

酚的提取与精制

于 放 編著

冶金工业出版社

提 的 酚



4160375984

制 價

于 放 編 著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

冶 金 工 業 出 版 社

酚的提取与精制

于放 編著

— * —

編輯：肇彬哲 設計：章煦菴 校对：刘宾潔

冶金工業出版社出版（北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版業營業許可證出字第093号

通州区印刷厂印 新华書店發行

— * —

1959年6月第一版

1959年6月北京第一次印刷

印数 3,000 册

787×1092·1/32·24,000字 印张1张。

— * —

統一書号 15062·1622 定价 0.14 元

編者的話

酚類是焦化工業加工焦油所得到的貴重產品，它廣泛地應用於苯胺染料工業、炸藥工業、醫藥工業、香料工業、塑料工業以及消毒劑製造等方面。隨着這些工業的飛躍發展，對焦化工業所產酚類產品的需要更加迫切。

在建設社會主義總路線的光輝照耀下，全國各地興建起許許多多大、中、小型的焦化工廠，為鋼鐵工業生產冶金焦炭，同時也是為了回收和制取許多具有國民經濟價值的化學產品。

為了對這些新建工廠的工人和技術人員在酚的生產方面有所幫助，作者以敢想敢做的精神，結合幾年來的工作體會，並參考一些實際資料，寫出了“酚的提取與精制”這本小冊子。書中簡要地闡明了脫酚原理和生產流程，概略地介紹了設備構造和開工準備工作，具體地敘述了操作方法和事故處理措施，最後並提及了安全規程。由於作者水平有限，時間倉促，書中不當之處在所難免，請讀者批評、指正。

編者（于武鋼焦化工廠）

目 录

第一章 脱酚原理和产品用途	1
第一节 脱酚原理	1
第二节 加碱计算	3
第三节 产品用途	4
第二章 生产技術流程	6
第一节 洗滌	6
第二节 蒸吹	8
第三节 分解	10
第四节 精制	11
第三章 设备構造和試車开工	14
第一节 洗滌设备	14
第二节 精制设备	16
第三节 試車开工	18
第四章 操作調节和事故处理	20
第一节 連續洗滌的操作、調节和事故处理	20
第二节 間歇洗滌的操作、調节和事故处理	23
第三节 酚鹽蒸吹的操作、調节和事故处理	26
第四节 酚鹽分解的操作、調节和事故处理	30
第五节 粗酚精制的操作、調节和事故处理	32
第五章 安全規程	37
第一节 酚	37
第二节 酸和碱	37

第一章 脱酚原理和产品用途

第一节 脱酚原理

焦油中酚类的成份如表 1 所示。

表 1

酚 类 名 称	分 子 式	沸 点	融 点
酚	C_6H_6O	181	41
邻位甲酚	C_7H_8O	191	30
间位甲酚	C_7H_8O	202.8	10
对位甲酚	C_7H_8O	201.8	36
1, 2, 3二甲酚	$C_8H_{10}O$	214	75
1, 2, 4二甲酚	$C_8H_{10}O$	225	65
1, 3, 2二甲酚	$C_8H_{10}O$	212	49
1, 3, 4二甲酚	$C_8H_{10}O$	209	26
1, 3, 5二甲酚	$C_8H_{10}O$	219	68
1, 4, 2二甲酚	$C_8H_{10}O$	209	35
邻乙酚	$C_8H_{10}O$	207	小于 18
间乙酚	$C_8H_{10}O$	217	4
对乙酚	$C_8H_{10}O$	218	46
3甲5乙酚	$C_9H_{12}O$	233	55
异罗茴香醇	$C_9H_{12}O$	233	96
茚	$C_{10}H_{14}O$	243	119
α -萘酚	$C_{10}H_8O$	280	94
β -萘酚	$C_{10}H_8O$	286	123
对紫酚	$C_{12}H_{10}O$	319	—
2 萘氧二苯醚	$C_{12}H_8O$	343	—
2 萘氧萘	$C_{13}H_{10}O$	—	—
2 萘氧菲	$C_{14}H_{10}O$	395~396	168~169
4 萘氧萘	$C_9H_{10}O$	245	50
7 萘氧古马隆	C_8H_6O	240	43

上表所列即为焦油中酚类的成份，但每种成份在焦油中存量極少。現在知道焦油中酚的主要部份为 97~98% 是低級酚，即：酚、甲酚及少量的二甲酚。焦油中有三种甲酚：間位甲酚——4%；隣位甲酚——35%；对位甲酚——25%。焦油中的二甲酚：1,2,4 二甲酚——18%；1,3,4 二甲酚——11%；1,3,6 二甲酚約 36%；1,2,3 二甲酚約 22%。

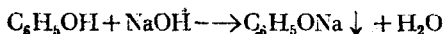
在管式爐蒸餾設備得到的各餾份：酚油餾份、萘油餾份和洗油餾份是提取酚的原料。

各餾份中的酚含量及吡啶含量如表 2 所示。

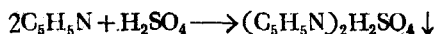
表 2

餾 份 名 称	萘 含 量	吡啶含量	酚 含 量	水 份
萘油餾份	68~80	3~4	16~20	0.5~1.5
洗油餾份	8~10	4~5	3~4	0.5~1.5
酚油餾份	10~20	4~6	30~35	0.5~1.5

焦油餾份中所含的酚为弱酸性，与氢氧化鈉（强碱）作用生成一种溶解于水的酚鈉，其反应式如下：



与此相反，重質吡啶則为弱碱性，与硫酸（强酸）作用則生成一种溶解于水的紅棕色的鹽，其反应式如下：



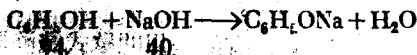
焦油中既含有吡啶又含有酚。若酚和吡啶生成一种 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 的疊合物，是会影响洗滌的。因为吡啶难溶于碱而酚难溶于酸，所以它們結合起来，就將互相影响。假如認為油中的吡啶少含酚多，因而就先來脫吡啶，这样是得不

到良好的洗滌效果的。一般都是在連續式洗滌塔中，先脫吡啶后脫酚；而在間歇式洗滌器中先脫酚后脫吡啶。幾種酚和鹼的作用是不一樣的。最快的是酚，其次是甲酚，再次是二甲酚、高級酚等。在脫酚時最理想的溫度是 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ 。溫度高了，萘及吡啶就將混入酚鈉中去。溫度過低，萘將析出結晶，影響操作。

最理想的鹼濃度是 $10\sim 12\%$ ，連續洗滌為 $12\sim 14\%$ 。如果鹼濃度過高，將有縮膠產生，影響到洗滌過程中的分子擴散，並使酚鈉中混入油類萘及其他雜質。如果鹼濃度過低，則將降低酚的提取率。

第二節 加鹼計算

理論上洗一噸酚所需鹼的消耗量計算如下：



設 x 為洗 1 噸酚所需鹼量，則：

$$x = \frac{100 \times 40}{94} = 425 \text{ 公斤.}$$

同樣，洗一噸甲酚所需鹼量為：

$$x = 370 \text{ 公斤.}$$

洗一噸二甲酚所需鹼量為：

$$x = 328 \text{ 公斤.}$$

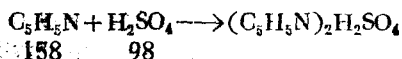
實際則為 $0.48\sim 0.50\%$ 。

在操作中實際消耗，按 100% （純鹼）計算，如表 3 所示。

提取 1 噸重質吡啶所需鹼的消耗量計算如下。

表 3

一 季 度	二 季 度	三 季 度	四 季 度	实际平均	年 計 划
0.458	0.457	0.471	0.44	0.456	0.48



設 x 为洗 1 吨吡啶所需酸量，則：

$$x = \frac{98 \times 100}{158} = 620 \text{ 公斤.}$$

同样，洗一吨噻啉所需酸量为：

$$x = 380 \text{ 公斤.}$$

实际則为 0.65~0.70%。

在焦化厂中脫酚設備，有的是用間歇式洗滌器，有的是用連續式洗滌塔，还有两种都有而構成混合式的洗滌塔。經過洗滌后得到的中性酚鹽，要进行淨化以后，才能进行分解，得到粗酚。淨化的設備也有两种：一种是間歇操作臥式蒸餾釜；一种是連續式蒸吹塔。分解設備也有两种：一种是用硫酸分解的間歇式分解器；另一种是用二氧化碳分解的連續操作塔式裝置。

第三节 产品用途

酚类为重要的有机化合物，与苯族的区别在于苯族的氢被羟基所置换，其中以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 的工业用途为最大。

酚在苯胺染料工业中广泛的用来作为大量的重要的有机

染料的原料。

在炸药工业中酚用来制造苦味酸或密蜡石。在医药工业中酚用来制造水杨酸及其衍生物——阿司匹林、沙利比林、萨罗耳及其他药品。酚是制造对位一氧化苯砷酸的原料，而后者又是制造洒尔佛散的原料。

酚酯对香料工业有重大价值。例如二苯醚用来制造香精。塑料工业以缩合酚或甲酚及甲醛法制造人工塑膠称为电木，这是酚及甲酚的最重要的用途。

甲酚和高級酚广泛地用于制造消毒剂——黑石炭酚、蔡苏兒及其他等等。多羟基的酚易于氧化，特别是置于碱性溶液中利用这个性質，便奠定了酚的工业应用基础。例如焦性没食子酸用作氧气分析，并在摄影上作为显影剂，对苯二酚亦在照像中作为显影剂。

第二章 生产技術流程

第一节 洗 滌

洗滌分为間歇洗滌和連續洗滌两种。

間歇式洗滌器根据内部的攪拌裝置不同而有三种形式(圖 1、2、3)：



圖 1 螺旋槳式
攪拌器



圖 2 水封輪式
攪拌器

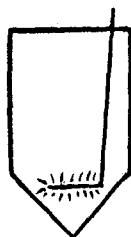


圖 3 鼓泡式
攪拌器

一、間歇洗滌流程，如圖 4 所示。

要洗的油用泵 1 打入洗滌器 2 中。碱液由高置槽 3 进入洗滌器中。酚油和碱液在洗滌器中經過攪拌，得到酚鈉。酚鈉由錐形底經過分酚盤 5 放到各貯槽 6、7 中。

二、連續洗滌流程，如圖 5 所示。

原料洗油用泵 8 打到 1 号連續式洗滌塔內，用泵 9 將稀硫酸也送到 1 号塔內，进行脫吡啶。脫吡啶洗油流到貯槽 5 中，再用泵 10 將脫吡啶洗油送到 3 号洗滌塔內，并用泵 15 將碱液从 3 号塔頂打入，进行脫酚。从 1 号塔洗下来的酸性硫酸吡啶，經過液面調節器流到貯槽 16 中。3 号塔脫酚后

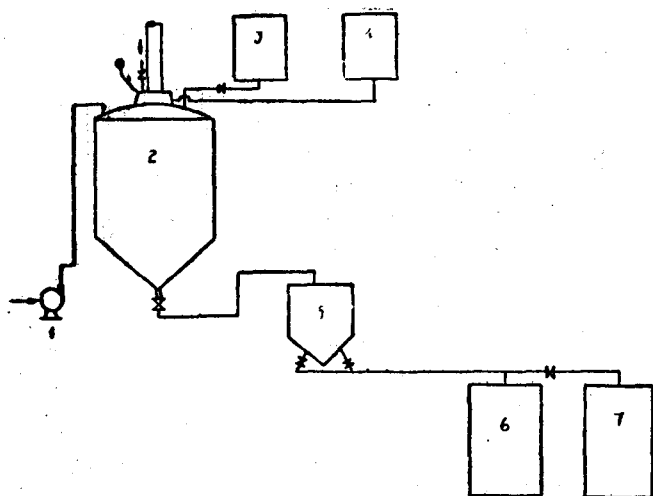


圖 4 間歇洗滌流程圖

1—原料泵；2—間歇式洗滌器；3—鹼液高置槽；4—硫酸高置槽；
5—分配盤；6、7—貯槽

的洗油流到貯槽。塔內的鹼性酚鈉，經過液面調節器流到貯槽7中。原料萘油用泵11送到2號連續式洗滌塔內，用泵14從16號槽將酸性硫酸吡啶送到2號塔中，進行脫吡啶。脫吡啶萘油流到貯槽6中，由此再用泵12將其抽送到4號洗滌塔，同時用泵13從貯槽7將鹼性酚鈉抽出，並由4號塔頂打入，進行脫酚。從2號塔得到的硫酸吡啶送到貯槽，以供間歇洗滌用作脫吡啶。4號塔的鹼性酚鈉流到貯槽，以供間歇洗滌用作脫酚。脫吡啶和脫酚萘油流經貯槽，送到油庫。

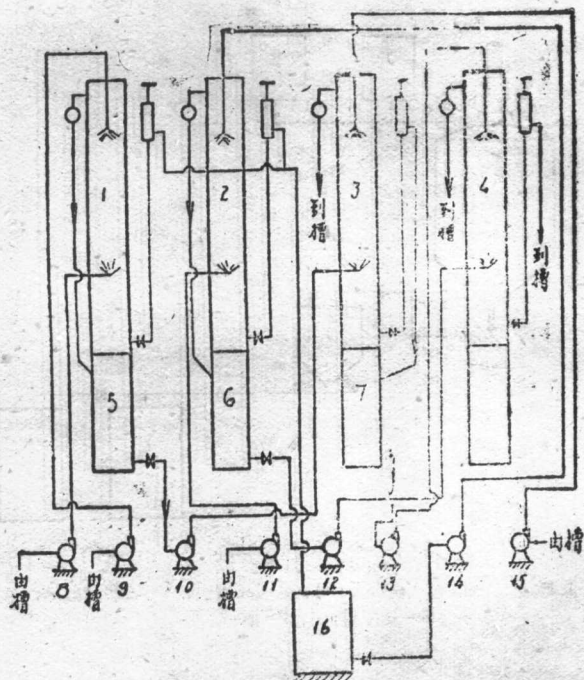


圖 5 連續洗滌流程圖

1—洗油脫吡啶塔；2—萘油脫吡啶塔；3—洗油脫芴塔；4—萘油脫芴塔；5—脫吡啶洗油貯槽；6—脫吡啶萘油貯槽；7—鹼性鈉貯槽；8—洗油原料泵；9—稀硫酸泵；10—脫吡啶洗油油泵；11—萘油原料油泵；12—脫吡啶萘油泵；13—鹼性鈉泵；14—酸性硫酸吡啶泵；15—真空泵；16—硫酸吡啶貯槽

第二节 蒸 吹

酚鹽的蒸吹流程如圖 6 所示。

由間歇式洗滌塔来的中性酚鈉进入貯槽7、6、5，經過

泵8打到冷凝冷却器2的上两个槽,经过换热后,进入蒸吹塔3,与直接蒸汽相接触,直接蒸汽是从蒸吹塔底部供入的。净化的酚鹽经过导管进入冷却器4,经过冷却来到净化酚鹽貯槽。从塔顶出来的蒸汽进入冷凝冷却器2,经过上两个槽,与酚鹽进行了热交换以后,进到下一个槽中。被水冷却的冷凝液流到油水分离器1中。经过分离后的油流到未洗的苯油貯槽,水则进入下水道。

第三节 分 解

这里要叙述的是酚鹽的分解和硫酸吡啶的分解。

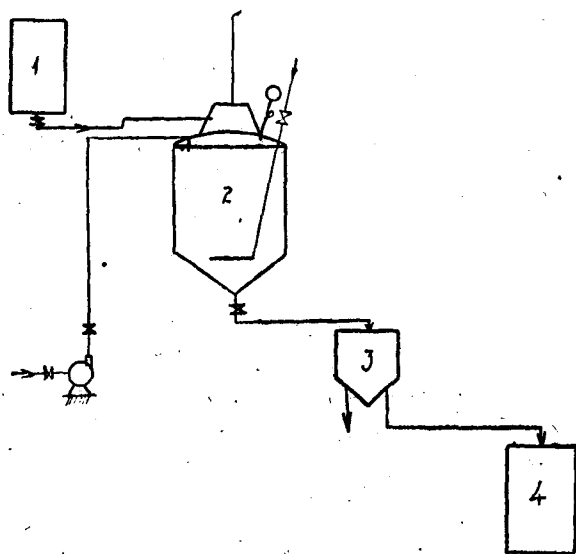


圖 7 酚鹽分解流程圖

1—硫酸高置槽; 2—分解器; 3—分配盤; 4—粗酚鹽貯槽; 5—淨化酚鹽泵

一、酚鹽的分解流程，如圖 7 所示。

淨化后的酚鹽由貯槽用酚鹽泵 5 裝入分解器 2 中，進入攪拌。此時并由硫酸高置槽 1 將酸加入分解器 2 中。靜止后，硫酸鈉經過分配盤 3 放到地溝中；上部的粗酚經過分配盤 3 放到貯槽 4 中。

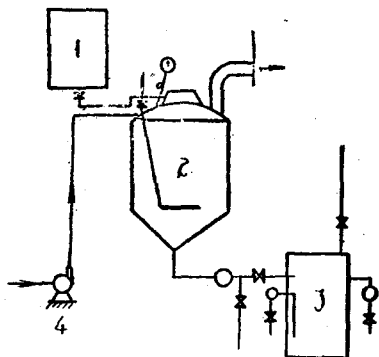


圖 8 硫酸吡啶分解流程圖

1—硫酸鈉高置槽；2—硫酸吡啶分解器；3—分离器；4—中性硫酸吡啶泵

二、硫酸吡啶的分解流程，如圖 8 所示。

從間歇式洗滌器中

得到的中性硫酸吡啶，由貯槽用泵 4 裝入分解器 2 中，進行攪拌，此時并由高置槽 1 將碳酸鈉加入分解器 2 中。經過靜止，將硫酸鈉放到地溝中；中間層放到分离器 3 中；上部的吡啶放到貯槽中。分离器 3 中的硫酸鈉和吡啶，經過靜止以後，將硫酸鈉放入地溝；吡啶仍放入貯槽。在分解器 2 中，當硫酸吡啶分解時產生大量的二氧化碳氣體，經過排風機，送入大氣中。

第四節 精 制

粗酚精制的流程，如圖 9 所示。

由洗滌送來的粗酚進入貯槽，由此用泵 1 將其打入粗酚高置槽 2，經過靜止，待放硫酸鈉後進入脫水釜 3，經過脫水，利用真空法壓入蒸餾釜 4，並在真空下進行蒸餾。從脫

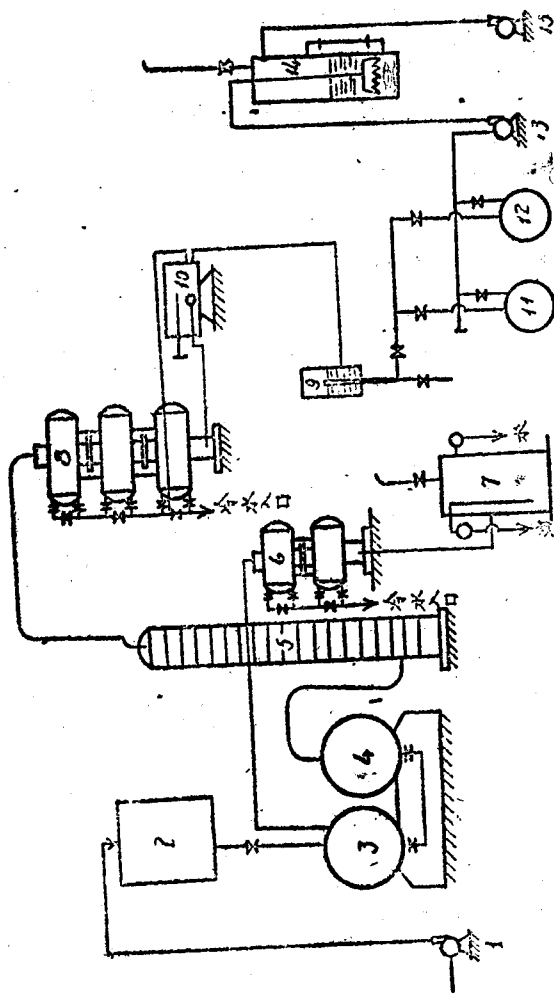


圖 9 粗動精制流程圖

1—粗動氣；2—粗動高置槽；3—脫水釜；4—蒸餾釜；5—精餾釜；6—脫水釜冷卻器；7—油水分离器；8—精餾釜冷卻器；9—粗餾釜；10—溢流器；11、12—真空接受槽；13—真空泵；14—捕集器；15—計泵