

煤焦油中蒽、菲、咔唑的精制技术

张丹, 王磊, 李惠萍*

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 主要介绍了煤焦油中蒽、菲和咔唑的精制方法, 系统地总结了溶剂洗涤法、精馏-溶剂法、结晶-精馏法、乳化液膜法、区域熔融法、溶剂萃取-恒沸蒸馏-升华法和化学分离法、新型分离法等精制蒽、菲及咔唑的工艺原理, 对各种方法所具有的优势及不足之处进行了评述。

关键词: 蒽; 菲; 咔唑; 精制技术

中图分类号: TQ522.64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0158-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.05.040

Refining technology of anthracene, phenanthrene and carbazole from coal tar

ZHANG Dan, WANG Lei, LI Hui-ping*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The refining methods of anthracene, phenanthrene and carbazole from coal tar are mainly introduced. The technical principles of solvent washing method, distillation-solvent method, crystallization-distillation method, emulsion liquid membrane technique, zone melting method, solvent extraction-azeotropic-recrystallization method, chemical separation method and new separation method are systematically summarized. The advantage and disadvantage of these methods are also discussed.

Key words: anthracene; phenanthrene; carbazole; refining technology

煤焦油是炼焦液态副产物, 组成复杂, 含有机物达万余种, 主要组分为多环芳烃。目前已鉴定组分有 500 多种^[1]。蒽、菲、咔唑是煤焦油中的重要组分, 其在煤焦油中的质量分数分别为蒽 1% ~ 1.8%、菲 4.5% ~ 5%、咔唑 0.5% ~ 1.8%^[2]。这些组分主要富集在煤焦油初馏阶段的 I 蒽油中^[3]。蒽经氧化可以得到蒽醌, 广泛应用于染料、医药、造纸等领域, 同时是合成脱硫剂 ADA 的重要原料。菲可作为合成染料、纸张胶料及炸药的稳定剂, 是重要的化工原料。咔唑主要应用于农药、医药、光电新材料及合成树脂等领域^[4]。世界上 90% 以上的蒽来自焦化副产物粗蒽, 咔唑则 100% 来自炼焦化学。因此, 提高煤焦油蒽馏分的精制水平, 优化现有的蒽油精制工艺, 寻找经济而高效的方法回收煤焦油中高附加值产品蒽、菲和咔唑具有重要意义。

1 精制方法

蒽油是煤焦油经初步蒸馏馏程在 300 ~ 360℃ 的馏分, 主要包括蒽、菲、咔唑等物质, 质量产率约为煤焦油的 16% ~ 22%。蒽油成分复杂, 极易形成蒽-咔唑、蒽-菲、菲-咔唑、菲-菲-芬、菲-硫芬等同溶体和蒽-菲-咔唑三组分体系。蒽油冷却时, 以蒽为主

的高结晶点化合物结晶析出, 经过滤可得粗蒽^[5]。由表 1^[2], 蒽、菲、咔唑沸点和熔点均较高, 且蒽、菲沸点接近, 单纯蒸馏无法达到分离目的。多环芳烃在高温下易发生缩聚反应, 局部过热易结焦, 对分离条件的限制大大增加。

表 1 蒽、菲、咔唑的物理性质

化合物	熔点/ ℃	沸点/ ℃	升华温度/ ℃	蒸发潜热/ (kJ·mol ⁻¹)
蒽	216.1	342.0	150 ~ 180	54.9
菲	99.2	340.3	90 ~ 120	54.0
咔唑	244.8	354.7	200 ~ 240	58.9

1.1 物理分离法

物理分离法是利用蒽、菲与咔唑的物理性质的差异达到分离精制的目的。包括溶剂洗涤法、蒸馏法、区域熔融法、乳化液膜法、溶剂萃取-恒沸蒸馏-升华法等^[6]。

1.1.1 溶剂洗涤法

溶剂洗涤法是利用一定溶剂中蒽、菲、咔唑溶解度的不同而进行分离。工艺过程中选择性能良好的溶剂是影响产品纯度和收率的关键。Li 等^[7]分析

收稿日期: 2015-11-09; 修回日期: 2016-03-10

作者简介: 张丹(1991-), 女, 硕士生; 李惠萍(1958-), 女, 博士, 教授, 研究方向为新能源材料的开发及废弃物的资源化利用, 通讯联系人, 0371-67781807, huipingli@zhu.edu.cn。

了二甲基甲酰胺、异丙醇胺以及二者的混合溶剂与咪唑之间的氢键,提出了溶剂与溶质之间的氢键是决定溶解度大小的关键因素。此外,分子间的范德华力也影响着溶剂的溶解性能。

代文双等^[8]以粗葱为原料采用DMF复配溶剂精制葱,经试验分析得到复配溶剂最优配比:以DMF为主溶剂,NMP为配合溶剂,复配比1:3,液固比为1.8 mL/g。将粗葱与复配溶剂在90℃下充分溶解,保温50 min后降温至25℃结晶。养晶50 min经抽滤得到半精葱,经复配溶剂二次溶解结晶,抽滤后干燥可得到质量分数达96.48%精葱。

吕早生等^[9]以武钢焦化厂粗葱为原料,采用甲苯-DMF混合溶剂精制葱,经正交试验分析,最优分离条件为 $V(\text{DMF}):V(\text{甲苯})$ 为2:1,溶解温度为70℃,粗葱:总溶剂(g:mL)为15:35,降温结晶,可得到质量分数为92.70%的精葱,回收率为80.61%。

叶翠平等^[10]对比了二甲苯与氯苯作溶剂以葱渣为原料精制咪唑的效果。试验发现,采用二甲苯作溶剂,需经3步溶解结晶方可最大限度去除菲(芴),整个工艺需6次结晶过程,得到咪唑质量分数可达97%以上。以氯苯作溶剂精制咪唑,经2次洗涤可完全除去杂质菲(芴),并有效地将咪唑产品中葱的质量分数降至1.3%,咪唑的单程回收率在45%以上,质量分数为98.68%。结果表明,氯苯更适合作为咪唑精制的溶剂。

1.1.2 精馏-溶剂法

精馏-溶剂工艺一般先经减压精馏切取葱-菲馏分,用重苯类溶剂或溶剂油洗涤葱-菲馏分除去菲等杂质,可得到精葱产品。

德国吕格特公司的瓦海姆罗尔特工厂^[11]有世界上最大的精葱生产装置,采用粗葱减压精馏和苯乙酮洗涤结晶相结合的工艺路线生产精葱。原料加热熔化升温至150℃,送入精馏塔第36块塔板处进行连续真空精馏。精馏塔共78块塔板,在塔顶切取含菲馏分,在第3块塔板处切取含质量分数55%~60%咪唑的粗咪馏分,在第52块塔板处切取含葱质量分数55%~60%的半精葱馏分;将溶剂苯乙酮加热至120℃与半精葱以质量比1:2送入洗涤器,溶解后保温转移至卧式结晶机,冷却结晶并产出湿葱产品,经干燥可得质量分数达95%以上的精葱。福尔曼等^[12]改进了该工艺,将原有的真空精馏-苯乙酮洗涤改为2次精馏1次洗涤,除去了1次精馏残留的二苯并咪唑,该项工艺可得到质量分数大于95%

的精葱,同时大大提高了咪唑的收率。

1.1.3 结晶-精馏法

结晶-精馏法多以I葱油为原料,经多段结晶处理物料,一段结晶为多级进料,逐级进料后冷却结晶,葱和咪唑富集于结晶物中。经溶剂油洗涤除去菲等杂质,可得到质量分数较高的葱-咪唑结晶物。

上海宝钢化工有限公司从法国BEFS公司引进了溶剂结晶-精馏工艺,以煤焦油的I葱油馏分为原料,采用PROABD分步定向结晶工艺,在具有特殊结构的列管式结晶箱内进行溶解结晶。宝钢化工在引进原有工艺的基础上,开发了新的专利技术溶剂^[13]。新溶剂保持了对葱、菲和咪唑优良的选择性和对菲等杂质良好的溶解性能,同时提高了对2-甲基葱等杂质的洗涤分离能力。经过5个阶段的溶解结晶操作,将含溶剂油的最终结晶物送入葱-咪唑蒸馏系统进行葱-咪唑的分离,并实现溶剂油的再生回收。葱-咪唑分离塔侧线采出质量分数96%液态精葱及95%咪唑。结晶母液进再生塔,再生后送回结晶系统循环使用^[14-15]。

1.1.4 区域熔融法

固相混合物各组分在熔融状态下重新分布,冷却结晶后因不同组分在液相中浓度分配的差异,使主要组分熔点降低的杂质随着熔区移动方向集中于一端,待提纯的物质则集中于熔区移动方向的另一端,并不断富集在晶体中,反复熔融结晶以提高晶体的纯度。葱、菲咪唑的熔点相差较为明显,区域熔融法正是基于这一点来实现分离与精制。

托马斯等^[16]将粗葱在加热器中加热至200℃下的熔融状态,熔融物冷却结晶后,继续加热结晶晶体待蒸发分离出10%左右的熔融物,将剩余物质反复熔融结晶2次,残余物质含质量分数63%葱、33%咪唑、2%菲。蒸馏后可得高纯度的精葱和精咪唑产品。

1.1.5 乳化液膜法

将2种相互混溶但组成不同的溶液分散到第三相中形成乳状液膜体系。乳状液膜的高分散特性为传质提供了很大的表面积,待分离的物质通过界面-液相膜在内部相和外部相之间进行传输,经选择性渗透达到分离提纯的目的^[17]。

石河子大学张晓鹏等^[18]考察了乳化液膜法精制粗葱中葱组分的研究情况,甲苯作第一溶剂除去粗葱中的菲组分,用甲苯与DMF混合溶剂(1:1)作为乳状液膜外相,糠醛的粗葱溶液为内相,水为膜相(糠醛:水=1:5),NaCl(质量分数0.5%)和尿素

(质量分数 2.0%) 作助剂, 单一的 Span-80 (质量分数 0.3%) 作表面活性剂, 在 95℃ 保温条件下下分离 10 min, 精葱的质量分数可达 93.68%。

1.1.6 溶剂萃取-恒沸蒸馏-升华法

程正载等^[19]考察了溶剂萃取-恒沸蒸馏-升华结合的方法分离精制粗葱。以甲苯为溶剂萃取粗葱中的菲, 过滤后取滤液在 120℃ 下多次蒸馏以蒸出大部分溶剂, 冷却结晶得到半精菲, 水洗半精菲除去表面残留甲苯, 用乙醇重结晶可得到精菲; 将富集葱和咪唑的滤饼与共沸剂乙二醇混合后, 在 180℃ 下共沸蒸馏, 采集出葱-乙二醇馏分进行结晶得到半精葱, 用甲苯洗涤半精葱后缓慢降温结晶, 过滤后得到白色精葱。结果表明, 经分离后葱的质量分数达到了 97.882%, 菲的质量分数达到了 75.704%。

1.2 化学分离法

化学法基于粗葱中除葱以外的组分可以与酸或碱性物质发生化学反应的原理实现葱的分离, 同时回收咪唑与菲。

1.2.1 钾熔法

钾熔法^[20]利用葱和咪唑与氢氧化钾的化学亲和力的差异将两者分离, 是化学法中最为成熟的工艺。该法多以粗葱作原料, 用溶剂油萃取原料中的菲, 过滤后将滤饼与氢氧化钾按一定比例混合, 在 230~240℃ 下搅拌 30 min, 充分反应后待温度降至 190~210℃ 静置 3~4 h, 咪唑与氢氧化钾反应生成咪唑钾沉于下层。取上层清液溶于二甲苯中, 降温至 20~35℃ 离心分离得到母液和结晶。母液中溶剂经回收循环利用。结晶物经干燥可得工业葱, 质量分数达 85%~89%。咪唑钾水解得到粗咪唑, 进一步精制可得精咪唑产品。

1.2.2 硫酸法

咪唑为含氮杂环化合物, 氮原子持有的给电子性和弱碱性使得咪唑可与硫酸反应, 生成的硫酸咪唑易溶于硫酸。硫酸法利用咪唑、硫茆与硫酸作用容易开环、聚合、氧化形成焦油状和树脂状物质的性质来精制葱、葱及咪唑^[21]。

张永华等^[22]以氯苯作溶剂, 在不同温度下用质量分数 50% 的氢氧化钾溶液、活性白土、90% 的硫酸溶液处理工业菲, 冷却结晶, 得到质量分数 99.2% 的精菲, 收率达 83% 以上。溶剂经蒸馏回收可循环使用。文献^[23]报道, 用氯苯分离出粗葱中的菲, 过滤, 用回收硫酸预洗滤饼后加入浓硫酸, 咪唑组分与浓硫酸反应生成硫酸咪唑并溶于硫酸中。静置分层, 硫酸咪唑水解后蒸馏得精咪唑。剩

余的含葱溶液中和后冷却结晶、过滤、离心分离, 重结晶可得精葱。谢继东等^[24]研究了用四氯化碳硫酸法从粗葱中提取菲的实验情况。粗葱与共沸剂乙二醇共沸蒸馏后得到葱-菲-乙二醇共沸物, 经四氯化碳处理得到半精菲, 加入硫酸, 经无水乙醇重结晶可得到质量分数 70% 以上的工业菲。

1.3 新型分离方法

1.3.1 超临界流体萃取法

超临界流体结合了精馏和萃取的优势, 利用临界温度及临界压力下具有特殊性能的气体溶剂在接近或高于临界点的低温高压环境下对有效成分进行萃取, 然后经恒压升温或恒温降压实现溶剂与有效组分的分离。常用的超临界抽提溶剂有二氧化碳、甲烷、丙烯和氨等。武汉科技大学陈康^[25]考察了超临界乙醇溶剂对葱油中各组分的抽提效果。结果表明, 270~280℃ 下, 压力为 12 MPa 左右, 葱和菲的抽提效率在 64%~70%。温度升高, 咪唑的抽提率逐渐增大。

1.3.2 反应-水解法

咪唑杂环氮原子上的氢可被碱金属取代, 咪唑与氢氧化钾经熔融加热反应生成咪唑钾和水, 葱和菲不能与之反应而实现分离。柳来栓等^[26]介绍了反应-水解法从葱-咪唑馏分中提取咪唑组分的新工艺。I 葱油室温下冷却结晶后离心分离, 滤饼用苯进行二次结晶处理, 得到葱-咪唑馏分, 将该馏分与溶剂二甲苯及 KOH 按一定比例混合, 咪唑组分与 KOH 反应生成咪唑钾, 减压过滤, 反复洗涤后烘干, 水解得到质量分数为 97% 的咪唑, 收率为 80.4%。

2 精制方法的评述

(1) 溶剂洗涤法是传统的精葱提纯方法, 在国内应用较为普遍。该法设备简单能耗低, 但对溶剂的选择性要求高, 往往需要多次洗涤多步结晶, 溶剂损耗大, 而且流程长、工序多, 生产能力较小。

(2) 精馏-溶剂法有效结合了溶剂法与精馏法的优势, 是工业发达的国家发展较成熟的工艺, 该工艺可根据产品纯度要求灵活调整工艺条件, 有效降低生产成本, 但易引起管道堵塞造成压力升高, 增加安全隐患。

(3) 结晶-精馏法可用粗葱或 I 葱油作原料, 不需辅助溶剂, 有效简化了工艺流程, 降低生产成本, 自动化程度高, 产品纯度高收率好, 是比较先进的葱、咪唑精制工艺。

(4) 乳化液膜法是近年来新兴的膜分离技术,

较溶剂结晶法有着操作流程短、高效快速、回收率高、能耗低等优点。乳化液膜的高分散特性为分离操作提供了很大的传质表面,操作条件温和,只需1次结晶可得到纯度可观的精蒽产品,大大减少了溶剂用量。

(5)区域熔融法工艺简单,对环境污染小,但能耗高、产率低,该法目前仍处于实验研究阶段,应用于工业化生产仍需继续研究。

(6)溶剂萃取-恒沸蒸馏-升华法操作方便,成本不高,溶剂可再生以循环使用,但线路较长,工序较多,有待于进一步实验研究。

(7)化学分离法应用于工业精制精蒽、精咔唑需要结合溶剂结晶法,对设备强度要求高,反应消耗大量酸液,中和消耗大量碱液并产生大量废液,目前未得到广泛应用。

(8)超临界流体萃取技术绿色环保,操作条件温和,具有很大的发展前景,但对设备强度要求较严格,目前多处于实验研究阶段。

3 结语

蒽、菲、咔唑精制工艺是煤焦油深加工的重要组成部分。国外结晶-蒸馏工艺发展成熟,自动化程度高,生产能力大。在制取精蒽产品的同时可以得到萘、脱晶蒽油、咔唑等侧线产品,可进一步加工获取更大的经济效益。我国焦油深加工工业起步较晚,规模较小且较为分散,加工深度不够,资源利用效率不高且对环境污染较大。目前国内蒽精制工艺大部分采用传统的溶剂洗涤工艺,流程长、溶剂耗量大且产能低。针对此现状,应注重对传统工艺的优化,寻找新的可以降低洗涤次数、减少溶剂的消耗量及对环境污染小的高效溶剂,并将新型的分离技术与传统分离技术有机结合,开发焦油深加工新型工艺,扩大深加工规模,降低废物排放和资源消耗,提高煤焦油的分离及利用效率。

参考文献

[1] 水恒福,张德祥,张超群.煤焦油分离与精制[M].北京:化学工业出版社,2005:1-4.
 [2] 肖瑞华.煤焦油化工业[M].北京:冶金工业出版社,2009.
 [3] 周卫国,吴旭洲.煤焦油中蒽、菲、咔唑的精制及利用[J].煤化工,2002,2(1):1-6.
 [4] 赵亮富.煤焦油产品精制及下游产品开发的探析[J].太原科技,2005,(3):26.
 [5] 石见明.咔唑生产技术浅谈[J].山西化工,2014,34(3):60-

62.
 [6] 郭朋辉,郝娟娟.煤焦油中蒽、菲、咔唑分离技术进展[J].河北化工,2008,31(11):17-20.
 [7] Li Wenying,Zheng H,Ye Cuiping,et al. Effect of the intermolecular hydrogen bond between carbazole and *N,N*-Dimethyl-formamide/isopropanolamine on the solubility of carbazole [J]. Energy and Fuels,2012,26(10):6316-6322.
 [8] 代文双,徐海龙,赵亚军.溶剂结晶法制备精蒽的研究[J].辽宁科技学院学报,2014,16(3):16-18.
 [9] 吕早生,叶莉莉,王李峰.粗蒽精制工艺研究[J].化学与生物工程,2008,25(10):12-15.
 [10] 叶翠平,郑环,毋亭亭,等.溶剂结晶法用于蒽渣精制高纯咔唑研究[J].煤炭转化,2013,36(1):83-88.
 [11] 王修涌.粗蒽中蒽、菲、咔唑的分离与精制技术进展[J].山西化工,2007,27(16):7-10.
 [12] 福尔曼 E,塔尔比斯基 J,埃德曼 W,等.改善从粗蒽中提取纯产物产率的蒸馏方法:CN,1172791A[P].1998-02-11.
 [13] 阮栋,陶军,顾镇钧.用于结晶提纯蒽系产品的溶剂:CN,1915919[P].2007-02-21.
 [14] 王焕煜,王仁远,沈雷,等.从煤焦油分离提纯蒽和咔唑工艺改进探讨[J].现代化工,2011,31(10):65-68.
 [15] 杨建民.精蒽生产技术进展[J].煤化工,2004,(4):13-15.
 [16] 托马斯·W·比特纳,乌里希·克尼珀斯,康拉德·施托尔岑贝格,等.通过熔融结晶制备蒽和咔唑:CN,1487910A[P].2005-11-30.
 [17] Saravanan S,Meera Sheriffa. Begum K M, Ananthrar-man N. Removal of hexavalent chromium by emulsion liquid membrane technique[J]. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy,2006,41(3):333-342.
 [18] 张晓鹏,李晓月,郭瑞丽.蒽菲咔唑混合物乳化液膜分离技术的研究[J].石河子大学学报,2012,30(2):244-248.
 [19] 程正载,王洋,龚凯,等.粗蒽中主要组分的分离与精制[J].煤炭转化,2013,36(3):68-71.
 [20] 郭存悦,史宝萍,王志忠,等.粗蒽精制方法评述[J].煤化工,1999,(1):20-23.
 [21] 孟贺,薛永强,王志忠.蒽、菲、咔唑的分离提纯方法[J].山西化工,2003,23(4):4-7.
 [22] 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.
 [23] Ghanima K,AL-sharrah,Sami hali. Solubility of anthracene in two binary solvents containing toluene [J]. Fluid Phase Equilibria,2002,193(1):191-201.
 [24] 谢继东,赵雪飞.粗蒽中提取菲的研究[J].鞍山钢铁学院学报,2001,(4):112-114.
 [25] 陈康.咔唑超临界抽提及蒽油绿色加工工艺研究[D].武汉:武汉科技大学,2013.
 [26] 柳来栓,许文林,刘有智.反应-水解法从粗蒽中提取高纯度咔唑[J].化学工程师,2001,87(6):58-59. ■