

科技成果报告

目 录

(一) 概况	(1)
一、课题的意义	(1)
二、国内外情况与技术路线选择	(1)
三、中试工艺	(3)
四、分析方法简述	(4)
五、付产回收及“三废”处理简况	(5)
六、工艺过程中的安全与卫生问题	(6)
七、按优惠条件收率计算原料单耗与成本估算	(7)
八、结论	(8)
(二) 邻二甲苯氧化制邻甲基苯甲酸	(9)
一、反应机理	(9)
二、工艺流程和设备	(9)
三、原料、操作、控制方法和工艺条件	(10)
四、试验结果和讨论	(11)
五、三废数量及处理方法	(14)
六、消耗定额	(14)
七、结论	(15)
(三) 邻甲基苯甲酸制间甲酚	(15)
一、简述	(15)
二、反应机理	(16)
三、模型试验	(19)
四、中间试验	(25)
五、几个化工数据的测定和估算	(31)
六、粗酚精制中试	(36)
七、原材料消耗定额估算	(39)
八、对釜式反应器放大的初步意见	(41)
九、结论	(41)
(四) 间甲酚反应残液后处理	(42)
一、初馏工序	(42)
二、燃烧工序	(45)
三、邻甲基苯甲酸和苯酐的精馏分离	(47)

邻二甲苯氧化、脱羧、 转位合成间甲酚

沈阳化工研究院、宁波市化工研究所、
宁波农药厂、无锡农药厂

(一) 概 况

一、课题的意义

间甲酚是高效低毒低残毒农药杀螟松、速灭威、倍硫磷，合成除虫精和彩色电影胶片用成色剂、人造香料、医药等的重要中间体。邻二甲苯制得间甲酚，同时得联产品苯酐，后者可制染料棕BR，还可制农药四氯苯酐以及合成精神病药物“多虑平”。完成本项研究课题，并迅速投入工业生产，使我国丰富的石油资源更好地得到综合利用。同时联产二种重要化工产品，填补国内空白，在支援农业、发展工业和文教事业方面有重要的作用。

二、国内外情况与技术路线选择

1. 国外情况简述

到目前为止，国外工业上制取间甲酚，有两个来源：（1）从炼焦炼油付产焦油中回收；（2）通过化学合成制取。以上两法取得的都是间对混合酚，通过分离得到间甲酚。

五十年代前，付产焦油制甲酚是工业上唯一的来源。由于甲酚在焦油中含量很少，甲酚回收量不多，不能满足工业发展的需要。五十年代以来，一些国家竞相研究合成方法制取甲酚途径。到目前为止，已实现吨位工业化的方法有（1）甲苯磺化碱熔法；（2）异基甲苯氧化分解法；（3）苯酚甲基化法。其中（1）和（2）两法的产品是混合甲酚或甲酚，（3）法产品是邻甲酚。到七十年代，国外合成甲酚已大大超过付产回收甲酚的产量。

从发展趋势来看，合成甲酚将越来越占主要地位。磺化碱熔法合成甲酚，以甲苯为原料。此法实现工业化较早，产品为邻、间、对三种甲酚异构体的混合物。按通常采用的磺化工艺条件，产品组成中主要含对甲酚约占80%左右，间甲酚含量只有10%左右，如果改变工艺条件，提高磺化温度，使磺酸基在苯环上发生异构化转位，则可使产品中甲酚含量提高50%左右。目前国外大多采用磺化法生产甲酚的工厂，均以制对甲酚为主，只有少数工厂采用高温磺化转位的工艺制取间对混合甲酚，但收率较通常磺化法低。根据国外的评论，磺化法由于存在一些缺点，在异丙基甲苯法实现工业化以后，有逐渐淘汰的趋势。

异丙基甲苯法合成甲酚联产丙酮，类似于异丙苯合成苯酚、丙酮的方法。此法在五十年代后期，由美国Hercules公司首先研究成功，建成3700吨/年工业装置，原料采用对异丙基

甲苯（来源于松节油），产品为纯对甲酚和丙酮。六十年代后期，日本住友化学公司 and 三井石油化学公司分别研究采用甲苯和丙烯为原料制成混合异丙基甲苯，然后氧化分解得到间对混合甲酚（含间甲酚60%，对甲酚40%）和丙酮的新方法。在1969年底和1970年初，这两家公司先后建成2万吨/年（混合甲酚）的大型工业装置。据报道这两套装置投产后运转正常，目前已超过设计能力。

关于合成甲酚的方法，国外已经研究的还有：甲苯氧化水解法，二甲苯二段氧化法，甲基环己酮法，甲基烯丙基氯、乙炔和一氧化硫催化闭环合成法等等。这些方法到目前为止尚未见工业化的报导。

2. 国内情况简述

国内甲酚的来源，过去只靠炼焦付产回收，一直供不应求。无产阶级文化大革命以后，各地先后建立了一些磺化碱熔法生产甲酚的装置，其中规模达千吨级的有锦州石油六厂、青岛油漆厂等。这些厂的产品都以对甲酚为目标，间甲酚的含量很低。青岛和锦州曾进行高温磺化转位提高间甲酚含量的研究，目前尚未投产。磺化碱熔法工厂由于酸碱供应紧张而常开工不足，设备腐蚀和三废处理上也存在一定问题。

此外，江西省轻化工研究所采用松节油为来源的对异丙基甲苯为原料，进行异丙基甲苯法合成对甲酚和丙酮的探索研究；上海农药研究所、浙江省化工所、高桥化工厂等单位进行以甲苯和丙烯为原料，通过混合异丙基甲苯合成混合甲酚联产丙酮的研究工作；宁波市化工研究所、沈阳化工研究院，进行了邻二甲苯合成间甲酚的研究，以后参加试验的单位有：宁波农药厂、无锡农药厂、梁山油漆厂等。

3. 几条技术路线的比较和选择（见下表）

比较项目	邻二甲苯法	磺化法	异丙基甲苯法
主要原料	邻二甲苯	甲苯、硫酸、烧碱	甲苯、丙烯
主要产品	(1) 纯间甲酚 (2) 苯酚	混合甲酚	(1) 间、对混合甲酚 间60%对40% (2) 丙酮
收 率	3.14吨邻二甲苯可 产1吨间甲酚和742kg 苯酚 间甲酚+苯酚的收率 以邻二甲苯计为55.5%	按甲苯计 收率50—60% 〈国内工业生产〉	4.13吨甲苯、1.89吨 丙烯可生产2.22吨间甲 酚、1.13吨丙酮 甲酚+丙酮收率以邻 二甲苯+丙烯计为55.3%
工艺流程	单元操作8步 间歇操作 全部气液相可流体处理 可密闭操作	单元操作15步 间歇操作 多次固体物料处理 部分不能密闭	单元操作30步 连续操作 全部气液相流体处理 可密闭操作
设备与材质	设备要求简单 有机酸腐蚀设备、主 体设备用10Cr18Ni9Ti 不锈钢	腐蚀严重	有机腐蚀 主体设备可要不锈钢 设备要求较高

比较项目	邻二甲苯法	磺化法	异丙基甲苯法
三废	三废能回收利用和解决	量大	步骤多 三废也多
适宜规模 技术成熟程度	五百—千吨级 国内中试 国外尚未工业化	千吨级 国内外均已工业化	万吨级 国外万吨级生产
前途	在国内很快就能实现 工业化生产，规模不大， 适合国情，投资小见效快	趋向淘汰	生产规模大

通过技术经济分析比较，我们认为根据我国目前资源和工业条件情况，采用邻二甲苯氧化法，生产纯间甲酚的同时联产苯酐，这条路线原料来源广泛，价廉易得，且路线流程短，设备少，投资小，因此适合国情，易于上马，缺点是目目前收率水平还不够理想。

三、中 试 工 艺

本课题工艺路线是：1. 以邻二甲苯为原料在环烷酸钴催化剂存在下通入空气进行液相氧化得到邻甲基苯甲酸。（简称一段）2. 邻甲基苯甲酸再在催化剂氧化铜、氧化镁存在下通入空气进行液相氧化、脱羧、转位制成间甲酚。（简称二段）3. 将间甲酚的残渣进行回收处理，回收邻甲基苯甲酸、苯酐、氧化铜、氧化镁。苯酐作为产品，而酸、铜、镁回复到二段使用。（简称三段）

整个生产线可分三个工段，八个单元操作。经小试、中试的实践，基本上取得了相对的优惠工艺条件，并测得了一些化工数据。现将各段最后稳定试验结果，简要叙述如下：

1. 一段氧化稳定试验工艺条件和结果

投料量（批）	289公斤
温度	125—135℃
压力（塔顶）	2.5±0.2公斤/厘米 ²
尾气流量	32米 ³ /时
催化剂用量	0.0167%〔Co ⁺⁺ 计〕
反应时间	6小时
酸值	3.3毫克当量/克

通过142批氧化试验，平均克分子收率（包括精酸）为72.2%（化学法分析），其中31批试验用化学法分析和色谱分析对照，克分子平均收率分别为73%和71.2%。酸的质量，邻甲基苯甲酸为84.5%。

2. 二段氧化稳定试验工艺条件和结果

投料	约170公斤（折纯酸为133公斤）
通空气	26.3Nm ³ /hr
通水	14公斤/小时

反应温度 205℃
反应时间 约9.5小时

酸:氧化铜:氧化镁=100:2.75:1.27

通过7次平均结果, 酸转化率76.3%, 酚分析收率52.6%, 酞分析收率21.8%, 酚+酞分析收率74.4%, 酚实际收率47.2%, 酞实际收率26.5%, 酚+酞实际收率74.1%。粗酚含量72.4%, 通过精制后含量可达95% (色谱法), 收率可达95%。

3. 三段稳定试验工艺条件和结果

(1) 初馏

投料 约100~120公斤
真空度 720mmHg
油温 不超过300℃ 釜温器初期180℃、终期约225℃
冷却水温 一段控制60~70℃
时间 约7小时

(2) 精馏

投料 约200公斤
塔顶真空度 720±1mmHg
填料层压差 20±1mmHg
馏出温度 保持真空720mmHg时, 视物料各个组份不同沸点切割
回流比 不断调正
冷却水温度 切割前馏份和酸馏份, 水温控制80~85℃
当切割中间馏份和酞馏份时, 控制70~75℃
油温 250℃, 釜温 200℃
时间 20~25小时

(3) 燃烧炉

投料 35~40公斤, 每隔半小时投料10公斤
烟气温度 维持600~900℃
氧化室下壁温度 在600℃左右, 气相温度不超过800℃
时间 约15小时 (视明火消失即可出料)

通过6批初馏, 6批精馏, 5批燃烧炉燃烧, 其平均收率为:

邻甲基苯甲酸回收率90% 苯酞回收率95%
氧化铜回收率94% 氧化镁回收率97%

四、分 析 方 法 简 述

本课题经过几年的研究实践, 从原料、中间产物到成品以及工艺控制必须的各项分析测定方法已基本建立, 在这些方法中除一般的化学分析方法外, 主要采用气相色谱法。这些分析方法基本能满足工艺的要求, 它紧密地配合工艺试验做了大量的工作。在这些已建立的分析方法中, 有些由于仪器精度不够或方法本身有误差, 还不能充分满足工艺上的要求, 有待于进一步研究。兹将间甲酚的分析项目、内容、方法简介如下:

一 段 分 析

序 号	分 析 项 目	分 析 内 容	分 析 方 法
1	原料二甲苯 回收二甲苯	甲苯、邻、间、对二甲苯、乙苯	气相色谱法（氢焰）
2	氧化液	酸值控制	化学法（碱滴定）
3	粗酸、精酸 氧化出料液	苯甲酸、邻甲基苯甲酸、邻苯二甲酸、（包括苯酐、苯酞） 醛、酮	气相色谱（热导） 化学法（参考） 化学法（碘量法）
4	精酸残渣	邻甲基苯甲酸	化学法（碱滴定）
5	触媒有机钴	钴含量	化学法（络合滴定）

二 段 分 析

序 号	分 析 项 目	分 析 内 容	分 析 方 法
1	氧化铜 氧化镁	含 量	化学法（碘量法） 化学法（络合滴定）
2	合成残渣	苯甲酸、邻甲基苯甲酸、邻苯二甲酸 包括苯酞、苯酐 焦油 铜、镁、铁	气相色谱 化学法 化学法
3	粗酚、精酚、酚水 精酚前馏份	总酚含量 邻、对、间甲酚含量	化学法（溴量法） 气相色谱法（氢焰）

三 段 分 析

序 号	分 析 项 目	分 析 内 容	分 析 方 法
1	粗馏、精馏	苯甲酸、邻甲基苯甲酸、苯二甲酸、包括苯酞、苯酐	气相色谱法
2	回收氧化铜、氧化镁	铜、镁、铁含量	化学法
3	酸酐分离残渣	同粗馏物	气相色谱法

五、付产回收及“三废”处理简况

我们在间甲酚合成的“三废”工作上同样放上了许多力量进行了长期的研究工作。我们的方针是：（1）将三废消灭在反应本身中，如二段酚水回用，一段精酸前馏份回用等。（2）将三废回收利用变废为宝，如二段残渣回收邻甲基苯甲酸，氧化铜、氧化镁等。（3）

不能做到上述二点就烧掉，如三段粗蒸渣。由于我们注意得早，所以本课题的三废基本解决。

六、工艺过程中的安全与卫生问题

毛主席教导说，在实施增产节约的同时，必须注意职工的安全、健康。在工艺过程中进行处理的某些物料，具有一定的危险性，需要分别情况，采取相应的安全措施，由于它们大多为常见的物料，有很多文献资料可供参考，因此不在此详细叙述。现将有关物料的危险性分类简述如下：

二甲苯特性：

	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯	同分异构混合物
闪点	17—24	25	283	29
沸点	14.4	139.3	138.6	
熔点	-25	-47.4	13.2	
自燃点	495			590
蒸汽比重(与空气比)				3.66
爆炸下限	(1.1)	1.1	1.1	0.93
爆炸上限	(6.4)	7	7	7.6

甲酚特性：

	间甲酚	邻甲酚	对甲酚	
闪点	86	81—83	86	
沸点	202.8	190.8	202	
熔点	10.9	30.8	35—36	
自燃点	626	559	626	
密度 克/厘米 ³	1.034	1.048	1.035	
	闪点	自燃点	熔点	沸点
苯甲酸	121—131°C	573	122	249

车间空气中容许密度

	苏联	美国	日本	中国
二甲苯	50ppm	435	670	100
酚	5ppm	19		

根据国内现有生产的经验，氧化尾气二甲苯的含氧量不宜超过5%。

从上表数据可见，物料的火灾危险是比较严重的，二甲苯是一级易燃液体，因此第一段安全尤其值得注意。本中试对一段反应的安全措施是在反应器上装有防爆片，反应器夹套也有冷却设备，以防反应温度骤然上升，而尾气控制在32m³/hr 这样尾气含氧量一般就不超过4%，生产比较安全。

本中试由于条件较差，厂房、设备等是因陋就简搞起来的，所以劳动保护问题一时难以克服，存在一些问题。但今后建厂可以做到密闭输送。不会造成超过允许浓度，危害工人健康。当然仍要适当的注意工人的劳动保护和保健措施。

七、按优惠条件收率计算原料单耗与成本估算

1. 生产1吨间甲酚的消耗和联产

二甲苯	氧化铜	氧化镁	环烷酸钴	联产苯酐
2910kg	90.8kg	42kg	13.9kg	700kg

$$\text{克分子酚收率} = \frac{1}{2.96} \times \frac{106}{108} = 33.2\%$$

$$\text{克分子酐收率} = \frac{0.7}{2.90} \times \frac{106}{134} = 19.1\%$$

酚+酐总克分子收率为33.2+19.1=52.3%

说明：氧化铜、氧化镁若考虑回用，则1吨间甲酚只需补充氧化铜5.5公斤，氧化镁1.3公斤。虽然回收氧化铜、氧化镁回到二段反应没有发现不利影响，但由于回用试验没有反复做，故计算消耗定额时不考虑回用。

2. 生产1吨间甲酚联产700公斤苯酐所需生产费用

(1) 主要原料

原料名称	数量kg	单价(元)	合计(元)	备 注
邻二甲苯	2910	0.88	2560	到厂价包括运费
氧化铜	91	8.00	738	到厂价包括运费
氧化镁	42	0.78	33	到厂价包括运费
环烷酸钴	13.9	23.00	320	到厂价包括运费
小 计			3640	占总成本61%

(2) 水、电、气

名 称	产每吨酚所需费用(元)	备 注
水 费	75	根据500吨/年苯酚车间套用
电 费	460	"
气 费	650	"
小 计	1180	占总成本19.8%

(3) 其它

名 称	产每吨酚所需费用 (元)	备 注
设 备 折 旧	300	按500吨/年间甲酚车间 设计 投资 300万元 20年计
检 修 费	300	估 算
包 装 费	100	按每桶200公斤装, 桶费每只20元
劳 动 工 资	250	按500吨间甲酚车间设计, 150人, 每人工资70元 (包括劳保福利)
管 理 费	200	包括其它开支
小 计	1150	占总成本19.2%

总成本

主要原料 (元)	水、电、气费 (元)	其它费用 (元)	总成本 (元)
3640	1180	1150	5970

间甲酚每吨价格为4800元, 苯酐每吨暂定价为4000元

1吨间甲酚+700公斤苯酐产值为4800元+2800元=7600元

$7600 - 5970 = 1630$ 元

故本中试初步估算成本能够过关, 且尚有利润。

八、结 论

1. 中型试验的基本结论:

中型试验采用的技术路线合理可行, 适合国情, 原料丰富, 产品质量纯, 成本过关。全部工艺流程已打通和基本确定。设备简单, 流程短, 各单元过程的相对优惠工艺条件已经取得, 各步主要反应的影响因素已基本清楚, 用于工艺和质量控制的分析方法已基本解决。付产回收和三废处理都有方法, 设备材质经过几年的考验也能确定, 安全卫生问题也能符合工业生产要求。总的说, 中型试验阶段需要解决的各项问题, 基本得到解决。虽然还存在一些问题, 但已可以在此基础上放大到一定的工业装置阶段。

2. 存在问题:

技术难度高, 机理尚不够清楚。由于试验规模、设备条件、技术力量与水平的限制, 研究试验工作还存在一些薄弱环节, 例如, 物料一条龙连续生产还没有很好的做。回收物料连续套用周期不够长, 付产回收利用还有许多工作要做, 还要做得更完全合理些。有的分析方法还要提高精度, 反应中产生的付反应杂质还不能全部认识和测定……等, 有待于进一步研究解决。

3. 今后意见:

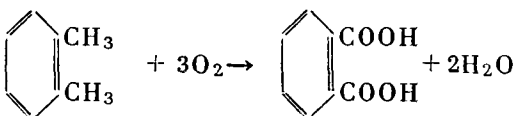
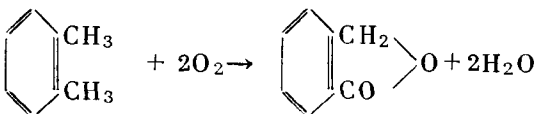
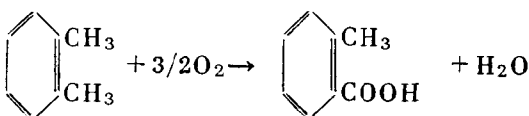
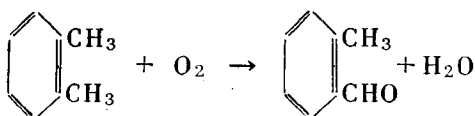
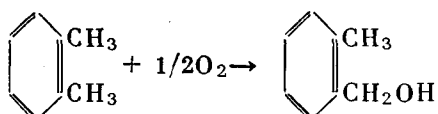
(1) 在中型试验的基础上, 迅速放大到一定的工业生产装置阶段。规模可以在五百吨或千吨级。在国内先搞一套, 求得更全面的数据, 乃至提出定型设计, 以利在全国迅速遍地开花。

(2) 在工业装置基建期间, 中型试验仍需继续进行, 一方面配合工业装置设计, 补做些必要的化工数据, 一方面进行连续稳定运转和物料套用试验, 作较长时间的考察, 另外要进一步提高分析测定方法的准确性, 使本法在技术上更进一步成熟。

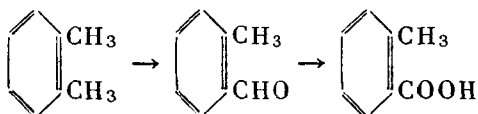
(二) 邻二甲苯氧化制邻甲基苯甲酸

一、反 应 机 理

主反应和副反应:



邻二甲苯的氧化, 为一有钴离子参与作用的自由基反应, 其宏观历程如下:

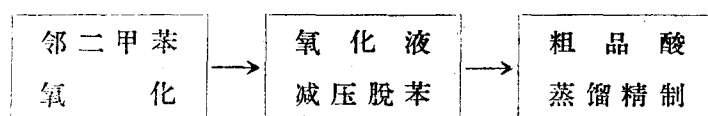


由于邻甲基苯甲醛比邻二甲苯易氧化, 故整个宏观氧化速度由邻甲基苯甲醛的生成速度所控制。

至于苯酐, 据文献报导, 系第二甲基继续氧化为邻苯二甲酸的中间产物。

二、工 艺 流 程 和 设 备

本工段是采用间断法生产, 分为以下三道工序:



工艺流程如附流程图所示。主反应器为一不锈钢塔。减压脱苯在一500l搪瓷反应釜中进行。酸精制是采用铝质带搅拌的釜和铝质分馏柱。

三、原料、操作、控制方法和工艺条件

1. 氧化部分

原料：邻二甲苯，纯度99.5%南京炼油厂产；环烷酸钴，（1）天津红旗化工厂产， Co^{++} 含量5%，（2）南京师范学院产， Co^{++} 含量8%。

料液输送用真空抽吸。投料计量用高于氧化塔顶的高位计量槽。计量槽中部有一溢流管。邻二甲苯用真空吸上去后，超过溢流管的料从溢流管流下，待停止溢流时即为准确计量数值，放进氧化塔。

尾气流量与氧化塔中的压力控制，只需调节空气压缩机所产生的空气压力进氧化塔的进气流量和尾气流量即可。

料液用4公斤/厘米³蒸汽夹套加热。反应经诱导期发动起来要释放出热量，温度过高时用80°—90°的热水通进夹套加以冷却。

尾气经过活性炭吸附后排放。

反应生成的水每小时放出一次，计量。

反应终点控制是从氧化起第4小时开始，每一小时取一次样。测定氧化液的酸值。待酸值达到3.3毫克当量/克时，终止反应。在1公斤/厘米²压力下放入蒸苯锅，用吹气计量法计量。

工艺条件：

中试工艺条件是根据小试优惠条件按空塔速度放大的。小试优惠条件为：

投料邻二甲苯	1800克
催化剂浓度	170ppm（以 Co^{++} 计）
反应温度	125°C ± 2°C
塔顶压力	2.5 ± 0.2 kg/cm ²
酸值	3.3毫克当量/克
空塔速度	0.033米/秒
一酸收率	68.62%

确定中试工艺条件如下：

投料量	289kg
反应温度	125—135°C
塔顶压力	2.5 ± 0.2 kg/cm ²
尾气流量	32m ³ /hr
催化剂用量	170ppm（以 Co^{++} 计）
反应终点酸值	3.3毫克当量/克
反应时间	一般6小时。

2. 真空蒸苯

蒸苯在无搅拌器的500l搪玻璃反应釜中进行。每次对氧化一次的氧化液进行脱苯。热源系 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 的蒸汽经夹套加热。真空度愈高愈好，但为设备所限，最后真空度只能达到720mmHg。蒸苯毕，粗酸压入中间储槽计量，另对回收邻二甲苯计量。

工艺条件：

最终达到：真空度 720mmHg

粗液温度 150°C

脱苯时间 4 小时

3. 酸精制

粗酸储槽中积二批粗酸压入精酸釜蒸馏。

蒸馏釜为500l带有搅拌器的铝锅，分馏柱亦为铝质。夹套油浴加热，用 $9 \times 5\text{kw}$ 电热棒加热62#汽缸油。

用控制温度，及分馏柱顶部与蒸馏釜的真空压差等方法，来控制蒸馏速度，分别切割前馏份，获取正馏份及排去残渣。

工艺条件：

切割前馏份时：塔顶真空度 720mmHg

塔顶温度 130°C

总精馏时间 8 小时

切割后为正馏份，以后釜温逐渐上升，至 240°C 左右时，酸馏份大都已馏出，此时塔顶与塔底几无压差，塔顶温度开始下降，精馏即可终止。出渣、取样、称重，同时对精酸计量。

四、试验结果和讨论

稳定试验连续20批数据详见表 I

1. 实际收率计算式：

$$\frac{\text{精酸重} \times \text{精酸中一元酸含量}}{(\text{投料苯} - \text{回收苯} - \text{前馏份} - \text{吸附苯}) \times 1.283} \times 100\%$$

此20批平均收率为72.95% (化学法分析)，72.07% (色谱法)。验证了小试优惠条件。

2. 产品质量

20批氧化各工序产品质量平均值为：

	一元酸%	二元酸%	苯酐%	苯甲酸%
氧化液	42.37	2.46	2.6	
粗 酸	70.30	7.1	6.1	1.7
精 酸	84.49	6.0	5.2	1.2

3. 物料平衡

表中损失指三个工序物料损失之和。主要是真空泵抽走，占投料邻二甲苯的5.8%。残渣指酸精制蒸馏后的渣，占投料邻二甲苯的6%。

表 I

输 入	(公 斤)	输 出	(公 斤)
邻二甲苯	578	尾气吸附苯	6
环烷酸钴	1.9	生成水	55
氧	145.9	蒸苯回收苯	289.6
		精 酸	293.8
		前 馏 份	13.8
		残 渣	34.7
		损 失	32.9
合 计	725.8	合 计	725.8

I 表中, 氧气一项系根据生成水的数量从化学反应方程式进行推算而得到。

吸氧量 = $2.67 \times$ 生成水重

4. 数据分析

(1) 不同反应时间的反应液组成

如图 1 所示, 邻二甲苯氧化制邻甲基苯用酸, 反应一开始就有副产物邻苯二甲酸产生。并且随时间增长而增加。一元酸在 5 小时后增长率反而有所下降, 而二元酸增长率确有加大趋势。故在控制反应深度上, 不宜过深。即转化率不要太高。经试验选定了氧化液的酸值到 3.3 毫克当量/克为终点, 此时转化率为 37%。

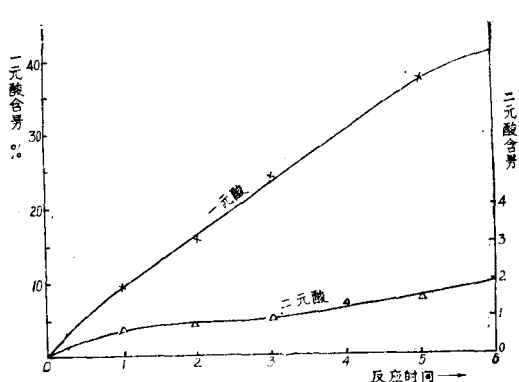


图 1 不同反应时间的反应液成份

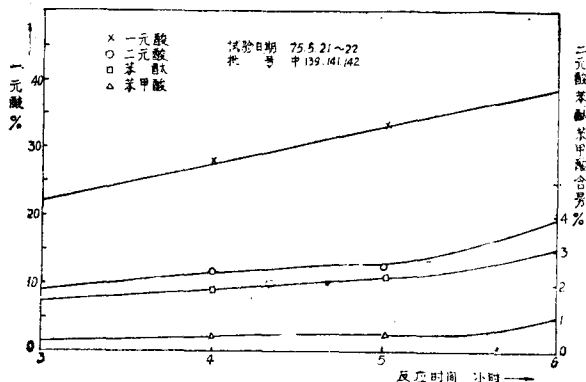


图 2 反应液的全分析 (色谱)

(2) 反应液的全分析

从图 2 可以看出, 间断法邻二甲苯氧化, 伴随一酸生成的同时产生一系列副产物。并且随时间增长都在增加。要想提高效率, 提高精酸的质量, 必须抑制副反应。目前对抑制副反应尚有困难。

5. 尾气流量及空气分布器对氧化反应的影响试验

氧化用空气分布器, 共用过两种形式, 一种是靶式, 小孔向下; 一种是盒式, 小孔向上 (见设备图)。具体数据如下:

表 II

时 间	空气分布器	开 孔 率 %	小孔线速(米/秒)	小孔雷诺数 Re _o	空塔速度(米/秒)
72年	φ6×120	2.7	1.2	320	0.033
74年	φ1.9×1700	3.8	0.87	230	0.033
75年11月	φ2×168	0.4	8.7	2400	0.033
76年6月	φ1.8×420	0.85	3.9	1100	0.033
76年6月	φ1.3×810	0.85	3.9	1100	0.033

表中上面三种空气分布器为靶式，下面二种为盒式。小孔线速、雷诺数和空塔速度是在尾气流量为32米³/小时算出的。

试验结果见表II。从试验数据可以看出，随着尾气流量的加大，反应加速，达到同样酸值时反应时间缩短，而改变空气分布器形式，对反应速度影响不明显。

例如，尾气流量32米³/小时、空气分布器为靶式φ2×168，孔向下和盒式φ1.8×420孔向上时，反应达到终点，反应时间均为6小时。将尾气流量增加到48米³/小时，用以上二种空气分布器氧化，反应达终点，反应时间则缩短到4小时。

七四年时空气分布器为φ1.9×1900，小孔速度为0.87米/秒，通32米³/小时尾气流量时，反应时间亦为6小时。而φ2×168小孔速度提高10倍，为8.7米/秒，同气量时，反应速度也相同。说明在相同的空塔速度之下，在此范围内改变小孔线速度时，反应速度没有变化。

为何产生以上情况呢？可以从尾气氧含量的分析找到答案。下面列出三组数据。

表1 尾气在不同时间的氧含量

(条件：空气分布器φ2×168，尾气流量32米³/小时。)

时间(小时)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6
O ₂ %	1.7	1.95	1.8	1.9	1.9	1.9	2.3	2.3	2.4	2.5	3.15	3.35

表2 尾气在不同时间的氧含量

(条件：空气分布器φ2×168，尾气流量48米³/小时。)

时间(小时)	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00
O ₂ %	1.9	2.04	1.84	2.18	2.26	2.33	2.12	2.75	3.30	3.52

表3 尾气在不同时间的氧含量

(条件：空气分布器φ1.8×420，尾气流量56米³/小时。)

时间(小时)	通气	反应	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.25	3.50
O ₂ %	20.2	3.3	1.95	1.7	2.0	2.1	2.0	2.8	3.5	3.3	4.1	6.0

从表 1 可以看出, 尾气流量 $32\text{米}^3/\text{小时}$, 氧化前三小时, 尾气氧含量都低于 2% 。此时供氧不足, 从表 2 和表 3 同样看出, 将尾气流量提高到 $48\text{米}^3/\text{小时}$ 和 $56\text{米}^3/\text{小时}$, 反应后排出的尾气中氧含量大都也只有 $2\% - 3\%$ 。说明此时供氧不足是主要矛盾。在同样气量下, 提高小孔线速并不能加速反应进行。

为了进一步说明尾气流量的变化与反应速度的关系, 作出图 3。

从图3可以明显地看出, 氧化反应达到同一酸值—— 3.3 毫克当量/克时, 尾气流量 $56\text{米}^3/\text{小时}$ 时, 反应时间为 3.5 小时; 尾气流量 $48\text{米}^3/\text{小时}$ 时, 反应时间为 4 小时; 尾气流量 $32\text{米}^3/\text{小时}$ 时, 反应时间为 6 小时。

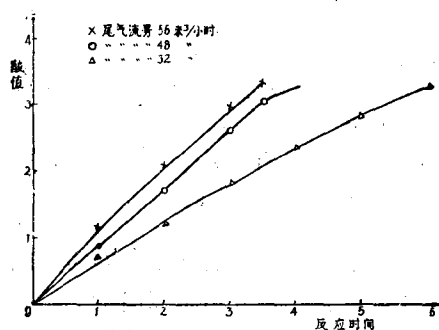


图 3. 尾气流量的变化与反应速度的关系

五、三废数量及处理方法

本工段的三废主要包括氧化时排出的尾气、氧化时生成的废水和酸精制时的蒸馏残渣三部分。

1. 氧化尾气

见表 4, 未经活性炭吸附的尾气含邻二甲苯平均为 $11.1\text{克}/\text{米}^3$, 甲苯平均为 $1.8\text{克}/\text{米}^3$ 。经过活性炭吸附后邻二甲苯浓度低于 $100\text{毫克}/\text{米}^3$ 。

表 4 氧化尾气含量 ($32\text{米}^3/\text{时}$)

氧化时间 (小时)	邻二甲苯 ($\text{克}/\text{米}^3$)	甲 苯 ($\text{克}/\text{米}^3$)
1	10.5	1.3
2	9.3	1.3
3	11.1	1.6
4	14.2	2.3
5	10.1	1.9
6	11.6	2.2

2. 氧化生成水

氧化一次投料邻二甲苯 289 公斤, 平均产生 27.5 公斤生成水。约占投料量的 10% 。经分析主要含 $5-6\%$ 的甲酸和乙酸。

3. 废渣

酸精制蒸馏时产生废渣, 其量约为投料邻二甲苯的 6% 。

六、消 耗 定 额

以氧化 7 批、脱苯 7 批、精酸 3、5 批计, 每吨精品酸 (含一元酸 84%) 的消耗定额:

邻二甲苯 (99.5%) · 940kg

环烷酸钴 (8 %) 4.2kg

汽 (6 kg/cm²) 25 T

电 (380/220) 2500度

操作人员 21人

工作时间 48小时

冷却用室温水池中水, 用水泵打循环, 故不消耗水, 只消耗电。补充用水用深井水, 也不用自来水。

七、结 论

1. 中试验证了小试优惠条件, 工艺条件和收率指标都得到验证。
2. 因国内有类似产品的生产经验可借鉴, 在技术上认为是比较成熟的, 操作控制是比较稳定的。
3. 设备结构简单, 易于放大。
4. 材质上, 氧化塔用 1 Cr18Ni 9 Ti、精馏釜及塔用铝质的都是可行的。输送 邻二甲苯的管道亦用不锈钢为宜。
5. 三废处理基本上可以解决。
6. 采用本试验工艺, 一元酸含量只能在85%以下, 含杂质较多, 提高收率较困难。

(三) 邻甲基苯甲酸制间甲酚

一、简 述

邻甲基苯甲酸氧化脱羧制间甲酚流程虽短, 但其反应过程本身却是相当复杂的。这种复杂性表现在:

- (1) 主反应系有一连串的反应单元所组成, 而且迄今尚未对它有足够的研究。
- (2) 付反应产物在数量上是相当可观的, 特别是其中的焦油更能对催化反应起着不利的作用。
- (3) 主反应产物间甲酚须从气相移出。
- (4) 过程不仅涉及气、液两相, 甚至还涉及固相。

加之, 在塔式鼓泡反应器中, 空气除了提供反应必须的氧之外, 还同时起到混合、移酚、强化传质与传热的多种作用。所有这些对于查明各个因素之间的相互关系, 揭示过程的主要矛盾, 掌握放大规律都是不利的。

为了克服上述困难, 同志们在实践和对比的基础上, 提出是否可以考虑采用带机械搅拌的鼓泡反应釜来实现合成间甲酚过程的设想。

在釜式反应器中, 液固的全混可借桨叶来实现, 不依赖于空气。

在釜式反应器中, 空气的分散、传质和传热的强化, 也是靠桨叶来实现的; 不依赖于空