

# 酚焦油资源化回收利用方法研究进展

滕俊峰, 孙晓岩\*, 项曙光

(青岛科技大学过程系统工程研究所, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 综述了国内外处理酚焦油的典型方法, 包含化学法和物理法, 化学法分为直接利用、加氢裂解、热裂解、催化热裂解, 物理法主要是直接精馏法。介绍了处理之后的产物中难分离组分苯酚与苯乙酮的分离方法, 包括精馏法以及精馏法与酚钠盐法相结合的方法。通过分析比较, 指出了开发耗能低、对设备损坏小的酚焦油处理方法是今后的研究方向。

**关键词:** 酚焦油; 资源化; 4-枯基苯酚

中图分类号: TQ243.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0048-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.011

## Research progress of phenol tar recycling methods

TENG Jun-feng, SUN Xiao-yan\*, XIANG Shu-guang

(Institute of Process System Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, China)

**Abstract:** The typical methods for treating phenol tar at home and abroad are introduced, including chemical and physical methods. The chemical methods comprise directly using, hydrocracking, thermal cracking and catalytic thermal cracking. And the physical method mainly refers to direct rectification. The methods for separation of phenol and acetophenone, rectification method and combined rectification and neutralization, are also described. Based on the analysis and comparison, the treating method with lower energy consumption and reduced damage to the equipment is considered as a new development trend in the future.

**Key words:** phenol tar; resource utilization; 4-cumylphenol

苯酚与丙酮的生产绝大部分采用异丙苯法<sup>[1]</sup>, 从反应混合物中分离出苯酚和丙酮后的蒸馏残渣, 即为酚焦油。酚焦油的量占成品苯酚的10%, 其组成非常复杂, 而且不同生产厂家副产的苯酚焦油组成差别较大。酚焦油中主要物质及其质量分数如下: 苯酚3%~10%、苯乙酮6%~25%、二甲基苄醇5%~10%、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体15%~25%、枯基苯酚30%~45%、其他高沸物5%~30%<sup>[2]</sup>。

目前处理酚焦油一般分化学处理和物理处理2种方法。研究最多的化学处理方法是催化热裂解。使用此方法可以使酚焦油中的 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体、枯基苯酚分解为苯酚以及 $\alpha$ -甲基苯乙烯等有用的物质, 进而通过分离可以获得 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯酚以及苯乙酮等有价值的物质。常用的物理方法是直接精馏法。通过此方法, 除了可以获得苯酚、苯乙酮, 还可得到4-枯基苯酚。4-枯基苯酚是一种重要的化工原料, 用途非常广泛。比如, 其可用作杀菌防霉剂, 也可与环氧乙烷加成得到非离子表面活性剂。但是, 不管是物理法还是化学法, 处理之后的焦油残液易在塔釜结焦, 使放料困难, 并损坏设备, 这是处理酚焦油的难点。目前苯酚生产厂对酚焦油一般不处理, 直接作为低附加值产品出售。不可否认的是,

通过化学以及物理处理方法回收其中有价值的组分, 将获得显著的经济效益和社会效益。

## 1 酚焦油的化学处理方法

### 1.1 直接利用

原苏联学者利用酚焦油中酚类物质与甲醛的缩合反应, 合成了黏合剂; 原苏联喀山有机合成厂利用酚焦油中枯基苯酚与环氧乙烷的羟乙基反应, 合成了破乳剂<sup>[3]</sup>。

对于直接利用来说, 只是使用了酚焦油中的酚类物质, 酚焦油的利用率低; 生产黏合剂与破乳剂的过程复杂、步骤繁多, 而且上述2种物质不如苯酚与4-枯基苯酚更有价值, 所以直接利用是一种低附加值的处理方法, 已很少采用。

### 1.2 酚焦油加氢裂解

酚焦油中的很多组分在一定的条件下能与氢气发生加成反应, 具体如下:  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体通过加氢, 首先裂解为异丙苯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯, 然后 $\alpha$ -甲基苯乙烯会进一步加氢变为异丙苯; 枯基苯酚通过加氢裂解为苯酚和异丙苯; 苯乙酮加氢之后生成乙苯; 苯酚也可以深度加氢变为环己烷<sup>[3]</sup>。所以, 酚焦油的加氢是一个非常复杂的过程, 加氢反应

收稿日期: 2015-03-06

作者简介: 滕俊峰(1990-), 男, 硕士生; 孙晓岩(1979-), 男, 博士, 副教授, 从事过程系统工程、工业催化以及废弃物资源化利用研究, 通讯联系人, 0532-84022898, sun\_xyan@163.com。

的选择性以及加氢的程度均不易控制。

最初的研究过程中,使用的是加氢活性相对较低的催化剂<sup>[3]</sup>, Al-Co-Mo、WS<sub>2</sub> 以及 WS<sub>2</sub>-NiS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。以 WS<sub>2</sub>-NiS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合催化剂为例,加氢反应的条件为:温度 275℃,压力 5 MPa,氢油比控制在 600:1(体积比)。在上述的反应条件下, $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体的转化率为 50%,枯基苯酚的转化率为 89%,苯乙酮的转化率为 76%,同时有 0.6% 的苯酚深度加氢转化为环己烷,总回收率为 65%~75%。

近年来,随着煤焦油加氢裂解研究<sup>[4]</sup>的不断深入,Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为一种加氢活性相对较高的催化剂被应用在酚焦油的加氢裂解过程中。Brzowski 等<sup>[5]</sup>首先对酚焦油进行减压蒸馏,然后对所得的馏出液进行加氢裂解。减压蒸馏是在 13.3 kPa(绝压)下,收集 126~190℃ 的馏分(主要是苯酚、苯乙酮以及  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体等),馏出率 31%~38%。加氢裂解的条件是:反应温度 400℃,反应压力 3 MPa,使用 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂(其中,Ni 的质量分数 15.7%),LHSV(液时空速)等于 1.5 h<sup>-1</sup>。加氢裂解的产物组成(质量分数)是异丙苯 44%、乙苯 39%、未转化的苯酚 14% 以及其他一些组分。馏出液中的苯乙酮以及甲基苯乙烯二聚体几乎全部反应完全,虽然反应转化率很高,但是由于催化剂的选择性较差,将价值较高的苯乙酮转化为了乙苯。对于所得的裂解产物,Brzowski 等<sup>[6]</sup>在回收苯酚之后,将剩余的异丙苯以及乙苯组分作为发动机的燃料使用。

综上所述,与 WS<sub>2</sub>-NiS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,使用 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂能显著的增加裂解收率;但是,不管使用何种催化剂,加氢裂解都需要在较高的温度以及较高的压力下进行,是一种耗能比较高的处理方法;同时,由于将附加值高的苯乙酮转化为了乙苯,使其也成为一种低附加值的处理方法。

### 1.3 酚焦油热裂解

酚焦油通过热裂解,可将其中的  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体以及枯基苯酚组部分裂解为异丙苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯酚等物质,同时使绝大部分的二甲基苯醇脱水生成  $\alpha$ -甲基苯乙烯。美国 Hercules 公司<sup>[7]</sup>采用的是热裂解的工艺。该工艺的釜温控制为 315~325℃,压力为 0.17~0.27 MPa,加热蒸馏裂解的时间在 10~70 h,塔顶收率 56% 左右。

热裂解工艺的优点是流程简单;缺点是耗能高、裂解收率低,而且,由于塔釜温度较高、加热时间较

长,其中的组分易结焦,导致能耗增加,损坏设备。

### 1.4 酚焦油催化热裂解

由于热裂解的收率低,目前研究最多的是催化热裂解。催化热裂解的原理与热裂解的原理基本相同,裂解产物也包括异丙苯、苯酚以及  $\alpha$ -甲基苯乙烯等。对于催化热裂解来说,最重要的是催化剂的选择,其一般分为弱酸性盐类、强酸类以及强碱类。

强酸类催化剂的使用以及研究比较少。戴克曼等<sup>[8]</sup>以精馏塔作为柱形反应器,选用磷酸作为催化剂(催化剂的质量分数 0.1%~0.2%,在加入前需提前预热到 50~180℃),加热反应器釜底温度至 300~330℃,反应器压力保持在 0.1~3.0 MPa,酚焦油在反应器底部的停留时间为 5~10 h。此装置连续操作,裂解收率在 52% 左右。

常用的弱酸性盐类是 MgSO<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub> 等,可以单独使用,也可以与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成复合催化剂使用。赵菁等<sup>[9]</sup>选用 MgSO<sub>4</sub> 作为催化剂,用量质量分数 0.05%,将其配成水溶液后与酚焦油混合,在常压、裂解温度 250~280℃ 下,裂解时间 4 h,酚焦油的裂解收率达 75%。黄崇品等<sup>[10]</sup>选用 ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 作为催化剂,用量质量分数 1%,同时加入一种高温溶剂油,添加量为质量分数 10%,搅拌加热,先将温度升高到 240~260℃ 维持一段时间,使催化剂均匀彻底地溶于酚焦油中,再将温度升高到 340~360℃ 进行裂解反应,裂解时间 6~8 h,裂解收率可达 84%。于林超等<sup>[3]</sup>选用经过酸化处理的 MgSO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为复合催化剂,在 300~310℃、常压下进行裂解, $\alpha$ -甲基苯乙烯的生成率为 70.8%,苯酚的生成率为 92.6%。

使用碱性化合物催化裂解酚焦油<sup>[11-12]</sup>也是一种常用的方法。Dykman 等<sup>[13]</sup>首先将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 以及 SiO<sub>2</sub> 等含氧金属化合物按一定比例配成复合催化剂,然后使用上述催化剂裂解苯酚焦油,裂解温度 550℃,裂解收率 61.5%。其中甲基苯乙烯二聚体的裂解率为 96.3%,枯基苯酚的裂解率为 89.7%。李健秀等<sup>[14]</sup>、孙然功等<sup>[15]</sup>、Zou 等<sup>[16]</sup>先对酚焦油进行初馏,得到初馏液体(枯基苯酚以及比枯基苯酚沸点低的组分)。然后选用强碱性催化剂 LZ 型复合催化剂(用量质量分数 2.5%~3.0%),在常压、320~340℃ 条件下,裂解 3~4 h,初馏液体的裂解收率达 91%,总的裂解收率为 78%。这类催化剂对  $\alpha$ -MS 二聚体的裂解活性可达 100%,对枯基苯酚的裂解率可达 98.8%。其中,LZ 型催化剂是一种强碱性复合催化剂,主要成分是

CaO、NaOH 以及  $Al_2O_3$ 。

综上所述,与酸性催化剂相比,强碱性催化剂对甲基苯乙烯二聚体以及枯基苯酚的裂解率更高,是今后研究的主要方向。催化热裂解与热裂解相比,优点是裂解收率提高,有用物质的产率增加;缺点是催化剂无法回收,导致生产成本增加,而且由于催化剂混合在酚焦油残渣中,导致其燃烧困难。催化剂与酚焦油不能充分地混合均匀可能是限制裂解收率提高的一个重要原因。当然,不管是热裂解还是催化热裂解,由于裂解温度高、裂解时间长,裂解后的残渣非常黏稠,甚至结焦,使传热阻力增大,能耗增大,设备维护费用提高。

## 2 酚焦油的物理处理方法

4-枯基苯酚是重要的化工原料,工业中通常由苯酚与  $\alpha$ -甲基苯乙烯在催化剂存在下合成<sup>[17-19]</sup>。合成的产物有 2 种,主产物 4-枯基苯酚与副产物 2-枯基苯酚,两者通过重结晶的方法即可分离。对酚焦油中的成分进行分析,发现酚焦油中也含有上述 2 种酚类,其中绝大部分是 4-枯基苯酚。酚焦油中枯基苯酚的质量分数 30% ~ 45%<sup>[2]</sup>,如果能通过精馏的方法将其提取出来,其产量也是相当可观的。目前的化学处理方法中,均使其发生裂解,无法得到枯基苯酚。所以,只有通过物理处理方法才可能得到枯基苯酚。常用的物理处理方法是精馏法,目前对于这方面的研究较少。

### 2.1 直接精馏

酚焦油的直接精馏通常是在减压条件下进行的,有间歇操作和连续操作 2 种处理方式。间歇操作又可分为间歇精馏和间歇蒸馏。

顾锦涛<sup>[20]</sup>采用间歇精馏、分段切割的方法,将酚焦油切割为以下的馏分段:苯酚-苯乙酮恒沸馏分、杂质(并入残渣)、枯基苯酚馏分。所以,通过间歇精馏可以直接获得枯基苯酚馏分。Macho 等<sup>[21]</sup>采用简单蒸馏的方法,在 2.67 kPa(绝压)下,获得 27 ~ 160℃ 的馏分段 1,此馏分段主要是苯酚、苯乙酮以及二甲基苄醇等轻组分,含有少量枯基苯酚组分;继续蒸馏,在同样的压强下,获得 160 ~ 210℃ 的馏分段 2,此馏分段主要是甲基苯乙烯二聚体以及枯基苯酚组分。所以,通过间歇蒸馏最终得到的是甲基苯乙烯二聚体与枯基苯酚的混合物。

蔡长江等<sup>[22]</sup>设计了一个连续精馏回收 4-枯基苯酚的流程。在高真空下,使酚焦油依次通过串联的 4 个减压精馏塔,在第 4 个塔的塔顶获得质量分

数 > 95% 的枯基苯酚馏分。各精馏塔的工艺条件为:精馏塔 1 塔顶温度 180℃,塔顶绝压 1.33 kPa,回流比 3;精馏塔 2 塔顶温度 120℃,塔顶绝压 1.33 kPa,回流比 4;精馏塔 3 塔顶温度 218℃,塔顶绝压 1.33 kPa,回流比 4;精馏塔 4 塔顶温度 220℃,塔顶绝压 1.33 kPa,回流比 3。

综上所述,不管是精馏还是蒸馏,所得的枯基苯酚馏分都需要进一步提纯。连续精馏虽然处理量大,但投资较大,且操作复杂;间歇精馏虽然处理量小,但投资少,操作简单方便。上述处理方法的优点是既可以获得苯酚、苯乙酮组分又可以获得枯基苯酚组分,提高了酚焦油的利用率。其缺点也比较明显,减压精馏耗能太高;精馏完成之后,塔釜残渣易结焦,放料困难,导致设备损坏;产品不纯,重结晶次数多,导致 4-枯基苯酚的总收率不高;所得苯酚、苯乙酮馏分中还含有部分二甲基苄醇,苯乙酮与二甲基苄醇沸点相同,不易分离。虽然直接精馏法能获得枯基苯酚馏分,但如果不能解决上述缺点,其在未来的应用中依然会受到很大限制。

## 3 处理之后所得部分产物的分离方法

对酚焦油进行加氢催化裂解,所得产物主要是乙苯(常压沸点 136.2℃)、异丙苯(常压沸点 152.4℃)以及未反应的苯酚(常压沸点 181.9℃)和苯乙酮(常压沸点 202.3℃);对酚焦油进行催化热裂解,裂解产物主要是指异丙苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯(常压沸点 165.9℃)、苯酚以及未参与反应的苯乙酮。酚焦油直接精馏所得的苯酚-苯乙酮馏分段中,主要物质是苯酚、苯乙酮,还有少量的  $\alpha, \alpha$ -二甲基苄醇(常压沸点 201.7℃);所得的枯基苯酚馏分段中,主要物质是 2-枯基苯酚、甲基苯乙烯二聚体以及 4-枯基苯酚。

上述物质中, $\alpha$ -甲基苯乙烯与苯酚形成共沸物,苯酚与苯乙酮也形成共沸物,苯乙酮与  $\alpha, \alpha$ -二甲基苄醇的沸点相同,所以它们的分离比较困难。4-枯基苯酚粗品可以通过结晶的方法与 2-枯基苯酚以及甲基苯乙烯二聚体分离,但要获得高纯度的产品也是比较困难的。目前研究最多的是苯酚-苯乙酮的分离以及 4-枯基苯酚的结晶。

### 3.1 苯酚与苯乙酮的分离

#### 3.1.1 变压精馏法

由表 1 可以看到,在不同的压力下,苯酚与苯乙酮有不同的共沸组成,压力越高共沸物中苯乙酮含量越高,压力越低共沸物中苯乙酮含量越低。所以,

可以采用2个塔,第一个塔在常压下操作,塔顶精馏得到苯酚,塔底共沸物进入第二个塔;第二个塔在减压下操作,此时苯乙酮过量,塔顶得到苯乙酮,塔底得到在此压力下的苯酚与苯乙酮共沸物<sup>[3]</sup>。

表1 苯酚-苯乙酮共沸物性质表

压力/MPa	共沸温度/℃	共沸组成(质量分数)/%	
		苯酚	苯乙酮
0.0067	113.0~115.0	29~29.6	70.4~71.0
0.0080	122.0	29.0	71.0
0.0133	—	27.7	72.3
0.0155	139.2	26.0	74.0
0.0267	—	23.3	76.7
0.0410	168.5	16.3	83.7
0.0533	—	13.5	86.5
0.1013	202.0	7.8	92.2

天津大学化工系<sup>[23]</sup>对苯酚与苯乙酮的混合物进行了连续精馏实验,第一个塔在常压下操作,塔顶温度控制在 $(177 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,回流比为3,塔顶蒸出苯酚(质量分数90.5%),在工业上可送至苯酚、丙酮车间的苯酚精制系统。塔釜得到苯酚与苯乙酮混合物,该混合物靠压力差自动流入第二个塔,该塔减压操作,塔顶压力(绝压)2.66 kPa,塔顶温度 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,回流比为7。塔顶可得到质量分数>99%的苯乙酮,塔釜液循环至初蒸釜。

变压精馏法的优点是设备简单,流程较短,且不消耗其他化学品,在环保要求日益严格的今天很有优势;缺点是采用2个精馏塔,对操作要求严格,且不能使苯酚-苯乙酮达到完全分离的目的。

### 3.1.2 精馏法与钠盐法相结合的方法

将酚焦油的裂解产物苯酚-苯乙酮馏分用一定浓度的氢氧化钠水溶液洗涤,由于苯酚与氢氧化钠生成酚钠盐,从而将其与苯乙酮分离<sup>[24]</sup>。酚钠盐加酸之后重新变为苯酚,粗苯乙酮通过精馏可获得精苯乙酮。

瞿铜生等<sup>[24]</sup>用过量20%质量分数为15%的氢氧化钠水溶液对裂解产物进行搅拌萃取。水层经酸化获得苯酚,油层首先去粗苯乙酮塔精馏。粗苯乙酮塔采用减压操作,塔顶压力14.66 kPa(绝压),连续操作时,塔顶温度 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,回流比3~7,塔顶馏出水、异丙苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯以及少量苯乙酮等。塔底产物进精苯乙酮塔,此塔亦为减压操作,塔顶压力8.0 kPa,塔顶温度 $(118 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,塔顶产物为苯乙酮,其质量分数98%。整个流程中苯乙酮收率

85.4%。

由于裂解产物中苯酚较多,所以上述方法消耗的酸碱量比较大。为了减少酸碱的消耗量,在用氢氧化钠中和裂解产物之前,可将部分苯酚从裂解产物中分离出来。邱俊等<sup>[25]</sup>首先采用间歇精馏的方法,在常压、塔顶温度80~170℃、回流比为3~4的情况下,获得 $\alpha$ -甲基苯乙烯馏分;在常压、塔顶温度170~190℃、回流比3~7的情况下,获得苯酚馏分;在真空度0.09~20.096 MPa、塔顶温度100~160℃、回流比4~7的情况下,获得共沸馏分。然后,在温度60℃下,用过量25%的氢氧化钠水溶液洗涤共沸物1 h,水相加酸得到苯酚,油相在常压下进行简单蒸馏,获得质量分数为98%的苯乙酮产品。整个流程苯乙酮的收率为54%。

上述方法的优点是工艺成熟,能将苯酚与苯乙酮完全分离。缺点是油层与水层密度差小分层慢,必要时需加入异丙苯或甲苯促使其分层,而且设备多、流程长、酸碱消耗量较大、成本高、污染环境,不易于大规模生产。

综上所述,虽然变压精馏法对苯酚-苯乙酮共沸物的处理量不如钠盐法,但从环境保护这一方面来说,变压精馏法要好于对环境污染较大的钠盐法,具有更加广泛的应用前景。

### 3.2 4-枯基苯酚的精制

4-枯基苯酚在常温下是固体,其熔点为72~75℃,所以可以使用结晶以及重结晶的方法将其与2-枯基苯酚以及甲基苯乙烯二聚体分离。

实验室结晶4-枯基苯酚的步骤<sup>[18-21]</sup>如下:将枯基苯酚馏分加热至70℃,加入石油醚(沸程60~90℃),直至枯基苯酚全部溶解;当温度降至室温时,加入少量晶种,边搅拌边结晶;产物经过过滤,抽干并真空干燥后即可得到产品4-枯基苯酚。结晶产物质量分数在95%以上,枯基苯酚馏分切割和结晶提纯两步总收率50%~60%。

工业上通常使用结晶釜对4-枯基苯酚进行结晶及重结晶,蔡长江等<sup>[22]</sup>提出了重结晶的条件:将枯基苯酚馏分倒入结晶釜中,同时混入重结晶溶剂(正己烷或者90#溶剂油),升高温度至75~80℃,搅拌下使两者溶解;互溶之后,逐渐降低结晶釜温度至35℃,同时降低搅拌速度,使4-枯基苯酚结晶出来;结晶产品通过离心与母液分离,之后使用鼓风机干燥,获得4-枯基苯酚产品。如果所得产品不合格,再按上述步骤结晶,直到合格为止。使用结晶釜多次结晶之后,可以获得质量分数>99.5%的4-枯

基苯酚。

#### 4 结语与展望

使用化学法处理酚焦油,通常是在催化剂的存在下,施加一定的热量破坏其中的甲基苯乙烯二聚体以及枯基苯酚组分,从而获得小分子化合物。由于加氢热裂解属于附加值较低的处理方法,所以目前最有应用前景的化学法是催化热裂解法。使用此方法虽然可以获得附加值较高的苯酚、苯乙酮组分,但是其耗能比较高,裂解后的残渣非常黏稠、易结焦,对设备的损耗很大,并且催化剂无法回收。

物理方法主要是指减压精馏法,由于酚焦油中各组分基本不发生化学反应,除了可以获得苯酚、苯乙酮组分外,还可以获得附加值更高的4-枯基苯酚。但由于减压精馏能耗太高,且精馏后的塔釜残渣也易结焦,对设备损耗大,所以使其应用受到很大限制。

综上所述,开发一种耗能低、对设备损耗小、有用组分回收率高的工艺是今后研究的主要方向。由于4-枯基苯酚是一种高附加值的产品,如果对其开发一种新的提取工艺,必将获得很大的经济价值。

#### 参考文献

[1] 王永健. 异丙苯法苯酚丙酮清洁生产技术[M]. 北京:中国石化出版社,2009:59-121.

[2] 张少刚,陈国忠,顾超然. 催化裂解法从苯酚焦油中回收苯酚、苯乙酮[J]. 上海化工,2002,(9/10):19-20,37.

[3] 于林超,李健秀,邹长军. 酚焦油中回收有用物质[J]. 化工科技,1999,7(1):8-12.

[4] 余盼龙. 多联产煤焦油的蒸馏和加氢研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.

[5] Brzozowski R, Ratajczak W. Utilization of phenol tar formed in the cumene process of making phenol and acetone [J]. Przemysl Chemiczny,2006,85(8/9):577-579.

[6] Brzozowski R, Ratajczak W. Method for the manufacture of engine fuel component from phenol tar received during phenol and acetone manufacturing process using cumene method;PL,208148 B1 [P]. 2011-03-31.

[7] 石顺友. 酚焦油中有效组分的回收研究[D]. 北京:北京化工大学,2012.

[8] 戴克曼,波亚斯基,马林诺斯基,等. 酚焦油处理方法:CN,1154399A [P]. 1997-07-16.

[9] 赵菁,曹刚. 苯酚焦油催化热裂解研究[J]. 石化技术,2008,15(3):13-16.

[10] 黄崇品,石顺友,张杰,等. 一种从苯酚焦油中回收苯酚、苯乙酮的方法:CN,102633604 [P]. 2012-08-15.

[11] Shichijo Y. Method for recovery of phenols from phenol tars;JP,2002265404A [P]. 2002-09-18.

[12] Wahyudiono, Fujinaga, S, Sasaki M, et al. Recovery of phenol through the decomposition of tar under hydrothermal alkaline conditions [J]. Chemical Engineering & Technology, 2006, 29 (7): 882-889.

[13] Dykman A S, Zinenkov A V, Prudnikov A K. Thermal decomposition of phenol tar in the presence of aluminum oxide-based catalysts;RU,2246479C2 [P]. 2005-02-20.

[14] 李健秀,邹长军,邱俊,等. 酚焦油资源化技术研究-先初馏再催化裂解[J]. 化工环保,2003,23(2):71-74.

[15] 孙然功,张凌志,邹长军,等. 异丙苯法苯酚丙酮装置副产苯酚焦油催化裂化研究[J]. 石油化工应用,2010,29(2/3):31-33.

[16] Zou C J, Zhao P W, Ge J, et al. Recycling of valuable chemicals through the catalytic decomposition of phenol tar in cumene process [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2013, 91 (5): 391-396.

[17] 沈之琴,王芳.  $\alpha$ -甲基苯乙烯与苯酚的烷基化反应研究[J]. 合成化学,2006,14(2):196-199.

[18] 周群,张辉,欧阳利华. 对枯基酚合成工艺[J]. 应用化学,1999,16(2):108-110.

[19] 丁彦春. 用酚焦油生产4-枯基苯酚与2,4-二枯基苯酚的方法:CN,102690174A [P]. 2012-09-26.

[20] 顾锦涛. 酚焦油综合利用实验[J]. 高桥石化,1992,(4):14-18.

[21] Macho V, Adam V, Kosalko R, et al. Extraction of cumylphenol from phenol tar waste for preparation of disinfectants;CS,244560B1 [P]. 1986-07-17.

[22] 蔡长江,舒国欣,李凤江. 苯酚焦油精制对枯基酚的方法及装置:CN,102826962B [P]. 2013-09-25.

[23] 天津大学化工系. 酚焦油中回收苯酚、苯乙酮[J]. 石油化工,1975,4(5):568-571.

[24] 瞿铜生,蔡万有. 酚焦油中回收苯乙酮[J]. 石油化工,1985,14(3):157-161.

[25] 邱俊,李健秀,邹长军,等. 酚焦油资源化技术研究——裂解产物的分离[J]. 化工环保,2003,23(3):138-141. ■