

煤 溶 工 業

目 次

緒論	1
1. 煤渣之性狀及成分	1
2. 煤渣生成理論概觀	8
3. 煤渣工業之發達	12
第一章 煤渣之蒸餾	13
第一節 概說	13
第二節 煤渣之脫水	14
1. 煤渣中之水分	14
2. 脫水裝置	14
第三節 不連續蒸餾(間斷蒸餾)	16
1. 圓筒式蒸餾器	18
2. 臥式蒸餾器	19
第四節 連續蒸餾	20
第五節 瀝青之冷却	23
第二章 輕油	25
第一節 性質及成分	25
第二節 蒸餾及精製	27
1. 分餾	27
2. 洗滌	29
第三節 各種輕油製品	31
1. 製品及用途	31
2. 苯及甲苯之品位檢定法	33

第四節 廢酸及苯駢呋喃樹脂·····	33
1. 苯駢呋喃樹脂·····	33
2. 廢酸之處理·····	34
第三章 中油·····	35
第一節 性質及成分·····	35
第二節 分餾·····	36
第三節 萘之採收·····	37
1. 粗萘·····	37
2. 精製萘·····	38
3. 萘之用途·····	40
4. 萘之品位檢定法·····	40
第四節 酚類之採收·····	41
1. 石炭酸(苯酚)·····	41
2. 甲酚類·····	43
第五節 吡啶鹼之採收·····	44
第四章 重油·····	46
第一節 性質及成分·····	46
第二節 重油之用途·····	46
1. 燃料及動力油·····	47
2. 洗車油·····	48
3. 木材防腐油·····	48
第五章 蔥油·····	51
第一節 性質及成分·····	51
第二節 蔥·····	51
1. 粗製 30% 蔥·····	51
2. 粗製 50% 蔥·····	52
3. 精製 80% 蔥·····	53

4. 精製90%蔥	53
5. 蔥之定量法	53
第三節 呋唑	54
1. 物理性質	54
2. 化學性質	54
第四節 菲	54
1. 物理性質	55
2. 化學性質	55
第六章 瀝青	56
第一節 性質及成分	56
第二節 瀝青之用途	57
1. 加丁煤瀝	57

煤 溶 工 業

緒 論

1. 煤溶之性狀及成分 煤溶 (coal tar, Steinkohlenteer, 舊譯煤膏或煤焦油), 爲有特別臭氣之褐色以至黑色之油狀物質, 比重約爲 1.05~1.25。煤乾餾時, 卽工業的製造焦煤或煤氣時, 煤溶成爲副產物而產出。此時煤溶之生成量隨所用煤之種類及乾餾條件而異, 例如於製造煤氣時, 若乾餾溫度爲 $1000\sim1300^{\circ}\text{C}$, 則煤溶之生成量較多, 普通相當於煤之 5~5.5%。在製焦煤時則相反, 常於較低溫度, 卽 $800\sim1000^{\circ}\text{C}$ 以行乾餾, 其煤溶之生成量, 僅爲煤之約 3~4% 而已。

煤溶之主要部分如上所述爲不溶於水之油狀物質, 但此外尚含有若干水分及固形分。其水分之一部分機械的混於煤溶中, 常爲含氮 0.5~1% 之煤氣液, 成水滴乃至乳濁狀態而被吸藏存在; 一部則成爲煤溶之成分, 以化學的相結合。水分之量通常爲煤溶之 3~5%, 有時亦達 10% 以上。

固形分爲遊離碳 (free carbon, Freier Kohlenstoff), 但嚴格言之, 亦包含與若干之氫或氧相化合之高分子碳化物。遊離碳在焦煤溶 (coke tar) 及由豎式爐之煤氣溶 (gas tar) 中, 含量較少, 約爲煤溶之 3~6%, 但在臥式爐之煤氣溶中, 則含量殊多, 約達 20%。

煤溶主要成分之油狀部, 爲種類極多之液體及固體有機化合物之

混合溶液，其沸點亦自殆近常溫之 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。而上升，其中雖至 400°C 。而尚未餾出之高沸點物質，則佔半數以上。若將其成分依化學而大別之，可分為 (i) 烴(碳化氫)類、(ii) 酚類、(iii) 鹼類、(iv) 雜類。茲就確實存在於煤溶中之各類成分，例示於下。

(i) 烴類

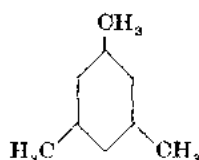
A. 脂肪族烴

	沸 點 ($^{\circ}\text{C}$.)	凝 點 (26°C .以上者)
正戊烷 (<i>n</i> -pentane) C_5H_{12}	36	—
正己烷 (<i>n</i> -hexane) C_6H_{14}	69	—
正己烯 (<i>n</i> -hexene) C_6H_{12}	69	—
正庚烷 (<i>n</i> -heptane) C_7H_{16}	98	—
正辛烷 (<i>n</i> -octane) C_8H_{18}	126	—
正癸烷 (<i>n</i> -decane) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	173	—

B. 六角環式芳香族烴及氫化芳香族烴

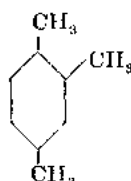
	沸 點 ($^{\circ}\text{C}$.)	凝 點 (20°C .以上者)
苯 (benzene) C_6H_6	80	—
環己烷 (cyclohexane) C_6H_{12}	81	—
甲苯 (toluene) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$	111	—
乙苯 (ethylbenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	136	—
對二甲苯 (<i>p</i> -xylene) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	136	—
間二甲苯 (<i>m</i> -xylene) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	139	—
鄰二甲苯 (<i>o</i> -xylene) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	141	—
苯乙烯 (styrol) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	146	—
正丙苯 (<i>n</i> -propylbenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_7$	159	—
鄰乙基甲苯 (<i>o</i> -ethyl toluene) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$	159	—
間乙基甲苯	159	—
對乙基甲苯	162	—
1,3,5-三甲苯 (mesitylene) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (I)	163	—
1,2,4-三甲苯 (pseudo-cumene) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (II)	168	—

1,2,3-三甲苯 (homimellitene) $C_9H_6(CH_3)_3$ (III)	176	—
1,2,4,5-四甲苯 (dureol) $C_{10}H_2(CH_3)_4$ (IV)	194	79



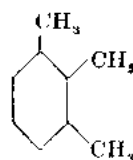
(I)

1,3,5-三甲苯



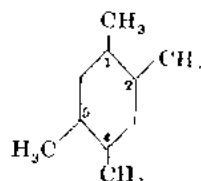
(II)

1,2,4-三甲苯



(III)

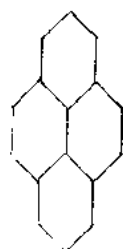
1,2,3-三甲苯



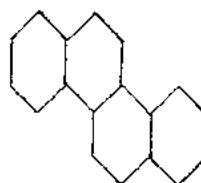
(IV)

1,2,4,5-四甲苯

四氢化萘 (tetrahydronaphthalene) $C_{10}H_{12}$	205~207	—
萘 (naphthalene) $C_{10}H_8$	218	80
β -甲萘 (β -methyl naphthalene) $C_{10}H_7 \cdot CH_3$	242	—
α -甲萘 (α -methyl naphthalene) $C_{10}H_7 \cdot CH_3$	240~243	—
聯苯 (diphenyl) $C_6H_5 \cdot C_6H_5$	255	70
2,6-二甲萘 (2,6-dimethylnaphthalene) $C_{10}H_6(CH_3)_2$	261	110
2,7-二甲萘	262	97
1,6-二甲萘	263	—
菲 (phenanthrene) $C_{14}H_{10}$	240	100
蒽 (anthracene) $C_{14}H_{10}$	251	217
吡 (pyrene) $C_{16}H_{10}$ (V)	> 360	148
甾 (chrysene) $C_{18}H_{12}$ (VI)	448	250
其他		



(V) 吡



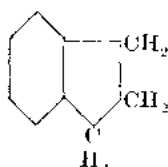
(VI) 甾

C. 環戊二烯系環烴

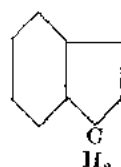
	沸 點 (°C.)	熔 點 (20°C.以上者)
環戊二烯 (cyclopentadiene) C_5H_6 (VII)	41	—
氫化萘 (hydrindene) C_9H_{10} (VIII)	177	—
茚 (indene) C_9H_8 (IX)	181	—
蒽 (acenaphthene) $C_{12}H_{10}$ (X)	278	—
芴 (fluorene) $C_{12}H_{10}$ (XI)	284	116
二碳芴 (fluoranthrene) $C_{14}H_{10}$ (XII)	> 360	109
其他		



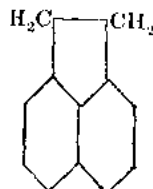
(VII) 環戊二烯



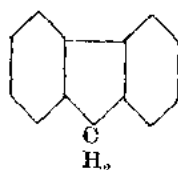
(VIII) 氫化萘



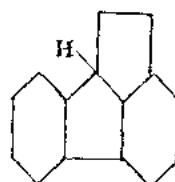
(IX) 茚



(X) 蒽



(XI) 芴



(XII) 二碳芴

(ii) 酚類

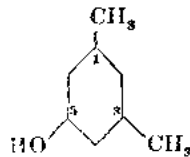
	沸 點 (°C.)	熔 點 (20°C.以上者)
苯酚 (phenol) $C_6H_5 \cdot OH$	181	41
鄰甲酚 (<i>o</i> -cresol) $C_6H_4(CH_3) \cdot OH$	190	30
對甲酚 (<i>p</i> -cresol) $C_6H_4(CH_3) \cdot OH$	200	37
間甲酚 (<i>m</i> -cresol) $C_6H_4(CH_3) \cdot OH$	201	—
1,2,5-二甲酚 (xylenol) $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ (XIII)	230	—
1,2,4-二甲酚 " (XIV)	225	63
α -萘酚 (α -naphthol) $C_{10}H_7 \cdot OH$	280	96

β -萘酚 (β -naphthol) $C_{10}H_7 \cdot OH$

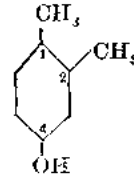
286

123

其他



(XIII) 1,3,5-二甲酚



(XIV) 1,2,4-二甲酚

(iii) 鹼類

A. 芳香族伯胺 (primary amines)

沸點

(°C.)

苯胺 (aniline) $C_6H_5 \cdot NH_2$

184

B. 吡啶系鹼

沸點

熔點

(°C.) (20°C.以上者)

吡啶 (pyridine) C_5H_5N (XV)

116

—

 α -甲基吡啶 (α -picoline) $C_5H_4N(CH_3)$ (XVI)

129

—

2,6-二甲基吡啶 (lutidine) $C_5H_3N(CH_3)_2$ (XVII)

143

—

 β -甲基吡啶 $C_5H_4N(CH_3)$

144

—

2,4-二甲基吡啶 $C_5H_3N(CH_3)_2$

156

—

2,4,6-三甲基吡啶 (colidine) $C_5H_2N(CH_3)_3$ (XVIII)

165~168

—

2,3,4,6-四甲基吡啶 C_5H_1N

223

—

喹啉 (quinoline) C_9H_7N (XIX)

238

—

異喹啉 (isoquinoline) C_9H_7N (XX)

241

24

2-甲基喹啉 (2-methylquinoline或quinazoline) $C_{10}H_7N$

247

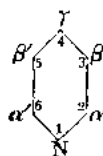
—

吖啶 (acridine) $C_{13}H_9N$ (XXI)

246

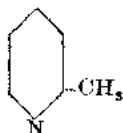
107

其他



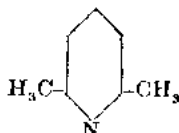
(XV)

吡啶



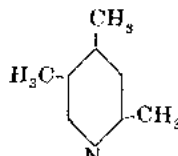
(XVI)

α-甲基吡啶



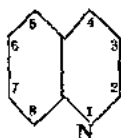
(XVII)

2,6-二甲基吡啶

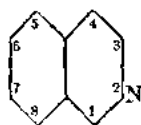


(XVIII)

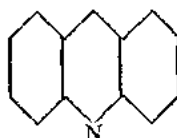
2,4,6-三甲基吡啶



(XIX) 吲哚



(XX) 異吲哚



(XXI) 萘

C. 吡咯系弱鹼

吡咯 (pyrrole) C_4H_5N (XXII)沸 點 熔 點
(°C.) (30°C. 以上者)

131 —

吡唑 (carbazole) $C_{12}H_9N$ (XXIII)

355 238

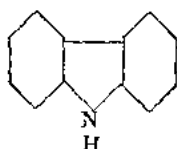
苯萘吡唑 (phenylnaphthyl carbazole)

 $C_{18}H_{11}N$ (XXIV)

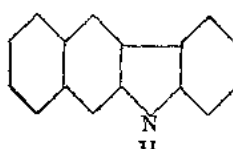
約450 320



(XXII) 吡咯



(XXIII) 吡唑



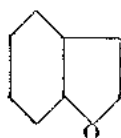
(XXIV) 苯萘吡唑

(iv) 雜類

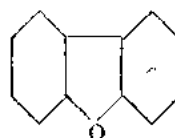
A. 呋喃 (furan) 系雜環化合物

	沸點 (°C.)	熔點 (20°C.以上者)
苯駢呋喃 (coumarone) C_9H_6O (XXV)	174	—
甲基苯駢呋喃 (methyl coumarone) C_9H_6O	約190	—
二甲基苯駢呋喃 (dimethyl coumarone) $C_{11}H_{10}O$	約221	—
二苯駢呋喃 (diphenylene oxide) $C_{12}H_8O$ (XXVI)	288	86

其他



(XXV) 苯駢呋喃



(XXVI) 二苯駢呋喃

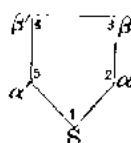
B. 酮 (ketone) 類

	沸點 (°C.)	熔點 (20°C.以上者)
丙酮 (acetone) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	56	—
丁酮 (methyl ethyl ketone) $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$	80	—
苯乙酮 (acetophenone) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	202	20

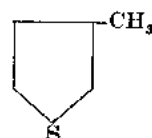
C. 硫化物

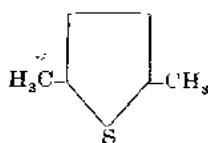
	沸點 (°C.)	熔點 (20°C.以上者)
二硫化碳 CS_2	46	—
噻吩 (thiophene) C_4H_4S (XXVII)	84	—
甲基噻吩 (thiotolene) C_4H_3S (CH_3) (XXVIII)	114	—
二甲基噻吩 (thioxene) C_6H_4S (XXIX)	137	—
苯駢噻吩 (thionaphthen) C_8H_6S (XXX)	221	32

其他

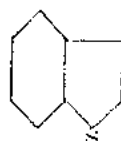


(XXVII) 噻吩

(XXVIII) β -甲基噻吩



(XXIX) 2,5-二甲基噻吩



(XXX) 苯噻吩(亦稱硫代苯噻吩)

D. 腈(nitrile)類

	沸 點 (°C.)	熔 點 (20°C.以上者)
乙腈(acetonitrile) $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$	82	—
苯甲腈(benzonitrile) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$	191	—

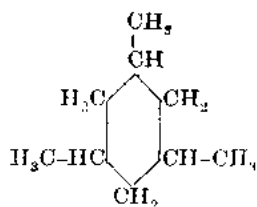
以上諸成分,不關其數量,祇將已知其存在於煤浴中者,作系統的列舉而已。其中比較多量存在而於工業上有用者之含有比率,今就焦煤浴為例示之,大致如下表。

種 類	對於煤浴之%
苯及低級同系物(輕質苯)	0.1~0.5 (煤氣浴則為 1.5~2)
苯之高級同系物(溶劑粗揮發油, solvent naphtha)	0.5~1
苯酚	0.2~1
甲酚	0.5~1.5
萘	4~7
蒽(純)	0.3~0.5
吡啶及吡啶類	0.25
重油類	20~30
瀝青(pitch)	60~60

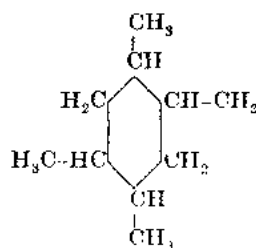
又輕質苯可另由洗滌焦煤爐煤氣(coke oven gas)而採收上記之8~9倍量。

2. 煤浴生成理論概說 乾餾煤時生成煤浴之性狀及成分,以乾餾溫度約600°C.為限界,有顯著之差異。所謂低溫煤浴(low-temperature

tar, Tieftemperaturteer 或 Urteer), 原則上係指在 600°C . 以下之乾餾中所生成之煤瀝, 其成分中不含芳香族烴。存在於低溫煤瀝中之烴, 有烷屬烴 (alkanes) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 烯屬烴 (alkenes) C_nH_{2n} , 環烷烴 (naphthenes) cycl. C_nH_{2n} 及氫化甲苯類, 例如含有二氫化 -m- 二甲苯 (dihydromethylxylene), 六氫化三甲苯 (hexahydromesitylene) (I), 六氫化四甲苯 (hexahydrodurol) (II) 等是。



(I) 六氫化三甲苯



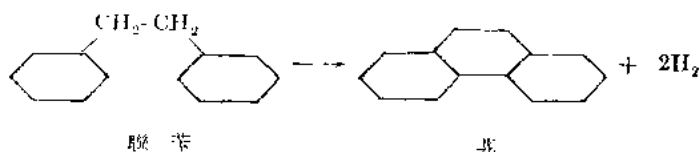
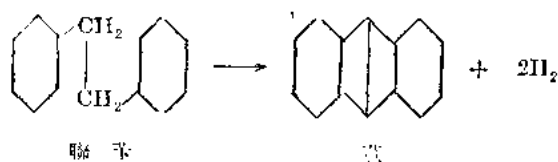
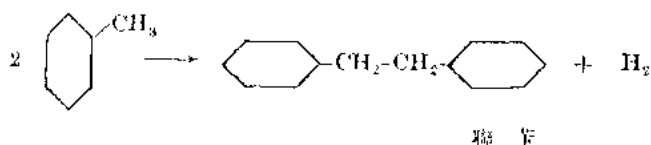
(II) 六氫化四甲苯

更有多量之甲酚類成爲酸性成分而存在。例如二甲酚類 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$, 甲酚類 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{OH})$ 等是。此等低溫煤瀝之成分, 可視爲乃在 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$. 之溫度中, 煤之第一次熱分解生成物也。

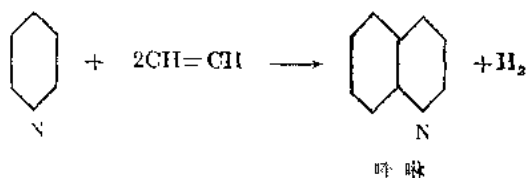
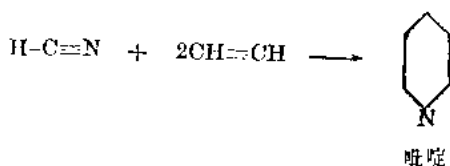
通常之煤瀝, 皆在 600°C . 以上之高溫乾餾所生成, 自不待言, 但爲與低溫煤瀝區別起見, 亦有特稱之爲高溫煤瀝 (high-temperature tar, Hochtemperaturteer) 者。高溫煤瀝與低溫煤瀝不同, 如前所述, 含有多量之芳香族烴。此等芳香族烴, 例如苯、萘、蒽等, 決非自初即含於煤中者, 乃在上述低溫中之第一次熱分解生成物更被熱於高溫中時, 由種種複雜之高溫反應 (pyrogenetic reaction, Pyrogene Reaktion) 而第二次的生成者。如萘即係於 750°C . 以上始生成, 故煤瀝中如有萘存在時, 即表示其乾餾溫度係在 750°C . 以上也。

今就普通之芳香族烴, 推定此等在第二次高溫反應中之生成機構,

蒽菲等之三環式烴，則可認為由甲苯經聯苳 (dibenzyl) 之階段而生成。



又含於高溫煤溶中之吡啶鹼之生成機構，可以想像為如下式之氫氰酸與乙炔之縮合。



噻吩等之硫化物，亦可想像為由 S 或 H₂S 等依與上記類似之反應而生成者。在起以上諸反應之際，常有氫副生，此則與乾餾之溫度愈高，

煤氣中之氣含量亦愈增之一事實相一致。

本篇當就已成爲大工業之高溫煤浴記述之，至關於低溫煤浴，則請參閱本冊「煤之低溫乾餾」一篇中。

3. 煤浴工業之發達 將煤加熱，凝縮其發生之蒸氣而採收煤浴，最初於 1681 年時，在德國 Bachew 地方行之。入十八世紀後，雖已有不少之人從事由煤乾餾以得焦煤、煤浴、瀝青、揮發性油類等，然皆限於小規模，未達工業的效果。迨 1792 年英國 Murdoch 氏發明煤氣之製法而使之工業化後，煤浴之產量大增，於是其處置乃至利用遂成問題。首先將煤浴作本格的利用者爲 Bromer 氏 (Frankfurt a.M., 1846)，彼以蒸餾煤浴所得之粗苯，作爲洗除衣服等油垢之用，又將重油利用於鐵道枕木之防腐。自十九世紀後半起，合成染料工業迅速發達，其用作原料之苯、甲苯、萘、蒽及其他之煤浴蒸餾製品，遂有不可或缺之重要性。又在 1914~1918 年間之第一次世界大戰中，煤浴亦被用爲炸藥原料而大量消費。近年更成爲液體燃料之資源，發見粗苯、重油等之價值，煤浴之需要，蓋有一日千里之勢矣。

茲將 1931 年世界煤浴主要生產國之生產概數，示之如下表：

德國	1,003,000 公噸
英國	1,607,000 ,,
美國	1,550,000 ,,
蘇聯	1,000,000 ,, (推定)
法國	672,000 ,,
日本	500,000 ,,

第一章 煤渣之蒸餾

第一節 概說

未經蒸餾之粗煤渣，亦可直接供作木材防腐，建築物塗料，漁網塗料，防水紙或燃料油等之用。但此時其所含之水分以及遊離碳，屢有招致不良之結果，故至少須將其行脫水操作而後用之。然如是將含有各種有用成分之煤渣，直接供上述之用途，乃極不合理，故現今原則上必先加以蒸餾，藉沸點而分出其最初數種之餾分，更行種種之精製以及分離操作，而製出多數之製品。惟隨各國工業狀況之不同，蒸餾煤渣之比率亦不一定。一方面亦為必須以苯、萘、蒽、酚等為原料之有機合成工業之規模所支配。

觀最近（1934~1935）之狀態，蒸餾煤渣之比率最高者為德國，經常蒸餾煤渣全量之84%。美國則為61%，英國為57%。日本據推定為75%之程度。

由蒸餾煤渣而採收餾分，除氨水外，原則上為輕油、中油、重油及蒽油等之四餾分與蒸餾殘渣之瀝青；但隨工廠之情形，未必一律如此。今

沸 點	比 重	收 量	
		煤氣渣	焦煤渣
水	—	3~5 %	3~5 %
輕油	~180 C.	4~6	1~2
中油	180~250	6~12	6~12
重油	250~300	6~10	8~12
蒽油	300~360	10~16	18~25
瀝青	—	50~65	50~60