

# 从煤焦油分离提纯蒽和咔唑工艺改进探讨

王焕煜,王仁远,沈雷,朱春燕,夏剑忠,彭友山  
(上海宝钢化工有限公司,上海201900)

**摘要:**溶剂结晶-精馏法是目前从煤焦油中分离提纯蒽和咔唑的比较先进成熟的已工业化工艺,其杂质的脱除主要在溶剂结晶部分,操作步骤多,但杂质分离效果还不是很理想,最终影响产品纯度。通过实验研究,发现结晶物中高杂质母液的滞留是该工艺杂质分离效果难以提高的关键因素。提出了溶剂结晶结合抽滤-精馏法新工艺,给结晶箱组合气液分离器,实现结晶同步抽滤功能,降低结晶物的母液滞留量,可提高分离效果,减少溶剂循环量,提高产品纯度和回收率,降低装置能耗,增加产能,有较好的经济性。

**关键词:**溶剂结晶;蒽;咔唑;抽滤

**中图分类号:**TQ420.61;TQ242.4;TQ251.35

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2011)10-0065-04

## Improvement of separation and purification process for anthracene and carbazole from coal tar

WANG Huan-yu, WANG Ren-yuan, SHEN Lei, ZHU Chun-yan, XIA Jian-zhong, PENG You-shan  
(Shanghai Baosteel Chemical Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

**Abstract:** A relatively advanced industrialized method used for separation and purification of anthracene and carbazole from coal tar is crystallization-distillation process. The impurities are mainly removed by the crystallization process. However, the separation and purification of crystallization process need to be further improved because of too many steps and relatively poor separation effect. In addition, the experimental results indicate that the retention of mother liquor with high content of impurities in crystals is the key factor that greatly influences the improvement of the separation of anthracene and carbazole from coal tar. Therefore, a new process of crystallization and filtration-distillation is proposed in this paper. In the new process, crystallizer is combined with gas-liquid separator to achieve the synchronization of crystallization and suction filtration, which can improve separation efficiency by reducing the retention of mother liquor in crystallization, and obtain the high purity and recovery rate of the product with a small amount of solvent circulation. This new process is promising and economical, with low energy consumption and large production capacity.

**Key words:** solvent crystallization; anthracene; carbazole; suction filtration

蒽和咔唑是煤焦油中的重要成分,在煤焦油中的质量分数分别为1.2%~1.8%、0.5%~1.8%<sup>[1]</sup>。精蒽是制取蒽醌的主要原料,也是染料、塑料和医药工业的重要原料。咔唑是一种含氮杂环化合物,是煤焦油中经济价格最高的成分之一。国外曾试验合成咔唑,方法是将邻氨基联苯闭环脱氢,但经济性差,无市场竞争力。咔唑可用于生产染料、颜料、农药、医药、光电新材料、特种油墨、合成树脂等。可见,精蒽和咔唑都是合成精细化学品的重要中间体。随着精细化工的发展及有机合成技术进步,蒽和咔唑的需求日益增加。从市场占有率看,世界上90%以上的蒽和全部的咔唑来自炼焦化学,是石油化工产品不能替代的。因此,优化现有的煤焦油加工工艺,提高煤焦油蒽、咔唑馏分的分离精制水平具有重要意义。

## 1 生产技术概况

提纯精制蒽和咔唑的主要技术有化学分离法、区域熔融法、乳化液膜法,以及目前较成熟且已工业化的主要技术——溶剂法<sup>[1-4]</sup>。溶剂法包含溶剂洗涤法、溶剂结晶-精馏法和精馏-溶剂法。溶剂洗涤法使用最广,利用蒽、菲、咔唑在一定溶剂中具有不同的溶解度使其分离,能从粗蒽中提取蒽和咔唑,但存在产品收率低、环境污染严重和溶剂耗量大等缺点,且为间歇生产,自动化程度低。现有已工业化技术中,较成熟先进的是溶剂结晶-精馏法<sup>[5-8]</sup>,国内只有少数厂家应用。

上海宝钢化工有限公司(简称宝钢化工)从法国BEFS公司引进了溶剂结晶-精馏法工艺,可以从煤焦油的I蒽油馏分直接生产精蒽和咔唑产品,回收率和纯度相对较高,且不用辅助溶剂,原料范围

宽。其工艺流程如图 1 所示,分为溶剂结晶(间歇操作)和精馏(连续操作)2 大部分。

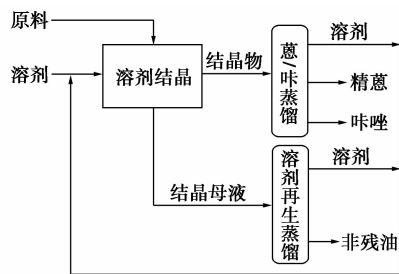


图 1 溶剂结晶-精馏法生产工艺示意图

该工艺关键步骤是溶剂结晶,采用 PROABD 分步定向结晶工艺,核心设备是法国 BEFS 公司专利技术的结晶箱,具有特殊结构的列管式结晶箱极大地强化了传热效率,并尽量减小箱内温差,所用溶剂为专利产品,结晶分离效率高,可保证产品质量和回收率。宝钢化工在引进技术的基础上,对溶剂进行了改进,更改成新的专利技术溶剂<sup>[9]</sup>。新溶剂保持了对葑、味唑和非等很好的选择性,以及对非等杂质很好的溶解性,且提高了对 2-甲基葑等杂质的洗涤分离能力。溶剂结晶工艺过程包括 5 个阶段。溶剂结晶第一阶段,溶剂与原料葑油按比例配好(比例太低,有非结晶的形成会降低效率;比例太高,会降低葑和味唑的回收率)的物料装入结晶箱(进料),冷却生成结晶,至 7℃ 左右停止冷却并排液,后再进行发汗,晶体留在结晶箱中。然后再进料(补料),再重复过程。经过 7 次左右的补料,结晶箱内积累了一定量的晶体,再进行 2 次晶体洗涤,完成第一阶段的溶剂结晶。接下来,进行 4 个单步结晶,为溶剂结晶的第二至第五阶段。单步结晶过程如下,相应中间槽来的物料装入结晶箱,进料时晶体仍在结晶箱中,加热熔化混合,再冷却生成结晶,至 30℃ 左右

停止冷却并排液,然后进入下一步。最终得到的结晶物,大量的杂质葑及 2-甲基葑、丫啶等其他的杂质被除去。最终结晶物进入葑味蒸馏系统,先经浓缩蒸馏塔脱除溶剂,再进入葑味分离蒸馏塔进一步从塔顶和塔底分别脱除轻和重的杂质,从分离塔的葑、味唑侧线分别得到精葑和味唑产品。同时,结晶母液进溶剂再生蒸馏系统,溶剂再生后返回溶剂结晶系统循环使用。

在整个工艺过程中,杂质的脱除主要在溶剂结晶部分。溶剂结晶是影响产品的纯度和回收率的关键工艺,过程步骤多,但杂质分离效果还不是很理想,最终的精葑和味唑产品纯度还不是很很高。

为解决上述问题,对溶剂结晶工艺进行了实验研究。

## 2 实验与讨论

### 2.1 实验情况

首先,对葑、味唑和非在溶剂中的溶解度进行测定,并进行了葑油配溶剂的结晶实验。把溶剂结晶实验情况与测得的溶解度数据进行对比发现,溶剂结晶实验得到结晶物中的非质量含量明显偏高。这可能是葑油配溶剂,控制配好物料非杂质浓度后进行结晶操作,生成晶体本身不含非或含非不多,而晶体表面吸附或晶体夹带较多含非量大的母液,导致结晶物中非质量含量明显偏高。为此,考察降低晶体表面母液吸附量和晶体母液夹带量(可统称结晶中母液滞留量),能否明显降低结晶物的非杂质含量。

继而进行溶剂结晶并抽滤的实验。按照葑油主要组成,在溶剂中配入葑、味唑和非,配后葑、味唑和菲的质量分数分别为 5.18%、1.88% 和 15.13%。搅拌升温至 120℃ 左右使固体完全溶解,后以

(上接第 64 页)

## 4 结论

采用苯胺作为溶剂精制粗 M,得到了高熔点的产品,与传统酸碱精制工艺相比具有以下几个优势:①不用消耗大量的酸碱,杜绝了废水排放;②没有固体废渣产生,苯并噻唑胶体用苯胺溶解、富集后可返回反应釜中作为生产原料;③产品纯度高,熔点一般在 180℃ 以上。

作为 M 产品的新生产方法,需要进一步深入研

究溶剂携带副产物胶体重新返回主反应过程的操作和控制等问题。

### 参考文献

- [1] 吕永梅. 橡胶硫化促进剂 M 合成技术进展[J]. 聚合物与助剂, 2008, 14(2): 1-7.
- [2] Cobb. Acid Catalysed Process for Preparing 2-mercaptobenzothiazole and Derivatives Thereof; WO, 46544[P]. 1997-11-11.
- [3] 彭南. 管道化连续法合成橡胶硫化促进 M[J]. 沈阳化工学院学报, 1996, 10(2): 151-153.
- [4] Karci Krizanovic. Method of Obtaining 2-mercaptobenzothiazole; US, 0093662[P]. 2007-04-26. ■

15℃/h的速度降温至25℃,恒温30 min,用长柄取样勺挖出少量结晶并尽量沥干(抽滤前样);再把结晶和母液移入布氏漏斗,用快速定性滤纸真空抽滤15 min,对结晶物取样(抽滤后样)。色谱分析2个样品的主要组成,抽滤前蒽、咔唑和非质量分数分别为67.3%、22.7%和9.9%;抽滤后蒽、咔唑和非质量分数分别为72.0%、24.2%和3.7%。可见,经抽滤结晶物非杂质质量分数由9.9%降到了3.7%,明显降低,而蒽和咔唑质量分数均得到了提高。针对蒽、咔唑和非质量分数在溶剂中的可能波动范围,做一系列溶剂结晶抽滤实验,发现经过抽滤降低结晶物中母液滞留量,可使结晶物中非杂质质量分数普遍降低60%左右。类似地,其他杂质也会因结晶物中母液滞留量的降低而减少。

## 2.2 分析

结合上述实验,对溶剂结晶-精馏法工艺分析如下:①溶剂结晶用专利技术溶剂,对蒽、咔唑和非有很好的选择性,且对菲、2-甲基蒽和丫啶等杂质有很好的溶解性;原料蒽油馏分通常含有较高的杂质质量,特别是菲,含量可达蒽的四五倍左右,比咔唑甚至高一个数量级以上,因而溶剂结晶的母液中溶有大量的杂质。同时,工艺上为了强化传热效率并尽量减小结晶箱内温差,结晶箱结构复杂,且母液的排放仅靠自身重力流出,因而排液或发汗后结晶中母液不易很好排除。这种情况下,要提高结晶分离效率,降低结晶物的母液滞留量远比进一步提高溶剂的选择性和溶解性重要,效果更显著;②溶剂结晶包括5个阶段。第一阶段有1次进料和7次左右补料,每步有排液和发汗操作,之后还要进行2次晶体洗涤,这些操作每次都有母液或洗涤母液的排放,且此时的母液含大量的杂质;第二至第五阶段4个单步结晶,每步也都有母液的排放。因而溶剂结晶部分要进行多次晶体和母液的分离,提高每一次分离的效率,特别是后续进料杂质下降的操作,其结晶物中母液含量的降低,将显著提高溶剂结晶过程分离杂质的效率。因此,提高溶剂结晶过程中晶体与母液分离的效果,能显著提高装置分离杂质的效率,提高装置最终产品的纯度。

可见,溶剂结晶-精馏法工艺的溶剂结晶过程步骤较多,但杂质分离效果还不是很理想,最终的精蒽和咔唑产品纯度还不是很,确实是溶剂结晶过程中排液或发汗后有一定量的母液滞留在结晶中,而母液溶有大量的杂质,即使是比较少的母液,也能给结晶带入大量的杂质所致。

## 2.3 讨论

针对上述情况,可对溶剂结晶-精馏法工艺装置的溶剂结晶部分进行改进,给结晶箱增加抽滤功能,使原来复杂结构结晶箱仅靠自身重力流出母液变为抽滤,强化母液的分离排出,降低排液或发汗后结晶的母液滞留量,以明显降低结晶物的杂质含量。

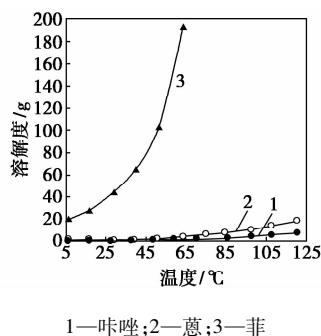
具体方案可在结晶箱底部排放管线上加装气液分离器,气液分离器气体出口连上真空泵,从真空泵出来的气体控制温度后返回结晶箱顶部空间。另外,结晶箱顶部有微量氮气补入,顶部也连接排气洗净系统,使结晶箱保持一个小的负压(表压)。在结晶箱排液或发汗操作中,至液体排出流量较小时,可对结晶箱进行抽滤。这样,结晶箱变为兼具同步抽滤功能的结晶-抽滤组合体,同时溶剂结晶工艺也变为溶剂结晶和可同步进行抽滤的“溶剂结晶结合抽滤”新工艺,在排液或发汗的同时进行抽滤操作,提高分离效率且不增加溶剂结晶操作时间。

## 3 工艺改进探讨

上已述及,给溶剂结晶-精馏生产工艺溶剂结晶部分的结晶箱加装气液分离器,结晶箱变为兼具同步抽滤功能的结晶-抽滤组合体,可在结晶箱排液或发汗时,同时对结晶箱进行抽滤,强化了母液的分离排出,降低了排液或发汗后结晶的母液滞留量。改进后,溶剂结晶工艺过程可仍包括5个阶段。第一阶段有1次进料和多次补料,这些操作每次都有排液和发汗的母液排放,且此时的母液含大量的杂质;还进行2次晶体洗涤,也有洗涤母液的排放;第二至第五阶段为4个单步结晶,每步也都有排液时的母液排放,每次母液排放的同时进行抽滤。多次的同步抽滤并不增加溶剂结晶操作时间,可以明显降低最终结晶物的杂质含量。可见,改进本身对工艺非常有益,同时又能给工艺进一步改进提供可能,从而给工艺带来更多的益处。具体探讨如下:

上面溶解度测定实验测得蒽、咔唑和非在溶剂中的溶解度曲线如图2所示。

从图2看到,咔唑、蒽和菲的溶解度逐个增大,并随温度的升高增大,且菲的溶解度比咔唑和蒽的大得多,随温度升高增加得比咔唑和蒽迅速得多。随着温度的升高,溶剂的选择性增大,从而结晶终点温度升高对结晶操作是有利的。但单纯提高结晶第一阶段结晶终点温度(包括进料后结晶以及多次补料的结晶),会提高其排液操作排放出物料的蒽、咔唑质量分数,这将降低产品的回收率;而同时相应地



1—咪唑;2—葱;3—菲

图2 葱、咪唑和菲在溶剂中的溶解度曲线图

提高葱油和溶剂的配比,由于结晶终点温度升高而溶剂选择性增大,可以提高葱、咪唑产品的回收率,也提高杂质分离去除的能力。但与此同时,结晶母液菲等杂质浓度也会明显提高,由于晶体表面吸附和晶体夹带母液,即使母液量较少也会给结晶物带入数量可观的杂质,影响分离杂质的效率,从而抵消前面的正作用,甚至负面影响反而大。由前面的论述知道,采用溶剂结晶结合抽滤新工艺,可以明显降低这种负面影响,从而使提高结晶第一阶段的结晶终点温度成为可能(经实验室初步验证,以抽滤后结晶物葱菲质量比不小于原工艺,新工艺结晶终点温度可以大幅提高)且有效。其余结晶阶段的结晶终点温度可仍在30℃左右。当然,溶剂结晶同步抽滤过程中,结晶生成和生长速率、结晶箱结构、抽滤工艺参数等,均能影响结晶物中的母液滞留量。实验发现,经抽滤后,结晶生成和生长速率对结晶物菲含量和分离杂质效果的影响才明显。因而工业生产上,需针对结晶箱、物料组成等具体情况进行结晶操作优化,采用带同步抽滤的新工艺后进行更加有效。试验中也发现,结晶在换热面上的附着能力不太强,可在结晶箱内设多层金属网拦截晶体,尽量避免排液和发汗排放母液时晶体排出,这也利于抽滤有效进行。

调整了结晶终点温度、原料葱油和溶剂配比等的溶剂结晶结合抽滤新工艺,具有以下优点:①母液和晶体分离得到强化,可明显降低结晶物的杂质含量,提高溶剂结晶分离效率。②新操作工况下的溶剂选择性增大,可以提高产品纯度和回收率。③提高结晶第一阶段结晶终点温度,相应调整原料葱油和溶剂配比,即降低溶剂的配入量,从而降低溶剂结晶的溶剂循环量,也降低了后面溶剂再生蒸馏系统的溶剂再生负荷,节约能源消耗。④降低原料葱油

中溶剂的配入量,提高了结晶第一阶段结晶箱内堆料速度、减少补料次数,可缩短操作时间,增加装置产能。⑤原工艺为了保证产品回收率,结晶第一阶段的结晶终点温度为7℃左右,用清循环水和冷冻水来进行冷却,清循环水温度为33℃左右,冷冻机负荷较大。新工艺可大幅提高结晶终点温度,降低冷冻机负荷。

## 4 总结

从煤焦油中分离提纯葱和咪唑,较为先进成熟的已工业化技术是溶剂结晶-精馏生产工艺。在该工艺的结晶箱加装气液分离器、连上真空泵后,结晶箱具备了同步抽滤功能;再调整优化原料葱油和溶剂配比、溶剂结晶的结晶终点温度等工艺参数,可改进成新工况的溶剂结晶结合抽滤-精馏生产新工艺。新工艺杂质分离效率高,可以提高产品纯度和回收率,通过降低溶剂结晶的溶剂循环量,提高结晶第一阶段结晶终点温度等,减少了结晶第一阶段补料次数,能降低装置能耗,增加装置产能,降低冷冻机负荷。

可见,溶剂结晶结合抽滤-精馏生产新工艺产品的纯度和回收率高,生产成本低,有较好的经济性,值得推广应用。对其他高杂质含量物料的溶剂结晶分离提纯,也有一定的借鉴意义。

## 参考文献

- [1] 孟贺,薛永强,王志忠. 葱、菲、咪唑的分离提纯方法[J]. 山西化工,2003,23(4):4-7.
- [2] 王进. 溶剂结晶法分离煤焦油中葱和咪唑的基础研究[D]. 江苏:扬州大学,2006.
- [3] 王修涌,薛永强. 粗葱中葱、菲、咪唑的分离与精制技术进展[J]. 山西化工,2007,27(6):14-17.
- [4] 郭朋辉,郝娟娟. 煤焦油中葱、菲、咪唑分离技术进展[J]. 河北化工,2008,31(11):17-20.
- [5] 杨建民. 精葱生产技术进展[J]. 煤化工,2004,(4):13-15.
- [6] 周卫国,吴旭洲. 煤焦油中葱、菲、咪唑的精制及利用[J]. 煤化工,2002,(1):1-5,39.
- [7] 叶煌. 用结晶-蒸馏法制取精葱-精咪唑[J]. 燃料与化工,1997,28(5):274-276.
- [8] 朱富斌,陈光明. 从葱油中提取精葱和精咪唑的新工艺[J]. 燃料与化工,2003,34(6):321-323.
- [9] 阮栋,陶军,顾镇钧. 用于结晶提纯葱系产品的溶剂:中国,200510028923.9[P]. 2007-02-21. ■