

曹 钢 主编

异丙苯法 生产苯酚丙酮

化学工业出版社

.1

异丙苯法生产苯酚丙酮

曹 钢 主 编

化 学 工 业 出 版 社

异丙苯法生产苯酚丙酮

曹 钢 主编

*

化学工业出版社出版

(北京和平门七区十六号楼)

北京市通县曙光印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{3/4}$ 插页 1 字数 212 千字 印数 1—2,410

1983年2月北京第1版 1983年2月北京第1次印刷

统一书号 15063·3469 定价 1.05元

内 容 提 要

本书文字通俗易懂，比较全面地阐述了用异丙苯法生产苯酚、丙酮的工艺过程及其原理，其中工艺部分包括了国内外生产经验的总结，也介绍了国内外近年来生产工艺的情况；理论部分论述了热力学、动力学、催化及化工设备的各方面问题；各章后面收集了大量参考文献，可供读者深入研究。

本书第1章由辽宁化工研究所许国希编写，2~4章由燕山石油化工总公司向阳化工厂曹钢编写，5~6章由上海高桥化工厂曾庆藻同志编写，曹钢主编，天津大学马沛生对本书进行了审核并提出了许多宝贵意见。

目 录

第一章 绪 论	1
一、概述	1
二、生产苯酚的各种方法	2
三、生产丙酮的各种方法	8
四、异丙苯法发展概况	10
参考文献	14
第二章 异丙苯的生产	16
第一节 三氯化铝催化作用下的烃化反应	17
一、烃化反应	17
二、烃化反应机理	20
第二节 烃化反应的平衡和动力学	23
一、烃化反应的化学平衡	23
二、反应动力学	29
第三节 烃化反应的工艺条件	35
一、络合物的浓度	35
二、分子比的影响	37
三、反应温度	39
四、反应压力	42
五、原料纯度	43
第四节 以三氯化铝作催化剂生产异丙苯的流程	48
一、烃化工艺流程	49
二、烃化液精馏	54
第五节 三氯化铝法生产异丙苯的工艺流程分析	58
一、烃化工艺流程分析	58

二、异丙苯精制工艺流程分析	77
第六节 用磷酸作催化剂生产异丙苯	78
一、固体磷酸催化剂	78
二、反应机理	82
第七节 磷酸法烃化反应的工艺条件	82
一、反应温度	82
二、空速	84
三、原料的配比	85
四、原料纯度	86
五、反应压力	87
第八节 磷酸法生产异丙苯的工艺流程	88
一、环球油品公司流程	89
二、意大利树脂公司流程	90
第九节 磷酸法生产异丙苯的工艺流程分析	92
一、反应器的比较	93
二、分离流程的比较	97
三、异丙苯质量	101
第十节 各种生产方法的比较	101
一、磷酸法与三氯化铝法的比较	101
二、用其它催化剂生产异丙苯	103
参考文献	108
第三章 过氧化氢异丙苯的生产	111
第一节 过氧化氢异丙苯的性质	112
一、物理性质	112
二、化学性质	114
三、过氧化氢异丙苯的热分解特性	119
四、过氧化氢异丙苯的稳定性	129
第二节 异丙苯的氧化反应	131
一、氧化反应机理	131

二、氧化过程的副产物	135
第三节 异丙苯氧化反应的添加剂	135
一、过氧化氢异丙苯	136
二、过氧化氢异丙苯的钠盐	137
三、碱金属和碱土金属的氢氧化物和盐类	140
四、变价金属盐类	141
五、金属氧化物	142
六、其它种类添加剂	142
第四节 氧化反应动力学	143
附录 多层鼓泡式反应器的数学模型	148
第五节 异丙苯氧化反应工艺条件的确定	152
一、反应温度	154
二、添加剂	155
三、pH值	156
四、反应压力	157
五、氧分压的影响	158
六、原料纯度	160
七、氧化深度的确定	168
第六节 工业上采用的氧化流程	169
一、多层鼓泡式反应器流程	169
二、多塔串联反应器流程	171
三、空塔外循环反应器流程	172
四、其它流程	174
第七节 氧化工艺流程分析	175
一、多层鼓泡反应器和多塔串联反应器的比较	176
二、并流流程与逆流流程的比较	182
三、反应器的结构	183
第八节 氧化液的浓缩	184
一、氧化液提浓的方法	184

二、氧化液水洗	186
三、提浓的工艺流程	187
四、回收异丙苯的碱洗	192
参考文献	194
第四章 过氧化氢异丙苯分解制苯酚丙酮	196
第一节 CHP的酸催化分解反应	196
一、反应机理	198
二、分解反应的催化剂	200
第二节 采用离子交换树脂作催化剂的CHP分解工艺	203
一、反应动力学	203
二、反应条件的研究	205
三、分解工艺流程	212
第三节 用硫酸作催化剂时CHP的分解工艺	214
一、在硫酸催化作用下的反应动力学	214
二、酸分解反应的工艺条件	216
三、酸分解工艺流程	223
四、分解液的中和与除盐	225
第四节 CHP分解工艺流程的分析	227
一、两种流程的比较	227
二、各种硫酸分解流程的评价	229
第五节 分解液的分离	231
一、产品分离的特点	233
二、分离方法介绍	234
三、副产物的分离和利用	236
第六节 丙酮精制	236
一、丙酮的精馏脱水	237
二、脱除还原性杂质的方法	241
三、精制流程的介绍	243
第七节 苯酚精制	245

一、共沸精馏	247
二、萃取精馏	250
三、离子交换树脂法精制苯酚	252
参考文献	255
第五章 副产回收和三废治理	258
第一节 α -甲基苯乙烯的回收利用	258
一、 α -MS的一般用途	259
二、 α -MS的催化加氢	260
第二节 废渣的利用	267
一、异丙苯焦油的综合利用	267
二、酚焦油的综合利用	268
三、苯乙酮的回收利用	273
第三节 废气治理	276
一、烃化反应尾气的治理	277
二、氧化反应尾气的治理	277
三、生产过程中其它废气的治理	279
第四节 废水治理	280
一、污水治理的一般介绍	281
二、溶剂萃取法处理高浓度含酚污水	281
三、污水的二次处理	284
四、污水的深度处理	287
参考文献	289
第六章 苯酚生产的安全常识	290
第一节 CHP生产过程的安全	290
一、氧化系统	290
二、提浓系统	294
三、分解系统	296
第二节 中毒与灼伤	298
一、苯中毒	298

二、CHP的毒性	299
三、丙酮的毒性	299
四、苯酚的毒性	300
第三节 防火和防爆	300
参考文献	302

第一章 绪 论

一、概 述

苯酚是化学工业中重要的基本有机合成原料之一，它广泛地用于塑料、合成纤维、医药、农药和染料中间体等工业生产中。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，苯酚的需要量也逐年增加。

苯酚的生产起源于从煤焦油中提取天然苯酚，这是由朗格 (Runge) 在1834年发现的。由于是从煤焦油中提取的，故称为“石炭酸”，在第一次世界大战以前，这是制取苯酚的唯一方法。后来，由于酚醛树脂用途的日益发展，苯酚的需要猛增，天然苯酚远远不能满足要求，合成苯酚应运而生。1923年，美国孟山都公司 (Monsanto) 磺化碱熔法合成苯酚投产，1924年美国道化学公司 (Dow Chem. Co.) 采用氯苯水解法合成苯酚。以后又相继出现了新的合成方法，如拉西法、环己烷法、甲苯氧化法和异丙苯法等。在各种生产方法中唯有异丙苯法发展最快，目前全世界90%以上的苯酚是由异丙苯法生产的。这种方法的最大优点是可以利用石油炼制副产的丙烯和苯作原料，在生产苯酚的同时联产丙酮。

丙酮也是一种重要的基本有机化工原料，可用于生产甲基异丁酮，甲基丙烯酸甲酯和双酚A，它也是一种良好的溶剂，可用于醋酸纤维素、涂料、油漆和药物制备。在异丙苯

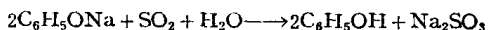
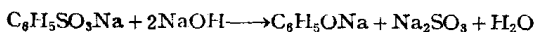
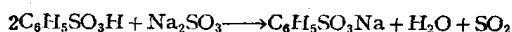
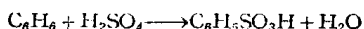
法问世以前，主要用发酵法或异丙醇法生产丙酮。异丙苯法工业化以后，联产丙酮产量逐年增多，以美国为例，异丙苯法丙酮产量在1960年仅占丙酮总产量的12.4%，而到1971年则猛增到50%，已经成为生产丙酮的主要方法。

二、生产苯酚的各种方法

工业上以石油为原料生产苯酚的方法有七种，除一种是以甲苯为原料外，其余都是从苯开始制备苯酚的。图 1-1 是合成苯酚方法的示意图。

1. 磺化法^[1]

磺化法是古老的合成苯酚的工业方法，其基本反应早在1867年就已发现，但由于当时从煤焦油中获得的苯酚已能满足市场需要，故影响了其工业化的进程，直到1923年才实现了工业化。此法是将苯与硫酸反应生成苯磺酸，再与亚硫酸钠反应生成苯磺酸钠，然后用氢氧化钠进行碱熔生成苯酚钠，经酸化生成苯酚，副产二氧化硫和亚硫酸钠。其反应如下。



此法的优点是工艺成熟、设备简单、可以小规模生产，但要消耗大量的硫酸和烧碱，并需排出大量亚硫酸钠。由于消耗大、副产多，实际上世界各国对此法已不再发展。

2. 氯化法^[2]

苯与氯生成一氯苯和氯化氢，氯苯用氢氧化钠水解成酚钠盐，再和氯化氢作用得到苯酚。

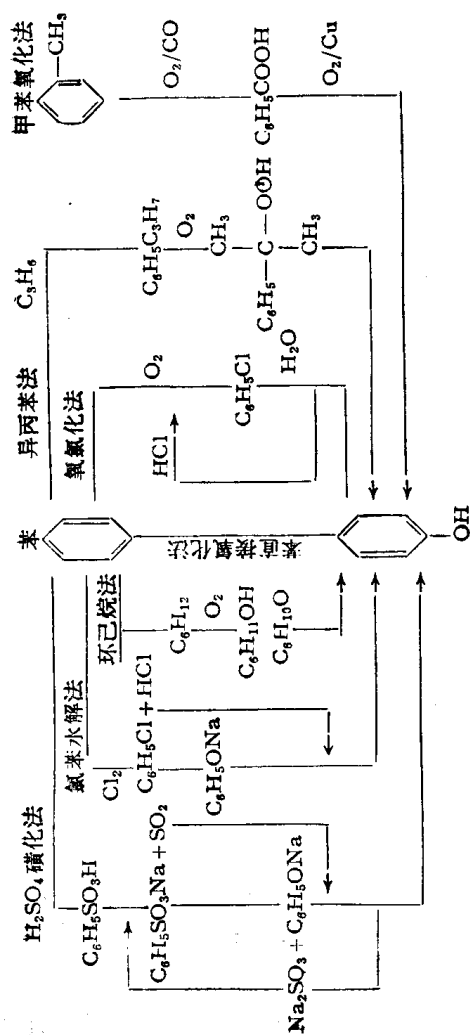
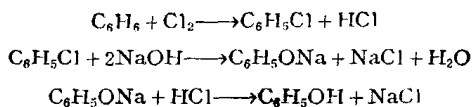


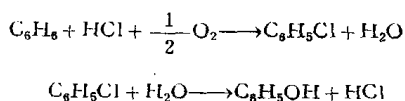
图 1-1 合成苯酚的工艺路线



苯氯化反应中还有多氯苯生成。氯苯水解是在约400℃、300大气压下进行的，反应条件苛刻，生产设备材质需耐酸、耐碱，且整个设备投资由于需要电解装置（电解氯）而相当高。基于以上原因，限制了这一工艺路线的推广。

3. 拉西法（氧氯化法）

这是各种生产苯酚方法中唯一采用气相反应的路线。它首先由西德拉西（Rachlg）研究，故称拉西法。过程的第一步是盐酸、空气与苯的混合物通过固体催化剂进行氧氯化反应，生成氯苯。再用水蒸汽将氯苯水解成苯酚和盐酸。氯化氢可以循环使用。



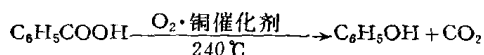
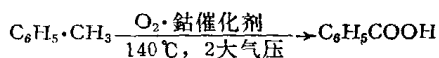
此法操作条件较温和，但能量消耗大、生产过程腐蚀严重、维修费用高且单程转化率低，所以应用也不广泛。

4. 环己烷法^[3]

美国科学设计公司采用苯加氢生成环己烷，在催化剂存在下被空气氧化生成环己醇，再经脱氢生成苯酚。据报道，澳大利亚的孟山都公司建设了约2万吨/年的工厂，但现在该公司转变成异丙苯法。理由虽然不清，但估计是工业化不成功而改造成的。本工艺加氢所需要的氢系由脱氢反应生成的并循环使用，所以，只要补充少量的氢，原料只是苯和空气，如果成功的话，将是非常有利的方法。

5. 甲苯氧化法

由美国道化学公司于1955年开发的甲苯氧化法，开始了一条不以苯为原料生产苯酚的方法。生产过程由以下两步组成。



它采用以甲苯作原料钴盐为催化剂，用空气氧化生成苯甲酸；再以铜盐为催化剂，将苯甲酸用空气进行液相氧化得到苯酚。

1978年美国鲁姆斯（Lummus）公司提出了以甲苯为原料的气相苯甲酸脱羧基法制苯酚的新工艺。这一工艺的特点是采用气相法代替液相法进行苯甲酸脱羧基，从而克服了道化学公司开发的液相法副产焦油和残渣多的缺点。

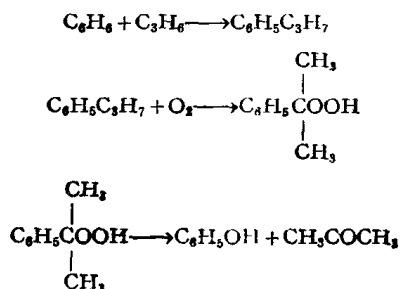
甲苯法有很多优点，首先是原料便宜，甲苯原料价格一般比苯便宜20~30%，它较少作为化学原料，这对确保原料方面有利。其次是一次投资少，据称投资比异丙苯法低30~40%。计算表明，它的生产费用也低，鲁姆斯法是19.59美分，异丙苯法是19.75美分，道化学公司的液相法是23.65美分。由此可见，鲁姆斯的甲苯氧化制苯酚工艺有可能与异丙苯法进行竞争。

6. 苯氧化法⁽⁵⁾

用苯直接氧化生产苯酚在某些国家已进行多年的研究。这个方法反应简单、转化率高，是很吸引人的一种方法，但研究多年尚未见到工业化报道，估计这一反应的收率低，副反应太多难以解决。

7. 异丙苯法

苯与丙烯以三氯化铝或固体磷酸为催化剂进行反应生成异丙苯，异丙苯经空气氧化生成过氧化氢异丙苯。再用酸分解生成苯酚和丙酮。



此法最大的优点是联产丙酮，是目前生产苯酚和丙酮的主要方法。

以上各种生产方法的比较可见表1-1，1-2和1-3。^[6]

表 1-1 各种合成苯酚方法的原料和副产物

(按吨/吨苯酚计)

原料 \ 方法	磺化法	氯化法	拉西法	异丙苯法	苯直接氧化法	环己烷法	苯经环己烷	甲苯法
苯	0.90	0.95	1.00	0.95	1.60		0.82	
硫酸	1.60							
苛性钠	1.55	1.25						
氯化氢		0.85						
丙烯			0.77					
环己烷				0.5		1.20	0.14	
甲苯								1.35
总计	4.05	3.05	1.77	1.45	1.60	1.20	0.96	1.35
副产物及中间体	二氧化硫 亚硫酸钠 苯基苯酚	二氯苯联苯 二苯醚	二氯苯 联苯	丙酮 苯乙酮 α -甲基苯乙酮		氢		苯甲酸

表 1-2 各种合成苯酚方法的生产费用⁽¹⁾

项目	生产方法	磺化		氯化		拉西		异丙苯		苯经环己烷		环己烷		甲 苯	
		磅/吨	%	磅/吨	%	磅/吨	%	磅/吨	%	磅/吨	%	磅/吨	%	磅/吨	%
原材料		72.5	75	73.5	84.7	25.0	43.9	35.3	55.5	24.8	48.2	36.0	54.5	30.4	51.0
		7.1	7.3	2.4	2.7	12.7	21.6	11.7	18.4	20.439.6		14.6	22.0	14.0	23.5
公用工程		12.6	12.9	7.0	8.1	8.5	14.8	7.2	11.2			5.9	8.7	5.6	9.4
劳力与维修		4.7	4.8	3.9	4.5	11.3	19.7	9.5	14.9	6.3	12.2	9.8	14.8	9.5	16.0
折旧		96.9	100	86.8	100	57.1	100	63.7	100	51.5	100	66.3	100	59.5	100
总计		15.2	15.7	8.5	9.8			18.0	28.2			4.5	6.8		
副产利用		81.7	84.3	78.3	90.2	57.1	100	45.7	71.8	51.5	100	61.8	93.2	59.5	100
生产费用															

〔注〕 计算基础：苯 25磅/吨 丙稀 15磅/吨

丙酮 30磅/吨 环己烷 30磅/吨

甲苯 19磅/吨