



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110330408 A

(43)申请公布日 2019.10.15

(21)申请号 201910665467.0

(22)申请日 2019.07.23

(71)申请人 山西永东化工股份有限公司
地址 043205 山西省运城市稷山县西社镇
高渠村

(72)发明人 苏国贤 刘冀生 范亚儒 颜明

(74)专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11435
代理人 申绍中

(51) Int. Cl.

C07C 37/00(2006.01)

C07C 39/04(2006.01)

C07C 37/66(2006.01)

C07C 39/235(2006.01)

C01F 11/18(2006.01)

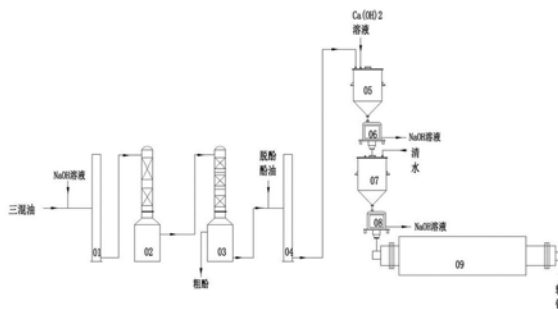
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种气体循环分解焦化粗酚联产轻钙生产方法

(57)摘要

一种气体循环分解焦化粗酚联产轻钙生产方法,目的是操作方便合理,减少设备腐蚀;本发明将高温煤焦油经蒸馏得到酚油萘油洗油混合馏分,在立式洗涤塔内用NaOH水溶液对其进行洗涤脱酚;将酚钠盐溶液输送到一次分解塔上部,与CO₂混合气体逆向接触分解生成粗酚和碳酸钠;静止分离粗酚与Na₂CO₃溶液;将一次粗酚输送到二次分解塔上部进一步分解;分离后的Na₂CO₃溶液送到苛化器,粗酚自流到粗酚成品槽;苛化母液自流至过滤离心机分离出固体CaCO₃和液体NaOH水溶液;固体CaCO₃用垂直提升机提升至洗涤器洗涤后自流至过滤离心机;固体CaCO₃用皮带机送入滚筒干燥机,在300--350℃的温度下干燥20分钟,制成轻质碳酸钙半成品。



CN 110330408 A

1. 一种气体循环分解焦化粗酚联产轻钙生产方法,其特征是:

(1) 将高温煤焦油经蒸馏得到酚质量百分比含量4%~6%的酚油萘油洗油混合馏分,在立式洗涤塔内用NaOH水溶液对其进行洗涤脱酚,NaOH水溶液与酚油萘油洗油混合馏分逆向流动接触,酚与NaOH反应生成质量百分比浓度为20%~40%的酚钠盐溶液;

(2) 将加热到80℃~90℃、质量百分比浓度20%~40%的酚钠盐溶液输送到有两层填料的一次分解塔上部,经过填料层自上而下流动,与塔内上升的CO₂体积百分比含量为16—22%的混合气体逆向接触,大部分酚钠盐被循环气体中的CO₂分解生成粗酚和碳酸钠(Na₂CO₃)后流入分解塔底部;

(3) 在70℃~80℃条件下,依据粗酚与碳酸钠(Na₂CO₃)溶液的比重差静止分离6~8小时,完成粗酚与Na₂CO₃溶液的分选,分离后的Na₂CO₃溶液使用离心泵输送到萃取塔,粗酚自流到粗酚中间槽;

(4) 将静止分离得到的一次粗酚通过二次分解塔原料泵在压力不低于0.4MPa条件下输送到有三层填料的二次分解塔上部,经过填料层自上而下流动,与来自塔底的CO₂体积百分比含量16—22%的空气和CO₂混合气体逆向接触,其中的酚钠盐被循环气体中的CO₂进一步分解后流入二次分解塔底部;

(5) 在二次分解塔底部,依据粗酚与碳酸钠(Na₂CO₃)溶液的比重差静止分离6~8小时,完成粗酚与Na₂CO₃溶液的分选,分离后的Na₂CO₃溶液使用离心泵输送到苛化器,粗酚自流到粗酚成品槽;通过二次分解将酚钠盐的分解率提高到99.5%以上;

(6) 未参加反应的CO₂气体及空气由一次分解塔、二次分解塔塔顶部逸出,进入循环风机入口与补充的CO₂气体混合,再由循环风机分别输送到一次分解塔和二次分解塔的底部循环使用,从而建立起二氧化碳分解的气体循环系统;

(7) 在萃取塔内,Na₂CO₃溶液与脱酚酚油按1:0.2的质量比例混合后,静止分层,得到含酚小于0.3%的净化Na₂CO₃溶液;上部酚油返回洗涤塔,重新与NaOH水溶液混合洗涤脱酚;下部净化后的Na₂CO₃溶液自流入苛化器,与质量百分比含量大于95%的Ca(OH)₂在温度大于90℃的条件下反应,生成NaOH水溶液和CaCO₃沉淀;

(8) 将苛化母液自流至过滤离心机,离心分离出固体CaCO₃和液体NaOH水溶液;将液体NaOH水溶液返回洗涤塔,用于酚油萘油洗油混合馏分的洗涤脱酚;固体CaCO₃用垂直提升机提升至洗涤器,用清水反复洗涤二次后,自流至过滤离心机,离心分离出固体CaCO₃和浓度为0.016%的NaOH的水溶液;NaOH的水溶液加入片碱后返回洗涤塔,与苛化产生的10%的NaOH溶液混合后,浓度不小于8%,用于酚油萘油洗油混合馏分的洗涤脱酚;固体CaCO₃用皮带机送入滚筒干燥机,在300—350℃的温度下干燥20分钟,制成轻质碳酸钙半成品。

2. 如权利要求1所述气体循环分解焦化粗酚联产轻钙生产方法,其特征是所述轻质碳酸钙半成品经气流选分机粉碎、筛分,制成800—1200目的轻质碳酸钙。

3. 如权利要求1或2所述气体循环分解焦化粗酚联产轻钙生产方法,其特征是所述固体CaCO₃用皮带机送入滚筒干燥机干燥的过程是处于密闭负压状态,尾气经脉冲布袋除尘器排空;负压控制在0.5—5KPa之间,以防止粉尘外逸。

4. 如权利要求1或2所述气体循环分解焦化粗酚联产轻钙生产方法,其特征是所述的分解、苛化、洗涤过程均处于密闭的、0.5—5Kpa负压状态,尾气经洗油二级洗涤后焚烧;整个生产过程无废水、废渣和废气产生。

5. 如权利要求1或2所述气体循环焦化粗酚联产轻钙生产方法,其特征是所述的分解气体是CO₂体积含量为16—22%的混合气体,为保持系统CO₂的平衡,在循环风机入口补充体积浓度大于95%的CO₂气体。

6. 如权利要求1或2所述气体循环分解焦化粗酚联产轻钙生产方法,其特征是分解生成的Na₂CO₃溶液与脱酚酚油按1:0.2的质量比例混合后,静止分层,得到含酚小于0.3%的净化Na₂CO₃溶液;上部酚油返回洗涤塔,重新与NaOH水溶液混合洗涤脱酚;下部净化后的Na₂CO₃溶液自流入苛化器,得到净化Na₂CO₃溶液。

一种气体循环分解焦化粗酚联产轻钙生产方法

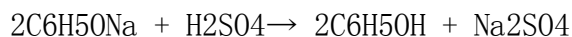
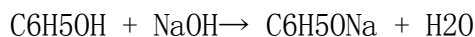
技术领域

[0001] 本发明属于高温煤焦油深加工技术领域,具体涉及一种气体循环焦化粗酚联产轻钙生产方法。

背景技术

[0002] 工业上从高温煤焦油中提取酚类物质的方法是,首先对煤焦油进行蒸馏,从而获取酚含量比较高的酚油萘油洗油混合馏分。再用NaOH水溶液对其馏分进行洗涤将酚类物质分离出来,原理是NaOH与酚类物质反应生成酚钠盐溶液(该过程也叫洗涤过程)。然后通过用酸性物质分解酚钠盐制得粗酚(该过程也叫分解过程)。目前我国酚钠盐分解生产粗酚主要采用烟道气(有效组分是CO₂)分解和硫酸分解两种方法,山东德州金能科技有限责任公司专利CN102206140A公布采用二氧化硫(SO₂)气体进行分解,也有文献报道采用纯CO₂分解,以上几种方法均存在一定的弊端。烟道气分解是利用烟道气中的CO₂与酚钠盐反应生成粗酚和碳酸钠(Na₂CO₃),由于烟道气中含有少量SO₂气体(50mg/Nm³--200mg/Nm³)和一定量的水,在分解过程当中有亚硫酸生成,不仅对设备造成腐蚀,在分解后的Na₂CO₃水溶液中还会含有Na₂SO₃等杂质,不利于Na₂CO₃的回收利用。另外烟道气 CO₂的含量很低,根据烟道气来源不同其 CO₂含量一般在10%--20%且反应效率很低,约有80%--90%分解气体由系统排放到大气当中去了,对环境造成严重影响。用二氧化硫(SO₂)气体分解时,由于水的存在会有亚硫酸生成,严重腐蚀设备,同时未反应的二氧化硫(SO₂)排放到大气中对环境有影响。有个别企业采用纯CO₂分解,由于CO₂浓度高会造成局部CO₂过量生成碳酸氢钠(NaHCO₃),碳酸氢钠(NaHCO₃)容易结晶堵塞设备的问题。硫酸分解法有大量硫酸钠(Na₂SO₄)废液产生,这种硫酸钠(Na₂SO₄)废液含有很多有害物质,目前废水处理技术不能很好处理。

[0003] 上述的洗涤过程和分解过程主要的化学反应方程式如下:



二氧化碳分解时还生成少量碳酸氢钠(NaHCO₃),NaHCO₃不稳定将其加热至90℃以上,使之全部转化为碳酸钠。

[0004] 硫酸法分解酚钠盐时有连续分解和间歇分解两种工艺,无论采用那种工艺都需要将硫酸与酚钠盐混合并控制70℃以下的分解温度,酚钠盐含酚在20%--40%之间,加入硫酸分解时,没来得及反应的硫酸会在设备局部以稀硫酸形式存在,在这种条件下对设备腐蚀非常严重。硫酸法分解酚钠盐产生的硫酸钠废液目前我国的污水处理技术很难处理,生物法处理污水时,如果硫酸钠含量超标会造成活性污泥大量死亡,严重时导致系统不能正常运行。间歇工艺硫酸分解酚钠盐时,由于分解过程为放热反应,在硫酸分解操作时还会产生大量的“酸雾”,严重影响操作环境。虽然有技术文献公开记载过硫酸分解存在上述问题的

解决方案,如用酚钠盐洗涤分解时产生的“酸雾”;对Na₂SO₄废液进行结晶处理等;都没能从根本上解决设备腐蚀和“三废”污染环境的问题。二氧化硫分解,有资料介绍及专利(申请公布号CN102206140A)公开了SO₂分解酚钠盐并产亚硫酸钠的方法。这种方法虽然解决了废液排放的问题,仍然存着设备腐蚀,未反应的SO₂影响操作环境的问题,目前只有极少的企业在使用。采用纯CO₂分解时,由于CO₂浓度高,会使分解设备(分解塔)内局部CO₂过量,CO₂过量会有碳酸氢钠(NaHCO₃)生成,碳酸氢钠(NaHCO₃)在水中的溶解度低,有结晶生成堵塞设备,影响运行周期。酚钠盐分解是从煤焦油当中提取酚类产品的一个重要环节,从我国目前采用的几种方法看来普遍存在着设备腐蚀的问题,存在着生产周期短和废气对环境的影响的问题。如果单纯的使用CO₂进行分解,产生的含酚碳酸钠溶液会对环境造成污染。因此,有必要开发一种新型的煤焦油精制分离提取粗酚的生产工艺,以解决酚钠盐分解过程的设备腐蚀问题以及对环境的影响。

发明内容

[0005] 本发明目的是克服上述已有技术的不足,提供一种操作合理方便、节能环保、可减少设备腐蚀、延长设备运行周期的高温煤焦油加工精制过程中的气体循环焦化粗酚清洁无污染的生产方法。

[0006] 本发明方法建立气体循环系统,用浓度大于95%的CO₂调节循环气体浓度,循环气体与酚钠盐在一次分解塔内逆向接触进行一次分解;一次分解产物当中还有少量未分解的酚钠盐,将其送入二次分解塔内与循环气体逆向接触进一步分解解得到粗酚成品和Na₂CO₃溶液,再将Na₂CO₃溶液净化、苛化,得到轻质碳酸钙成品。

[0007] 本发明气体循环焦化粗酚清洁生产方法包括以下步骤:

(1)将高温煤焦油经蒸馏得到酚含量4%-6%(质量)的酚油萘油洗油混合馏分,在立式洗涤塔内用NaOH水溶液对其进行洗涤脱酚,NaOH水溶液与酚油萘油洗油混合馏分逆向流动接触,两种物质互不相溶,且有比重差,酚与NaOH反应生成浓度为20%-40%(质量)的酚钠盐溶液; $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$;

(2)将加热到80℃-90℃、浓度20%-40%(质量)的酚钠盐溶液输送到有两层填料的一次分解塔上部,经过填料层自上而下流动,与塔内上升的体积含量为16—22%的CO₂混合气体逆向接触,大部分酚钠盐被循环气体中的CO₂分解生成粗酚和碳酸钠(Na₂CO₃)后流入分解塔底部;将酚钠盐分解可以获得酚类产品(粗酚)。酚钠盐是一种强碱弱酸盐,任何一种酸性比酚强的酸都可以分解酚钠盐,从而得到酚类产品。

[0008] (3)在70℃-80℃条件下,依据粗酚与碳酸钠(Na₂CO₃)溶液的比重差静止分离6-8小时,完成粗酚与Na₂CO₃溶液的分离,分离后的Na₂CO₃溶液使用离心泵输送到萃取塔,粗酚自流到粗酚中间槽;

以上反应原理是:



酚钠盐经过一次分解后,大部分酚钠盐与CO₂反应生成了粗酚和碳酸钠水溶液。

[0009] (4)将静止分离得到的一次粗酚通过二次分解塔原料泵在压力不低于0.4MPa条件下输送到有三层填料的二次分解塔上部,经过填料层自上而下流动,与来自塔底的CO₂体积百分比含量16—22%的空气和CO₂混合气体逆向接触,其中的酚钠盐被循环气体中的CO₂进一

步分解后流入二次分解塔底部；

在70℃-80℃条件下，依据粗酚与碳酸钠(Na_2CO_3)比重差静止分离8--10小时，完成粗酚与 Na_2CO_3 溶液的分选，分离后的 Na_2CO_3 泵送至萃取槽，粗酚达到质量要求出厂可销售；酚钠盐经过第二次分解后，大于99.5%的酚钠盐被分解，未分解的酚钠盐留在粗酚中作为酚渣，不影响粗酚的质量。

[0010] (5) 在二次分解塔底部，依据粗酚与碳酸钠(Na_2CO_3)溶液的比重差静止分离6-8小时，完成粗酚与 Na_2CO_3 溶液的分选，分离后的 Na_2CO_3 溶液使用离心泵输送到苛化器，粗酚自流到粗酚成品槽；通过二次分解将酚钠盐的分解率提高到99.5%以上；

(6) 未参加反应的 CO_2 气体及空气由一次分解塔、二次分解塔塔顶部逸出，进入循环风机入口与补充的 CO_2 气体混合，再由循环风机分别输送到一次分解塔和二次分解塔的底部循环使用，从而建立起二氧化碳分解的气体循环系统；

二氧化碳分解系统实现了气体闭路循环，酚钠盐分解过程是在一次分解塔、二次分解塔内进行的，酚钠盐溶液从塔顶进入塔内，与塔下部上升的气体(气体是空气与 CO_2 混合物， CO_2 浓度约为16%-22%)逆向接触，酚钠盐与部分 CO_2 反应完成分解过程。为保持系统 CO_2 的平衡，可在循环风机入口补充浓度大于95%的 CO_2 气体。

[0011] (7) 在萃取塔内， Na_2CO_3 溶液与脱酚酚油按1:0.2的质量比例混合后，静止分层，得到含酚小于0.3%的净化 Na_2CO_3 溶液；上部酚油返回洗涤塔，重新与 NaOH 水溶液混合洗涤脱酚；下部净化后的 Na_2CO_3 溶液自流入苛化器，与质量百分比含量大于95%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在温度大于90℃的条件下反应，生成 NaOH 水溶液和 CaCO_3 沉淀；

(8) 将苛化母液自流至过滤离心机，离心分离出固体 CaCO_3 和液体 NaOH 水溶液；将液体 NaOH 水溶液返回洗涤塔，用于酚油萘油洗油混合馏分的洗涤脱酚；固体 CaCO_3 用垂直提升机提升至洗涤器，用清水反复洗涤二次后，自流至过滤离心机，离心分离出固体 CaCO_3 和浓度为0.016%的 NaOH 的水溶液； NaOH 的水溶液加入片碱后返回洗涤塔，与苛化产生的10%的 NaOH 溶液混合后，浓度不小于8%，用于酚油萘油洗油混合馏分的洗涤脱酚；固体 CaCO_3 用皮带机送入滚筒干燥机，在300--350℃的温度下干燥20分钟，制成轻质碳酸钙半成品。

[0012] 所述轻质碳酸钙半成品经气流选分机粉碎、筛分，制成800—1200目的轻质碳酸钙。所述固体 CaCO_3 用皮带机送入滚筒干燥机干燥的过程是处于密闭负压状态，尾气经脉冲布袋除尘器排空；负压控制在0.5—5KPa之间，以防止粉尘外逸。所述的分解、苛化、洗涤过程均处于密闭的、0.5—5Kpa负压状态，尾气经洗油二级洗涤后焚烧；整个生产过程无废水、废渣和废气产生。

[0013] 分解生成的 Na_2CO_3 溶液与脱酚酚油按1:0.2的质量比例混合后，静止分层，得到含酚小于0.3%的净化 Na_2CO_3 溶液；上部酚油返回洗涤塔，重新与 NaOH 水溶液混合洗涤脱酚；下部净化后的 Na_2CO_3 溶液自流入苛化器，得到净化 Na_2CO_3 溶液。

[0014] 净化后的 Na_2CO_3 溶液，在苛化器中，在大于90℃和搅拌的条件下与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应，生成 NaOH 水溶液和 CaCO_3 沉淀。反应后的悬浮液使用过滤离心机分离出固体 CaCO_3 和液体 NaOH 水溶液。离心分离出的固体 CaCO_3 用清水洗涤二次后，再次离心分离脱水后在滚筒干燥机内干燥，制成轻质碳酸钙半成品。半成品经粉碎、筛分、包装，制成轻质碳酸钙成品。

[0015] 本发明方法适合于高温煤焦油加工精制过程中的气体循环焦化粗酚清洁生产；操作方便合理，节能环保，可明显减少设备腐蚀，延长设备的运行周期。基本上克服了我国目

前常用方法普遍存在的设备腐蚀、生产周期短和废气对环境影响等问题。

附图说明

[0016] 图1为本发明工艺流程图；

图中：01.洗涤塔，02.一次分解塔，03.二次分解塔，04.萃取塔，05.苛化塔，06.离心塔，07.洗涤器，08.离心机，09.干燥机。

具体实施方案

[0017] 本发明具体包括如下步骤：

(1) 高温煤焦油经过蒸馏得到酚含量约4%–6%的酚油萘油洗油混合馏分，用NaOH水溶液对其进行洗涤，NaOH与酚类物质反应生成酚钠盐溶液。将温度为60℃–80℃、浓度25%的酚钠盐溶液以4000–5000公斤/时的流量输送到有两层聚丙烯花环填料的一次分解塔上部，经过填料层自上而下流动，与上升的循环气体（有效成分CO₂）逆向接触，进入一次分解塔（02）的CO₂浓度控制16–22%左右；绝大部分酚钠盐被循环气体中的CO₂分解生成粗酚和碳酸钠（Na₂CO₃）后流入分解塔（01）底部。

[0018] (2) 经过一次分解的物料在80℃–90℃条件下，依据粗酚与碳酸钠（Na₂CO₃）比重差在分解塔底部静止分离约6小时，完成粗酚与Na₂CO₃溶液的分离，分离后的Na₂CO₃溶液自流到储槽，粗酚自流到一次粗酚中间槽；

(3) 在70℃–80℃条件下，依据粗酚与碳酸钠（Na₂CO₃）溶液的比重差静止分离6–8小时，完成粗酚与Na₂CO₃溶液的分离，分离后的Na₂CO₃溶液使用离心泵输送到萃取塔（04），粗酚自流到粗酚中间槽；

(4) 经过一次分解经静止分离得到的粗酚中还含少量未反应的酚钠盐，用二次分解塔原料泵在压力0.4MPa条件下输送到有三层聚丙烯花环填料的二次分解塔（03）上部，经过填料层自上而下流动，与来自塔底的循环气体（有效成分CO₂）逆向接触，其中的酚钠盐被循环气体中的CO₂进一步分解后流入二次分解塔（03）底部。

[0019] (5) 在二次分解塔（03）底部，依据粗酚与碳酸钠（Na₂CO₃）溶液的比重差静止分离6–8小时，完成粗酚与Na₂CO₃溶液的分离，分离后的Na₂CO₃溶液使用离心泵输送到苛化器，粗酚自流到粗酚成品槽；通过二次分解将酚钠盐的分解率提高到99.5%以上；

经二次分解后的物料在70–80℃条件下，依据粗酚与碳酸钠（Na₂CO₃）比重差静止分离约10小时，完成粗酚与Na₂CO₃溶液的分离，分离后的Na₂CO₃溶液自流到储槽，粗酚达到质量要求出厂。一次分解塔（02）、二次分解塔（03）底设置了间接加热器，控制塔底温度在要求范围内。

[0020] (6) 未参加反应的CO₂气体及空气由一次分解塔、二次分解塔塔顶部逸出，进入循环风机入口与补充的CO₂气体混合，再由循环风机分别输送到一次分解塔（02）和二次分解塔（03）的底部循环使用，从而建立起二氧化碳分解的气体循环系统；

(7) 在萃取塔内，Na₂CO₃溶液与脱酚油按1:0.2的质量比例混合后，静止分层，得到含酚小于0.3%的净化Na₂CO₃溶液；上部酚油返回洗涤塔（01），重新与NaOH水溶液混合洗涤脱酚；下部净化后的Na₂CO₃溶液自流入苛化器（05），与质量百分比含量大于95%的Ca(OH)₂在温度大于90℃的条件下反应，生成NaOH水溶液和CaCO₃沉淀；

(8) 将苛化母液自流至过滤离心机(06),离心分离出固体CaCO₃和液体NaOH水溶液;将液体NaOH水溶液返回洗涤塔(01),用于酚油萘油洗油混合馏分的洗涤脱酚;固体CaCO₃用垂直提升机提升至洗涤器(07),用清水反复洗涤二次后,自流至过滤离心机(08),离心分离出固体CaCO₃和液体含少量NaOH的水,浓度为0.016%;含少量NaOH的水加入片碱后返回洗涤塔(01),与苛化产生的10%的NaOH溶液混合后,浓度不小于8%,用于酚油萘油洗油混合馏分的洗涤脱酚;固体CaCO₃用皮带机送入滚筒干燥机(09),在300--350℃的温度下干燥20分钟,制成轻质碳酸钙半成品。

[0021] 轻质碳酸钙半成品经粉碎、筛分、包装,制成800—1200目的轻质碳酸钙。

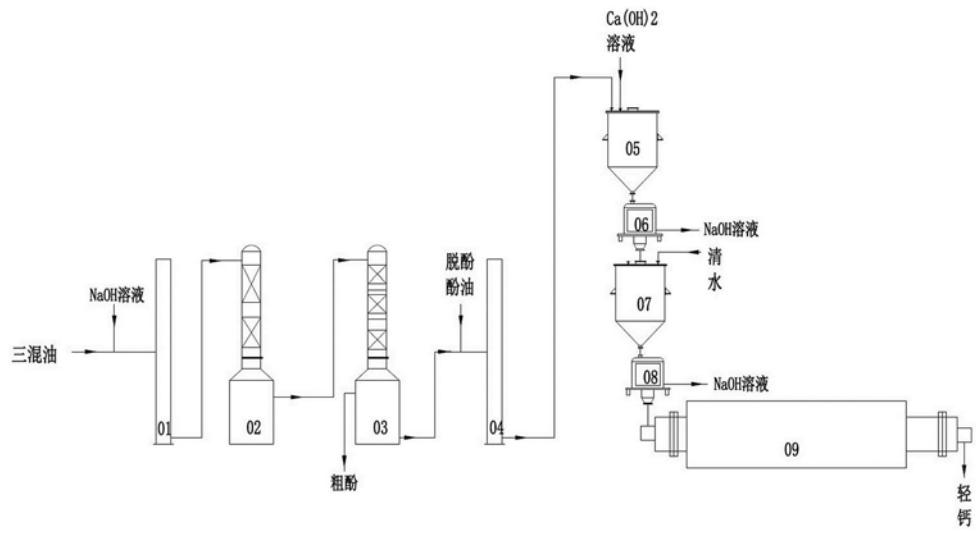


图1