

煤焦油洗油中茈的分离提纯研究

张振华,王 瑞,赵 欣,石辉文

(兰州大学 化学化工学院,甘肃 兰州 730000)

摘要:在通过精馏和重结晶从洗油中提取茈的研究基础上,提出了分离精制茈的精馏—共沸精馏—重结晶工艺。结果表明:在改进后的工艺路线中,通过共沸精馏对精馏收集到的茈馏分进一步富集,克服了因精馏获得茈馏分中茈含量低而多次重结晶造成茈回收率偏低的问题,提高了茈的回收率,且得到的茈纯度高达99.6%。

关键词:洗油; 茈; 共沸精馏; 回收率; 共沸剂; 煤焦油

中图分类号:TQ523.5

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2012)03-0071-03

Separation and purification of acenaphthylene from wash oil of coal tar

ZHANG Zhen-hua, WANG Rui, ZHAO Xin, SHI Hui-wen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: To overcome shortcomings of distillation and recrystallization in extracting acenaphthene from wash oil, provide the process of rectification-azeotropic distillation-recrystallization. The results show that the added process can further refine the acenaphthylene, which is pretreated in rectification stage. The improved process doesn't need many times of recrystallization, so reduce the loss of acenaphthene. The purity of acenaphthene reaches up to 99.6 percent.

Key words: wash oil; acenaphthylene; azeotropic distillation; recovery; entrainer; coal tar

洗油是煤焦油精馏过程中的重要馏份之一,约占煤焦油质量的6.5%~10%,洗油中富含喹啉、异喹啉、吲哚、 α -甲基萘、 β -甲基萘、联苯、二甲基萘、茈、氧茈和茈等宝贵的有机化工原料,但这些原料目前主要用于从焦炉煤气中洗苯,价格低廉。茈是洗油中含量较高的组分之一,可用于制作染料的中间体,或用于制塑料、杀虫剂及杀菌剂等^[1-2]。

从煤焦油洗油中分离精制其主要组分的方法有精馏法、水蒸气蒸馏法^[3]、共沸精馏法^[4]、重结晶法、熔融结晶法^[5]等。目前从洗油中分离提纯茈,

一般先通过精馏得到富茈馏分,再进行深加工、精制得到高纯度茈。王军等^[6]采用减压精馏和溶剂萃取方法,从煤焦油洗油中提取高纯茈,用无水乙醇对茈馏分进行重结晶,获得的茈纯度达到99%以上。姚润生等^[7]提出从洗油中提取茈的精馏—重结晶工艺,通过精馏与重结晶相结合的方法可制得高纯度的茈。舒歌平等^[8]研究了一种精制茈的方法,即以水为连续相,在特种乳化剂作用下,逐步升温将粗茈和水乳化成乳液,后经过分离制备精茈。

以煤焦油洗油为原料,采用精馏—共沸精馏—

收稿日期:2012-03-19 责任编辑:宫在芹

作者简介:张振华(1985—),男,山西应县人,硕士研究生,主要从事煤焦油洗油的精制加工与利用技术研究。

引用格式:张振华,王 瑞,赵 欣,等.煤焦油洗油中茈的分离提纯研究[J].洁净煤技术,2012,18(3):71-73,77.

重结晶的工艺路线,研究了从洗油中分离提纯萘的可行性。

1 实验

1.1 原料及试剂

所用试剂均为市售分析纯,洗油取自酒泉钢铁公司。

1.2 洗油预处理

为尽可能降低洗油中高含量组分对萘分离的影响,首先通过酸洗、碱洗除去喹啉类等酸性组分以及酚类等碱性组分,得到中性洗油。

将一定量洗油加入带有机械搅拌和温度计的三口烧瓶中,采用水浴加热并控制水浴锅温度为 30 ℃,开启搅拌器,按洗油与 H₂SO₄ 溶液质量比 1:1 逐渐加入质量分数为 20% 的 H₂SO₄ 溶液,搅拌 30 min。将反应后的物料转入分液漏斗中静置分层、分液。将分液后的有机相转入三口烧瓶中,逐渐加入等体积的 10% 的 NaOH 溶液,常温下搅拌 30 min。将混合液转入分液漏斗中分层、分液,对分离的油相多次水洗、干燥,采用气质联用仪对处理后的中性洗油进行分析。

1.3 萘的提取工艺

1.3.1 精馏—重结晶工艺

取一定量的中性洗油进行精馏,取 230~270 ℃ 馏分,将此馏分进行精馏,收集 250~260 ℃ 馏分作为萘的富集馏分。将富集馏分按不同比例用 A、B、C、D、E、F 6 种溶剂进行重结晶,再放入冰箱冷却结晶,收集结晶产品,对产品进行气相色谱分析。

1.3.2 精馏—共沸精馏—重结晶工艺

将收集到的富萘馏分与二甘醇按不同比例混合进行共沸精馏,收集 236~238 ℃ 共沸馏分,将共

沸馏分冷却后,加入适量水放入冰箱冷却结晶,抽滤得固体结晶,用蒸馏水洗涤数次,再用 E 溶剂重结晶即得到白色针状萘,对此产品进行气相色谱分析。

1.4 原料及产品分析测定

原料组分及含量测定采用美国 Thermo 公司的 Trace DSQ 气质联用分析仪。程序升温条件:起始温度 50 ℃,保持 3 min;终温 250 ℃,升温速率 20 ℃/min。各阶段产品组分含量测定采用美国 VARIAN CP-3380 型气相色谱仪,CP-Sil 5 CB 型石英柱(15 m×0.25 mm),FID 检测器温度 260 ℃,进样口温度 250 ℃。程序升温条件:起始温度 70 ℃;终温 160 ℃,此阶段内升温速率 5 ℃/min;从 160 ℃ 升高到 260 ℃ 时,升温速率为 10 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 中性洗油气相分析

对预处理过的洗油进行气质联用分析,表 1 为中性洗油中主要组分和含量。

表 1 中性洗油主要组分及含量

组分	质量分数/%	组分	质量分数/%
萘	5.84	萘	21.60
α -甲基萘	8.22	芴	12.81
β -甲基萘	16.56	氧芴	12.47
联苯	3.55	2,6-二甲基萘	4.40

2.2 富萘馏分的提取

洗油组分复杂,而且某些组分沸点相差不大,一般在提取某种组分时,先通过一次或多次精馏得到其富集馏分,然后进行下一步精制。实验中为了确定萘馏分的截取范围,将 200 g 中性洗油精馏,截取 210~270 ℃ 8 个馏分段,对每个馏分段进行气相色谱分析,表 2 为不同馏分段中各物质的质量分数。

表 2 不同馏分段中各物质的质量分数

编号	温度/℃	馏分质量/g	各组分质量分数/%						
			萘	α -甲基萘	β -甲基萘	联苯	萘	氧芴	芴
1	210~220	12.52	51.67	13.52	24.33				
2	220~225	11.26	15.03	12.32	41.16				
3	225~230	48.74	5.46	20.21	46.23	5.66			
4	230~235	4.82		14.89	27.22	9.47	13.80		
5	235~240	7.36		13.59	11.38	19.47	21.73	3.11	
6	240~250	14.14		7.16	5.66	10.22	22.79	13.74	
7	250~260	49.12				1.04	52.65	24.87	6.86
8	260~270	40.20					18.72	19.32	34.32

由表 2 可知, 230~270 ℃ 的馏分均含有萘, 并且萘在 250~260 ℃ 馏分段含量最高。为了最大限度提高萘的回收率, 先收集一次精馏 230~270 ℃ 馏分, 然后将此馏分再次精馏, 收集 250~260 ℃ 馏分作为富萘馏分, 经气相色谱分析, 发现此富萘馏分中萘含量为 60.7%, 主要杂质为茚和氧茚。图 1 为富萘馏分气相色谱图。

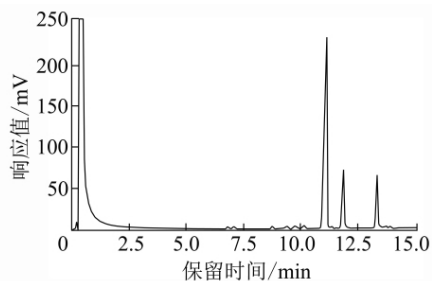


图 1 富萘馏分气相色谱图

2.3 重结晶溶剂对萘产品纯度和收率的影响

将提取的富萘馏分用 A, B, C, D, E, F 6 种溶剂重结晶, 重结晶母液放入冰箱冷却结晶(温度恒定为 4 ℃), 表 3 为重结晶溶剂对萘产品纯度和收率的影响。

表 3 重结晶溶剂对萘产品纯度和收率的影响

溶剂	萘馏分与溶剂质量比	产品萘纯度/%	萘收率/%
A	1:0.5	90.5	36.8
A	1:1.0	无晶体析出	
B	1:0.5	无晶体析出	
B	1:1.0	无晶体析出	
C	1:1.0	91.3	40.5
D	1:0.5	87.5	46.2
D	1:1.0	无晶体析出	
E	1:1.5	84.4	81.9
E	1:2.0	86.2	76.8
F	1:2.0	78.6	85.8

由表 3 可知, 由于富萘馏分中萘含量较低, 导致用各种溶剂重结晶后产品萘的含量和收率均偏低, 其中以 E 作为重结晶溶剂制得萘的产品纯度和收率相对较好, 这主要由于萘能溶于热的 E 溶剂, 而在冷 E 溶剂中溶解度小, 而氧茚、二甲基萘等在 E 溶剂中的溶解度高, 从而能有效分离。综合产品纯度、收率、溶剂回收等因素, 确定 E 作为粗萘重结晶较合适的溶剂。为了提高萘纯度, 达到工业或其它应用要求, 必须对一次重结晶后的产品用 E 溶剂再进行重结晶, 得到的萘纯度为 98.8%。

2.4 共沸剂用量对萘馏分富集效果的影响

二甘醇可作为共沸剂共沸精馏富集萘馏分^[9],

其中共沸剂的用量对萘馏分的富集有重要影响。为了考察二甘醇用量对萘馏分富集效果的影响, 将萘馏分与二甘醇按不同比例混合进行共沸精馏, 表 4 为二甘醇用量对萘馏分富集效果的影响。

表 4 二甘醇用量对萘馏分富集效果的影响

编号	二甘醇与萘馏分质量比	萘纯度/%	萘收率/%
1	4:5	83.4	62.8
2	1:1	84.1	74.5
3	6:5	86.9	86.5
4	7:5	87.4	89.8
5	8:5	80.7	90.3
6	9:5	75.4	90.7

由表 4 可知, 当二甘醇与粗萘馏分质量比增大时, 产品中萘的纯度先增大后减小, 但收率呈增加趋势, 但当质量比大于 1.4 时, 收率增加幅度较小, 为了保证下一步重结晶后萘的纯度和收率, 此阶段得到的萘的纯度应尽可能大, 且应尽量减少共沸剂用量, 从而降低共沸剂回收难度, 故确定二甘醇与萘馏分的质量比为 1.4。图 2 为共沸精馏富集的萘馏分的气相色谱图。图 3 为将粗萘固体用乙醇重结晶得到的萘产品的气相色谱图。

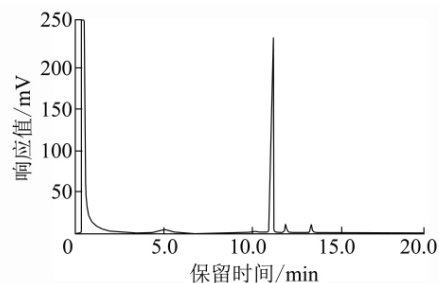


图 2 共沸精馏富集萘馏分气相色谱图

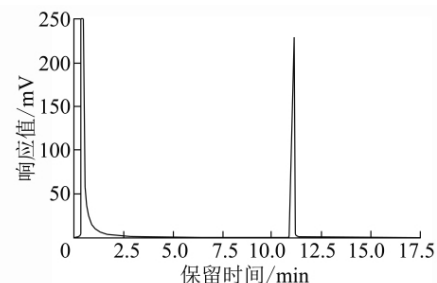


图 3 萘产品的气相色谱图

由气相色谱分析结果可知, 共沸精馏富集到的产品中萘的纯度为 87.4%, 用乙醇重结晶后, 得到的产品中萘纯度为 99.6%。

(下转第 77 页)

现出先降低后升高的变化关系,当活惰比约为 1.9 时,煤对 CO_2 的化学反应性取得最小值。

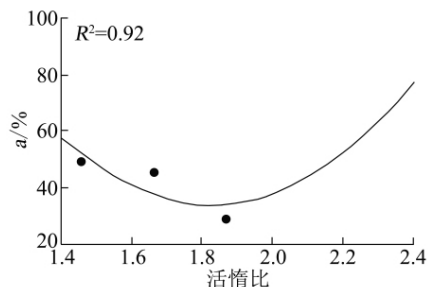


图5 活惰比与煤对 CO_2 的化学反应性的关系

3 结 论

(1) 温度是煤对 CO_2 的化学反应性的重要影响因素,反应温度高于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,煤对 CO_2 的化学反应性升高速度加快。

(2) 煤对 CO_2 的化学反应性与原料煤的变质程度密切相关,中等变质程度的煤具有较低的 CO_2 化学反应性。

(3) 煤对 CO_2 的化学反应性与粘结性表现出负相关变化趋势,但二者相关性不大。

(4) 煤岩组成是影响煤对 CO_2 的化学反应性的重要因素,当活惰比约为 1.9 时,煤对 CO_2 的化学反应性较低。

(上接第 73 页)

3 结 论

(1) 利用重结晶法提纯萘时,溶剂的选择对提纯后萘的纯度和收率影响明显,通过考察 6 种溶剂的重结晶效果,确定了 E 为萘重结晶的最佳溶剂。

(2) 共沸精馏和重结晶相结合方法是精制萘的有效方法,尤其对萘含量较低的原料效果明显,以二甘醇作为共沸剂,与富萘馏分共沸进一步富集萘的效果较好,通过一系列实验发现当共沸剂与富萘馏分质量比为 1.4 时,此条件下可将富萘馏分中萘的含量从 60.7% 提高到 87.4%,收率为 89.8%。

(3) 采用精馏—共沸精馏—重结晶工艺从洗油中提取萘的方案切实可行,该方法不仅可以得到高纯度的萘,而且引入共沸精馏进一步富集萘馏分的操作在一定程度上解决了萘回收率偏低的问题,提高了萘的回收率。

4 展 望

在以后的研究工作中,应着重分析煤对 CO_2 的化学反应性与原煤结构之间的关系,从分子水平上研究产生这种反应性变化的原因,进而指导实际生产中煤对 CO_2 的化学反应性指标的利用,并使其对焦炭反应性的预测起到很好的效果。

参考文献:

- [1] 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 赵奇. 炼焦工艺条件对焦炭反应性和反应后强度的影响 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 95-98.
- [3] 曲思建, 胡进, 杜铭华. 热解粒状焦化学反应活性随温度及煤变质程度变化的研究 [J]. 煤质技术与科学管理, 1997, 7(4): 13-17.
- [4] GB/T 212—2008 煤的工业分析方法 [S].
- [5] GB/T 5447—1997 烟煤粘结指数测定方法 [S].
- [6] GB/T 479—2000 烟煤胶质层指数测定方法 [S].
- [7] GB/T 8899—1998 煤的显微组分和矿物测定方法 [S].
- [8] GB/T 220—2001 煤对二氧化碳化学反应性的测定方法 [S].
- [9] 张双全, 吴国光. 煤化学 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2004.

参考文献:

- [1] 肖瑞华. 煤焦油化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [2] 李松岳, 张永强. 萘的开发利用 [J]. 煤化工, 1998(3): 45-47.
- [3] 冯泽民, 石辉文, 刘涛, 等. 含萘量较低煤焦油中萘的分离与提纯 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(4): 43-46.
- [4] 齐国栋, 白仲兰, 李素坤, 等. 2-甲基萘从洗油中分离提纯的研究 [J]. 洁净煤技术, 2010, 16(3): 116-119.
- [5] 贾春燕, 尹秋响, 张美景, 等. 利用熔融结晶法进行萘的提纯 [J]. 化工学报, 2007, 58(9): 2266-2269.
- [6] 王军, 刘文彬, 白雪峰, 等. 从煤焦油洗油中提取高纯度萘的研究 [J]. 化学与黏合, 2005, 27(2): 85-87.
- [7] 姚润生, 薛永强, 王志忠, 等. 从洗油中分离和精制萘的新工艺研究 [J]. 煤炭转化, 2010, 33(1): 86-88.
- [8] 舒歌平, 陈鹏, 李文博, 等. 逐步升温乳化结晶法制备精萘工艺 [P]. 中国专利: 1201815, 1997-12-15.
- [9] Takeya Shoji, Nakamura Takenori. Production of acenaphthene [P]. Japan: 6318863, 1988-08-04.