

磺化碱熔法合成苯酚

锦西化工厂苯酚技术组编

3.1

石油化学工业出版社

磺化碱熔法合成苯酚

锦西化工厂苯酚技术组编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

磺化碱熔法合成苯酚是苯酚生产较为成熟的工艺路线,本书比较完整地总结了这一方面的基本知识和经验。书中讲了苯酚生产各工序的工艺流程、反应原理、影响生产的各种因素、生产设备及工艺操作,同时以列表的方式写出了生产各工序常见的不正常现象及处理方法和各种原材料常用的物化数据。最后,书中还介绍了苯酚生产的安全知识和一般的经济核算方法。本书内容简明扼要适于从事苯酚生产的工人和管理干部阅读,也可供有关技术人员参阅。

磺化碱熔法合成苯酚

锦西化工厂苯酚技术组编

•

石油化学工业出版社

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

•

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $5^{1/2}$ 插页1 字数118千字印数1—3,800

1977年8月北京第1版1977年8月北京第1次印刷

书号15063·化32定价0.40元

限 国 内 发 行

毛主席语录

有书本知识的人向实际方面发展，然后才可以不停止在书本上，才可以不犯教条主义的错误。有工作经验的人，要向理论方面学习，要认真读书，然后才可以使经验带上条理性、综合性，上升成为理论，然后才可以不把局部经验误认为即是普遍真理，才可不犯经验主义的错误。

目 录

第一章 绪 论	(1)
一、概述	(1)
二、苯酚的物理性质及物化常数	(6)
三、苯酚的化学性质	(9)
四、苯酚的主要用途	(13)
五、工业合成苯酚的技术指标	(14)
第二章 苯的磺化	(15)
第一节 原料的性质	(15)
一、工业纯苯的性质	(16)
二、硫酸的性质	(20)
第二节 苯的磺化	(24)
一、苯的磺化基本原理	(24)
二、影响苯磺化反应的各种因素	(26)
三、原料及产物的技术条件	(29)
四、苯磺化的工艺流程及主要设备	(31)
五、苯磺化的操作控制	(43)
六、苯磺化生产中常见的不正常现象及处理方法	(49)
第三章 磺化液中游离苯的吹出	(51)
第一节 水蒸汽间断吹苯	(51)
一、水蒸汽间断吹苯的基本原理	(51)
二、水蒸汽间断吹苯的工艺流程及主要设备	(52)
三、影响吹苯效果和苯磺酸质量的因素	(53)
四、水蒸汽间断吹苯生产操作控制条件	(54)
五、水蒸汽间断吹苯中常见的不正常现象及处理方法	(55)

第二节 真空抽苯·····	(55)
第四章 苯磺酸的中和 ·····	(57)
第一节 苯磺酸的性质·····	(57)
一、苯磺酸的物理性质·····	(57)
二、苯磺酸的化学性质·····	(59)
第二节 苯磺酸的中和·····	(60)
一、苯磺酸中和的方法与选择·····	(60)
二、苯磺酸中和反应的基本原理·····	(63)
三、影响苯磺酸中和的各种因素·····	(64)
四、原料及产物的技术条件·····	(67)
五、苯磺酸中和的工艺流程及主要设备·····	(67)
六、苯磺酸中和的操作控制·····	(76)
七、苯磺酸中和常见的不正常现象及处理方法·····	(79)
第五章 苯磺酸钠的碱熔 ·····	(80)
第一节 原料的性质·····	(80)
一、苯磺酸钠的性质·····	(80)
二、氢氧化钠的性质·····	(81)
第二节 苯磺酸钠碱熔·····	(81)
一、苯磺酸钠碱熔反应的基本原理·····	(82)
二、影响碱熔过程的各种因素·····	(84)
三、原料及产物的技术条件·····	(87)
四、苯磺酸钠碱熔的工艺流程及主要设备·····	(88)
五、苯磺酸钠碱熔的操作控制·····	(91)
六、苯磺酸钠碱熔生产中常见的不正常现象及处理方法 ·····	(95)
第三节 液碱的浓缩·····	(97)
一、液碱的浓缩·····	(97)
二、原料及产物的技术条件·····	(97)
三、液碱浓缩的工艺流程及主要设备·····	(98)

四、液碱浓缩时常见的不正常现象及处理方法·····	(98)
第四节 苯磺酸钠碱熔和液碱浓缩的加热·····	(98)
一、燃料的性质·····	(99)
二、燃料的技术条件·····	(100)
三、燃料燃烧工作原理及操作·····	(100)
四、燃料燃烧加热常见的不正常现象及处理方法·····	(103)
第五节 碱熔物的离析·····	(104)
一、碱熔物离析的基本原理·····	(104)
二、碱熔物离析的工艺流程、设备及操作控制·····	(105)
三、碱熔物离析常见的不正常现象及处理方法·····	(105)
第六节 固体亚硫酸钠的过滤·····	(108)
一、固体亚硫酸钠过滤的基本原理及技术条件·····	(106)
二、固体亚硫酸钠过滤的工艺流程、设备及操作控制·····	(107)
三、固体亚硫酸钠过滤常见的不正常现象及处理方法 ·····	(109)
第六章 苯酚钠的酸化 ·····	(110)
第一节 原料的性质·····	(110)
一、苯酚钠的性质·····	(110)
二、二氧化硫的性质·····	(111)
第二节 苯酚钠的酸化·····	(111)
一、酸化反应的基本原理·····	(111)
二、原料及产物的技术条件·····	(114)
三、苯酚钠酸化的工艺流程及主要设备·····	(115)
四、苯酚钠酸化的操作控制·····	(119)
五、影响苯酚钠酸化反应的各种因素·····	(120)
六、苯酚钠酸化中常见的不正常现象及处理方法·····	(121)
第七章 苯酚的蒸馏 ·····	(122)
第一节 酸性粗苯酚的中和·····	(122)
一、酸性粗苯酚中和的基本原理·····	(122)

二、原料及半成品的技术条件·····	(122)
三、酸性粗苯酚中和生产工艺流程·····	(124)
四、酸性粗苯酚中和的操作控制条件·····	(124)
五、酸性粗苯酚中和常见的不正常现象及处理方法·····	(124)
第二节 苯酚的蒸馏·····	(125)
一、蒸馏的一般原理·····	(125)
二、苯酚蒸馏的原理·····	(127)
三、苯酚蒸馏的工艺流程及主要设备·····	(130)
四、苯酚蒸馏的操作控制·····	(134)
五、苯酚蒸馏常见的不正常现象及处理方法·····	(137)

第八章 苯酚蒸馏残渣的综合利用

——苯基苯酚生产·····	(139)
第一节 苯基苯酚的性质和用途·····	(139)
一、苯基苯酚的性质·····	(139)
二、苯基苯酚的用途·····	(142)
第二节 原料及产物的技术条件·····	(143)
一、苯酚蒸馏残渣·····	(143)
二、三氯乙烯·····	(144)
三、发生炉煤气·····	(146)
四、邻位苯基苯酚钠盐·····	(146)
五、对位苯基苯酚·····	(147)
六、混位苯基苯酚·····	(147)
第三节 苯基苯酚的生产·····	(147)
一、混位苯基苯酚的生产·····	(148)
二、混位苯基苯酚的分离·····	(153)

第九章 磺化碱熔法生产苯酚的经济技术核算·····

第一节 经济技术核算的依据和进行核算的必要条件·····	(158)
一、经济技术核算的依据·····	(158)
二、进行经济技术核算的必要条件·····	(159)

三、经济技术核算的内容	(160)
第二节 经济技术指标的核算	(160)
一、产品产量的核算	(160)
二、产品质量的核算	(160)
三、各步反应收率的核算	(160)
四、主要原料消耗核算	(161)
五、辅助原料消耗定额核算	(162)
六、单位成本的核算	(163)
第十章 苯酚生产的安全常识	(164)
第一节 中毒和灼伤	(164)
一、中毒和防毒	(164)
二、灼伤处理及预防	(166)
第二节 防爆和防火	(167)

第一章 绪 论

一、概 述

苯酚是化学工业重要的基本有机合成原料，是世界各国大吨位化工产品之一。广泛用于塑料、合成纤维、医药、农药、染料中间体等工业部门。随着有机合成工业特别是塑料和合成纤维工业的迅速发展，苯酚生产在国民经济中越来越占有其重要地位。

苯酚的生产起源于从煤焦油中提取天然苯酚，于十九世纪八十年代实现工业化。合成苯酚首先是德国于十九世纪末期以碱熔苯磺酸制得苯酚。二十世纪初期由于酚醛树脂用途的日益发展对苯酚的需求猛增，天然苯酚已不能满足需要了，1923年美国孟山都公司（Monsanto）采用磺化碱熔法合成苯酚投产，1924年美国道化学公司（Dow Chem.）采用氯化苯水解法合成苯酚。后来世界上相继出现了许多合成苯酚的方法。如拉氏法即苯氧氯化法、环己烷法、苯直接氧化法、甲苯氧化法、异丙苯法。异丙苯法于1953年和1954年加拿大和美国投产。当前，各种方法中唯有异丙苯法得到迅速发展，见表1、表2。

从表1、表2中可以看出二十世纪六十年代中期合成苯酚的工业方法还相当繁杂，但其中异丙苯法已显示出其优越性。异丙苯法最大的优点是联产丙酮，且异丙苯法的原料来自石油不用电解产品。经过近二十年的发展从表中看出七十年代合成苯酚的工业方法多数都改为异丙苯法。

表 1 苯酚的产量按生产方法分类比较 (1964)

生产方法	国 名	产 量 (1000 吨/年)	%	生产方法	国 名	产 量 (1000 吨/年)	%
磺 化 法	美 国	111			西 德	40	
	日 本	40		小 计		146	11.3
	苏 联	9		苯直接氧化法	美 国	9	
小 计		160	12.3		日 本	9	
异丙苯法	美 国	173.5		小 计		18	1.4
	加 拿 大	18		其他方法	美 国	27	
	英 国	20			巴 西	3.5	
	法 国	50			澳 洲	1.5	
	西 德	90			西 德	34	
	意大利	132.5			法 国	5	
	比利时	10			英 国	39	
	苏 联	75			加 拿 大	19	
	捷 克	5			墨 西 哥	13	
	罗马尼亚	22			荷 兰	10	
小 计		596.0	46.0		西班牙	3	
苯氧氯化法	阿 根 廷	9			奥 地 利	2.5	
	美 国	110			波 兰	20	
小 计		119	9.0		捷 克	2.5	
甲苯氧化法	美 国	16.5			南斯拉夫	15	
	加 拿 大	11			日 本	15	
	荷 兰	25			印 度	1.5	
小 计		52.5	4.0		意大利	5	
氯苯水解法	美 国	106		小 计		216.5	16.0
				总 计		1308.0	100.0

表2 苯酚的产量按生产方法分类比较 (1972)

生 产 方 法	国 名	产 量 (1000吨/年)	%	发 展 情 况
磺 化 法	美 国	45		
	日 本	50		
小 计		95	4.0	
异 丙 苯 法	美 国	1140		
	英 国	247		
	法 国	145		
	西 德	320		
	意大利	265		
	荷 兰	85		74年末增加5万吨/年
	日 本	120		73~74年发展100万吨/年
小 计		2322	92.0	
苯直接氧化法	日 本	60		73~74年关闭
小 计		60	2.5	
环 己 烷 法	日 本	10		73~74年关闭
小 计		10	0.5	
天 然 苯 酚	英 国	15		
	西 德	5		
	意大利	5		
	日 本	5		
小 计		30	1.0	
总 计		2517	100.0	

各种合成苯酚工业方法的原料消耗定额见表3。

从表3中看出磺化碱熔法合成苯酚的苯消耗是最低的，且磺化法工艺路线成熟、副产品亚硫酸钠用途广，所以磺化法目前仍有一定的地位。

我国合成苯酚工业的发展较为迅速，产量逐年增加，中

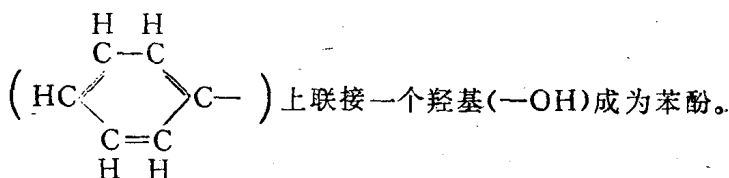
表3 合成苯酚各种方法原料消耗

生 产 方 法	原 料 消 耗 (磅/磅苯酚)					
	苯	丙 烯	氯化氢	氯 气	氢氧化钠	硫 酸
异 丙 苯 法	1.16	0.65				
苯 氧 氯 化 法	1.1		0.2			
氯 苯 水 解 法	1.18		0.5	1.1	1.37	
磺 化 法	1.0				1.7	1.75

小型合成苯酚生产遍布全国。从1952年投产到1958年产量增加了三倍。尤其在无产阶级文化大革命期间又有许多新厂先后投入了生产。各种合成苯酚的工艺路线应有尽有，但仍以磺化碱熔法工业合成苯酚为主要方法。随着我国石油工业的发展，异丙苯法合成苯酚的生产也已迅速发展。

各种合成苯酚工业方法的工艺路线如图1所示。

合成苯酚的各种工艺路线最终的目的是在苯基



苯分子中的氢易于被磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、氯根 ($-\text{Cl}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$) 等取代，苯的这种性质就导出了合成苯酚的某些途径。例如磺化碱熔法就是先将苯用硫酸磺化，苯分

子中的氢被磺酸基所取代生成苯磺酸 ( $-\text{SO}_3\text{H}$)。再

将苯磺酸用苛性钠碱熔就得到盐类苯酚钠 ( $-\text{ONa}$)。

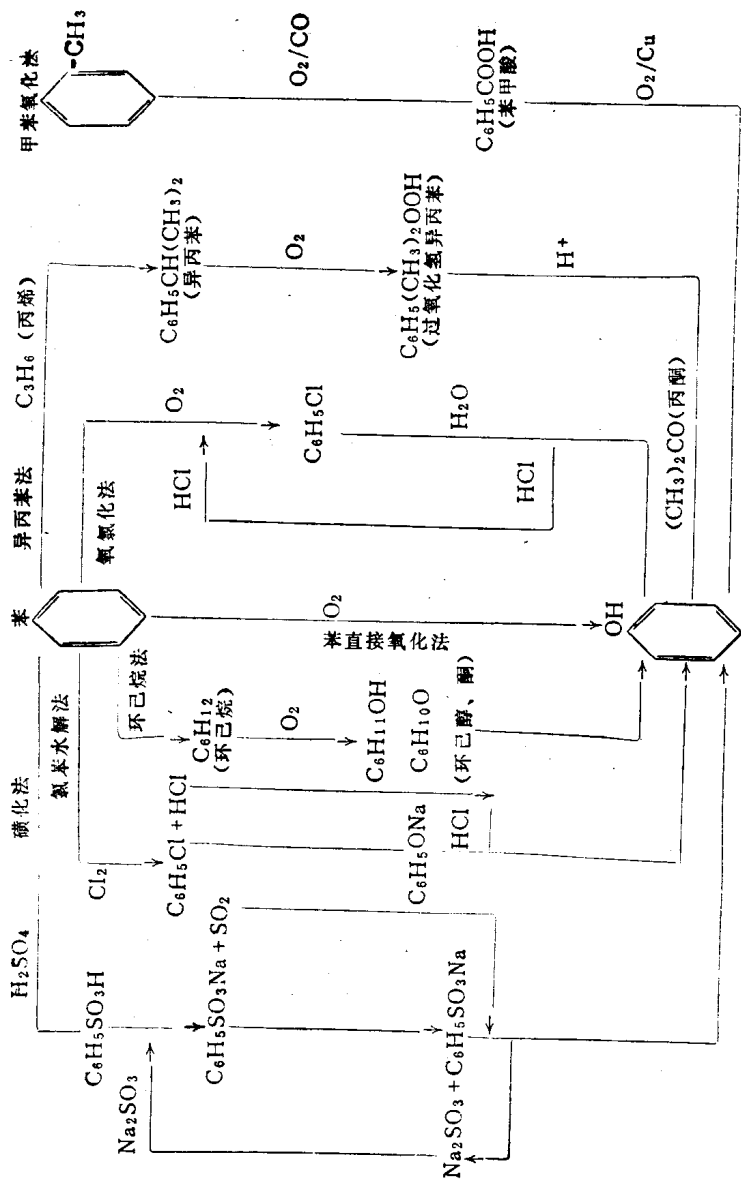


图 1 合成苯酚的工艺路线

(由于苯磺酸是强酸直接用强碱苛性钠碱熔反应太剧烈,所以先将苯磺酸用亚硫酸钠中和为苯磺酸钠后再碱熔)。然后利用中和反应所产生的二氧化硫将苯酚钠酸化为苯酚。这样的工艺路线就达到了在苯基上接一个羟基而制得苯酚的目的。

磺化碱熔法合成苯酚的工艺流程如图2所示。苯酚贮槽(3)中的工业纯苯经流量计(4)、过热器(5)通入装有硫酸的磺化锅(2)中进行气相磺化反应。磺化反应终点后转入苯吹出器(14)中将苯磺酸用蒸汽吹出游离苯。所得苯磺酸经计量槽(15)加入中和槽(19)中,与亚硫酸钠溶液在中和槽中反应生成苯磺酸钠。苯磺酸钠经计量槽(22)进入碱熔锅(25),与熔融的氢氧化钠反应生成苯酚钠与亚硫酸钠。碱熔终点后将碱熔物放入离析器(26)中,亚硫酸钠成结晶状态析出。含有苯酚钠的亚硫酸钠悬浮液送入澄清槽(28),在澄清槽下层结晶亚硫酸钠进入离心机洗涤过滤以后出售,上层苯酚钠送至酸化槽(35)中,用中和产生的二氧化硫酸化为粗苯酚,粗苯酚经澄清后送入中和槽(44),用碳酸钠中和至微碱性,然后加入蒸馏釜(46)中,先蒸馏分离出酚水及液酚,最后得成品苯酚。

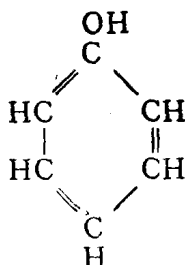
二、苯酚的物理性质及物化常数

纯品苯酚为无色针状结晶,工业合成苯酚有时呈无色,有时则因杂质的影响呈微黄色或粉红色。在储放过程中,特别是久露于空气或受日光照射后,苯酚会逐渐由无色变为粉红色,玫瑰色,最后到深褐色。

1. 分子式

 C_6H_5OH

2. 结构式



3. 分子量

94.108

4. 主要的物理化学常数

项 目	单 位	数 值
比重 (25°C)		1.0708
沸点 (760毫米汞柱)	°C	181.75
凝固点	°C	40.4 (注)
熔 点	°C	40.90
闪 点	°C	90
燃 点	°C	716
液体热容	千卡/千克·度	0.9486
蒸气热容	千卡/千克·度	0.308
熔 化 热	千卡/千克	24.9
蒸发潜热	千卡/千克	116.40
生 成 热	千卡/克分子	-37.1
燃 烧 热	千卡/克分子	-732.7

(注) 随苯酚中水分含量增加凝固点逐渐下降。

5. 苯酚的重度

在 40~150°C 的范围内熔融状态苯酚的比重可用下公式

求出 (其准确度可达0.001) :

$$D = 1.92 - 0.8188 \times 10^{-3}t - 0.670 \times 10^{-6}t^2$$

式中 D —— 与 4°C 水相比的苯酚比重;

t —— 熔融状态的苯酚温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

6. 苯酚的饱和蒸气压

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	181.4
蒸气压(毫米汞柱)	8	15	24	40	64	98	145	210	290	405	550	760

7. 苯酚液体粘度

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	20	30	40	50	60	80	100	120	140
泊	11.6	7.0	4.77	3.13	2.66	1.59	1.05	0.78	0.69
厘 泊	783.0	714.0	487.0	350.0	261.0	162.0	107.9	79.6	70.4

8. 苯酚在水中的溶解度

苯酚在水中的溶解度随着温度上升而增加, 在 68.3°C 时苯酚能与水完全互溶。其溶解度如下表:

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	10	20	30	40	50	55	60	65	68.3
100克水中溶解苯酚克数	7.5	8.3	8.8	9.6	12	14.1	16.7	21.9	33.4

9. 苯酚的二元恒沸物

与苯酚共沸物	水	苯胺	苯乙酮	丙苯	环己醇	苯甲醛	2,3-二甲基丁醇2,3
共沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	99.6	186.22	202.25	198	183	185.6	185.5
含酚量 (%)	9.2	42	78	4	87	51	71

10. 苯酚在水中及水在苯酚中饱和溶液的比重