

內 容 提 要

低温煤焦油中含有相当数量的酚类，它們是很有價值的化工原料。在从低温煤焦油中制取液体燃料的过程中必須回收酚类。

这里彙集了七篇文章，前三篇介紹从煤焦油中分离回收酚的試驗情况，並提出了試驗操作的最惠条件；第四篇是从酸碱渣中回收稀硫酸和酸渣油以及从碱渣回收酚的試驗情况，第五篇是介紹回收頁岩1#輕油中的酚的試驗，最后兩篇是用煤焦油中的酚制取塑料的試驗報告，特別是第七篇，指出了用低温煤焦油加鹽直接縮合不仅可得酚醛树脂，而且同时精制了油品，这样就可以省掉酸碱洗滌焦油的手續。

这些文章都还不是現场的生产經驗，但毕竟提供了生产操作上的参考資料。

統一書号：15037·603

第二次全国地方石油工业會議資料汇编 煤焦油中酚类的抽出和利用

石油工業出版社編輯出版（地址：北京六條坑石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可証出字第083号

石油工業出版社印刷厂印刷 新华書店发行

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印張2 $\frac{1}{2}$ * 52千字 * 印5,001—7,000册

1953年12月北京第1版第1次印刷

1959年2月北京第1版第2次印刷

定价10 0.30元

目 录

煤焦油中酚类的抽出和利用.....	1
从煤焦油及污水中回收酚的試驗.....	10
低温煤焦油中酚类的分离研究.....	21
煤焦油加工过程中酸碱渣的回收.....	28
頁岩 1 [#] 輕油的酚回收与精餾.....	44
用低温煤焦油的焦油酸試制塑料.....	50
低温煤焦油直接縮合以制取酚醛塑料及燃料油的研究.....	55

煤焦油中酚类的抽出和利用

北京石油学院煉制系固体
燃料加工研究室 瞿福貞

自从党中央提出全民办石油的方针以后，全国各地很快地便出现了煤炼油工业遍地开花的局面。各种煤焦油的产量正在不断地急剧增长。因此煤焦油中各种组分的有效利用问题便越来越显得重要了。

酚类化合物是各种煤焦油中的主要组分之一，它不但含量较多，而且具有广泛的工业价值。例如由低沸点酚类(酚，甲酚、二甲酚等)可以制取合成树脂、合成纤维、合成橡胶、染料、炸药、医药、香料等产品，具有较高分子量的杂酚类可以用作浮选剂，杀虫剂，杀菌防腐剂，石油产品的抗氧化剂等，经与醛类缩合所得的树脂可做型砂粘合剂。另外高沸点酚类还可以用各种方法转化为低沸点酚类。

总的说来，焦油中酚类的利用问题，到目前为止还是一个没有彻底解决的问题，还需要我们进行大量的研究试验工作。这份资料主要是根据文献和我们最近的一些工作，介绍一下关于煤焦油中酚类的抽出和利用的主要方法，其中有很多是不太成熟的东西，希望在今后群众搞科学的运动中加以解决。

一、煤焦油中酚类化合物的组成

关于各种煤焦油中所含酚类的化学组成，在专门的书籍

中已有詳細介紹^{①②}，此处不一一列举。这些酚类可以概括地按其化学結構的不同分为下列四大类：

(1)單环單元酚类：由一个苯环，一个羟基和不同数量及不同長短的側鏈所構成。如苯酚及其同系物甲酚、二甲酚、三甲酚、四甲酚、甲乙酚、二乙酚……等都是，这是含量較多用途較广的部分。它們較集中地存在于270°C以前的馏分中。

(2)單环多元酚类：由一个苯环，两个以上羟基和不同数量及不同長短的側鏈所構成，如苯二酚及其同系物；苯三酚及其同系物等是。它們具有較好的还原性能，常用于影片的显影剂及合成鞣料之制造。但是由于它們易于氧化，故在煤焦油中含量較少。

(3)多环單元酚类：包括萘酚、蒽酚、蒎酚，联苯酚及其同系物。萘酚类是优良的抗氧化剂(或称防老剂)也可用于制造合成鞣料。它們較集中的存在于270°C以上的馏分中。

(4)酸性树脂及酸性瀝青，是多环結構的帶有羟基及羟基的高分子化合物。此类物質一般多用做管子的耐酸抗蝕涂料，也可用做粘合剂。粗酚的蒸馏殘渣主要、是由它們構成的。

二、焦油中酚类的抽出方法

到目前为止，已經研究过很多抽出酚类的方法。茲分类介紹如下：

① 北京石油学院“人造石油工学”(下)石油工業出版社，1958年。

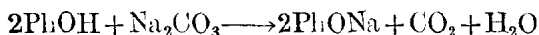
② 白洛夫“煉焦化学产品的精煉”中央重工業部鋼鐵工業管理局，1953年。

1. 化学抽出法 即利用化学药品与酚类作用后，把它们由焦油中分离出来的方法。主要有列三种方法：

(1) 碱洗法：此法应用最广，技术最为成熟，但加工成本较高。在以浓度为 10—15% 的苛性钠溶液抽提焦油馏分时，酚类与苛性钠化合而生成水溶性的酚钠盐，这样酚类便转入水溶液中而与中性油分开。酚钠水溶液经蒸出其中溶解的少量中性油后，用硫酸或二氧化碳进行分解，便可得到酚类与硫酸钠或碳酸钠的水溶液。经静置分离后，碳酸钠可用石灰苛化，这样苛性钠的回收率可达 75—80%。因而加工成本较用硫酸来分解时要低得多。但加工过程却复杂得多。

有人曾试图以石灰代替苛性钠，以降低加工成本，但因石灰碱性较弱，只能与酸性较强的低沸点酚类如酚，甲酚及多元酚与萘酚进行反应。

(2) 碳酸钠溶液抽提法：在 150—200°C (5—15 大气压) 用 10% 的碳酸钠溶液，在不断以水蒸汽吹脱的情况下抽提含酚馏分时，酚类与碳酸钠可进行下列反应，因而可将酚类自油中抽出：



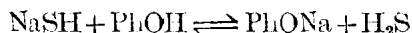
在常温下，当吹入 CO_2 时，反应则向相反的方向进行，这样就又使酚钠分解。很明显，在抽提与分解时， Na_2CO_3 及 CO_2 可在系统内循环使用，理论上不需消耗药品，但需消耗水蒸汽。

此反应对低沸点酚类可以定量地进行，但对高沸点酚类则因受化学平衡的限制，不能完全进行反应。根据最近在间歇式设备中的试验结果：当以干点为 300°C 的含酚馏分 (含酚类 40%) 为原料进行三次反复抽提时：第一次抽出

25%，第二次抽 17% 第三次抽出 10%。总计抽出总含酚量的 52%。試驗时，每次抽提都是將压力逐步由 10 大气压升至 15 大气压及 20 大气压。試驗結果表明，压力升高則酚类的抽出量也增高。

根据上述情况，估計如在較高的压力下采用連續抽提的方法，可能得到較好的效果，有待今后进一步研究。

(3) 硫氢化鈉溶液抽提法^①：此法之原理可以下列方程式来表示：



在加热的情況下进行抽提时反应向右进行。在常温吹入硫化氢时，反应向左进行。开始时可用 Na_2S 溶液抽提，酚液用 H_2S 分解后即得到 NaSH 和上述方法相似， NaSH 与 H_2S 在系統內循环使用故消耗极少。

此法与上法相較，优点在于过程可在常压下进行。設備問題便于因陋就簡。其缺点則在于硫氢化鈉价格較貴，且硫化氢及硫氢化鈉均有較强的腐蝕性及毒性。

以上三种化学抽出法的共同优点是，所得酚类中的中性油含量，均易于控制到較低的数字。

2. 选择溶剂抽提法 即利用某些溶剂对酚类有較高的溶解能力，而对油类之溶解度則很低的性能，將酚类抽提出来。溶剂种类很多，最主要的有下列几种：

(1) 过热水抽提法：因酚类在水中的溶解度随温度之升高而增加，故在 $200-250^\circ\text{C}$ 的温度下，可將油中的大部分酚类抽提出来。为了减少抽出物的中性油含量。抽出物可用

① Brenn. Chem. 1922. 3. 1; Abh. Kchle 1921. 6, 309.

大量含酚污水稀釋，并用水汽吹脫后，再用污水脫酚的方法自水中回收酚类。詳細过程可參閱“石油譯叢”。1956, No. 6.6。

此法因必須与污水脫酚相配合，故局限性較大。又因需在压力下操作，对設備要求較严故目前不宜采用。

(2) 鹽类水溶液抽提法：某些鹽类如酚鈉，酸性亞硫酸鈉二甲苯磺酸鈉，甲萘基磺酸鈉等的水溶液，对酚类均有选择性溶解能力。且一般酚类的溶解度随鹽类濃度之增高而增加，故可用較濃的溶液进行抽提，抽出物稀釋后即放出酚类。經蒸濃后又可重新使用。

最近曾在實驗室中进行酚鈉水溶液的抽提試驗。初步結果表明：如使用相当苛性鈉濃度为 25—30% 的酚鈉水溶液（比重 1.17—1.20）抽提輕柴油餾分时，（含酚类 26%）。相繼以 30%、20%、10%（容积）的溶液抽提后。油中的酚含量可降至 2—3%。經加水一倍后酚类即可析出。但酚类中尚溶有少量酚鈉溶液及 15—20% 的中性油，如欲进行精制，还需用重石油醚进行抽提。

(3) 醇类水溶液抽提法：單元醇如甲醇、乙醇、多元醇如乙二醇及甘油等之水溶液均可用于酚类之抽提。工業上多用單元醇，因其价廉易得。回收也較容易。

由于薯类作物的大丰收，乙醇的供应將无問題。最近我們曾經用低濃度酒精溶液在室溫下（25°—28°C）进行了烟煤低温焦油輕柴油溜中酚类的抽提，使用酒精溶液濃度分别为 80%、70%、60%、55% 及 40%，試驗結果表明：以 55% 的濃度較為适宜，因为濃度过高則不但抽出的酚类中含有較多的中性油，而且精制油的收率也显著降低，濃度太低則对酚

类的溶解能太低因而必須使用較大的溶剂比，才能达到所需的精制度。而所得酚类中的中性油含量并未显著降低。此外55%的酒精可以白酒配制，故不需精馏設備。

含酚 25% 的輕柴油馏分以 55% 酒精进行三次反复抽提时，每次溶剂比为65/100(即溶剂体积/原料油体积=65/100)則精制油中含酚量可达 5%，收率达 68.4%，此油再用少量酸碱精制后，其苯胺点为53.7°C，而同一原料油用酸碱精制法所得精制油的收率为62.6%，苯胺点則为45.3°C，三次抽出物經分別蒸出酒精及油水分离后，測定其含酚量分別为86%、78%、79%。

實驗中曾发现由于酒精水溶液之比重与原料油极为相近，故分层較為困难。但經加入食鹽(使接近飽和)，則分层情况很好。

根据 1932 年日本 97002 号專利，使用 40% 以下的酒精溶液在較高的温度及加壓下进行抽提，經冷却后，大部抽出物即可分离出来因而省去了溶剂的蒸出手續。

(4)使用其他溶剂之抽提：除上述各种溶剂外，文献中还見到很多种溶剂的試驗。例如甲酸、甲胺、苯酚、糠醛等的不同濃度的溶液以及液态 CO_2 及 NH_3 等均有較好的抽提效果，但因工業意义不大，此处不作詳細介紹。

三、酚类的精制方法

在用各种方法抽出的酚类产品中，常含有不同数量的含硫含氮化合物中性含氧化合物，多环芳烴，高度不飽和的化合物以及树脂狀迭合物等，它們使产品的純度降低，色度很不穩定而且具有特臭。因此要制成質量較好的产品必須进行

精制。最常見的方法有以下四种：

1. 溶剂抽提法：一般是以重石油醚抽提酚鈉液或粗酚，以抽出其中的中性油。此过程是与抽提酚同时进行。亦即用双溶剂法进行抽提。工業上此法常与甲醇抽提法相结合。

2. 固体吸附法：用硅酸鋁或活性白土处理酚鈉溶液或粗酚，可以除去树脂类化合物及某些极性化合物。用离子交换树脂可以除去碱性化合物。

3. 化学精制法：用硫酸精制可将碱性化合物，某些不饱和化合物及树脂类除去，这是最常用的方法。苏联科学院^①曾用偏磷酸(用量 0.5—1%)煮沸处理低沸点酚类，經一小时然后蒸馏可得透明无色产品，产率 97.8%，不含氮，但在空气中仍易变紅，如在蒸馏前以固体高錳酸鉀或双氧水处理則可得到色度稳定的产品。收率为 93%。此外用空气氧化法处理酚鈉溶液，或在 300°C 以上的温度处理蒸干的酚鈉鹽也得到了显著的精制效果^②。

4. 加氢精制法：在常压或較低的氢气压力下用鉄系或鉬系催化剂在 350—450°C 进行加氢精制，可得滿意的效果。使用較高的温度及压力还可使高級酚轉化为低級酚类。

四、由高沸点酚类制取低沸点酚类或芳香烃

在低温煤焦油中所含的酚类中，絕大部分是高沸点酚(一般在 80% 以上)，而高沸点酚的經濟价值甚低，故如何將高沸点酚轉化为低沸点酚或芳香烃乃是一个很重要的問題，常用的轉化方法有下列三种：

① H3B. A. H. CCCP. O. T. H. 1956, 10, 128.

② 日本“焦油”杂志, 1954. 3, 144.

1. 热裂化法：一般在 $700-850^{\circ}\text{C}$ 的高温进行。以 $>230^{\circ}\text{C}$ 之酚类馏分为原料裂化时；一次轉化率可达 30—37%，裂化产物中含 $<230^{\circ}\text{C}$ 酚类 10—32%，芳香烴 11—26%^①。

2. 催化裂化法：以硅酸鋁为催化劑，在 $380-460^{\circ}\text{C}$ 进行鄰-对甲酚之裂化，可得苯酚 20%，甲酚異構物及二甲酚达 55% 及中性油^②。

3. 加氢法：可在常压或加压下进行，多用鉬或鉄催化劑，低沸点酚的产率常达 50% 以上，可以認為这是一个比較合理的方法。

目前大連石油研究所及北京石油煉制研究所正在进行催化裂化方面的研究工作，撫順頁岩研究所正在进行加氢方面的試驗。

此外原焦油經热裂化，催化裂化及加氢后其低沸点酚类的产率也可显著地提高。

五、由高沸点酚制取各种产品

1. 高沸点酚类馏分的直接利用：

(1) 用做浮选剂：以 $230^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}$ 馏分做为有色金属矿石的浮选剂已在沈阳洗选厂試驗成功，其效果較現在工業上所用的萘烯醇更好。

(2) 用做杀虫剂： 230°C 以上酚类用于消灭釘螺有很好的效果。

(3) 用做杀菌防腐剂： 380°C 以前的总酚可用于室内消

① I. E. C. 1952, 2872, 1953, 2704.

② J. Appl Chem. 1957: No 4 172—193.

毒家畜廐之消毒及家畜病之預防，經列寧格勒研究所以濃度為 1% NaOH 溶液制成乳劑可完全代替來蘇爾及石炭酸。所用酚類之規格為 300°C 以前餾分，300—380°C 餾分及 380°C 以上餾分。中性油含量要不高於 20%，以保證乳劑之穩定性。

(4) 用做潤濕劑：以 250°C 以前餾分（含中性油不大於 5%）2—10 克加入 1 升苛性鈉溶液中，可大大減低其表面張力。這樣便大大縮短了麥塞法處理過程的時間。

(5) 用做石油產品抗氧化劑：蘇聯在此方面曾進行較多的研究工作。Сабалина 的報告^①中指出，由污水中回收的多元酚及低溫煤焦油 240—330°C 餾分中的酚類對透明油品均有很好的抗氧化性能。

瀋陽化工研究院最近亦曾對多種高級酚單體的抗氧化性能進行了試驗，其結果載於“化學工業技術報導”1958, 第 6 期中。

2. 以高沸點酚為原料的加工產品：

(1) 農用殺菌劑（蘇聯 П—125）200—300°C 餾分或 200—340°C 餾分經磺化，硝化及中和過程可制得硝基酚類之鈉鹽，完全可以用來代替過去常用的 2,4-二硝基甲酚，用於防治蘋果樹的黑星病，葡萄的霉爛病及消除兔絲子對紫苜蓿等作物之為害。由於此物有強烈的毒性，故應在發芽前噴射於樹上及土壤中，噴射果樹使用 1% 的水溶液 1500 升/公頃，噴射土壤則用 4% 的水溶液，800 升/公頃。

(2) 合成鞣料：我院曾以 270°C 以前餾分在酸性催化劑

① X. T. T. M. 1957, No 6. 58.

作用下与甲醛縮合后，經脫水及蒸出多余之甲醛，再以硫酸磺化，以苛性鈉中和至 pH 值为 3 时，可得合成鞣料。初步結果表明产品中鞣質含量可达 15—20%。有可能做为輔助鞣料使用。

(3)型砂粘合剂，以 230°C 以上的餾分与甲醛縮合所得树脂可做型砂粘合剂。

从煤焦油及污水中回收酚的試驗*

石油工業部石油五厂中心試驗室

低温煤焦油及其干餾过程中污水中的酚类是化学工業的宝贵原料，以这种原料为基础，可以生产塑料，人造纖維，炸藥，鞣革剂，浮选剂，杀虫剂，化粧品香料等产品。

本試驗以撫順古城子露天矿中块烟煤在魯奇爐进行低温干餾所得焦油，采取碱液抽提法回收酚类，从碱液濃度、用量、处理時間等进行比较試驗。

干餾过程中污水中酚类則采取蒸汽蒸脫法先回收低級酚，此法設備較簡，国内已有成熟試驗，操作容易掌握，可回收污水中揮发酚 85—95%。

* 本文与“从低温干餾煤气中回收氨”原为“煤低温干餾綜合利用付产品回收試驗”一文的一个組成部分，因內容不同，故將它們分开，分別編入二个小册子內——編者。

从煤焦油中回收酚

从低温煤焦油抽提酚一般均在常温下初步苛性钠抽提，碱用量均在 200% 左右，且酸用量亦相当多。

本试验从低温煤焦油酸碱精制条件上进行选择，并着重在提酚条件的选择，如碱液浓度、用量、处理时间以及酚钠盐中游离碱的充分利用等进行比较试验，以达到简易加工过程中好和省的要求。

一、全焦油一般性状及酚含量的分布

1. 试验所用焦油系 1958 年 3 月采自本厂鲁奇炉用抚顺古城子露天矿中块烟煤进行低温干馏所得，其一般性状列举如下：

全焦油一般性状

比重 D_{4}^{20}	0.9920
水分%	3.57
机械杂质%	1.32
凝固点 $^{\circ}\text{C}$	33.5
闪点 $^{\circ}\text{C}$	104
灰分%	0.0407
碳渣%	3.51
硫%	0.353
运动粘度 (80°C) 厘沲	1.753
酚含量%	38.7
蜡含量%	7.32
沥青质%	8.486
恩氏分馏	
初 馏	100
10%	215
20%	252

30%	238
40%	323
50%	342
300°C	32.5%
350°C	59.0%

2. 全焦油中酚含量的分布如下表 1。

表 1

沸点范围, °C	馏 分 量	含 酚 量	酚佔全焦油%
全馏分	100	38.7	38.7
水分%	3.7	3.6	0.13
初馏—230°C	6.4	42.44	2.70
230—270°C	18.5	34.55	6.40
270—310°C	16.1	25.67	4.14
270—325°C	21.6	18.93	4.10
初馏—325°C	60.0	36.45	18.23

二、抽提酚类的条件试验

取一定量的焦油馏分，用已知浓度的 NaOH 不同用量，在常温下搅拌一定时间，沉降分离后，将上部油层以少量酸中和后，用水洗至中性，测定其酚含量，以计算其脱酚效

表 2

焦 油 馏 分	搅拌时间, 分	含 酚 量 %	脱 酚 率 %
230—270°C	10	22.59	35.4
"	20	18.61	47.0
"	30	13.70	60.3
"	40	15.81	51.4

果，下层酚鈉鹽分別經酸化后即得粗酚。

1. 攪拌時間與脫酚效果的比較如表 2 所示。

由表 2 得知，攪拌時間以 30 分鐘為宜。

2. NaOH 濃度與脫酚效果的比較如表 3。

表 3

焦 油 餾 分	碱濃度%	碱用量%	含 酚 量 %	脫 酚 率 %
230—270°C	10	50	14.7	57.2
"	5	"	34.00	0
"	10	100	8.37	75.7
"	5	"	28.56	1.5
"	10	50%二次	0.92	97.2
"	5	"	29.98	1.3

NaOH 濃度以 10% 為佳，濃度大於 10% 有可能洗掉焦油中的其他酸性化合物，若小於 10% 時抽提效果不良，同時酚鈉鹽濃度過稀，在酸化時不夠經濟。

3. NaOH 的用量及抽提次數與脫酚效果的比較如表 4。

表 4

焦 油 餾 分	10%碱的用量%	含 酚 量 %	脫 酚 率 %
230—270	50	14.76	57.2
"	100	8.37	75.7
"	150	1.39	96.0

從表 4 表 5 中明顯看出，分次抽提比一次抽提效果好，用量相同分次抽比一次抽作用完全。一般焦油 230—270°C 餾分用量 100% 分二次抽提就完全可以。

表 5

焦 油 餾 分	碱用量及抽提次数	含 酚 量 %	脱 酚 率 %
230—270°C	50%一次	14.76	57.2
"	50%洗 2 次	0.92	97.2
"	50%洗 3 次	0.00	100

綜合上述数据可知 NaOH 抽提焦油中酚类的操作条件应该是：用浓度 10% 的碱，用量 100% 分二次抽提，在常温下接触（搅拌）30 分钟，沉降 30 分钟左右进行分离，上层油经中和后为中性油，下层即为所得酚钠盐。

4. 焦油各馏分段与用碱量的关系（操作手續同上）如表 6。

表 6

碱用量%	50%抽一次		50%抽二次		50%抽三次		100%抽一次	
	含酚量	脱酚率	含酚量	脱酚率	含酚量	脱酚率	含酚量	脱酚率
焦油馏分								
初馏—230°C	22.59	44.3	5.04	88.2	0.73	98.3	10.74	74.5
230—270	14.76	57.2	0.92	97.2	0	100	8.37	75.7
270—310	2.21	93.0	0.49	99.0	0	100	0.91	98.5
270—325	0.91	95.2	0.62	98.2	0	100	0.63	98.2
初馏—325°C	7.64	77.0	1.71	91.0	0.27	99.8	—	—

焦油分段抽提可以节省碱的用量：焦油 230°C 以前馏分，用量为 150% 分三次洗，焦油 230—270°C 馏分，用量为 100% 分二次洗，考虑 230°C 以前馏分量很少，仅佔全馏分的 6.4%，270°C 以后馏分仅用 50% 洗一次，平均用碱以 100% 計分段洗可节省碱 1/4 左右。

5. 酚鈉鹽中的游离碱(濃度 3% 左右)的利用。

表 7

馏 分 酚鈉鹽用量	230—270°C		270—310°		270—325°		初馏—325°	
	含酚量	脱酚率	含酚量	脱酚率	含酚量	脱酚率	含酚量	脱酚率
100%抽一次	19.1	17.1	16.1	41.6	8.37	55.5	22.2	31.7
100%抽二次	14.2	59.0	14.1	45.1	7.56	60.0	11.8	63.7
200%抽一次	—	—	16.1	41.6	7.08	59.5	17.9	45.0
100%后用 NaOH 50%再洗	4.6	85.8	7.6	78	2.2	91.1	3.31	82.5

表 7 說明用酚鈉鹽中的游离碱可以脫掉焦油中的一部分酚类(1/2 左右), 如果用酚鈉鹽預洗一次后, 再加 NaOH, 用量仅为 50% (原油), 其效果很好, 这样又可节省碱量約 1/4。

三、酚鈉鹽的酸化

酚鈉鹽的酸化一般均采用硫酸分解。用酸濃度越高效果越好, 用濃度 93% H_2SO_4 其用量仅为原料的 3%。

不同酚濃度及酸用量酸解效果比較

表 8

馏 分	酚鈉鹽量	硫 酸		粗酚收率 %	含 純 酚 量 %
		濃 度	用量毫升		
初馏—325	500克	93%	15	41	51.0
"	"	"	20	35	89.6
"	"	65%	35	41	56.6
"	"	"	40	47	64.9
230—270	"	93%	20	32.4	76.8
"	"	65%	40	39.4	64.7