节        | 磺化反应·····                         | 142        |
| 第二节        | 硝化反应·····                         | 153        |
| 第三节        | 亚硝化反应·····                        | 159        |
| 第四节        | 卤化反应·····                         | 160        |
| 第五节        | 生成氨基的方法·····                      | 161        |
| 第六节        | 酚性羟基的生成方法·····                    | 166        |
| 第七节        | 重氮化和偶合反应·····                     | 168        |
| 第八节        | 酰化反应·····                         | 172        |
| 第九节        | 脂烃化和芳胺化反应(生成脂胺基、芳胺基和烃<br>氧基)····· | 174        |
| 第十节        | 氧化反应·····                         | 176        |
| 第十一节       | 缩合和重排·····                        | 180        |
| <b>第五章</b> | <b>炼焦化学中间体的制取·····</b>            | <b>196</b> |
| 第一节        | 苯系中间体的制取·····                     | 196        |
| 第二节        | 苯酚系中间体的制取·····                    | 211        |
| 第三节        | 甲苯系中间体的制取·····                    | 216        |
| 第四节        | 萘系中间体制取·····                      | 223        |
| 第五节        | 蒽醌系中间体的制取·····                    | 237        |
| 第六节        | 含杂环结构中间体的制取·····                  | 250        |
| <b>第六章</b> | <b>中间体用于合成染料和有机颜料·····</b>        | <b>256</b> |

|            |                    |            |
|------------|--------------------|------------|
| 第一节        | 合成还原染料             | 256        |
| 第二节        | 合成分散染料             | 272        |
| 第三节        | 合成直接染料             | 285        |
| 第四节        | 合成碱性染料和阳离子染料       | 297        |
| 第五节        | 合成酸性染料和中性染料        | 304        |
| 第六节        | 合成硫化染料             | 312        |
| 第七节        | 合成冰染染料             | 319        |
| 第八节        | 合成活性染料             | 326        |
| 第九节        | 有机颜料的合成            | 338        |
| 第十节        | 荧光增白剂的合成           | 343        |
| <b>第七章</b> | <b>中间体用于合成农药</b>   | <b>346</b> |
| 第一节        | 合成杀菌剂              | 346        |
| 第二节        | 合成杀虫剂              | 353        |
| 第三节        | 合成除草剂              | 365        |
| 第四节        | 合成植物生长刺激素          | 373        |
| 第五节        | 合成杀鼠药              | 374        |
| <b>第八章</b> | <b>中间体用于合成医药</b>   | <b>377</b> |
| 第一节        | 合成外科用药             | 377        |
| 第二节        | 合成内科用药             | 387        |
| 第三节        | 合成神经系统用药           | 406        |
| 第四节        | 合成呼吸系统用药           | 414        |
| 第五节        | 合成性病用药             | 416        |
| 第六节        | 合成缓解药              | 419        |
| 第七节        | 合成透视造影剂            | 421        |
| <b>第九章</b> | <b>中间体用于人工合成树脂</b> | <b>425</b> |
| 第一节        | 用于聚酰胺类树脂的合成        | 425        |
| 第二节        | 用于聚苯硫醚树脂合成         | 432        |
| 第三节        | 用于聚酯类树脂的合成         | 434        |
| 第四节        | 用于与甲醛聚合类树脂生产       | 438        |
| 第五节        | 用于与乙烯聚合类树脂生产       | 445        |

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| 第六节 煤焦油残渣类树脂的合成.....           | 450        |
| <b>第十章 中间体用于日用化工制品的制造.....</b> | <b>453</b> |
| 第一节 用于制取表面活性剂.....             | 453        |
| 第二节 用于制取离子交换树脂.....            | 459        |
| 第三节 用于制取照相用显像药剂.....           | 467        |
| 第四节 用于制取橡胶药品.....              | 491        |
| 第五节 用于合成化妆用香精和食品调料.....        | 498        |
| 第六节 用于制作木材防腐剂.....             | 505        |
| <b>附录 常用合成化学试剂.....</b>        | <b>507</b> |

# 第一章 炼焦化学产品概况

## 第一节 炼焦化学产品的回收工艺

### 一、综述

煤是一个结构复杂的由很多苯环缩合起来的多环系物质，煤中的价键主要以碳原子结合，氢、氧、氮、硫等原子镶嵌在苯环之间，与碳原子结合在一起。煤分子团周围附有不规则的芳烃或直链系烃化合物，其设想的分子结构如图1-1。

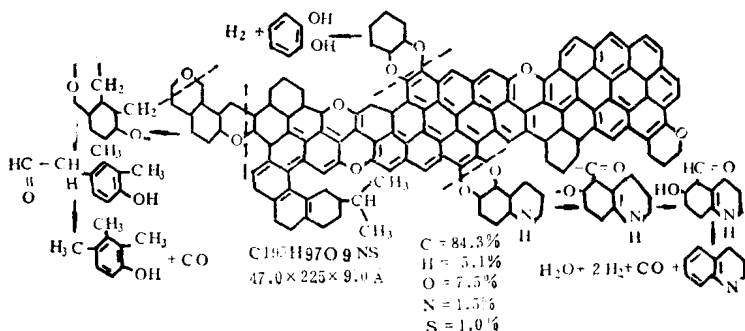


图 1-1 设想的煤分子结构

煤随着成煤年代增加，长期受地压、地温的影响和细菌的作用，直链系烃和镶嵌有氢、氧、氮等原子的价键在结构上是薄弱环节，首先断裂，形成气相或分子量小的分子团，向外扩散或吸附在煤层之间，同时多环系分子团进一步叠合而形成更大的分子团。其特征反映在元素分析上是氢、氧、氮等含量逐渐减少；反映在工业分析上是挥发分渐减；反映在矿相上是石墨化程度加深。从高挥发分煤种到低挥发分煤种之间，有一段煤种在加热时能粘结成块，煤分类学上称之为炼焦煤或结焦煤。

在隔绝空气的炼焦炉内，炼焦煤高温热裂解生成品种繁多的化合物，例如，由 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 直链系烃类和氢等组成焦炉煤气的主

要成分。缩环裂解后，含一个苯环的是苯系化合物，包括苯、甲苯、乙基苯和二甲苯、三甲苯的同分异构物；由两个苯环缩合的是萘系化合物，包括萘和甲基萘、二甲基萘的异构物，也包括芴联苯及苊等；含三个苯环缩合的是蒽系统，包括蒽、菲和萤蒽等；含三个以上缩合苯环的是多环系化合物，包括苊、蒾、苊等。煤中的氧、氮、硫等成分，在热裂解中除了一部分生成一氧化碳、氨、氰化氢、硫化氢气体进入焦炉煤气外，更多的是与苯环或多环体结合，形成一系列复杂化合物。例如含氧的苯环生成酚、甲酚、二甲酚或苯二酚等系列；含氧的萘环生成萘酚、萘二酚等；氧也能存在于苯环或者萘环的直链系烃侧链上，在高温下经过闭环反应，生成杂环含氧化合物，例如古马隆、氧芴等；少数未经闭环反应的，则形成带羧基化合物，例如苯甲酸等。氮在裂解出来的化合物中进行闭环反应，可以生成吡啶、吡咯、甲基吡啶、二甲基吡啶等，也可以与苯环闭环反应生成喹啉、异喹啉等，此外还可生成吡嗪、吡啶、吡啶、苯并喹啉、苯并咪唑以及苯胺、萘胺等化合物。苯腈是碳与氮原子直接化合的为数不多的例子。硫与碳原子直接结合组成二硫化碳 存在于焦炉煤气中；硫与直链系化合成为噻吩，与苯环缩合成硫杂茚。与萘化合生成萘硫酚，这些都可以看到硫的踪迹。现在还说不清楚煤热裂解的化学产品究竟有多少种，根据日本《焦油工业手册》记载 能叫出名字的大约有500多种。目前西欧工业先进国家如西德 从炼焦煤中可以提取出200多个品种、500多个规格的产品；我国经过试制，可以小批量生产的大约146个品种、正式生产的为50多个品种，和国外相比还有较大差距。50多个品种的含量约占煤化学产品总量的95%。搞好这些品种的回收与精制加工利用，对国家的经济建设将会起到很大作用。

以高温箱式炼焦炉炼焦，根据装炉煤挥发分高低不同，其粗制产品产率大致如下：

|    |          |      |          |
|----|----------|------|----------|
| 焦炭 | 73~78%   | 粗苯   | 0.8~1.1% |
| 焦油 | 2.5~4.5% | 净化煤气 | 15~18%   |

纯氨 0.25~0.4%      硫化物 0.2~1.5%

这类粗制产品的回收工艺，在焦化专业的专著和教科书中早有详细论述，不再重复。现在简要补充一些较新的技术资料。

## 二、氨回收新工艺

### (一) 全冷凝法硫铵粗吡啶回收

过去从炼焦煤气中生产粗吡啶的方法，都是采用剩余氨水经蒸氨柱蒸出的氨气，中和硫铵母液中的硫酸吡啶，从而分解出粗轻吡啶。但自从采用先脱酚、后蒸氨的工艺以后，经溶剂油脱酚后的氨水中含有1000毫克/升左右的溶剂油，在进入蒸氨柱蒸氨时，水中所含溶剂油绝大部分转入氨气中，与氨气同时蒸出。带油氨气进入吡啶中和器，除小部分在中和器中冷凝进入回流母液外，大部分溶剂油均转入粗轻吡啶中，从而使粗轻吡啶质量大幅

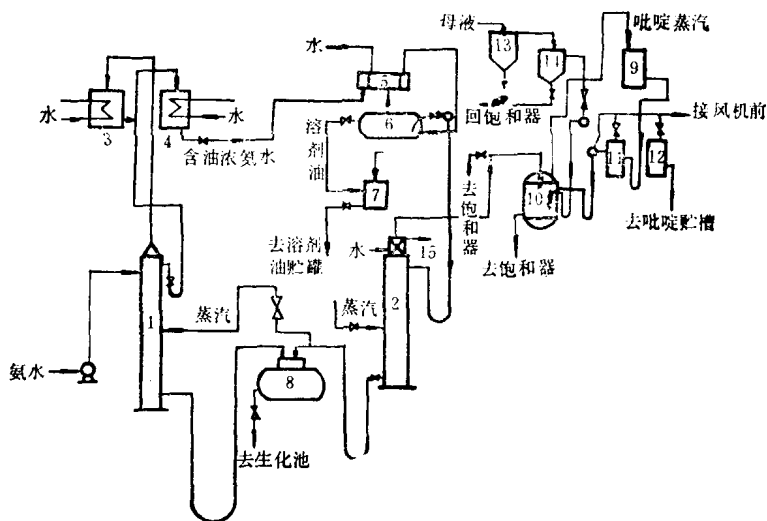


图 1-2 全冷凝二次蒸氨回收轻吡啶工艺

1—1号蒸氨塔；2—2号蒸氨塔；3—氨气分馏器；4—氨气冷凝器；  
5—列管冷却器；6—油水分分离器；7—溶剂油罐；8—废水罐；9—  
吡啶冷凝冷却器；10—吡啶中和器；11—吡啶结晶槽；12—吡啶计  
量槽；13—结晶槽；14—沉淀槽；15—套管冷却器

度下降：比重由1.01~1.012下降到0.9~0.94，吡啶盐基含量由70~80%下降到30~60%，中性油含量由17~27%增加到30~60%，不能用于精制吡啶生产。所以过去硫铵吡啶流程中的吡啶部分一直处于停工状态。

新工艺采用全冷凝二次蒸氨法，以净化入中和器的氨气，回收溶剂油并生产合格的粗轻吡啶产品。这一工艺流程，已于1984年先后在鞍钢和首钢生产上采用，使用效果良好。全流程如图1-2所示。

氨水从1号蒸氨塔顶部进入，蒸出的含溶剂油氨气进入氨气分缩器3，部分冷凝液打回流，未冷凝氨气进入氨气冷凝器4和列管冷却器5全部冷凝成浓氨水，浓氨水在油水分离器6中将溶剂油分出，上部为溶剂油，卸入溶剂油贮罐7，然后送去溶剂油贮罐。下部为浓氨水，装入2号蒸氨塔顶部，用蒸汽加热。蒸出的氨气通过顶部冷凝器15提浓，然后大部分送回铵饱和器，小部分送入吡啶中和器10，与由结晶槽13、沉淀槽14溢流出来的硫铵母液在此进行中和反应。一般进入中和器的母液温度控制在50~70℃之间。由于中和所产生的中和热能将母液温度提高到94~97℃，在此温度下吡啶蒸气和氨、二氧化碳同水的混合物，过吡啶冷凝冷却器9将吡啶全部冷凝到30℃，进入结晶槽11及吡啶计量槽12，获得的粗轻吡啶（其回收率约为含量的50~70%）的组成为：

|               |        |                |        |
|---------------|--------|----------------|--------|
| 纯吡啶           | 40~45% | $\alpha$ -甲基吡啶 | 12~15% |
| $\beta$ -甲基吡啶 | 10~15% | 二甲基吡啶          | 5~10%  |
| 残渣油           | 15~20% |                |        |

其质量指标如表1-1

其质量达到部颁标准。

回收的溶剂油质量如表1-2。与原来的萃取用溶剂油基本一样。

## （二）弗萨姆（PHOSAM）法生产无水氨

1968年美国钢铁公司在克莱尔顿厂试验成功以磷酸二氢铵溶

表 1-1 粗轻吡啶质量

| 指 标          | 比重 $D_4^{20}$ | 吡啶及其同系物(干)  | 含 水         |
|--------------|---------------|-------------|-------------|
| 回收粗轻吡啶       | 1.002~1.010   | 90~98%      | 35%         |
| 部标(YB299-64) | $\geq 1.012$  | $\leq 60\%$ | $\geq 15\%$ |

表 1-2 回收的溶剂油质量

| 指 标  | 比重 $D_4^{20}$ | 初馏点, $^{\circ}\text{C}$ | 干点, $^{\circ}\text{C}$ | 200 $^{\circ}\text{C}$ 前馏出, 毫升 |
|------|---------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 萃取用油 | 0.852         | 153                     | 213                    | 95                             |
| 分离出油 | 0.872         | 147                     | 235                    | 93                             |
| 分离出油 | 0.873         | 146                     | 223                    | 94                             |
| 分离出油 | 0.873         | 146                     | 223                    | 94                             |

液吸收煤气中氨生成磷酸氢二铵溶液, 然后加热将氨解吸, 获得纯度极高的无水氨新工艺, 即弗萨姆流程。该工艺具有设备投资省、流程简单、氨回收率高、纯度高的优点, 因此在七十年代已在美国、日本、加拿大、巴西、瑞典等地建了十多套该设备, 均已顺利投产。

该工艺的基本操作原理是: 在二段空喷塔中以磷酸二氢铵溶液(浓度约为480~500克/升)在40~50 $^{\circ}\text{C}$ 温度下与焦炉煤气接触生成磷酸氢二铵。吸氨后的富液R值(即 $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ 克分子比)可达1.8~2.0。塔后煤气含氨可达0.1克/米<sup>3</sup>以下。生成的磷酸氢二铵溶液在加压到1.372兆帕的汽提塔中加热到100~110 $^{\circ}\text{C}$ , 然后通入精馏塔解吸, 可获得纯度在99.9%的无水氨, 其氨的回收率可以达到99%。弗萨姆无水氨具体生产流程如图1-3所示。

美国钢铁公司应用研究室在克莱尔顿厂建立的那套弗萨姆法工业装置, 处理煤气量为20万米<sup>3</sup>/时。从吸收塔1上部喷洒磷酸二氢铵溶液, 与焦炉煤气直接接触。从塔顶出来的焦炉煤气中氨

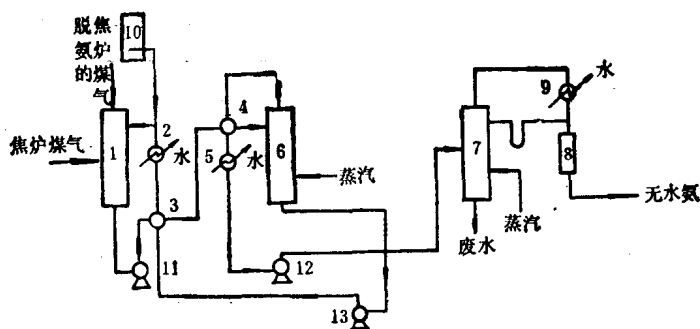


图 1-3 弗萨姆无水氨生产流程

1—吸收塔；2—冷却器；3、4—换热器；5、9—冷凝冷却器；6—加  
压汽提塔；7—分馏塔；8—中间槽；10—磷酸高位罐；11、12、  
13—泵

的脱除率可达98~99%。吸收塔底出来的富氨液，用泵打入换热器3，再与汽提塔顶出来的蒸汽在换热器4中换热后进入汽提塔。当富氨从塔顶流下时，利用吹入塔下部的蒸汽，将吸收的氨进行解吸；而从汽提塔底出来的磷酸二氢铵溶液，经换热和冷却后送入吸收塔循环使用。出汽提塔的氨气经换热和冷却后，进入分馏塔7，提纯可得含氨99.9%的无水氨，其他杂质为：水100 ppm、油、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_2$ 等各2~3ppm，不凝缩气体0.1毫克/升。

弗萨姆法的试剂和动力消耗如下：

|                                   |               |
|-----------------------------------|---------------|
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ (换算成100%) | 0.0074公斤/公斤氨  |
| $\text{NaOH}$ (换算成100%)           | 0.01公斤/公斤氨    |
| 水蒸气 (1.764兆帕)                     | 9~10公斤/公斤氨    |
| 冷却水 (最高温度下循环量)                    | 150~250公斤/公斤氨 |
| 电力                                | 0.22千瓦小时/公斤氨  |

磷酸 (按100%计) 的损耗量为0.0075吨/吨无水氨。使用设备的材质为普通不锈钢。

### 三、两塔式粗苯回收

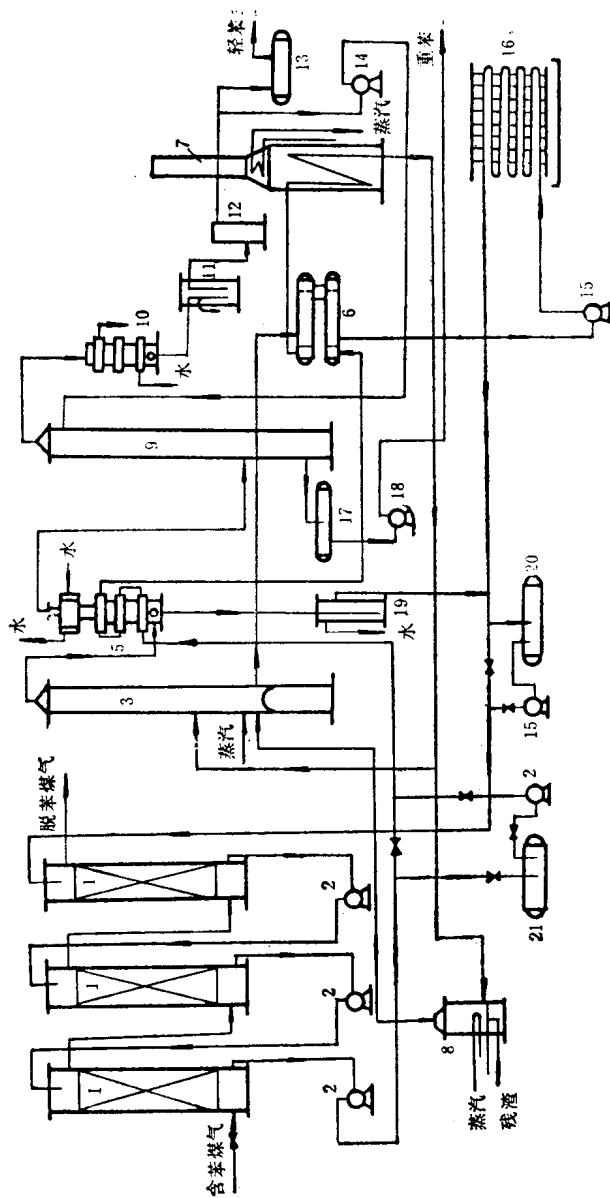


图 1-4 两塔式粗苯回收流程

1—吸苯塔；2—富油泵；3—吹苯塔；5—冷凝器；6—贫富油换热器；7—富油预热器；8—再生器；9—再生塔；10—冷分离器；11—油水分离器；12—计量槽；13—贮罐；14—轻苯循环泵；15—贫油泵；16—贫油冷却器；17—重苯冷却器；18—泵；19—油水分离器；20—贫油贮罐；21—富油贮罐

两塔式粗苯回收流程已日渐被国内焦化厂采用，它具有产品回收率高、质量稳定、能耗低等特点。其流程如图1-4所示。

出冷凝器的煤气顺序进入三台洗苯塔，洗油按逆流洗涤原理喷入塔内进行吸苯，出（1）号洗苯塔的洗油含苯量约为2.5%左右，称为富油。富油在分缩器下面的三格中被脱苯塔来的蒸汽加热到70~80℃，然后进入管式贫富油换热器被温度为130~140℃的热贫油加热到90~100℃，最后于富油预热器中用大于0.784兆帕的间接蒸汽（或在利用煤气加热的管式炉中）加热到135~145℃，再从脱苯塔的第12层塔板进入塔内。

富油中绝大部分粗苯、洗油中轻质馏分和易升华的萘由洗油中蒸出来，并与一定数量的水蒸气从塔顶逸出。温度比富油预热温度约低1~2℃的油气和气混合物进入分凝器下面三格中与富油换热，并在分缩器顶上一格用冷水冷却，从而使大部分洗油蒸气及水气冷凝下来。从分缩器顶部逸出的即为粗苯蒸气。控制脱苯塔出口蒸汽的温度在88~92℃（比生产一种苯的高2℃），以保证粗苯的质量。

粗苯蒸气进入两苯塔中，在此将粗苯分馏成两种馏分即轻苯和重苯。将从塔顶逸出的轻苯温度控制在73~78℃，在冷凝冷却器中冷却到25~35℃，最后进入回流槽，一部分用泵打向两苯塔作回流，一部分送到精苯车间油罐。

两苯塔的提馏段由三层高泡罩塔板组成，设有间接蒸汽加热蛇管，并送入少量直接蒸汽，用以加热底部的液体，提取其中的低沸点组分。两苯塔的底部温度保持在150℃左右。

由两苯塔底部出来的重苯进入重苯冷却器，冷却到45~50℃，送入焦油精制车间的重苯贮槽。

从脱苯塔底出来的洗油含苯为0.3~0.5%，称为贫油，温度比富油预热温度约低3~5℃（130~140℃），自流入贫富油换热器，经与富油换热后冷却到110~120℃，然后用泵打到贫油排管冷却架，用水喷淋冷却到25~30℃，送回洗苯塔喷淋。

为了保持循环洗油的质量，在富油入塔前的管路上抽出1~