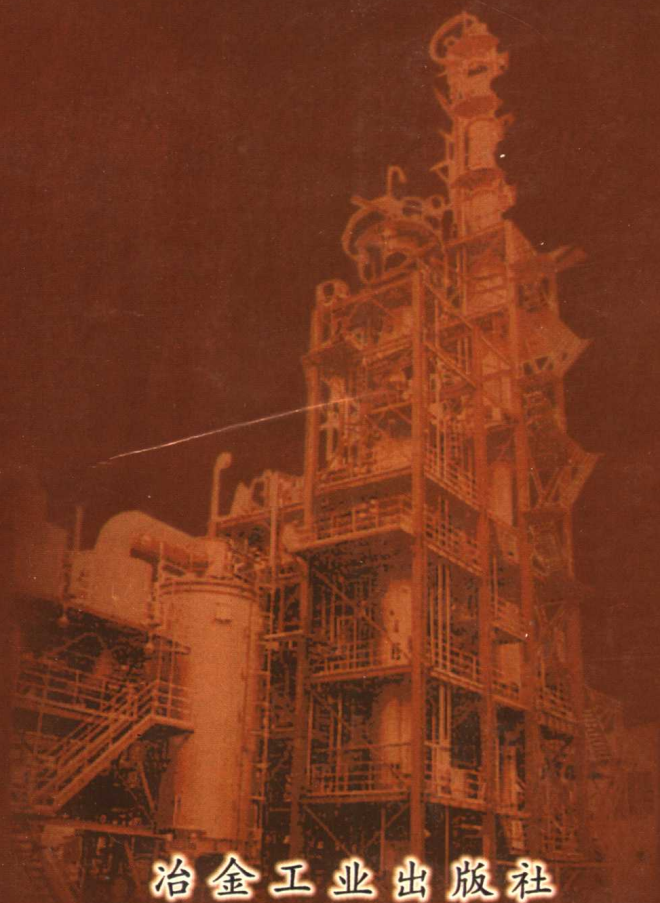


煤焦油化工学

肖瑞华 编著



冶金工业出版社

煤焦油化工学

肖瑞华 编著

北 京
冶金工业出版社
2002

内 容 简 介

本书较全面、系统地论述了煤焦油加工的基本理论和工艺。全书共分 11 章,主要包括:煤焦油,煤焦油组分的分离方法,煤焦油的初步加工,焦油盐基化合物,焦油酚类化合物,萘的提取与精制,洗油馏分的精制,蒽菲咪唑的提取与精制,茛菪茛菪的提取与精制,煤焦油组分的氧化,煤焦油沥青的加工利用。各部分内容都含有各种主要工艺方法,重点突出已工业化的生产技术,同时也介绍了近期新工艺和新技术的进展。

本书可供从事煤化工和有关化工部门的科技、管理和生产人员阅读,也可供大专院校有关专业的教师、研究生和大学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

煤焦油化工学/肖瑞华编著. —北京:冶金工业出版社, 2002.5

ISBN 7-5024-2975-1

I. 煤… II. 肖… III. 煤焦油—加工
IV. TQ522.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 014400 号



出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100099)
责任编辑 王之光 美术编辑 李 心 责任校对 朱 翔 责任印制 李玉山
北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销
2002 年 5 月第 1 版, 2002 年 5 月第 1 次印刷
850mm×1168mm 1/32; 11.375 印张; 302 千字; 350 页; 1—4000 册
25.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893
冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

煤炭干馏生成的煤焦油含有上万种有机化合物,已鉴定出的约 500 种。到目前为止,煤焦油仍是很多稠环化合物和含氧、氮及硫的杂环化合物的惟一来源。煤焦油产品已在化工、医药、染料、农药和炭素等行业得到广泛应用。因此,发展煤焦油化工,开发研究深加工产品和分离的新技术是世界各国关注的重要领域之一。

本书试图为有志从事煤焦油化工的工作者提供反映煤焦油化工现代水平的参考书,希望本书能为我国煤焦油化工的发展助力。

作者多年从事有关煤焦油化工方面的教学和科研工作,为硕士研究生讲授“煤焦油化工学”课程,本书是在教学讲义的基础上进行加工而成。在编写本书的过程中,参阅了近年来出版的有关专业书、发表的论文及专利,在此向各位作者表示感谢。

全书共分 11 章,其中第 11 章由赵雪飞编写。

书中有不妥之处,恳请读者批评指正。

作 者

2002.1

目 录

1 煤焦油	1
1.1 煤焦油的性质	1
1.2 煤焦油的形成	3
1.3 煤焦油的化学组成	7
1.4 影响煤焦油形成和组成的因素	9
2 煤焦油组分的分离方法	12
2.1 精馏	12
2.1.1 恒沸精馏	14
2.1.2 萃取精馏	18
2.2 溶剂萃取	18
2.3 超临界萃取	25
2.4 结晶	28
2.4.1 从溶液中生长晶体	28
2.4.2 从熔体中生长晶体	31
2.4.3 萃取结晶	34
2.4.4 三相结晶	34
2.4.5 压力结晶	35
3 煤焦油的初步加工	38
3.1 焦油加工前的处理	38
3.1.1 焦油的均合	38
3.1.2 焦油的脱水	38
3.1.3 焦油的脱盐	39
3.2 一次气化所有馏分的焦油连续蒸馏	40

3.2.1	真沸点曲线与一次气化温度·····	40
3.2.2	一次气化所有馏分的焦油蒸馏流程·····	42
3.3	逐渐加热焦油的连续蒸馏·····	50
3.3.1	吕特格式焦油连续蒸馏(一)·····	50
3.3.2	吕特格式焦油连续蒸馏(二)·····	51
3.3.3	吕特格式焦油连续蒸馏(三)·····	51
3.3.4	考伯斯式焦油连续蒸馏(一)·····	53
3.3.5	考伯斯式焦油连续蒸馏(二)·····	54
3.4	带有沥青循环的焦油蒸馏·····	55
3.4.1	英国带有沥青循环的焦油蒸馏·····	55
3.4.2	法国带有沥青循环的焦油蒸馏·····	56
3.4.3	美国带有沥青循环的焦油蒸馏·····	57
3.5	煤焦油的改质处理·····	58
3.5.1	CHERRY-T 流程 ·····	58
3.5.2	萃取法净化焦油和电极焦生产·····	60
4	焦油盐基化合物·····	62
4.1	焦油盐基的性质及分布·····	62
4.2	盐基化合物的提取·····	64
4.2.1	脱盐基工艺原理·····	64
4.2.2	工艺流程·····	65
4.3	焦油盐基的精制·····	70
4.3.1	吡啶盐基的精制·····	70
4.3.2	喹啉盐基的精制·····	73
4.4	吡啶同系物的分离精制·····	76
4.4.1	吡啶同系物的性质和用途·····	76
4.4.2	3-甲基吡啶馏分中的同系物的分离 ·····	77
4.4.3	2,4-二甲基吡啶的分离 ·····	79
4.4.4	2,4,6-三甲基吡啶的分离 ·····	80
4.5	喹啉同系物的分离精制·····	80

4.5.1	喹啉同系物的性质和用途	80
4.5.2	喹啉和异喹啉的分离精制	82
4.5.3	2-甲基喹啉的分离精制	83
4.5.4	4-甲基喹啉的分离精制	84
5	焦油酚类化合物	85
5.1	焦油酚的性质及分布	85
5.2	酚类化合物的提取	88
5.2.1	脱酚工艺原理	88
5.2.2	工艺流程	89
5.3	粗酚的精制	93
5.3.1	减压间歇精馏	94
5.3.2	减压连续精馏	97
5.3.3	酚类产品的质量	98
5.4	酚类同系物的分离	101
5.4.1	酚类同系物的性质和用途	101
5.4.2	酚类同系物窄馏分的制取	102
5.4.3	间位甲酚和对位甲酚的分离	104
5.4.4	3,4-二甲酚和3,5-二甲酚的分离	108
5.4.5	其他几种二甲酚异构体的分离精制	115
6	萘的提取与精制	116
6.1	萘的性质及分布	116
6.2	工业萘和精萘的生产	119
6.2.1	精馏法	120
6.2.2	熔融结晶法	126
6.2.3	磷酸洗涤蒸馏法	135
6.2.4	硫酸洗涤蒸馏法	135
6.2.5	溶剂结晶法	136
6.2.6	升华法	138

6.2.7 萘的催化加氢精制	138
7 洗油馏分的精制	141
7.1 洗油馏分的性质及组成	141
7.2 洗油馏分的加工	144
7.2.1 洗油切取窄馏分的加工工艺	144
7.2.2 洗油恒沸精馏的加工工艺	146
7.2.3 洗油萃取精馏的加工工艺	149
7.2.4 精馏与洗涤相结合的加工工艺	149
7.3 甲基萘的分离精制	151
7.3.1 甲基萘的性质及用途	151
7.3.2 重结晶法	152
7.3.3 共沸精馏法	154
7.3.4 化学精制法	155
7.4 吡啶的分离精制	156
7.4.1 吡啶的性质及用途	156
7.4.2 碱熔法	157
7.4.3 溶剂萃取法	158
7.4.4 络合法	162
7.4.5 酸聚合法	163
7.4.6 吸附法	165
7.4.7 共沸精馏法	166
7.4.8 超临界萃取法	167
7.4.9 压力结晶法	168
7.5 氧茚和茚的分离精制	169
7.5.1 氧茚和茚的性质及用途	169
7.5.2 氧茚的分离精制	170
7.5.3 茚的分离精制	170
7.6 联苯的分离精制	172
7.6.1 钾融法	172

7.6.2	精馏法	173
7.6.3	共沸精馏法	173
8	蒽菲吡啉的提取与精制	174
8.1	蒽菲吡啉的性质及分布	174
8.2	粗蒽的制取	177
8.2.1	一段冷却结晶法	177
8.2.2	二段冷却结晶法	178
8.3	精蒽的制取	179
8.3.1	溶剂萃取法	179
8.3.2	溶剂萃取—精馏法	190
8.3.3	共沸精馏法	198
8.3.4	吸附法	201
9	荧蒽、芘和蒎的提取与精制	203
9.1	荧蒽、芘和蒎的性质及分布	203
9.2	荧蒽、芘和蒎的精制	205
9.2.1	荧蒽的精制	205
9.2.2	芘的精制	205
9.2.3	蒎的精制	209
10	煤焦油组分的氧化	210
10.1	气相空气氧化法	210
10.1.1	气相催化氧化原理	210
10.1.2	煤焦油稠环芳烃催化氧化用催化剂的化学 组成及其作用	212
10.1.3	萘制取邻苯二甲酸酐和 1,4-萘醌	214
10.1.4	芴氧化制取 1,8-萘二甲酸酐	222
10.1.5	芴氧化制取芴酮	225
10.1.6	蒽氧化制取蒽醌	228

10.1.7	菲氧化制取菲醌·····	232
10.2	化学氧化法·····	235
10.2.1	高价金属盐氧化法制取维生素 K ₃ ·····	235
10.2.2	高价金属盐氧化法制取蒽醌·····	236
10.2.3	高价金属盐氧化法制取菲醌·····	236
10.2.4	有机过氧化物氧化法制取菲醌·····	237
10.2.5	PTC-RuO ₄ -NaClO 氧化法制取菲醌·····	238
11	煤焦油沥青的加工利用·····	240
11.1	沥青的性质·····	241
11.1.1	沥青的物理性质·····	241
11.1.2	沥青的化学性质·····	245
11.1.3	沥青的热学性质·····	248
11.2	沥青黏结剂·····	250
11.2.1	电极用沥青黏结剂的特性·····	250
11.2.2	黏结剂用中温沥青的生产·····	251
11.2.3	黏结剂用改质沥青的生产·····	252
11.3	沥青焦·····	258
11.3.1	原料准备·····	258
11.3.2	延迟焦化·····	258
11.3.3	延迟焦处理·····	261
11.3.4	煅烧·····	262
11.4	沥青针状焦·····	262
11.4.1	制取针状焦的理论基础·····	262
11.4.2	沥青针状焦的生产·····	265
11.5	沥青基碳纤维·····	268
11.5.1	通用级沥青碳纤维的制取·····	269
11.5.2	高性能沥青碳纤维的制取·····	270
11.6	筑路混合沥青·····	271
11.6.1	混合原理·····	271

11.6.2 制造方法.....	272
11.6.3 影响混合沥青稳定性的因素.....	272
附录	274
附表 1 煤焦油的中性化合物	274
附表 2 煤焦油的含氮化合物	302
附表 3 煤焦油的酸性化合物	320
附表 4 煤焦油的含氧化合物	333
附表 5 煤焦油的含硫化合物	340
参考文献	345

1 煤 焦 油

1.1 煤焦油的性质

煤焦油是煤在干馏和气化过程中获得的液体产品。根据干馏温度和方法的不同可得到以下几种焦油：

低温(450~650℃)干馏焦油；

低温和中温(600~800℃)发生炉焦油；

中温(900~1000℃)立式炉焦油；

高温(1000℃)炼焦焦油。

无论哪种焦油均为具有刺激性臭味的黑色或黑褐色的黏稠状液体，简称焦油。下面论述的焦油性质系指高温炼焦焦油。

焦油闪点为 96~105℃，自燃点为 580~630℃，燃烧热为 35700~39000kJ/kg。

焦油在 20℃ 的密度介于 1.10~1.25g/cm³，其值随着温度的升高而降低。焦油在 20℃ 以上时的密度可按式确定：

$$d_t = d_{20} - 0.007(t - 20) \quad (1-1)$$

式中， d_{20} 为焦油在 20℃ 的密度； t 为实测密度时的温度。

焦油在不同温度范围的平均质量热容：25~100℃ 为 1.650kJ/(kg·℃)；25~137℃ 为 1.729kJ/(kg·℃)；25~184℃ 为 1.880kJ/(kg·℃)；25~210℃ 为 2.1kJ/(kg·℃)。也可按下式确定：

$$c_t = \frac{1}{d_{15}}(1.419 + 0.00519t) \quad (1-2)$$

式中， c_t 为质量热容，kJ/(kg·℃)； d_{15} 为焦油在 15℃ 的相对密度； t 为温度，℃。

焦油的蒸发潜热 λ 可按式计算：

$$\lambda = 494.1 - 0.67t \quad (1-3)$$

焦油的质量焓随其组成和温度而变化,见图 1-1。图 1-1 中焦油组成的变化,是通过馏分产率的变化来表达的。馏分产率是指馏出物的累计百分数。

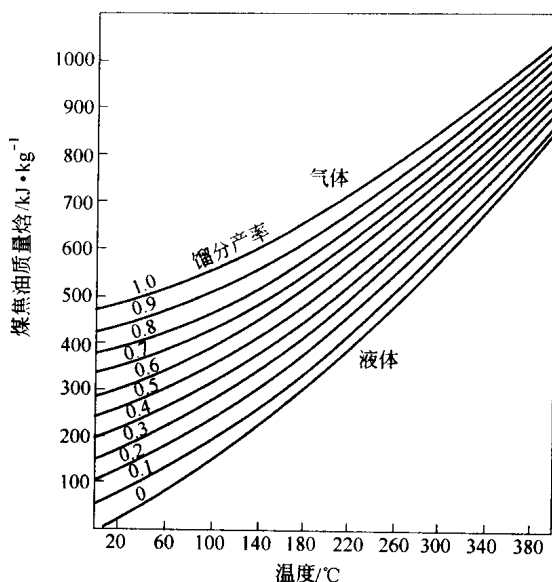


图 1-1 不同馏分产率时煤焦油焓与温度的关系

焦油的运动黏度可按下式确定：

$$\lg \lg(\nu + 0.8) = 13.80 - 5.33 \lg T \quad (1-4)$$

式中, ν 为运动黏度, cm^2/s ; T 为温度, K。

实际应用多采用恩氏黏度,即在一定温度下,液态焦油从恩氏黏度计中流出 200mL 所需的时间(s)与水在 20℃ 时流出 200mL 的时间(s)的比值,用 E_t 表示。一般焦油的恩氏黏度 40℃ 为 20~30 E_t ; 80℃ 为 3~5 E_t ; 150℃ 为 1~2 E_t 。

焦油中还含有一些相对分子质量大的不溶于甲苯的组分,称做甲苯不溶物(TI),其中颗粒在 100~1000nm 的类似炭黑的组分,不溶于喹啉,称做喹啉不溶物(QI)。

几个国家的煤焦油质量标准见表 1-1。

表 1-1 煤焦油质量标准

指 标	中 国 GB3701—83		前 苏 联 TV14—6—171—80 ^①				前苏联 ГОСТ— 1462—80 ^②	日 本 JISK2439—83 ^③		
	一级	二级	牌号 A		牌号 B			一级	二级	三级
			一级	二级	一级	二级				
密度/g·cm ⁻³	1.15~ 1.21	1.13~ 1.22	1.20	1.22	1.22	1.24	<1.22	1.10 ~1.25	1.10 ~1.25	1.10~ 1.30
水分/%	<4.0	<4.0	<3.0	<4.0	<3.0	<4.0	<4.0	<1.0	<2.0	<2.0
灰分/%	<0.13	<0.13	<0.08	<0.10	<0.08	<0.10	<0.2			
TI/%	3.5~ 7.0	<10.0	<8.0	<11.0			<9.0	<15	<25	<25
QI/%			<3.0	<4.0						
黏度 E ₈₀	5.0					2.5~ 4.2				
含萘量/%	>7.0					<10.0				
蒸馏试验:										
230℃前/%								>5	>5	>5
300℃前/%								>20	>20	>25

① TV14—6—171—80 是加工利用的煤焦油指标。

② ГОСТ1462—80 是作为成品消费的煤焦油指标。

③ JISK2439 中三级是供制造耐火砖用的煤焦油指标。

1.2 煤焦油的形成

煤焦油是煤热分解的液态产物。煤料在炼焦炉炭化室的热分解是由平行于炭化室两侧炉墙呈层状进行的,所需热量通过炭化室炉墙传递。当炭化室中心温度与炉墙温度接近时,炼焦过程结束。煤料在炭化室内热分解产物见图 1-2。

装入炭化室内的煤料,首先析出吸附在煤中的水、二氧化碳和甲烷等。随着煤料温度的升高,煤含氧多的分子结构分解为水、二氧化碳等。当煤层温度达到 300~550℃,则发生煤大分子侧链和基团的断裂,所得产物为初次分解产物,或称初焦油。初焦油主要

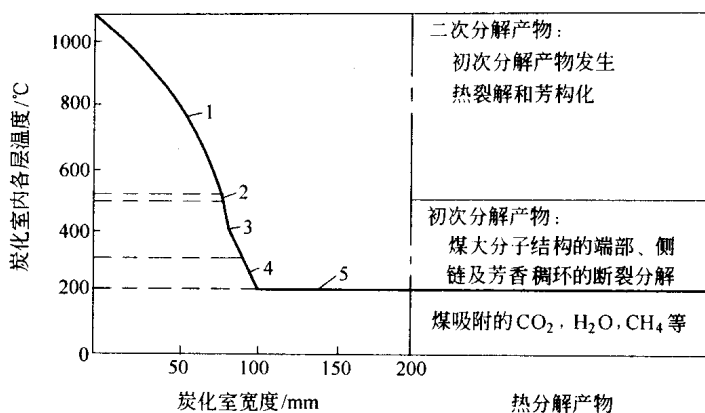


图 1-2 炭化室内温度分布与热分解产物

1—焦炭和半焦层;2—炼焦界线层;
3—胶质层;4—前胶质层;5—煤层

含有脂肪族化合物,烷基取代的芳香族化合物及酚类。初次分解产物,一部分通过炭化室中心的煤层,一部分经过赤热的焦炭层沿着炉墙进入炭化室顶部空间,在 800~1000℃ 的条件下发生深度热分解,所得产物为二次分解产物,或称高温焦油。高温焦油主要含有稠环芳香族化合物。初焦油和高温焦油在组成上有很大差别,组成见表 1-2。

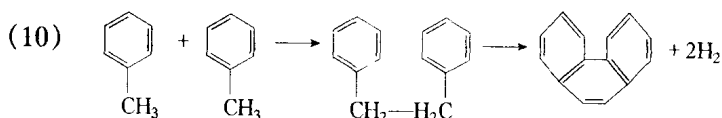
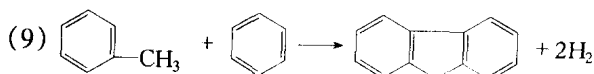
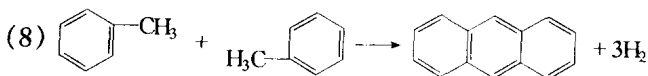
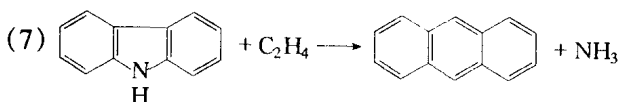
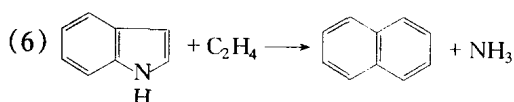
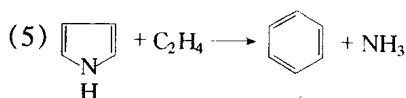
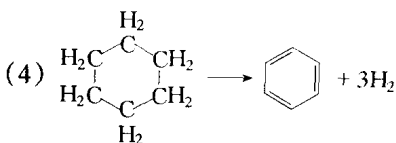
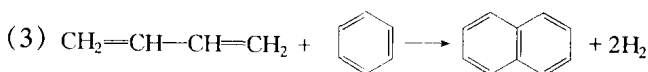
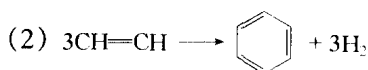
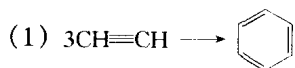
表 1-2 初焦油和高温焦油组成

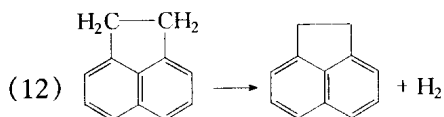
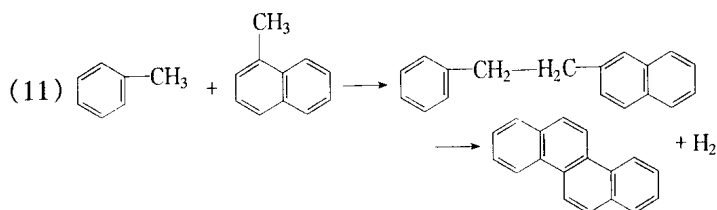
项 目		初 焦 油	高温焦油
产 率 / %		10.0	3.0
组分的 质量分数 /%	饱和烃	10.0	
	酚 类	25.0	1.5
	萘	3.0	10.0
	菲和蒽	1.0	6.0
	沥 青	35.0	50.0
化合物种类		几百种	近万种

高温焦油实质是初焦油在高温作用下经过热化学转化形成

的。热化学转化过程非常复杂,包括热分解、聚合、缩合、歧化和异构化等反应。下面列出几种芳香族化合物和杂环化合物热化学转化可能进行的反应。

芳香族化合物的生成:





杂环化合物的生成:

