

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℃ 以上时的密度可按下式确定：

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

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 可按下列式计算：

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

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。

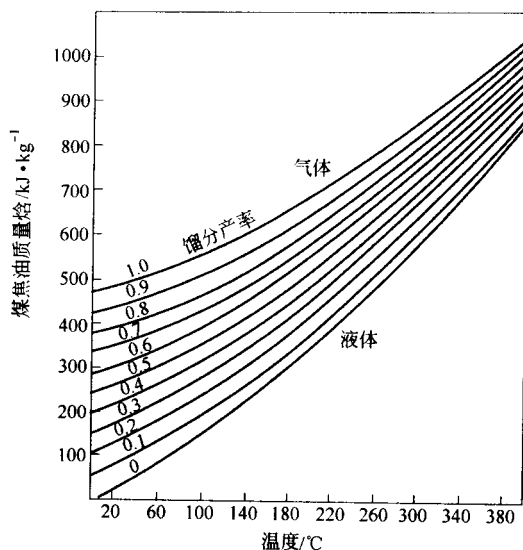


图 1-1 不同馏分产率时煤焦油焓与温度的关系

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°C 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°C 为 20 ~ 30 E_t ; 80°C 为 3 ~ 5 E_t ; 150°C 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

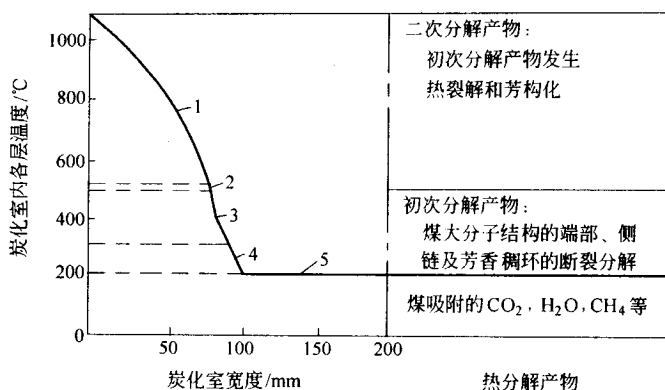


图 1-2 炭化室内温度分布与热分解产物

1—焦炭和半焦层；2—炼焦界线路；

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。

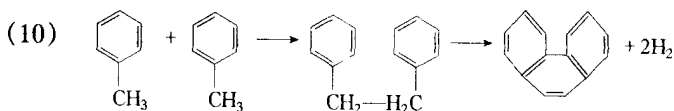
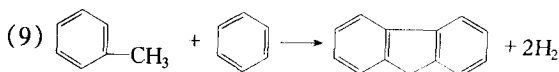
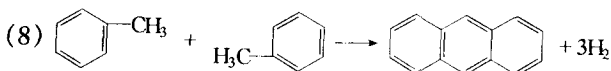
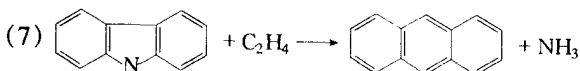
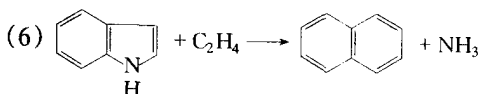
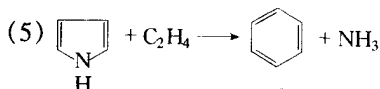
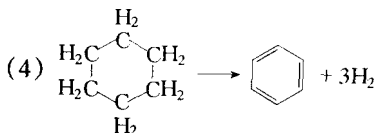
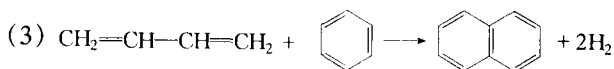
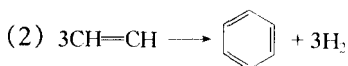
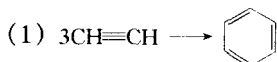
表 1-2 初焦油和高温焦油组成

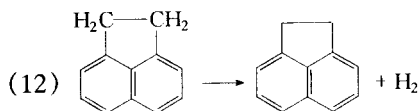
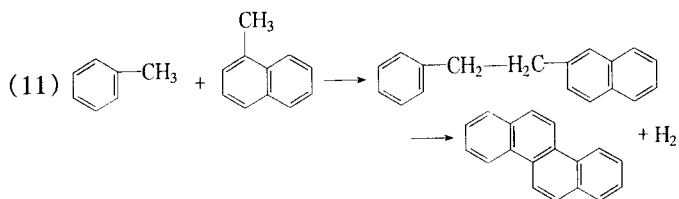
项 目		初 焦 油	高温焦油
产率/%		10.0	3.0
组分的 质量分数 /%	饱和烃	10.0	
	酚 类	25.0	1.5
	萘	3.0	10.0
	菲和蒽	1.0	6.0
	沥 青	35.0	50.0
化合物种类		几百种	近万种

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

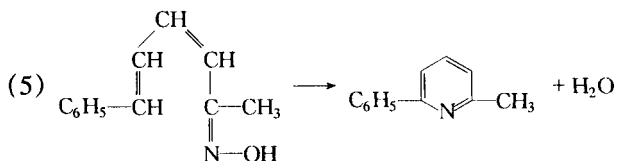
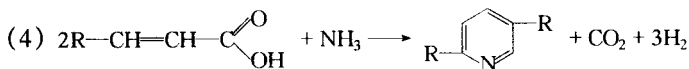
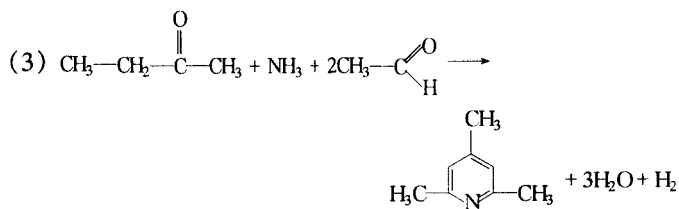
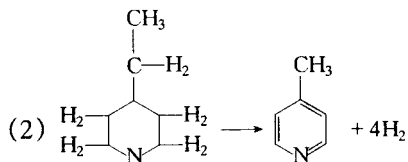
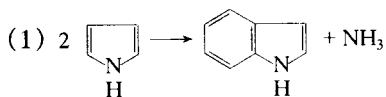
的。热化学转化过程非常复杂,包括热分解、聚合、缩合、歧化和异构化等反应。下面列出几种芳香族化合物和杂环化合物热化学转化可能进行的反应。

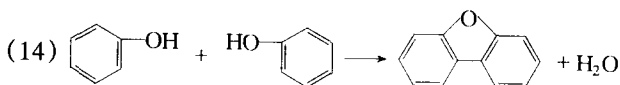
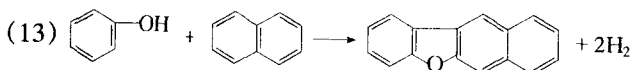
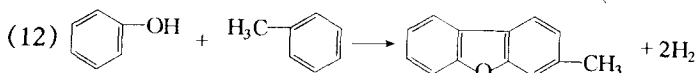
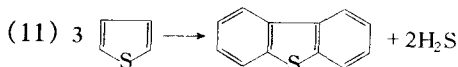
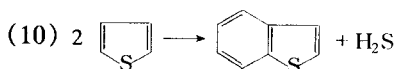
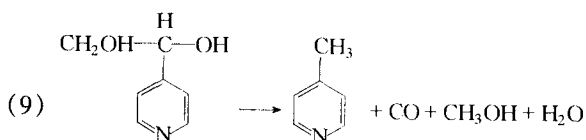
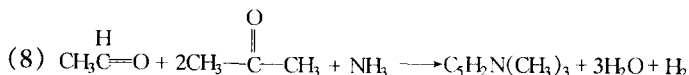
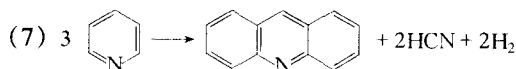
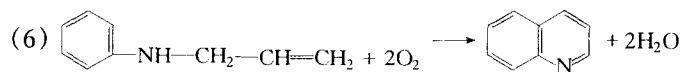
芳香族化合物的生成：





杂环化合物的生成：





1.3 煤焦油的化学组成

煤焦油几乎完全是由芳香族化合物组成的一种复杂混合物，估计组分的总数在 10000 种左右。从中分离并已认定的单种化合物约 500 种，其量约占焦油总量的 55%。在焦油中含量超过 1% 和接近 1% 的化合物仅有 10 余种，其量约占焦油总量的 30%。主要组成见表 1-3，详细的组成及性质见附表。

表 1-3 煤焦油主要组成

化合物名称	在焦油中的 质量分数/%	化合物名称	在焦油中的 质量分数/%
碳氢化合物：		2-甲基吡啶	0.02
苯	0.12~0.15	喹啉	0.18~0.30
甲苯	0.18~0.25	异喹啉	0.1
二甲苯	0.08~0.12	2-甲基喹啉	0.1
茚	0.25~0.3	菲啶	0.1
苯的高沸点同系物	0.8~0.9	7,8-苯并喹啉	0.2
四氢化萘	0.2~0.3	2,3-苯并喹啉	0.2
萘	8~12	吲哚	0.1~0.2
1-甲基萘	0.8~1.2	咔唑	0.9~2.0
2-甲基萘	1.0~1.8	吡啶	0.1~0.6
联苯	0.2~0.4	含氧化合物：	
二甲苯萘	1.0~1.2	苯酚	0.2~0.5
蒽	1.2~2.5	邻甲酚	0.2
芴	1.0~2.0	间甲酚	0.4
蒽	0.5~1.8	对甲酚	0.2
菲	4~6	二甲酚	0.3~0.5
甲基菲	0.9~1.1	高级酚	0.75~0.95
荧蒽	1.8~2.5	苯并呋喃	0.04
芘	1.2~2.0	二苯并呋喃	0.5~1.3
苯并芴	1.0~1.1	含硫化合物：	
蒽	0.65~1.0	硫茚	0.3~0.4
含氮化合物：		硫芴	0.4
吡啶	0.03		

稠环芳香烃可能的结构数随六元环的总数增加而增加，见表 1-4。例如由四元环构成的芘分子，可能有另外 6 种环的排列方式，见图 1-3。

表 1-4 等环的稠环芳烃数与环数 n 的关系

n	蒽位缩合的稠环芳烃	迫位缩合的稠环芳烃	总 计
1	1	0	1
2	1	0	1
3	2	1	3
4	5	2	7
5	12	10	22
6	37	45	82
7	123	210	333
8	446	1002	1448

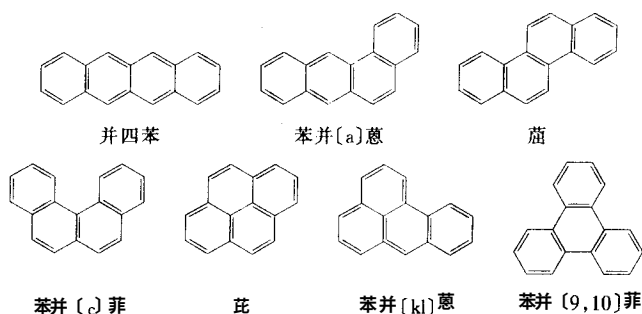


图 1-3 四元环组成的稠环芳烃

煤焦油的元素分析表明，含碳为 88.8% ~ 91.1%，氢为 5.6% ~ 6.1%，氧为 1.6% ~ 3.6%，氮为 1% ~ 1.3%，硫为 0.4% ~ 0.8% 及痕量的金属元素。

1.4 影响煤焦油形成和组成的因素

初焦油的性质与原料煤的性质有明显的依赖关系，而高温焦

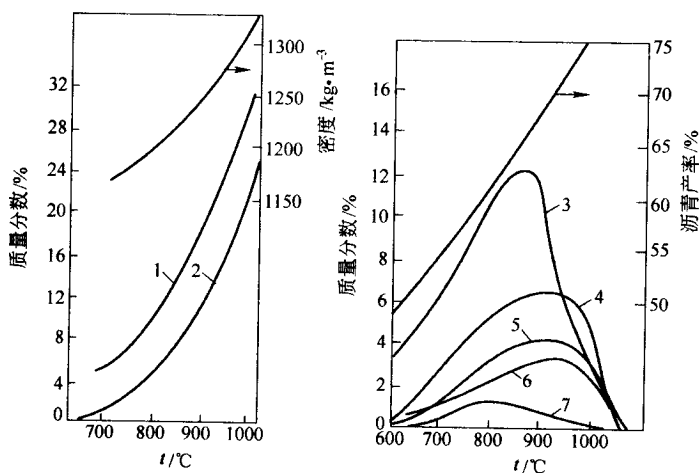


图 1-4 焦油质量指标与炉顶空间温度的关系

1—TI; 2—QI; 3—蒽; 4—菲; 5—荧蒽; 6—苝; 7—蒽

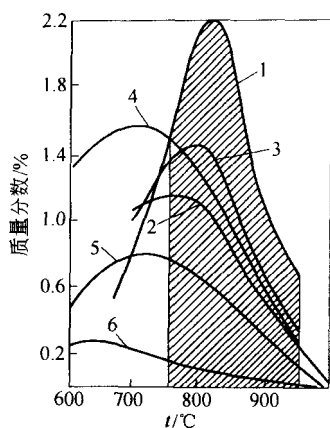


图 1-5 煤焦油中各化合物的含量与气相热解温度的关系

1—蒎；2—氧芴；3—芴；4— β -甲基萘；

5— α -甲基萘；6—二甲基萘

(斜线部分为炉顶空间温度范围)

油是经过二次分解的产物，这种依赖关系业已消失。高温焦油的组成和性质主要依赖于煤料在炭化室内的热分解程度。热分解程度取决于炼焦温度和热分解产物在高温下作用的时间。在正常的炼焦全过程中炉顶空间状态的影响是决定性的。焦油质量与炉顶空间温度的关系见图 1-4、图 1-5。由图可见，焦油的密度、甲苯不溶物(TI)和喹啉不溶物(QI)均随炉顶空间温度的升高而增大。焦油中某些主要化合物的含量变化遵循先增加后减少，在某一温度范围达到最大值的分布规律。沥青产率随炉顶空间温度的升高而增大。

炼焦温度对焦油产率的影响见图 1-6。炼焦温度和炉顶空间温度对焦油产率和组成的影响具有一致性。

此外，焦炉结构、炭化室容积、焦炉强化操作、焦炉状态、配煤种类及焦炉操作制度等均对焦油产率和组成有影响。例如，气煤配入量增加或装煤不满，将导致炉顶空间扩大，温度升高，热分解产物在炉顶空间停留时间延长，改变了热分解过程的热力学条件和动力学条件，必将对焦油质量产生影响。

在正常的炼焦条件下，焦油产率取决于配煤挥发分，在配煤

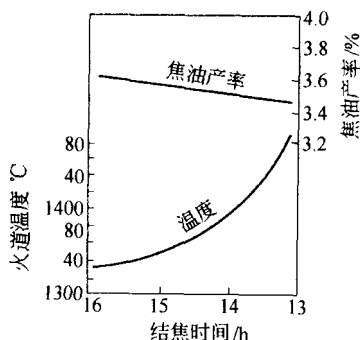


图 1-6 焦油产率与结焦时间的关系

(炭化室宽 450mm)

的可燃基挥发分 (V) 为 20% ~ 30% 时, 可由下式计算焦油的产率 x (%) :

$$x = -18.36 + 1.53V - 0.026V^2 \quad (1-5)$$

热解水量 y (%) 可按下式计算:

$$y = 4.63 - 0.354V + 0.0118V^2 \quad (1-6)$$

2 煤焦油组分的离方法

2.1 精馏

精馏是将具有不同挥发度的液体混合物分离为窄馏分或纯组分的方法。煤焦油初步分离成各个馏分或将馏分进一步分离成较纯组分都需要精馏。精馏法分为普通精馏、精密精馏、水蒸气精馏、减压精馏、共沸精馏和萃取精馏等，这些方法在煤焦油的加工过程均有应用。采用何种方法依物系的性质和分离的要求而定。

为了得到所要求纯度的产品，需要的精馏塔效率，取决于被分离组分的相对挥发度（ α ）。对双组分理想系统 $\alpha = \frac{p_1^\circ}{p_2^\circ}$ ，对非理想系统 $\alpha = \frac{\gamma_1 p_1^\circ}{\gamma_2 p_2^\circ}$ ，式中， p_i° 和 γ_i 分别代表组分在体系温度下的饱和蒸气压和活度系数。对于非缔合液体，在缺乏实验数据时相对挥发度可以按标准沸点温度值初步确定。几种计算方法如下：

$$\lg \alpha = 8.9 \frac{\Delta t}{T_1 + T_2} \quad (2-1)$$

$$\lg \alpha = 4.6 \frac{\Delta t}{T_{cp}} \quad (2-2)$$

$$\lg \alpha = \frac{\Delta t}{T_{cp}} (3.99 + 0.001939 T_{cp}) \quad (2-3)$$

式中， Δt 为组分沸点差，K； T_1 、 T_2 为纯组分沸点，K； T_{cp} 为平均沸点，K。

上述计算方法不适用于形成氢键的组分，如吡啶-水、甲基吡啶-水。这类化合物的 α 值可由相组成直接确定： $\alpha = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{1-x_1}{1-y_1}$ 。

不同类型的双组分混合物的沸点和相平衡曲线形式见图 2-1。

相对挥发度 α 愈大，平衡曲线愈扭曲，则愈易分离。 $\alpha \approx 1$

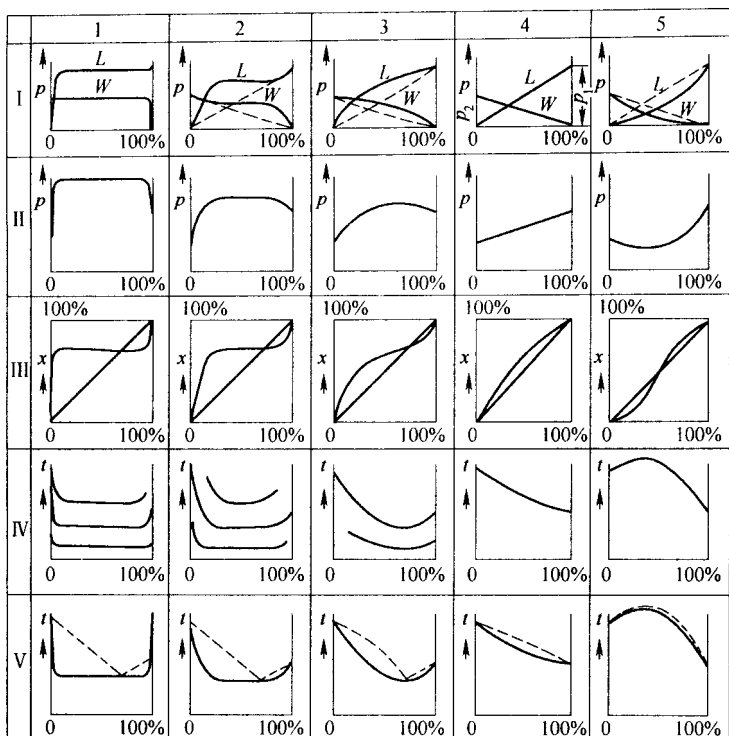


图 2-1 不同类型的双组分混合物的沸点和相平衡曲线形式

I—低沸点组分 L 和高沸点组分 W 在恒温下的分压；II—在恒温下的蒸气总压；III—在恒压下气相低沸点组分含量（平衡曲线）；IV—在恒压下的温度（沸点曲线）；V—在恒压下的温度（虚曲线-冷凝线）；

1—组分相互间无溶解性或溶解度不大（苯-水、二硫化碳-水）；2—组分部分互溶（水-酚、水-异丁醇）；3—组分在最大蒸气压和最低沸点下完全互溶（乙醇-水、乙醇-苯）；4—完全互溶（苯-二甲苯、甲醇-水）；5—组分在最小蒸气压和最高沸点下完全互溶（丙酮-氯仿-水-甲酸）

($\lg \alpha \approx 0$)，则等温平衡线愈趋近于对角线，这样的组分采用超精密精馏则需几百块理论板，且回流比高，工业生产很难实现。平衡曲线与对角线相交的领域，用普通精馏法不能分离。

煤焦油是非理想混合溶液，含有大量沸点相近和恒沸点的化

合物,见表 2-1,组分间的相对挥发度 α 接近于 1。因此,必须采用特殊的精馏方法。

2.1.1 恒沸精馏

恒沸精馏是在难分离的体系中加入一种组分,称为夹带剂,夹带剂与待分离关键组分形成恒沸物,而与原体系中的组分得到分离。

在夹带剂存在下,被分离组分的相对挥发度 α_p ,可用下式表示:

$$\alpha_p = \frac{\gamma_1 p_1^\circ}{\gamma_2 p_2^\circ} \quad (2-4)$$

式中,饱和蒸气压虽然随温度而变化,但其比值 p_1°/p_2° 在通常范围内,可视为变化不大,故可认为相对挥发度的大小主要取决于活度系数,而活度系数与体系的组分及组成有关。当加入夹带剂(或溶剂)后,原体系的组分及组成均发生了变化,分子间相互作用改变,因而也使活度系数之比值发生变化,而有利于精馏分离操作,这就是恒沸精馏和萃取精馏的基本原理。

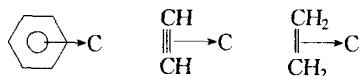
活度系数的数值主要取决于分子间的相互作用能:

$$\lg \gamma_A = K(E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC}) \quad (2-5)$$

式中, γ_A 为烃类 A 在夹带剂(或溶剂) C 中的活度系数; K 为常数,它取决于烃类与溶剂分子的体积比; E_{AA} 、 E_{CC} 、 E_{AC} 为烃类分子间、溶剂分子间及烃类与溶剂分子间的相互作用能。

在极性溶剂里,各种烃类同系物(分子中有同样碳原子数)的活度系数数值,按下列顺序变化:烷>环烷>烯>二烯烃>炔属烃>芳香烃。这种变化正好与烃类和溶剂分子间的吸引力增加的顺序一致。

烯烃、炔属烃、芳香烃依靠处在 π 轨道上的电子,能发生特殊的作用能力,即它能与接受电子的溶剂分子 C 生成 π 络合物。



π 络合物的稳定性是随着烃类分子供电能力的增加,以及溶剂分子电荷分布不平衡性的增强而增加。

表 2-1 煤焦油的恒沸组成

组分名称 A-B	沸点/℃		恒沸点 /℃	组分 B 的质 量分数/%	组分名称 A-B	沸点/℃		恒沸点 /℃	组分 B 的质 量分数/%
	A	B				A	B		
邻甲酚-苯	191.5	218	193.72	68.90	邻甲酚-2,4-二甲 基吡啶	191.5	158.5	197.7	29.8
对甲酚-苯	202.5	218	202.35	96.43	邻甲酚-2,4,6-三 甲基吡啶	191.5	186.8	198.7	37.2
间甲酚-苯	202.6	218	202.40	97.00	间甲酚-2,4,6-三 甲基吡啶	202.6	186.8	207.5	28.9
苯-3,4-二甲酚	218	226.9	217.80	88.90	对甲酚-2,4,6-三 甲基吡啶	202.5	186.8	207.2	29.3
苯-3,5-二甲酚	218	219	216.80	74.90	对甲酚-2,4-二甲 基吡啶	202.5	158.5	205.5	23.1
2,3-二甲基苯-范	269.2	277.5	277.9	2~3 A(摩尔比)	间甲酚-2,4-二甲 基吡啶	202.6	158.5	197.7	29.8
2,3-二甲基苯-2-甲 基吡啶	269.2	277.5	273.2	78~80 A(摩尔比)	吡啶-水	115.5	100	94.4	23.0 A(摩尔比)
2-甲基吡啶-范	272.3	277.5	273.2	56~58 A(摩尔比)	α -甲基吡啶-水	129.4	100	94.8	53.5 A(摩尔比)
酚-吡啶	182.2	115.5	183.6	12.9	β -甲基吡啶-水	144.14	100	96.8	39.0 A(摩尔比)
酚-2-甲基吡啶	182.2	129.4	185.3	21.3	γ -甲基吡啶-水	145.36	100	97.2	
酚-2,4-二甲基吡啶	182.2	158.5	194.6	39.9	2,6-二甲基吡啶-水	144.0	100	95.6	
酚-2,6-二甲基吡啶	182.2	144.0	186.3	27.7	苯-水	218	100	98.8	
酚-2,4,6-三甲基吡 啶	182.2	186.8	195.8	46.7					
邻甲酚- α -甲基吡啶	191.5	129.4	191.9	4.2					

除了 π 电子的特殊作用外, 另一种形式的作用是生成氢键。
根据液体形成氢键的情况可以预测恒沸是否形成。

根据不同分子间产生氢键的可能性与强弱将液体分为五类,
见表 2-2。

表 2-2 液体根据氢键的分类

分类	分子形式	实 例
I	能形成三维结构强氢键的液体	水、乙二醇、氨基醇、羟胺、羟酸、多酚、酰胺等
II	含有活性氢原子或带成对自由电子的电负性原子的分子(如氧、氮、氟等)	醇、酸、酚、伯胺、仲胺、脒、有 α 氢的硝基化合物、有 α 氢的腈类、氨、胂、氟化氢、氰化氢等
III	含有电负性原子, 不含活泼氢原子的分子	醚、酮、醛、酯、叔胺、吡啶类、无 α 氢的硝基化合物和腈类等
IV	具有活泼氢原子而没有电负性原子的分子	氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯丙烷等
V	不能形成氢键的分子	烃类、二硫化碳、硫醇、四氯化碳、非金属元素碘、磷、硫等

各类液体混合后对拉乌尔定律的偏差见表 2-3。

表 2-3 各类液体混合后对拉乌尔定律的偏差

类 别	偏差情况	氢键变化情况
I + V	总为正偏差, 常形成有限溶解	减弱断开
II + V	总为正偏差	减弱断开
III + IV	总为负偏差	形成
I + IV	总为正偏差, 常形成有限溶解	部分减弱, 部分形成, 前者占优势
II + IV	总为正偏差	部分减弱, 部分形成, 前者占优势
I + I I + II I + III II + II II + III	一般为正偏差, 但也有的体系为负偏差, 形成最高沸点恒沸物	部分减弱断开, 部分重新形成
III + III III + V IV + IV IV + V V + V	似理想体系, 不存在偏差或很小的偏差。若有恒沸物形成, 也是最低沸点恒沸物	不涉及氢键

利用分类法能较容易地对难分离的混合物初步选择夹带剂。

恒沸精馏对夹带剂的要求主要有：夹带剂至少应与待分离组分之一形成恒沸物，且最好是形成一最低沸点恒沸物，使操作温度降低；在操作温度、压力及塔内组成条件下夹带剂与待分离组分应是完全互溶的，不致因液相分层而破坏塔的正常操作；夹带剂的沸点一般应比原料沸点低 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ，以保证足够大的沸点差便于分离；所形成的新恒沸物中夹带剂的比例愈小愈好，既提高了夹带剂的效率又降低了能耗；夹带剂应容易回收；具有良好的热稳定性、化学稳定性、无腐蚀性、无毒，价廉易得。

以吡啶脱水为例选择夹带剂。吡啶和水形成一最低沸点恒沸物，恒沸温度 92°C ，吡啶组成为 54%。根据表 2-2 可知，吡啶属 III 类，夹带剂选 I 和 II 类物质是不适宜的，因为它们与吡啶有形成恒沸物的可能性，并且与水的溶解度很大。选 III 类和 V 类物质则与吡啶形成类似理想体系，只有当沸点非常接近时才可能形成最低沸点恒沸物。IV 类物质虽能与吡啶形成最高沸点恒沸物，但对操作无影响。III、IV 和 V 类物质可与水形成最低沸点恒沸物，因而从这三类物质中进行选择是合适的，其实验结果见表 2-4。

表 2-4 吡啶脱水夹带剂

分类	夹带剂	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	恒沸温度/ $^{\circ}\text{C}$	除去 1 份水所需夹带剂份数	溶解度
III	甲酸异丁酯	98.2	80.4	11.8	1.0
	丙酸乙酯	99	81.2	9.0	2.4
	丁酸甲酯	102	82.7	7.7	1.5
	异丁酸乙酯	111.7	85.2	5.6	微溶
	二异丁醚	122.2	88.6	3.4	微溶
	甲酸戊酯	132	91.6	2.5	微溶
IV	氯化乙烯	83	72	11.0	0.9
	1,2-二氯丙烷	96.8	78	7.4	0.3
V	苯	80.2	69.3	10.2	0.1
	甲苯	110.7	84.1	6.4	不溶解

煤焦油组分中的呋唑与蒽、喹啉与异喹啉、洗油窄馏分中的呋唑等的分离均可采用恒沸精馏法。