

# 联苯资源的开发

侯文杰, 夏剑忠

(宝山钢铁股份有限公司化工分公司, 上海 200942)

**摘要:** 在分析宝山钢铁股份有限公司化工分公司联苯资源的基础上, 研究了以 Litol 苯加氢装置苯塔塔底液 SC-203 及洗油加工的中间产物 WOR-1 为原料, 进行分离提取联苯的工艺路线。以 SC-203 为原料, 采用常、减压蒸馏和重结晶的工艺, 可以获得纯度大于 99.11% 的联苯, 收率 68.3%; 以 WOR-1 为原料, 采用精馏、二次结晶的工艺, 可以获得纯度为 99.36% 的联苯, 收率 47.7%。该厂联苯资源得到有效回收利用, 扩大了联苯原料资源的来源。

**关键词:** 联苯; 煤焦油; 提纯; 精馏; 结晶

中图分类号: TQ241.31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)03-0055-04

## Exploitation of biphenyl resources in Chemical Branch of Baoshan Iron & Steel Co.

HOU Wen-jie, XIA Jian-zhong

(Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Chemical Branch, Shanghai 200942, China)

**Abstract:** Based on the analysis of biphenyl resources in Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Chemical Branch, a process for reclaiming biphenyl was put forward, in which the material was SC-203 (the benzol stripper of the benzol hydrorefining plant) and WOR-1 (the intermediate of wash oil processing). The process of combining atmospheric-vacuum distillation with solvent recrystallization was adopted to extract biphenyl from SC-203, the biphenyl with purity of 99.11% and a yield of 68.3% could be obtained; the process of combining rectification with secondary solvent crystallization was adopted to extract biphenyl from WOR-1, and the biphenyl with purity of 99.36% and a yield of 47.7% could be obtained. With these separation processes, the valuable biphenyl could be recovered and the choices of raw material resources of biphenyl were widened.

**Key words:** biphenyl; coal tar; purification; distillation; crystallization

联苯是重要的有机原料, 广泛用于医药、农药、染料、液晶材料等领域。可以用来合成增塑剂、防腐剂, 还可以用于制造燃料、工程塑料和高能燃料等。联苯存在于煤焦油、原油和天然气中。联苯的制备方法有通过苯热解制联苯等的化学合成法<sup>[1]</sup>和通过各种煤焦油馏分制联苯的分离提取法<sup>[2-6]</sup>。联苯在煤焦油中的质量分数为 0.20% ~ 0.40%, 目前煤焦油提取法和化学合成法并存。宝山钢铁股份有限公司化工分公司有丰富的联苯资源, 但大多都没有回收而浪费, 笔者通过实验室试验对该厂联苯的回收进行研究。

## 1 宝钢化工联苯资源现状与分析

### 1.1 联苯资源现状

联苯在煤焦油中的质量分数为 0.20% ~ 0.40%, 绝大部分集中在洗油(WOR-1)馏分中。粗苯(RCN)中的联苯含量很少, 只占 0.39% (质量分数), 但其在 Litol 加氢反应中生成较多的联苯, 使得苯塔塔底排放物料(SC-203)中的联苯质量分数达到 12.88%。联苯又可进入重苯(HCN)馏分、萘油

(NOH)馏分, 再配入洗油加工系统, 通过蒸馏逐步浓缩进入萘油馏分(RAO-1)、洗油馏分(WOR-1)和 D-甲基萘馏分(DMNO-2)中。

另外, 根据联苯的沸点情况, 焦油中的联苯资源主要集中在焦油主塔的洗油馏分(AWO)和萘油馏分(AMO)中。AWO 中的联苯进入混油外卖, 而 AMO 中的联苯最后通过洗油加工进入 DMNO-2 外卖或进入 WOR-1 (部分通过脱沥青塔回到焦油中, 部分进入粗苯中)。具体情况如图 1 所示, 图中数据为年产量及物质质量分数。

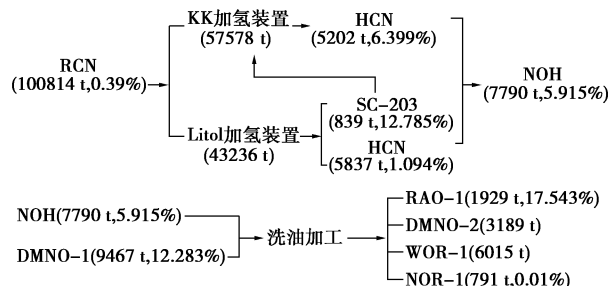


图 1 宝钢化工联苯资源结构

## 1.2 联苯资源分析

分析可知,宝钢化工联苯资源主要集中在苯塔塔底排放的物料 SC-203 和洗油加工装置的副产品 WOR-1 中,分别含有质量分数 12% 和 20% 左右的联苯。

因 Litol 苯加氢装置苯塔的塔底液 SC-203 含有质量分数约 70% 的甲苯成分而送往 KK 加氢装置,原工艺并未对其中的联苯资源进行分离回收。如对其中的联苯资源进行回收,除获得良好的经济效益外,回收联苯过程结束后,甲苯馏分仍能送往 KK 加氢装置,这样不仅回收了甲苯而且去除了 SC-203 中的重组分,降低了甲苯回收时的能耗。

WOR-1 中含有大量的甲基萘,目前送往煤精吸苯装置用于苯吸收,并未对其中的联苯资源分离回收。如对其中联苯分离回收,可获得良好的经济效益。此外,回收联苯过程中,吸苯能力强的有效组分甲基萘等也得以浓缩,同时去除了吸苯能力差的重组分,再送往煤精吸苯装置的处理效果预计会更好。目前的处理方式不仅浪费了宝贵的联苯资源,也影响了洗油的质量,给后续工艺增加了负担和操作的复杂性。

因此,有必要分别以上述 2 种原料出发,开发联苯分离与精制的工艺路线,并结合公司实际比较其适用性,从而开发出适合公司联苯资源的生产工艺,降低能耗,优化工艺流程。

## 2 从 SC-203 中分离精制联苯

### 2.1 原料和装置

Litol 苯加氢装置苯塔的塔底液 SC-203 的具体

(上接第 54 页)

均三甲苯塔冷凝器与预分馏塔再沸器实现了热集成,可计算出总的热负荷为 12.30 GJ/h。精馏装置中塔底热负荷是主要的能耗,能反映精馏用能状况。通过计算新工艺较原工艺节能可达到 35% 以上。充分考虑原流程存在的问题,在很少变动原流程的基础上提出新工艺,虽然需要增加真空和换热装置等,但是从能源的利用率以及长期运行来说还是切实可行的。

## 4 结语

针对三甲苯分离三塔流程耗能大的问题,笔者采用热集成技术,使均三甲苯塔的冷凝器与预分馏塔的再沸器进行换热,充分利用系统内的热量,有效

组成见表 1。

表 1 原料 SC-203 组成及组物性数据

组分	质量分数/%	沸点/°C	熔点/°C
苯	0.20	80.10	5.49
甲苯	70.06	110.63	-95.00
乙基苯	—	136.19	-94.95
对二甲苯	—	138.35	13.15
间二甲苯	8.21	139.04	-47.87
邻二甲苯	—	142.00	-27.95
萘	0.35	217.96	80.05
联苯	19.65	254.90	69.20
3-甲基联苯	0.63	272.00	4.70
茚	0.89	295.00~297.90	115.00

蒸馏装置:常、减压精馏装置,所用填料均为散装不锈钢填料(2.2 mm × 2.5 mm)。结晶装置:德国 JULABO 公司的 F32-HP 制冷和加热控制器和自行设计的玻璃结晶器。气质联用仪采用美国惠普公司 HP6890 与英国 Micromass GCT 型气相色谱/质谱联用仪。气相色谱仪采用日本岛津公司 GC-14B 气相色谱仪。

### 2.2 工艺路线

以 SC-203 为原料,利用常、减压精馏和溶剂重结晶相结合的方法,精馏后可获得质量分数 95.0% 以上的联苯窄馏分,进一步重结晶后可获得质量分数 99.0% 以上的联苯。

#### 2.2.1 常压蒸馏

由于 SC-203 中成分复杂、沸程长,各物质的富集程度较低,不利于直接深加工。因此首先应将其

地节约了能量。该工艺需要增设减压装置和加压装置,需要增加固定投资,但考虑到分离装置的能源利用率,从长周期运行角度上分析还是必要的。笔者针对 1 套实际三甲苯生产装置进行了系统研究,所提出的方法在多塔精馏复合领域内有一定的指导和推广意义。

### 参考文献

- [1] 陈洪钊. 化工分离过程[M]. 北京:化学工业出版社,1995.
- [2] Knapp J P, Doherty M F. Thermal integration of homogeneous azeotropic distillation sequences[J]. AIChE J, 1990, 36(7): 969-984.
- [3] 冯宵. 化工节能原理与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 李杰, 刘杰. 催化重整 C<sub>9</sub> 芳烃生产三甲苯设计技术改造[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(2): 48-50. ■

粗步分离,使所要提取的物质富集到某种馏分中,使得下一步深加工物料的处理量相对变少,从而可降低能耗,提高产品收率。预蒸馏可将原料分成2个部分:甲苯为主体的轻组分和联苯为主体的重组分。原料用填料塔进行常压蒸馏,所采集馏分的分析结果见表2。

表2 常压蒸馏分析数据

塔釜温度/℃	馏分中各组分质量分数/%				
	甲苯	乙基苯	间二甲苯 + 对二甲苯	苯乙烯	邻二甲苯
200	2.45	70.30	26.43	0.2	0.51
220	0.32	69.36	29.37	0.24	0.63
230	0.44	68.30	30.27	0.25	0.65

由表2可知,随着温度的升高,甲苯等轻组分含量逐渐减少,而间、对甲苯等组分含量逐渐升高,而且均无萘与联苯馏出,这样可以尽可能地去掉萘前组分,而联苯则全部富集在塔釜。

### 2.2.2 减压精馏

减压精馏试验的结果见表3。

表3 减压精馏试验结果

馏分名称	塔顶温度/℃		产率/%		联苯质量分数/%	
	工况1	工况2	工况1	工况2	工况1	工况2
萘馏分	71~149	96~170	5.70	2.97	<41.06	30.51
联苯前馏分	163~175	178~184	2.16	2.06	85.64	58.97
联苯馏分	176~186	188~198	64.40	71.44	97.07~99.19	95.83~98.97
联苯后馏分	166~170	192~199	4.61	1.21	66.69	65.50~84.92

注:工况1真空度为0.090 MPa、回流比为10.8;工况2真空度为0.077 MPa,回流比为14.0。

从表中数据可知,切取的联苯馏分中联苯质量分数都大于95.00%,产率也达到60.00%以上。通常希望系统的真空度越低越好,但真空度只影响塔顶与塔釜的温度,对联苯纯度的影响不大。增大回流比,固然有利于提高塔顶产品的纯度,但回流比的增大是以能耗增大为代价的。

### 2.2.3 结晶试验

#### (1) 冷却结晶

用无水乙醇作溶剂,对粗联苯分别进行冷却结晶试验<sup>[7]</sup>,通过程序降温方式,获得纯度为99.11%的联苯,收率为88.22%。

#### (2) 熔融结晶

在分布结晶器中,在常压下按照程序控温曲线,

通过结晶-发汗-融化过程对粗联苯进行熔融结晶提纯,所得产品纯度为99.71%,收率60.70%。具体结果见表4。

表4 联苯熔融结晶试验结果 质量分数/%

	萘	联苯	二苯基甲烷	3-甲基联苯
原料	1.04	95.92	0.63	1.50
产品	0.19	99.71	0.02	0.01

## 3 从WOR-1中分离精制联苯

### 3.1 原料和装置

试验原料为洗油加工过程的中间产物WOR-1,表5列出了试验原料的主要组成及其物性数据。

表5 原料WOR-1的主要组成及其物性数据

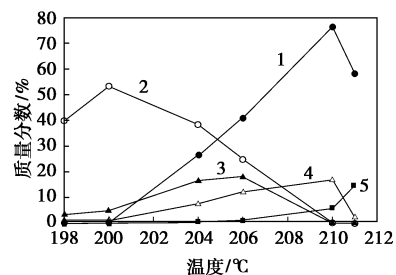
组分	平均质量分数/%	沸点/℃	熔点/℃	相对密度( $d_4^{20}$ )
$\beta$ -甲基萘	23.58	241.1	34.57	1.0290
$\alpha$ -甲基萘	26.01	244.4	-30.46	1.0203
吡啶	4.81	254.7	53.00	1.2200
联苯	21.52	255.2	69.20	1.1750
2-乙基萘	3.15	258.0	-7.40	0.9920
2,6-二甲基萘	7.21	261.0	110.00	1.0030

### 3.2 工艺路线

以WOR-1为原料,先精馏去除部分甲基萘等前馏分,获得纯度为70%左右的富集联苯馏分,进一步结晶获得高纯度的联苯产品,塔釜残液为二甲基萘等重组分。

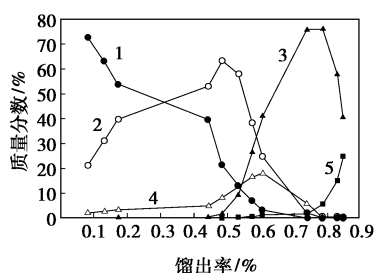
#### 3.2.1 精馏试验

由表5可知,WOR-1是复杂的多组分混合物,属多组分恒沸系统,同时又是多组分低共熔系统。各组分沸点差别不大,其中的吡啶与甲基萘等形成共沸物,是精馏富集联苯中影响联苯纯度的关键组分。为此先采用精馏方法去除甲基萘等前馏分,对联苯馏分进行富集,在塔顶压力为27.3 kPa,回流比为8.00的操作条件下,其试验结果如图2和图3所示。



1—联苯;2— $\alpha$ -甲基萘;3—吡啶;4—2-乙基萘;5—2,6-二甲基萘

图2 温度-馏分组成关系图



1— $\beta$ -甲基萘;2— $\alpha$ -甲基萘;3—联苯;4—吡啶;5—2,6-二甲基萘

图 3 回收洗油的蒸馏曲线

由图 2 和图 3 可知,对于 WOR-1 精馏过程,随着温度的升高,馏分组成变化具有如下特征:精馏过程对吡啶富集作用不明显,精馏过程馏分可依次切取前馏分、联苯馏分、釜残液 3 个区。釜残液为混合二甲基萘馏分,可根据不同需要进行进一步深加工。在精馏后半程,2-乙基萘和 2,6-二甲基萘等组分浓度逐渐增大,它们的含量是影响联苯纯度的关键因素。总之,精馏过程可以获得联苯馏分,但是要控制塔顶温度,避免 2-乙基萘和 2,6-二甲基萘等高沸点重组分含量过高,继而影响后续的联苯提纯。

### 3.2.2 结晶试验

WOR-1 经减压精馏后的粗联苯中含有吡啶、甲基萘、乙基萘、二甲基萘等杂质,从表 5 原料组成物性数据可知,粗联苯系统是低共熔混合物,因此熔融结晶提纯不可取。根据粗联苯系统中组分溶解性的不同,选用冷却结晶和溶析结晶对联苯进行进一步提纯,试验结果见表 6。

表 6 联苯冷却结晶与溶析结晶试验 %

原料纯度	联苯纯度	联苯回收率	结晶方式
67.56	98.67	44.00	一次冷却结晶
67.56	98.02	51.31	一次溶析结晶
67.56	99.40	36.58	溶析结晶 + 冷却结晶
67.56	99.36	51.73	二次冷却结晶

若将纯度 70% 以上的联苯进行溶析结晶,则可

得到 99.0% 的高纯度联苯产品。

## 4 结语

从 SC-203 中分离精制联苯,工艺路线为常压蒸馏-减压精馏-结晶。通过常压蒸馏和减压精馏两步精馏后可获得质量分数大于 95% 的联苯窄馏分,收率为 77.4%。用冷却结晶法进一步提纯,可获得 99.11% 的联苯,收率为 88.22%。

从 WOR-1 中分离精制联苯,工艺路线为精馏-两次冷却结晶,通过精馏可获得 70% 以上的联苯窄馏分,联苯单程回收率 91.75%。用冷却结晶法进一步提纯,得到纯度 99.36% 的精联苯,收率为 52.00%。单程总回收率为 47.70%。

根据该厂实际情况,SC-203 生产能力为 839.0 t/a,实际生产纯度为 99.11% 的联苯产品 573.0 t/a,收率为 68.3%;而以 WOR-1 为原料,产能为 6 015.0 t/a,则可以生产出纯度为 99.36% 的联苯 2 869.2 t/a,收率为 47.70%。对联苯加以回收,不仅获得经济效益,有利于后续工艺的节能降耗,而且优化了工艺流程,对于同类装置增加联苯原料来源并进行工程改造具有很强的借鉴意义。

## 参考文献

- [1] 杨岩. 联苯的应用和合成[J]. 广西化工, 1991(1): 31-32.
- [2] 顾广隽, 崔志民, 秀维庆. 从洗油中分离甲基萘、联萘、吡啶的研究[J]. 燃料与化工, 1988, 19(4): 46-50.
- [3] 武林, 宗志敏, 魏贤勇, 等. 煤焦油分离技术研究[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 17-21.
- [4] 王兆熊, 高晋生. 焦化产品的精制与利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 297-298.
- [5] 王五喜. 炼焦化学产品的精制与加工利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 116-117.
- [6] 侯文杰. 从苯塔残液中提取联苯的研究[J]. 燃料与化工, 2004, 35(4): 37-39.
- [7] 侯文杰, 陈国敏, 郑少影. 联苯中杂质的分析及去除[J]. 煤化工, 2005(3): 59-60. ■

## 阿克苏诺贝尔聚合物化学品部新推中文网站

有鉴于中国的聚合物化学品市场发展日益蓬勃,阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel)下属聚合物化学品业务部近日推出一个全新中文网站(www.akzonobel-polymerchemicals.cn),以满足本地业界对该公司聚合物化学品的信息需求。

这个全新网站的内容十分丰富,它提供阿克苏诺贝尔的各种聚合物化学品信息,包括产品数据单(PDS)、物质安全技术说明书(MSDS)、包装及容器指南等。此外,该网站也提供该业务部门的有机过氧化物安全信息及其一些药品

业务的详细资料。

阿克苏诺贝尔聚合物化学品业务部总部设在美国芝加哥市,在全球设有 14 家生产基地和工厂,是全球首屈一指的有机过氧化物、金属烷基物、防污剂和悬浮剂的生产加工和供应商。这些产品主要应用于热塑性聚合物和热固树脂材料的生产,也同样可应用于其它用途。此外,聚合物化学品业务部还向全球客户提供聚合物添加剂和高纯度金属有机物。(苗芄)