

焦化萘

Д. Д. 崔科夫 Б. М. 巴茨 著 王福成 译

2.64

冶金工业出版社

焦 化 萘

〔苏〕Д.Д.翟科夫 Б.М.巴茨 著

王福成 译

冶金工业出版社

长

内 容 提 要

本书是根据苏联冶金工业出版社1981年出版的《Нафталин кокс-охимический》一书翻译的。

书中介绍了焦化工业热裂解烟煤时制取萘的加工方法；叙述了萘，特别是煤加工基地得到的萘的生产发展和需要的现状和远景；介绍了计算商品萘制取工艺过程时所需要的萘及其伴生物的性质；讨论了从煤焦油及其馏分中分离萘的方法和清除杂质的方法。

本书适用于生产和使用萘的部门的工程技术人员和科研人员，同时也适用于化学和化工专业的师生。全书共附插图56幅，表63个，参考文献221则。

本书第一至四章由王永年校对，第五至八章由高彬升校对。

焦 化 萘

〔苏〕Д.Д.翟科夫 Б.М.巴茨 著
王福成 译

冶金工业出版社出版

（北京北河沿大街嵩祝院北巷39号）

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张7 3/4 字数204千字

1985年10月第一版 1985年10月第一次印刷

印数00,001~1,800册

统一书号：15062·4289 定价1.80元

序 言

有机合成工业所用的各种芳香族原料中，萘和苯均为重要原料。

多年来，焦化工业是这些产品的主要供应者。但由于石油化学的发展，这一情况发生重大变化。苏联和其他一些国家一样，由石油化学工业生产的苯越来越多。虽然许多国家已组织石油化学工业生产萘，但焦化工业仍占有重要地位。

从苏联情况看，目前焦化工业仍然是唯一的萘供应者。可以想象，这种状况会持续若干年。在萘加工方面，焦化工业积累了丰富经验。

本书阐述了煤系萘生产问题。关于这个问题的报道，分散在许多不定期文献中，即使在一些专讲煤焦油加工的技术书中介绍也并不详细^[1~4]，其中有些书已经陈旧。

我们编著的这本书是专谈煤系萘的科技书，尽可能做到全面收集和阐明萘加工的科研成果和探讨焦化工业中萘加工各个方面的问题，总之，这本书的使命是解决有关文献中尚未解决的问题。

近十年发展的煤系萘生产技术，有不少生产过程已不适应现代需要。因此，作者认为，在书中不仅应当阐明现有方法，而且还应向读者指明进一步改进萘生产工艺过程的方向。

在这个领域的科研和实践的建立和发展中，在苏联，除科研和设计院所（乌克兰煤化学研究所、东方煤化学研究所、国立焦化设计院）外，许多厂试验室，特别是马凯耶夫卡焦化厂中心研究室和顿涅茨克酚厂研究室的工作很出色。苏联一些高等院校专业教研室也对此领域作出有益的和实用的研究。

应当指出，在许多专论煤焦油加工，其中包括萘生产理论和实践的著作中，以《煤焦油物理化学》一书的作者W.W.斯文托

斯拉夫斯基 (Swientoslowski) 为首的波兰学者的著作是出类拔萃的。

在整理大量资料时疏忽是在所难免的，但我们力求全面总结这样众多论文中讲到的有关经验，渴望能在本书中更好地反映出这种产品主要生产问题。

我们认为，这本书唯一不足之处，是没有讨论萘加工设备的计算方法，但在书中介绍了这些计算方法的有关文献来源。按我们意图，这本书的主要任务是收集已积累起来的萘加工经验和萘加工工艺过程设计及计算所需的数据和情报。

究竟这种打算做到什么程度，由读者来评价，衷心欢迎对本书提出意见。我们希望我们的劳动能对炼焦化学、石油化学和化学工业广大专家读者有所裨益。

在筹备写作这本书时，不幸本书作者之一知名的萘专家Б.М.巴茨 (Паз) 逝世了。他的逝世是焦化工业一大损失。我们说，Б.М.巴茨仍是完成本书写作的作者之一。

热忱感谢В.Е.波利瓦洛夫 (Привалов) 教授对本书内容提出的宝贵意见，衷心感谢Т.И.尼斯先巴依 (Ниссенбай) 和Л.А.库拉吉娜 (Кулагина) 帮助本书的打字工作。

目 录

序言	III
第一章 萘及其在国民经济中的意义	1
第一节 由煤制取化学原料	1
第二节 煤焦油萘	2
第三节 萘的利用远景	6
第四节 对萘质量的要求	10
第二章 煤焦油是萘的来源	17
第一节 炼焦化学产品的生成	17
第二节 煤分解产物的热化学转化	19
第三节 萘在炼焦产品中的分布	28
第四节 煤焦油的组成	29
第三章 煤焦油中萘及其伴生物的性质	41
第一节 萘的性质	42
第二节 有个别伴生物的萘系及其某些性质	56
第三节 煤焦油馏分、油和伴生物的性质	70
第四章 煤焦油精馏	79
第一节 原始情况	79
第二节 真沸点曲线	84
第三节 一次蒸发	86
第四节 煤焦油精馏	92
第五节 萘馏分分离方法	94
第六节 精馏计算	102
第五章 萘用结晶法分离和净化	113
第一节 一般概念与工艺过程的分类	113
第二节 工业萘的分离	119
第三节 萘馏分结晶设备	128
第四节 相的机械分离方法	134
第五节 工业萘联合制取方法	140
第六节 萘的结晶净化	148

第六章	萘用精馏法和其他换质法分离	159
第一节	概述	159
第二节	萘的连续精馏	164
第三节	间歇精馏	167
第七章	萘用化学法净化	173
第一节	硫酸净化法	173
第二节	用添加物的硫酸净化法	186
第三节	催化加氢净化法	203
第四节	其他工业萘化学净化法	220
第八章	萘及含萘产品的分析问题	226
第一节	萘含量的测定	226
第二节	萘中杂质的测定	230
	参考文献	235

第一章 萘及其在国民经济中的意义

第一节 由煤制取化学原料

各种可燃矿物从来就是化学工业的基本原料，其中煤、石油和天然气尤其重要。多年来，可燃矿物主要作为能源^[5]。例如，现在石油和天然气及其加工产品有90%以上是做能源使用，只有7~8%做为化学工业的原料，从煤中得到的产品用于化学加工不到1%。长期来，煤是世界热能平衡的基础。但是，从本世纪50年代起，煤在世界能源平衡中的比重逐渐减少。如果1950年这个比重为50%以上的话，那么到1970年由于石油和天然气顶替煤的结果降至30%。然而，煤藏量要比石油和天然气藏量多许多倍，在能源预测时不能不考虑这一因素。推测1990年美国用煤制造的气体 and 液体燃料将成为主要能源。

将来，原子能占据重要地位。根据国际原子能委员会的预测^[5]，本世纪末60%以上的电能是原子能电站提供的。

随着动力用的各种可燃矿物将被原子能、热核反应能等能源大量代替，用于化学产品生产的可燃矿物比重将急剧增加。现在很难预计化学工业消耗各种可燃矿物的比例，但可以断定，由于煤藏量十分丰富，在确定可燃矿物的比例关系时，煤将占重要地位。

对煤高温炼焦这一主要煤化学加工方法来说，它的主要任务是制取符合一定技术要求的冶金焦。因此，这个炼焦全过程，如选择煤料、备煤、选择炉型、焦炉加热制度等都要服从于制造冶金焦这一基本任务。这样，长期来，将炼焦时产生的化学产品叫做“副产品”不是偶然的。虽然在现代焦炭生产规模的条件下获得的化学产品数量非常多，但还没有完全开发利用烟煤的各种化学加工途径，以制取化学原料。

最近发展起来的石油化学工业，使焦化工业作为有机合成原

料来源的地位下降。不久前,焦化工业还是生产从苯到萘及其衍生物的几乎所有品种芳香族原料的主要基地,但目前石油化学工业已能大量生产这些产品。特别是在发达的资本主义国家,这种情况尤其明显,绝大多数芳香族原料是由石油化学工业提供的。

二十世纪七十年代由于出现世界能源危机,迫使许多国家重新考虑烟煤合理利用的问题,因为烟煤的藏量几乎超过石油和天然气藏量百余倍。在用煤制取化学原料方面,炼焦工艺的效果不如其他工艺,炼焦时在一定阶段要完成结焦的主要目的,几乎有80%煤物质以不挥发的残余物,即焦炭的形式存在。因此,研究了许多其他能把煤物质85%转化为化学产品的方法。例如,碳化物和碳化学制品公司法,用煤制取的焦油型液体产品数量要比炼焦法得到的产品数量大几倍,而且这种产品本身比高温煤焦油含萘大4~7倍,含酚大60~80倍,含喹啉盐基大300~500倍^[6]。

生产无烟固体燃料的英国低温干馏公司研制了另一种用煤制取化学产品的方法^[7]。这个公司用它研究的方法,除生产民用燃料外,把得到的全部焦油都加工成化学产品,因此获得盈利。可以预见,遵循这条工艺路线,煤将成为化学工业的原料。相信在最近几十年中,煤的利用将发生根本变化,会出现发展起来的煤化学工业。除炼焦工艺已成熟外,现在对煤化学加工方法做得不够,也不十分明瞭。然而,这个问题既然已提出来,无疑将会在近期得到解决。

因此,本书阐述的煤焦油萘生产问题具有特殊意义,因为书中提到的和焦化工业已采用的萘生产方法中,许多方法在制定煤焦油深加工工艺时需加以考虑,对发展起来的煤化学工业,以及对与萘加工有关的化学家和石油化学家也有裨益。相信向石油化学家介绍焦化工业积累的经验会有用的。

第二节 煤焦油萘

现在,烟煤加工产品中,萘的生产形势很好。随着炼焦条件日益严格,萘的收率明显增加。目前,甚至在生产工艺还未改进

的情况下,苏联单靠煤焦油萘亦可应付国民经济对萘的全部需要。

将来,在发展能大幅度增加萘资源的新的煤加工工艺时,同时改进煤焦油萘的生产工艺,完全可以依靠煤化学工业满足对萘的需要。对煤焦油萘和石油萘的生产工艺操作比较,决不能说石油萘生产工艺简单。煤焦油萘的生产包括以下工序:煤焦油精馏,分离出萘馏分或进一步加工为工业萘,工业萘的净化,精制。可以看到,将来在煤化学生产中,萘制造技术会有很大变化,萘制造方法将更为简单,而且经济。但是,以裂解石油焦油为原料生产石油萘(最好的方法)作为例子,这种方法需要有下列工序组成:从石油焦油精馏中,切取70~280℃馏分,此馏分在管式炉内在甲烷—氢气气氛中加氢裂解(二次裂解),分出烷基芳族烃和苯,再在硅铝酸盐催化剂上净化萘,烷基芳族烃加氢脱烷基,分离商品苯和萘。

因此,将来采用可燃矿物,特别是烟煤,热裂解工艺生产萘的方法是有前途的。尤其是,为保证煤气和液体燃料的需要(由于开发了同时获得萘的可能性)而发展的煤化学工业更有前途。再想用其他资源来生产萘,其合理性是值得怀疑的。

因此,正确地 and 客观地预测萘的生产前景,不应受目前仅有的煤焦油萘资源的限制。对不同的萘生产方法的经济对比评价应当是严格的。本书有意地对处于不同试验阶段的,如处于实验室试验或半工业试验阶段的萘生产工艺的技术经济指标,同已工业化的萘生产工艺的技术经济指标作比较。譬如,还没有将苏联工业中应用的石油萘生产方法与焦化工业中已实际应用的萘生产方法作比较。但是,与相比的石油萘生产方法处于同一试验研究阶段的煤系萘的前途方向不予讨论。

传统的煤系萘生产系统包括有以下工序:煤焦油分馏,切取萘馏分,萘馏分结晶,随后用机械办法(离心分离法和压榨法)分离出液相。这时得到的所谓压榨萘即可单独使用(制造邻苯二甲酸酐、合成鞣料等),也可作为深度净化的原料,以制取有机合成工业用的高纯度萘。压榨萘硫酸净化法是最普遍采用的方法。

目前许多国家采用这种工艺系统，只是方案有所不同。

在保持这个原系统的情况下，对此系统的改进研究有以下几方面的进展：

1) 改进煤焦油分馏过程，以降低萘在非萘馏分中的损失和制取浓萘馏分（83~85%）；

2) 采用强化的连续设备来改善结晶过程，特别是改善浓馏分结晶过程；

3) 采用比较先进的设备（自动离心机、半自动化和全自动化液压压萘机、螺旋压萘机等）来改进液相分离过程；

4) 从研制连续净化过程和使用能强化该过程的各种添加剂（甲醛、不饱和化合物等）等方面来改进压榨萘的硫酸净化法。

但是，所有这些改进都没有克服原有工艺系统的固有缺点，在各生产工序中，萘损失仍然相当大；工艺流程庞大，特别是处理压榨分离液问题时；达不到萘车间萘含量卫生标准。

目前，苏联和其他国家工业发展的一个特点是增加工艺设备的能力。

采用大能力的设备能保证收到很大的经济效益、改进劳动生产率指标、减轻生产过程自动化任务。如果说所述改进方向已在煤焦油分馏和苯加工上实施，那么到目前为止萘生产还分散在许多工厂。这导致需要很多生产能力小的设备，使技术经济指标低。

把改进压榨萘净化过程的研究工作坚持下去，一般说来没有前途，因为这种产品的生产工艺已陈旧，并且不能满足现代要求。因此，开发任何新的压榨萘净化方法，不能保证形成煤系萘主要生产工艺的革新。这种革新要提高萘的质量和降低生产成本，并符合下列要求：

1) 最大限度集中萘的生产，同时增大单机生产能力；

2) 增加萘收率，从而降低煤焦油精馏阶段和商品萘生产阶段中萘的损失；

3) 提高劳动生产率；

4) 杜绝任何有害放散物向大气排放；

5) 生产过程最大自动化。

上述五项要求无论对传统的或新设计的萘生产方法都完全适合。在萘加工方面，已拟出下列新的方向：

- 1) 精密精馏萘馏分，以获得邻苯二甲酸酐用萘；
- 2) 用结晶—熔融法加工萘馏分；
- 3) 加氢净化萘馏分，随后精馏精制物。

另外，提出用裂解加工较宽的煤焦油馏分办法增加萘资源的问题。为了取得优质最终产品，这里提出的要求和方向价值很大，但可能对其中某一点有不同看法。

对用精密蒸馏法从煤焦油萘馏分中制取萘的方法（将在第六章讨论）有一定限制。用这种方法在良好的条件下可以制取质量符合生产邻苯二甲酸酐要求的萘。但这种方法只适用于硫茛含量相当低的煤焦油。

结晶—熔融法（将在第五章讨论），如果为实现这一方法研制出高效率的连续设备和在此流程中得到的最终产品不需要进一步化学净化的话，才有技术意义。

为了制取精萘，无疑催化加氢净化法是最适宜的，不仅因为此法解决了直接用萘馏分生产精萘的问题，而且也因为此法能保证有效地加工硫茛含量高的原料，不存在有害放散物排入大气的问题，而且技术经济指标很高，特别是萘收率很高。这个方法另一特点是能集中生产，适于建立大能力装置和引进石油化学工业已掌握的连续设备。开发以焦炉煤气为氢源用于催化加氢净化法生产煤焦油萘的工艺技术和利用硫茛加氢产生的硫化氢制造元素硫或硫酸，这得以使此法列入现代焦化生产中。

上述目的在于通过所谓宽馏分加氢裂解，从煤焦油中得到数量更多萘的研究路线，将在后面（第七章）讨论。这个工艺过程可以使焦化工业为有机合成工业提供的原料品种规格统一。对于有机合成工业来说，由于物质有可能同时进行合成和互相转化，最好使用少数高质量、高纯度品种的原料。对焦化工业来讲，从组织生产和统一工艺过程与设备的角度来看，集中生产单一大批

量高质量产品也是合理的。所讨论的工艺，能得到纯度相当高的萘，可以解决这个问题。这个工艺是否有意义，要看萘的需要量和煤焦油其他组分转化为萘的合理性来决定，因为这些组分在将来可能有它自己的用途。在这个工艺中，用精馏或结晶分离萘的方法与其他含萘产品用的方法相同。

由于近年焦化工业所做试验研究的结果，组织生产符合现代和远景要求的煤焦油萘完全成为现实。不久的将来，一定会出现新的工艺，根本改变化学工业用的这种最重要原料的生产面貌，以代替老的生产煤焦油萘的工艺。如果估计到萘在焦化工业有很大的资源，这种前景就显得更重要。

不能不指出，采用任何新的萘生产流程，都必然要把老的萘生产车间淘汰，到那时候其中不少车间已折旧完毕。如果考虑到煤焦油萘新生产工艺的经济指标和社会需要，那么大概不至于怀疑此工艺的合理性。

第三节 萘的利用远景

萘的生产技术和生产规模，在很大程度上取决于对萘的需求量和对萘质量的要求。萘使用范围将会扩大。萘的利用方向，过去不只一次改变过，将来也要改变。西德就是个例子，它是萘利用非常好的国家。萘消耗总量将会增加，对萘质量的要求也将改变。上述情况要求人们熟知萘及其伴生物的性质和掌握萘加工的各种方法，以便针对用户要求的变化最佳地利用这些方法。

1819年，加尔坚（Гарден）首先在煤焦油中发现萘^[212]。许多年来，把这种产物当作烟煤生产煤气时的有害杂质同粗萘一起抛弃。

1861年，鲁先（Руссен）首先从萘出发合成萘茜，他是最早实现以萘为原料合成染料的。多年后，这个方向被扩大了并提高了对萘的认识。

研制出用萘制造邻苯二甲酸酐的工业方法，对萘生产发展影响很大。1896年，BASF公司最早发现了萘的氧化反应。但是，

1916年研制萘的汽相催化氧化方法才是这方向的转折时期，而美国和德国公司否认此法的领先权。

1925年研制成以邻苯二甲酸酐为原料制取塑料的工艺，这也对萘需要量的增加产生巨大影响。

关于萘生产和利用问题，苏联文献中 М.С. 李特维年科 (Литвиненко) 和 И.М. 诺萨列维奇 (Носалевич) 作了相似研究^[8,9]，稍后发表了论文^[10~12]。现代的萘利用方向用下列图解 (图 1) 加以说明^[3,138页]。

煤焦油萘的生产规模决定于煤焦油的生产规模，而煤焦油的生产规模又与钢铁生产规模有关。

1964年，世界煤焦油产量约为1600万吨/年^[13]。在同一时间，西欧这种产品的产量由1960年的650万吨降到1972年的400万吨。主要原因是压缩了用煤生产煤气 (特别是英国)，高炉冶炼用焦量同五十年代初比几乎减少了一半。因为现在这两种情况实际上已不存在，可以预料到以后煤焦油加工量会增加。

六十年代末期，世界萘产量 (基本上是焦化工业生产的) 超过100万吨。少量萘是由美国采用石油萘衍生物脱烷基生产的，在萘平衡中没有太大意义。六十年代世界萘产量数据列于表 1。

表 1 各地区萘产量占世界萘产量的百分数，%

地 区	1960年	1964年	1969年	1971年
东欧各国	19	17	19	23
西 欧	40	38	30	29
美 国	33	36	36	34
亚 洲	7	8	13	12
澳洲和非洲	1	1	2	2
世界产量, 千吨	750	980	1200	1000

1974年，此产量降到75万吨/年，其中西欧占1/4，而西德为14%^[14]。苏联的萘产量占世界的第二位。苏联这种产品产量增长的情况 (以1950年为100%) 以下列数据说明: 1960年为410%，1970年为633%。苏联各年萘需要结构 (%) 如下^[9]:

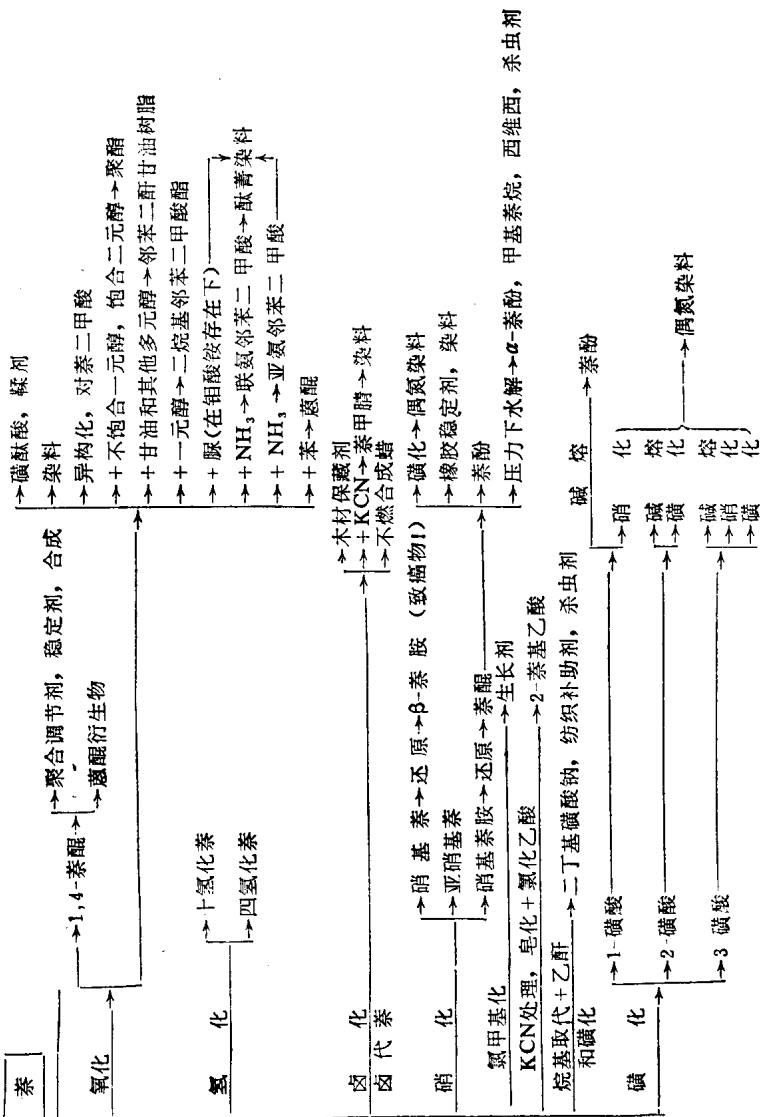


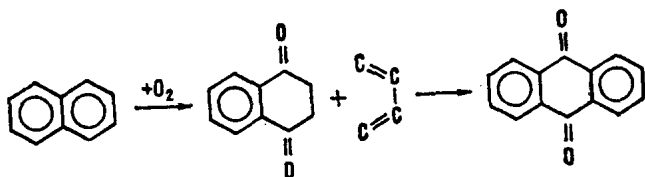
图 1 萘利用途径

	1958年	1965年	1971年
邻苯二甲酸酐	35.5	60.5	50.0
β -萘酚	28.1	14.5	15.7
其他	36.4	25.0	34.3

根据资料 [15], 美国萘产量为324000吨/年, 其中石油萘占36%。1974年萘需要量为272000吨/年, 1975年降到227000吨/年, 而1979年又回升到272000吨/年。

根据资料 [16], 1970年美国萘使用范围: 生产邻苯二甲酸酐用70%, β -萘酚用15.5%, 西维西农药用12.4%, 其他3.0%。

最近几年, 西德萘的分配按使用目的有了很大变化, 它的分配结构根本不同于世界其他国家的分配结构^[14]。1971年世界分配结构为: 生产邻苯二甲酸酐用67%, 偶氮染料用15%, 鞣料和鱼网防蚀剂用6%, 杀虫剂用5%, 四氢化萘、十氢化萘和其溶剂用1%, 灭蛾剂等用5%。西德在1971~1974年间使用分配有如下变化: 用于邻苯二甲酸酐为45% (1971年) 和28% (1974年), 用于染料相应为35%和43%, 用于鞣料和鱼网化学药品相应为20%和29%。西德主要萘用户是染料生产。其中消耗于生产蒽醌的萘按下列反应进行:



尽管大多数国家焦化萘主要用户仍然是生产邻苯二甲酸酐, 但必须考虑到, 萘用于生产邻苯二甲酸酐已是辅助作用。现在世界上只有1/5的邻苯二甲酸酐 (150万吨/年) 是用萘生产的, 其余都是用石油邻二甲苯为原料生产的。新建设的邻苯二甲酸酐装置都只用石油邻二甲苯进行生产。

从上述数据可知, 不同国家使用萘的方向是不同的, 很大程

度上决定于石油化学工业发展水平。苏联最近几年萘的利用基本方向是生产邻苯二甲酸酐和合成染料中间体，其中主要是 β -萘酚。这就是萘的主要用户，它决定对萘质量的要求，也决定萘制取工艺。这些资料也着重说明了萘利用方向是不稳定的，萘生产方法应适应这种变化。

第四节 对萘质量的要求

苯和萘是有机合成工业的主要芳香族原料。这些情况再一次说明，有机化学工业在它的发展过程中是用有限数量的优质原料为基础的。如果说很早以前对苯的质量规定了严格要求的话，那么对萘来说，直到目前还允许存在大量的杂质。

这种情况决定了苯和萘生产工艺的水平。如果说在生产苯方面很早就应用了改进的净化方法，直到加氢净化方法，那么在萘的生产中，十年没有重大变化。不但如此，而且由于对苯质量的要求苛刻，在进一步改进苯净化工艺方面进行了大量研究，而在萘生产中，整个研究方向着重在制造符合现在要求的萘等级的工作上。

在编制苯和萘的质量要求时，除考虑焦化本身的因素外，石油工业系统也和焦化工业一样，开始生产这些产品，对此有很大的影响。在西方，石油萘的特点是质量指标高。特别应指出，焦化工业生产的煤焦油萘质量标准低。下面列出石油萘^[17, 167~197, 199~231页]和一级煤焦油萘的质量对比数据：

	石油萘	一级煤焦油萘
结晶点，°C	80.0	79.8
萘含量，%	99.73	99.1
四氢化萘含量，%	0.23	—
甲基萘含量，%	0.04	0.05~0.1
硫茛含量，%	0.00004	0.7~0.8

上述说明，原料质量首先决定于用户的要求，当然是有充足理由的要求，但也必须考虑国民经济的整个利益。