

蒽油加工及分离技术研究进展

何选明^{1,2}, 陈康², 吴梁森², 潘叶², 李维², 方嘉淇², 王小娟²

(1. 武汉科技大学化工学院, 湖北 武汉 430081;

2. 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 简述了国内外煤焦油和蒽油的加工情况, 系统地总结了溶剂法、结晶法、精馏法、化学分离法等新工艺以及超临界流体萃取、膜分离、区域熔融法等多种分离新技术在蒽油组分分离上的开发与研究。提出了要在深入研究蒽油中各组分之间相互作用的基础上, 将传统工艺与先进的分离技术有机地结合, 可望在简化工艺流程、节能减排和消除环境污染的前提下, 显著改善蒽油的分离效果和工艺条件。

关键词: 蒽油; 分离技术; 蒽; 菲; 咔唑; 新工艺

中图分类号: TQ524

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0017-04

Development of separation and processing technique for anthracene oil

HE Xuan-ming^{1,2}, CHEN Kang², WU Liang-sen², PAN Ye², LI Wei²,
FANG Jia-qi², WANG Xiao-juan²

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430091, China; 2. Hubei Coal Conversion and New Carbon Materials Key Laboratory, Wuhan 430081, China)

Abstract: The current status and the advance in anthracene oil processing technique at home and abroad are briefly introduced in this paper. The traditional separation technologies used in coal tar components such as solvent method, crystallization method, distillation method and chemical separation, and new separation technologies such as supercritical flow extraction, membrane separation, zone smelting process and high pressure crystallization, are summarized systematically. Based on deeply studying the interaction of each component in anthracene oil, the combination of traditional and new separation technologies not only can simplify the working process, lower energy consumption and eliminate environmental pollution, but also can improve separation efficiency of anthracene oil greatly.

Key words: anthracene oil; separation technique; anthracene; phenanthrene; carbazole; new technology

煤焦油是炼焦液态副产物, 19 世纪初开始激发了研究者的兴趣, 其潜在价值逐渐引起人们的重视, 后来相继发现了煤焦油中一系列主要化合物(萘、苯酚、蒽、苯胺、喹啉、苯、甲苯及吡啶等 12 种质量分数 $\geq 1\%$ 的组分), 由此奠定了有机化学发展的基础。19 世纪 20 年代后, 煤焦油的发展实现了从实验室研究逐步走向了工业化。19 世纪末, 随着有机合成化学的兴起, 煤焦油中的某些组分成为合成化学必不可少的原料, 其开发和研究越来越必要和重要, 同时也推动了煤焦油生产技术和进步。煤焦油中含有上万种物质, 目前被分离出来的还不足 5%。蒽油是煤焦油加工的初级产品, 其中有 3 个组分(蒽、菲、咔唑)在煤焦油中质量分数 $\geq 1\%$, 这 3 种组分都不可能或者不能经济地从石油工业中得到, 并且在有机合成、生物环境、医药农药、染料和特殊材料制备等生产中有重要的用途。由此可见, 在煤焦油加工业中, 蒽油加工举足轻重; 在化工原料需求市场中, 蒽油加工有着极其重要的地位^[1-2]。

1 煤焦油和蒽油加工发展概况

蒽油是煤焦油蒸馏 280 ~ 360°C 馏分, 质量产率约为焦油的 16% ~ 22%。在煤焦油中蒽质量分数 1.2% ~ 1.8%, 咔唑 1.5%, 菲 4.5% ~ 5.0%。目前, 国内外对蒽油的加工主要是提取其中 3 种最主要组分——蒽、菲、咔唑。3 种物质的结构如图 1 所示, 蒽和菲属同分异构体, 咔唑中有 1 个五元含氮杂环, 其独特结构决定了其在化工原料市场的重要性。三者分离加工过程中极易形成一些双组分低共熔系和一系列固溶体, 分离困难且分离过程中能耗高、污染大。

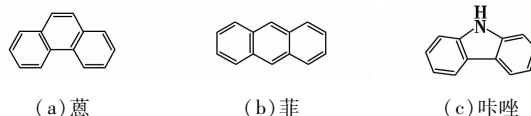


图 1 蒽、菲、咔唑 3 种物质的结构

煤焦油产量与钢铁产量息息相关。20 世纪 80 年代以来, 欧美等发达国家由于现代化的完成和基

础建设的完善,钢铁产量逐年下降,而新型的发展中国家表现出了强劲发展势头,带动了该国钢铁产量的猛增,总体来说世界钢铁产量处于增长趋势,焦油产量也随之变化,焦油加工的规模也不断扩大,加工方式也由开始的简单粗加工向现在的深加工、大型化、集中化方向发展。我国庞大的钢铁工业也带动了焦油产业的发展,2011年焦油产量超过1 000万t,国内现有大中型煤焦油加工企业44家,年加工能力626万t。目前筹备和在建的煤焦油加工企业有18家,年加工能力400万t,规划拟建的还有16家,年加工能力385万t。实际煤焦油年加工能力1 000万t左右^[3],焦油加工基本处于饱和状态,煤焦油加工规模再扩大发展应值得思考和引起警觉^[4]。随着可持续发展理念的深入人心以及建设环境保护型和资源节约型社会政策的贯彻,炼焦以及煤焦油加工工业面临着严峻的形势。根据国内外钢铁科技发展态势和生产经验预测,传统的高炉-转炉炼铁工艺的主导地位至少维持30年不变^[5],煤焦油产量也会随之波动。蒽油来自于煤焦油,从市场占有率来看,96%的蒽和几乎全部咔唑均来自于蒽油提取^[6],菲的开发和利用前景也逐渐开阔。根据国内化工行业发展态势预测,煤焦油蒽油加工产品的需求将呈扩大趋势。

2 国内外蒽油加工概况

德国是世界上最早发展煤焦油加工工业的国家,其煤焦油加工技术始终处于世界领先水平。19世纪40年代,德国就研发出了采用溶剂法生产精蒽的工艺^[7]。德国吕格特公司的历史印证了焦油加工行业的进步。该公司焦油加工能力约为150万t/a,采用粗蒽减压蒸馏-苯乙酮洗涤结晶法加工蒽油,是世界上技术最先进、规模最大的蒽油加工公司之一^[8]。

日本自二战以来着力发展国内经济,其焦化产业发展迅速,煤焦油加工能力接近200万t/a,加工工艺大多数在借鉴国外工艺的基础上加以改进。得益于政府的合理引导,日本煤焦油加工行业已经形成了大型化、集中化和自动化的产业体系。同时,日本的煤焦油深加工和产品的精密分离水平也处于世界前列。前苏联在煤焦油加工方面也取得了令人瞩目的成就,先进的加工工艺被许多国家借鉴和采用,其煤焦油利用率超过50%。

我国的煤焦油加工行业起步较晚,设备和技术工艺基本上源于前苏联扶持。改革开放以来,我国

自行研发了一系列的焦油加工技术和工艺,但是由于缺乏政策支持和政府引导,从整体来看,在煤焦油加工深度、精密度以及利用率方面都显不足。由于各厂对焦油采取了不同的处理方式,对煤焦油加工的侧重点不同,以及受短期利益的驱使,煤焦油难以实现集中加工。国内蒽油大多用来烧制炭黑油,深加工规模很小,加工厂家也比较少,造成了极大的资源浪费。纵观国内蒽油加工行业,可以明确地指出我国蒽油加工行业的发展方向:①实现蒽油资源的最大化利用,提高蒽油的分离效率和产品纯度;②开发环境保护型的蒽油加工工艺路线和技术设备,实现蒽油的绿色加工。

溶剂法加工蒽油由于投资较小、操作简单、溶剂易得、利于回收,在国内得到普遍的应用。山西晋丰化工厂的溶剂和蒸发相结合的工艺是国内比较先进的自主研发蒽油加工工艺。宝钢引进的结晶、减压蒸馏相结合的蒽油加工BEFS工艺技术和经济指标都很高,是目前国内最先进的蒽油加工工艺^[9]。

3 蒽油加工技术研究

蒽、菲、咔唑的分离与精制主要是根据它们物理化学性质不同、在不同的溶剂中的溶解度不同以及蒸馏时相对挥发度的差异。

3.1 溶剂洗涤结晶法

洗涤结晶法即利用特定溶剂萃取所需组分。根据蒽油中组分在不同溶剂中溶解度的差异,可以对蒽油进行萃取分离。一般工艺流程是加热溶解、洗涤结晶、离心过滤,易溶成分富集在滤液中,难溶成分集留在结晶中。经过多次的洗涤和结晶(一般2~5次)能制取纯度较高的产品。目前国内厂家常用且效果较好的蒽油加工洗涤溶剂有环己酮、苯乙酮、糠醛、丙酮等^[1]。

溶剂法是加工蒽油的经典方法,德国首先使用溶剂法加工蒽油。我国早先普遍采用重苯-糠醛、吡啶法加工蒽油,但出于对工人健康和环境保护的考虑,相继停用并尝试开发新的蒽油加工工艺。郑晋安^[10]采用二甲苯溶剂法加工蒽油,再联合其他蒸升法同时制取高纯度蒽、菲、咔唑,此法在国内山西某化工厂投产,取得很好的效益,其产品质量较高且出口国外。大连理工大学赵振波^[7]考察了蒽、菲、咔唑在苯、甲苯、二甲苯、重溶剂油、环己烷、DMF、吡啶、环己酮和丙酮等溶剂中的溶解度,发现在最佳条件下(溶解温度、时间、溶剂比),苯对菲的溶解度最好,DMF对咔唑的溶解度最好。毛峰^[11]采用苯和

DMF 作为溶剂达到了同时分离葱、菲、呋唑的目的,利用苯对菲的优良溶解特性,先萃取粗葱中的菲,然后利用 DMF 对呋唑的优良溶解特性,在最佳条件下来分离剩余焦油中的呋唑和葱。

总之,溶剂法仍然是我国加工葱油的主要方法。虽然溶剂法成本低,所需溶剂来源易得,操作简单。但是其缺点较为明显,环境污染重,损害人体健康,流程较长。为了更好地加工葱油,各国逐渐研发了更好的各种替代溶剂,探索新的、性能更好的溶剂也是提高葱油加工技术的重要途径之一。由于溶剂法的上述局限性,各国已经开始探索其他的葱油加工方法。

3.2 基于沸点不同的精馏法

根据葱油中主要物质(葱、菲、呋唑)沸点的不同,可以采取精馏法实现其各组分分离。但是由于葱和菲的沸点相差较小,完全采取精馏法加工比较困难。先进的工艺是将蒸馏法和溶剂法结合起来即共沸蒸馏法,或者减压蒸馏与溶剂法结合。常用的共沸剂有乙二醇、庚醇、辛醇等。

粗葱减压蒸馏和重苯洗涤结晶法。此法结合溶剂法和精馏法的优点,是比较经典的葱油加工方法,先利用沸点不同将3者分为2部分(葱-菲体系和呋唑体系),然后根据葱、菲溶解性的不同,利用重苯溶剂萃取葱。此法在石家庄某焦油加工厂多次调试并获得成功,取得了较好的效益。粗葱减压蒸馏-苯乙酮洗涤结晶法制精葱,减压蒸馏能实现目标产物的初步分离,苯乙酮对呋唑和菲有着优良的溶解特性。此法以1葱油为原料减压蒸馏,在第3、第52块塔板上分别切取粗呋唑和半精葱,在精馏塔第67层塔板上切取质量分数为95%的精葱,利用苯乙酮溶剂法加工呋唑、菲的富集产物,经多次洗涤萃取结晶,可以生产高质量分数的菲、呋唑^[7]。我国宝钢和兖矿集团先后引进了法国 BEFS 公司的葱油一步结晶法和减压蒸馏工艺,该工艺主要由闪蒸系统、结晶系统和蒸馏系统3大部分组成。此法可生产质量分数为96%的精葱,95%的精呋唑,而非残留于塔底葱油中^[12]。

共沸蒸馏法。双甘醇能与葱、菲形成低沸点共沸物。可以先用溶剂法萃取粗葱中的菲,然后利用共沸蒸馏分离葱和呋唑。此法能生产高质量分数的葱、呋唑。但在实际操作中,会因添加大量的共沸物和萃取溶剂导致成本过高。前苏联化学家曾用喹啉作为共沸剂取代双甘醇,得到质量分数为95%的葱。

目前对精馏的研究和应用比较成熟,此法由于其自身优点广泛地应用于大型厂家。当然,该法也有其自身的缺陷,如蒸馏塔压力、温度、流量需要准确地控制,高压情况下容易产生爆炸等危险。一般小加工厂难以实现大投资,工艺技术要求较高,限制了精馏溶剂法的广泛应用。

3.3 化学分离方法

此法主要是根据葱、菲、呋唑化学性质的不同来实现分离。呋唑内嵌氮原子有1未共用电子对,其取代性和给电子性就是实现3组分化学分离的基础。

柳来栓等^[13]研发出了一种呋唑精制化学分离方法。该法先让粗葱在 KOH 溶液中水解生成呋唑钾,然后根据呋唑钾和其他物质溶解性差异在特定溶剂中实现分离。根据化学反应的高选择性,此法适宜呋唑的高纯度精制。张永华等^[14]以氯苯为溶剂,硫酸、氢氧化钾为化学反应物,在特定条件下,用化学方法提纯菲,此法可制取质量分数为99%以上的菲。前苏联有文献^[15]报道,将低粗葱充分溶解于 CCl₄ 溶液中,在一定条件下加入浓硫酸反应,可以提取高纯度菲。

3.4 其他分离方法

3.4.1 区域熔融法

区域熔融是利用固相混合物在相变发生时重新分布的一种通用的分离技术。应用于有机物的提纯是利用凝固过程中杂质在液相中浓度和固相中浓度分配不同来达到提纯目的,使主要成分熔点降低的杂质随着熔区移动方向集中于一端,而使主要成分熔点升高的杂质则集中于熔区移动方向的另一端。波兰化学家采用二甲基亚砷对粗葱进行区域熔融结晶制取精葱,先将呋唑的质量分数降低到5%以下,然后在结晶箱中实现分离,可将杂质的质量分数降到5%以内^[14]。前苏联化学家对区域熔融法理论研究比较深入,可以通过理论计算得出通过加热区的最佳相数,根据所需葱精制程度计算出最佳流通股数。Soblevskii 等^[15]利用区域熔融法,根据菲和其他物质熔点的不同,在自行研发的设备中制取了纯净菲。

3.4.2 超临界流体法

超临界萃取是一种绿色环保的加工技术。此法利用超临界流体的优异溶解特性实现单组分的萃取。若应用于煤焦油加工将大大降低加工过程能耗和污染,采用优良的溶剂还能实现溶剂的回收利用。但此法对设备要求较高,超临界技术加工葱油实验

室研究较多,但工业化存在一定难度。

美国 Sako 等^[16]考虑到 CO₂ 的低毒性以及廉价、可循环等特性,曾用之抽提葱,但并未取得很好的抽提率。Sako 在 35℃、14 MPa 压力下,使用超临界液体二氧化碳或乙烯溶解工业菲,在 55℃ 结晶出纯净菲。超临界技术是一种新型的分离技术,目前广泛地应用于药物的提取和食品工业,具有广泛的应用前景,可望在煤焦油加工行业得到更好利用。Zoran 等^[17]以 CO₂ 作为溶剂,对煤焦油进行超临界抽提,在最佳温度、压力和反应时间条件可以实现 50% 的最大产物抽提率。

3.4.3 乳化液膜法

乳化液膜法可以看成是一种水油相互包裹的双重乳状液高分散体系。早先,国内米杰等^[18]曾经采用此法精制萘。乳状液膜体系利用其本身产生的较大传质表面积实现被分离物质在体系内外相之间进行传递,待体系稳定后采取适当方法破坏体乳化层,采取适当方法取出待分离物质。此法显著的特点是将萃取和反萃取合二为一,加速萃取进程。

太原理工大学王志忠等^[19]研发了一种以糠醛为溶剂的乳化体系,可以对葱进行直接萃取。此法使用的乳化剂是一种复合型的乳化剂(咪唑啉 + Span80),并添加了 NaCl 和尿素作为助剂使分离效果更好,能够通过一次结晶得到质量分数为 95% 的精葱。张晓鹏等^[20]研究结果表明,在以糠醛为内相,水为膜,甲苯为外相,Span80 为活性剂,NaCl 和尿素为助剂,在一定条件(时间、温度)下,可制取质量分数为 93.68% 的精葱。大连理工大学在乳化液膜法分离焦油方面的研究处于国内领先水平。

另外用于葱油萃取的还有解离萃取法、压力精析法、吸附法和重结晶法等。由于葱油的分离提取困难较大,采取单一的某种方法难以达到理想的效果,往往采取几种方法的联合,取长补短,实现葱油的高质量分离。

4 结语

葱油中组分繁多,组分性质相近以及彼此间易形成一系列共沸物和共熔物,难以按照常规的蒸馏和结晶方法分离。本文提出,着力对葱油各组分性质及用途深入研究的基础上,弄清葱油中各组分相互间的作用,将传统葱油加工技术与新型的葱油分离技术有机结合,有望在优化工艺、简化生产和节能减排的前提下,大幅度提高葱油加工、分离效果。因此,探索和开发高效率的葱油分离工艺对有机合成、

生物医药、材料制备、煤炭冶金等行业的发展具有极其重要的意义,对国民经济的发展也有巨大的促进作用。

参考文献

- [1] Patricia Alvarez, Marcos Granda, Juan Sutil, *et al.* A unified process for preparing mesophase and isotropic material from anthracene oil-based pitch[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 421 - 427.
- [2] 伍林, 宗志敏, 限魏贤勇, 等. 煤焦油分离技术研究[J]. *煤炭转化*, 2001, 24(2): 18 - 21.
- [3] 胡发亭, 张晓静, 李培零. 煤焦油加工技术进展及工业化现状[J]. *洁净煤技术*, 2011, 1(5): 32 - 35.
- [4] 杜明明. 煤焦油加工技术现状及深加工发展方向[J]. *广州化工*, 2011, 39(20): 29 - 32.
- [5] 郑明东, 朱建崖. 中国煤化工工业及其发展趋势[J]. *燃料与化工*, 2004, 35(3): 1 - 5.
- [6] Song C, Schobert H H. Opportunities for developing specialty chemicals and advanced materials from coals[J]. *Fuel Processing Technology*, 1993, 34(2): 157 - 196.
- [7] 赵振波. 粗葱分离精制过程中的溶剂选择[D]. 太原: 太原理工大学, 2003.
- [8] 刘爱花, 薛永强, 翟建望. 从粗葱中提取精葱的研究[J]. *太原理工大学学报*, 2007, 38(3): 233 - 236.
- [9] 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 - 6.
- [10] 郑晋安. 葱、菲、咪唑的制备方法: CN, 1250768A [P]. 1999 - 10 - 29.
- [11] 毛峰. 溶剂法分离葱、菲和咪唑的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2007.
- [12] 王焕煜, 王仁远, 沈雷, 等. 从煤焦油分离提纯葱和咪唑工艺的改进探讨[J]. *现代化工*, 2011, 31(10): 65 - 68.
- [13] 柳来栓, 许文林, 刘有智. 反应-水解法从粗葱中提取高纯度咪唑[J]. *化学工程师*, 2001, 12(6): 58 - 59.
- [14] 张永华, 杨锦宗. 菲的提纯[J]. *首都师范大学学报: 自然科学版*, 2000, 21(3): 51 - 54.
- [15] Soblevskii A L, Rode V V. Purification of aromatic substances of by-product coking by zone melting[J]. *Koks Khim*, 1989, (12): 34 - 37.
- [16] Sako T, Sato S, Sugata T, *et al.* Separation and purification of polycyclic aromatic compounds by supercritical liquids: JP, 03287550 [P]. 1991 - 03 - 12.
- [17] 米杰, 巩志坚, 王志忠. 乳化液膜法粗萘精制机理的研究[J]. *燃料化学学报*, 1997, 25(5): 465 - 468.
- [18] Zoran M, Svetlana M, Johan P E, *et al.* Extraction of coal-tar pitch by supercritical carbon dioxide dependence of chemical composition of the extracts on temperature, pressure and extraction time[J]. *S Afr J Chem*, 2000, 53(3): 2 - 14.
- [19] 王志忠, 郭存悦, 米杰. 液膜分离法制精葱工艺: CN, 1285339A [P]. 2001 - 02 - 28.
- [20] 张晓鹏, 李晓月, 郭瑞丽. 葱、菲、咪唑混合物乳化液膜分离技术的研究[J]. *石子河大学学报*, 2012, 30(2): 244 - 247. ■