

编 号: (79)010

内 部

出国参观考察报告

美国、西欧农药中间体生产技术

65.859
2.65
e.1

科学技术文献出版社

出国参观考察报告

美国、西欧农药中间体生产技术

(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本: $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 印张: 4 字数: 10.2千字

科技新书目: 133—16号

统一书号: 15176 · 400 定价: 0.60元

1979年11月出版 印数: 1—5900册

目 录

一、前言	(1)
二、苯酚、间甲酚	(1)
三、甲萘酚、西维因	(22)
四、顺丁烯二酸酐	(34)
五、三聚氯氰、氢氰酸	(41)
六、丙酸	(49)
七、五硫化二磷	(54)
八、邻仲丁基酚	(62)
九、二氯苯异构体的分离	(63)

美国、西欧农药中间体生产技术

赴美、西欧氯碱农药中间体考察组

(农药中间体小组)

一、前 言

一九七八年七月底到十月上旬我氯碱、农药中间体考察组一行十二人(其中农药中间体小组四人)先后对法、美、西德、瑞典及瑞士等五国进行了考察。其中农药中间体小组对苯酚及间甲酚、甲萘酚(包括农药西维因)、顺丁烯二酸酐、三聚氯氰及氢氰酸、丙酸、五硫化二磷、邻仲丁基酚、二氯苯及氯甲苯的分离等项目到有关生产厂家(公司)进行了参观或座谈,同时也访问了一些公司的研究中心。这些厂家(公司)及其项目如下:

苯酚及间甲酚:美国的Pullman Kellogg、UOP、Hercules等公司及Coastal States Petrochemical Co., USSC、Higgins等工厂。

甲萘酚(包括农药西维因):美国的Unin Carbide公司的Institute工厂。

顺丁烯二酸酐:美国的Ashland Chemical的Neal Plant、Scientific Design Co. Inc、西德的BASF公司。

三聚氯氰及氢氰酸:西德的Degussa公司、瑞士的Ciba Geigy公司及Lonza公司,法国的PCUK公司(只座谈氢氰酸)。

五硫化二磷:法国的Krebs及PCUK公司、美国的Monsanto公司的Anniston工厂、西德的Hoechst公司的Knapsack工厂。

丙酸:西德的Hoechst公司的Ruhrchemie厂、BASF公司及法国的Rhône Poulenc公司的Pont de Claix工厂。

邻仲丁基酚:美国的Blue Spruce公司(只进行座谈)。

二氯苯及氯甲苯的分离:西德的Bayer公司。

现将参观情况和座谈资料按专题供参考,整理后,由于水平有限,谬误在所难免,请指正。

二、苯 酚、间 甲 酚

氯碱—农药中间体考察组于1978年8月上旬到达美国Pullman Kellogg公司(以下简称Kellogg公司)、在Texas州Houston的总部会见了苯酚、间甲酚等两个装置的主要工程技术人员,并听取了他们的介绍;其中一部分内容该公司有关人员于4月份在北京举行的技术交流座谈会上已作了介绍。随后农药中间体小组成员又参观了异丙苯、苯酚、对甲酚和抗氧剂

BHT的生产厂, 也访问了技术专利所有者——Hercules公司和UOP 公司的有关部门——研究中心。

参观和访问的情况, 按苯酚和间甲酚两个装置分别叙述如后:

(一) 苯酚

1. 异丙苯法苯酚概况 (Pullman Kellogg公司)
2. 苯的烃化技术——异丙苯的合成 (Universal Oil Product Inc., UOP公司)
3. 异丙苯的生产 (Coastal States Petrochemical公司)
4. 苯酚丙酮的生产 (United States Steel Chemical, USSC公司)

(二) 间甲酚

1. 异丙基甲苯法间甲酚概况 (Pullman Kellogg公司)
2. 甲苯的烃化技术——异丙基甲苯的合成 (UOP公司)
3. 混合异丙基甲苯的生产 (Coastal States Petrochemical公司)
4. 混合异丙基甲苯异构化技术 (Hercules公司)
5. 混合异丙基甲苯分子筛分离技术 (UOP公司)
6. 对甲酚和抗氧剂BHT的生产 (Hercules公司Higgins J)

(三) 有关的公司介绍

1. Pullman Kellogg公司
2. UOP公司
3. Hercules公司研究中心

苯 酚

(一) 异丙苯法制苯酚概况 (Pullman Kellogg公司)

以苯和丙烯为起始原料的异丙苯法, 生产苯酚过程包括:

1. 苯和丙烯在催化剂存在下烃化生成异丙苯 (简称CU);
2. 异丙苯经空气氧化生成异丙苯氢过氧化物 (简称CHP);
3. 异丙苯氢过氧化物在酸催化剂存在下分解, 生成粗苯酚丙酮混合物;
4. 粗苯酚丙酮混合物经分馏精制分别取得苯酚 (根据需要可生产树脂级和医药级苯酚) 和丙酮。

在美国苯酚的生产装置可分为:

1. 以苯和丙烯为起始原料, 由上述四个单元组成的苯酚生产装置。
2. 以异丙苯为起始原料由上述项 2 ~ 4 三个单元组成的生产装置。

美国Pullman Kellogg公司从1952年开始先后为加拿大、美国、英国和阿根廷等国家设计、建设和正在建设共11个苯酚生产装置。其中6个装置以异丙苯为起始原料, 5个装置以苯和丙烯为起始原料。这5个装置中的4个, 其烃化工艺是采用美国环球油品公司 (简称UOP) 的固体磷酸催化技术。

装置的设计生产能力由6000吨/年 (1952年为加拿大设计的异丙苯法苯酚装置) 逐年增加到23万吨/年 (1977年投入生产的美国Shell Chemical的苯酚装置, 在Deer Park, Texas)。11个装置原设计的总生产能力为91万吨/年。1970年前投产的6个装置经过多次改造、扩建, 其总生产能力由设计的28.1万吨/年增加到44.4万吨/年。据介绍称: 苯酚装置的技术水平,

随着时间的推进,不断有所提高。1972年以后设计的苯酚装置被认为具有新一代的水平,这表现在产品质量的提高与能量消耗的降低。新一代的装置有下列一些主要的改进,以区别于老一代的装置。

1. 工艺方面

(1) 氧化:

①用新鲜异丙苯洗涤从氧化液中分离出来的碱液,以回收异丙苯氢过氧化物(CHP)。

②采用大容量的氧化器,异丙苯在低的温度与较长的时间下进行氧化以取得较高的收率。(图一)

这是研究工作中的结论,并在生产实践中得到了验证。

一般要求在目前规定的操作条件下,氧化器的容量应保持在13.2加仑/磅苯酚·小时(~110升/公斤苯酚·小时)左右。

(2) 分解:

①分解用的硫酸浓度改为0.2%,以提高分解反应的收率。

②改变浓硫酸稀释用的物料。过去用丙酮稀释,现在改用分解循环物料稀释,减少了副反应。

浓异丙苯氢过氧化物用反应器顶馏蒸气冷凝液,(循环丙酮)和丙酮拔顶塔的丙酮稀释。采用上述新的循环方法后,提高了产品的质量和收率。

(3) 精制、分离:

①用分馏方法将副生成物一羟基丙酮从粗丙酮塔塔顶馏份中带出,不使进入苯酚精制系统,以提高苯酚的收率和减少酸、碱或热量的损耗。

过去分离羟基丙酮的方法:

甲.加NaOH使羟基丙酮与苯酚反应,生成2-MBF(苯腈呋喃)高沸物后再分离,须消耗碱、苯酚与酸。

乙.羟基丙酮和苯酚在高温下反应,生成2-MBF后再分离。需提供高温热源,消耗苯酚,并需要传热设备(Shell Chemical, England装置工艺)

②丙酮精馏塔增加碱洗涤系统,使塔底组份中的酚成酚钠供分解物中和用,回收苯酚。

③苯酚脱烃塔利用烃化物与水成共沸物与酚分离。

④重组分塔进行热裂解回收 α MS,异丙苯与苯酚。

进塔组分经过洗涤,脱盐分离,再进行热裂解以降低塔釜中物料的灰份。

2. 设备及设备材料的改进

(1)氧化尾气排放系统增加活性碳或树脂吸附装置,控制尾气中有害物质(异丙苯)的排放浓度。

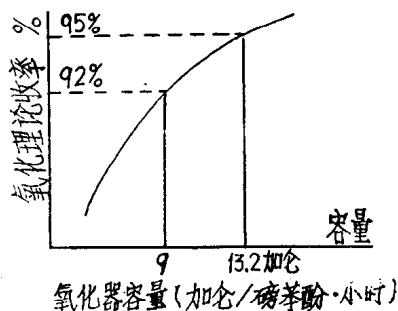
(2)分解罐采用酸注射器,使硫酸在分解罐里均匀地分布。

(3)异丙苯提浓塔底部塔径缩小,减少塔底物料貯存量,提高操作的安全性。

(4)粗苯酚塔底部有腐蚀现象,改用304号不锈钢后仍有腐蚀,现改用316号不锈钢。重组份塔塔底亦有腐蚀,要改用不锈钢。

3. 仪表

增加分解系统中和液的pH计和溶液比重计,以更精确地控制中和液的pH与溶液中盐的



图一 氧化器容量和氧化理论收率的关系

浓度。

4. 能量的利用:

(1) 根据物料具体情况, 用空气冷却器代替水冷却器, 降低冷却水用量。

(2) 热量利用

① 苯酚脱烃塔塔顶蒸汽供异丙苯(一级)提浓塔, 丙酮拔顶塔和丙酮精制塔等塔底再沸器换热用。

② 部分系统的蒸汽由上一级规格的蒸汽凝液经闪蒸提供。

5. 其它

氧化器物料温度过高时, 向氧化器内专设的紧急冷却系统(盘管)进冷却水降温, 而不是向氧化器物料直接喷水, 这一点与在北京举行的技术交流座谈会上所得到的概念是不同的。

(二) 苯的烃化技术——异丙苯的合成(UOP公司)

1. 总述

苯的烃化技术是UOP公司的专利, 为Hercules—BP流程苯酚装置的一项特有技术, 为加拿大和美国90%苯酚工业中烃化反应所采用。

以分子比为8:1的苯(或甲苯)和丙烯在固体磷酸为催化剂的固定床内进行烃化反应。丙烯在一个单程反应中基本上转化完全。产品中: 单烃化物收率高(96.5%)副产二烃化物含量低, 烯烃微量(溴值 $<100\text{ppm}$)催化剂性能稳定, 腐蚀性小, 整个装置除精馏塔塔底及进入精馏塔前的一段管线须用不锈钢外, 其余都可用普通碳钢。

2. 工艺流程概述

(1) 烃化反应:

新鲜苯用泵送入脱丙烷塔(1), 苯中水份被塔内上升的丙烷蒸汽所脱除, (进料中水份过高, 过低都能影响催化剂的活性, 水份过高时, 会破坏催化剂)。

新鲜丙烯先与大量在进料中间换热器(102)中已经预热过的回收苯(来自脱丙烷塔塔底组份——苯、丙烷, 与苯循环塔塔顶馏份——苯)混合, 并在进料预热器中(101)加热到烃化反应器的进口温度后, 进入烃化反应器, 在反应器内自下而上地流经催化剂层进行烃化反应。

反应在绝热状态下进行, 是放热反应。反应热除将物料温度升高外, 多余的热量借过量苯和丙烷吸收带出, 控制反应温度不致上升过高。

(2) 异丙苯精制:

① 精馏(闪蒸)与脱丙烷:

从烃化反应器顶部出来的物料, 经过滤, 除去催化剂颗粒后, 进入精馏塔(2)底部进行闪蒸。用来自苯循环塔塔顶馏份—回收苯作回流, 脱除闪蒸蒸汽中的异丙苯。精馏塔塔顶蒸汽(为进料中间预热器的热侧液流)与脱丙烷塔塔底组份和苯循环塔塔顶回收苯的混合物(为进料中间预热器的冷侧液流)在进料中间预热器进行热交换后进入脱丙烷塔(4)。脱丙烷塔有两个作用: ①塔的上部塔板用以脱除即将离开本塔的丙烷中的苯。②塔的下部塔板用以脱除新鲜苯中的水份。

脱丙烷塔塔顶馏份中含有丙烷、水和可能存在于丙烯—丙烷进料中的轻组份杂质(如乙烷), 在塔顶冷凝器中全部冷凝下来(量不多), 塔顶维持在足以使丙烷全部冷凝下来的压力下操作。脱丙烷塔的回流器处在气液平衡条件下。回流器的气相排出, 液相作为塔的回流液。

精馏塔（闪蒸塔）底部物料，主要为苯，异丙苯及丙烷，在酸分离器（3）中进一步脱除催化剂后，其气液物流都进入苯循环塔。

②苯循环塔：

苯循环塔塔顶分出苯，丙烷和微量非芳烃组份，塔底分出异丙苯和二异丙苯。此塔在压力下操作。塔顶凝液一部分用作塔的回流液，一部分作为回收苯送往烃化反应器。回收苯中要抽出一部分尾苯（drag benzene），防止微量轻组份的积累。苯循环塔塔底物料用高压蒸汽供热。

③异丙苯塔：

苯循环塔塔底物料主要为异丙苯和二异丙苯（其中苯已基本上脱除了）进入异丙苯塔进行分离，塔底为含2%异丙苯的二异丙苯，塔顶馏份为异丙苯。异丙苯的一部分经过冷却作为成品。一部分回收入苯循环塔的进料组分中以保证脱苯完全。

本塔在稍有压力下操作，再沸器用高压蒸汽供热。

二异丙苯经冷却后送出。

3. 原、材料规格

苯：	C_6H_6	99.9%（重量百分数）
	其它	< 1%
	比重20°/4°C	0.879
	分子量	78
	粘度 μ 66°C	0.4米 ² /秒
	凝固点	>5.4°C
丙烯：	C_3H_6	99%（重量百分数）
	C_3H_8	1%
	C_2H_4	<10ppm

催化剂：

以磷酸和 P_2O_5 吸附在硅藻土上，其中固体磷酸含量为60%（含 P_2O_5 17~18%）硅藻土40%。

4. 烃化反应器

（1）设备：反应器为一固定床。催化剂均匀地分布在四层耐火材料的支承板上。采用这样的结构是为了便于卸出失效的催化剂。（图二）

催化反应主要应在第Ⅳ床层内完成，原料气中可能存在的杂质如 $C_4 \sim C_6$ 时，其烃化反应应在第Ⅲ床层完成（物料自下而上流动）。

烃化反应是一个放热反应，床层内温升的分配约为：

床层Ⅰ	10°F
床层Ⅱ	10°F
床层Ⅲ	20°F
床层Ⅳ	20°F

（2）反应条件。压力为500磅/英寸²，温度为380~440°F

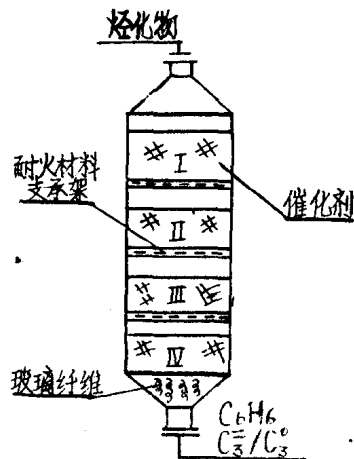


图 二

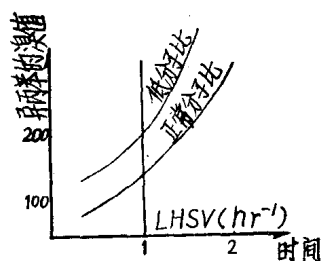


图 三

$$C_6H_6/C_3^+ = 8 \text{ (分子比)}$$

$$C_3^+/C_3 = 2 \text{ (分子比)}$$

液体空速采用 $V=0.9\sim 1.0$

如在既定条件下增加 C_6H_6 的流量或降低 C_6H_6/C_3^+ 比时, 将使产品的溴值增加。(见图三)

$$LHSV = \frac{\text{每小时进入反应器的原料体积 (英尺}^3\text{)}}{\text{催化剂——固体磷酸的体积 (英尺}^3\text{)}}$$

LHSV: 液体时空速度 (Liquid hourly space velocity)

(3) 催化剂的污染问题:

①氨及胺 (amine) 能与 P_2O_5 反应 (在第Ⅳ床层内几乎反应完全), 使部分催化剂活性降低。但不会使催化剂永久性地失活。

②硫 (原料 C_6H_6 中的 H_2S 或 CH_3SH) 不会使催化剂永久性地失活, 含硫化物将在脱丙烷塔塔顶或异丙苯塔底 (也有一部分在塔顶) 被分离出来。

③进料中含 O_2 时烃化过程中将有丙酸生成, 并将腐蚀设备。

④水的影响:

甲. 烃化反应器进料线上有水份分析仪, 原料中水份含量应控制在 $200\sim 250\text{ppm}$ 。

(如短时间内水份含量低至 $60\sim 70\text{ppm}$ 时, 不会使催化剂永久失活, 如及时补充水份, 活性仍可以恢复, 但如水份过高, 则催化剂将受到破坏)。

乙. 补充水的水质要求:

pH

7

S, Fe^{++} 每星期分析一次 (未提出具体、指标), 有问题时, 每星期分析 $2\sim 3$ 次, 氧在 $5\sim 10\text{ppm}$, 生产厂在原料进料管线上加酸抑制剂防腐蚀。

⑤经常保持床层中 P_2O_5 在 $17\sim 18\%$ 。

5. 烃化收率

单烃基物收率 96.5%

异丙苯生产流程示意图见图四。

(三) 异丙苯的生产 (Coastal States Petrochemical) 厂

Coastal States Petrochemical 厂在美国 Texas 州的 Corpus Christi 城, 为美国煤气公司 (Gas Corporation) 下的一家以炼油为主的石油化工厂。据介绍, 该厂炼油能力为 18 万桶/天。原设计丙烯的生产能力为 1.5 亿磅/年。随着催化裂化技术的提高, 丙烯的生产能力到 68 年也增加了 50%, 达 2.2 亿磅/年。

1965 年 UOP 公司在该厂建设了一套采用固体磷酸催化缩合的异丙苯的生产装置, 能力为 1,700 桶/天。由于销路问题现在每天只生产 500 桶, 为装置生产能力的 $1/3$ 弱。

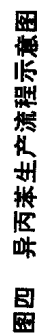
烃化反应的原料苯、丙烯—丙烷均由本厂自给, 产品—异丙苯作为商品外销。丙烷在烃化过程中不参与反应, 只供带出反应热, 调节反应温度用。

该装置包括烃化及异丙苯的精制过程, 生产流程如图四所示。

异丙苯装置自投产以来, 也进行多次改造, 其中主要的有:

1. 增加了精馏塔 (即闪蒸塔)。

2. 烃化反应物的流向由原来的自上而下改为自下而上, 解决了由于催化剂分布不均匀,



- 7 -

发生沟流现象，也提高了催化效率。

3. 烃化反应器的内部改造。将上面三个床层合并为一个大床层，使原来为四个大小相同的床层变为由一大一小床层组成的反应器，不仅提高了催化效率，同时也减少了催化剂的用量约10%。

烃化反应用的原料规格及消耗见表 1。

表 1

名 称	规 格	消 耗 量 吨/吨
苯	硝化级，含量99.99%（重量百分数）	0.66吨苯/吨异丙苯
丙烯	丙烯65%—丙烷35%	0.63吨丙烯/吨异丙苯

注：1978. 8. 14操作记录，丙烯—丙烷为61.9—38.1%（分子量百分数。）
异丙苯的质量为1978. 8. 14的记录。

1. 异丙苯组成

项目	含量
烷烃	0.01%（一般为丁苯，烷烃）
苯	痕量
异丙苯	99.99%
正丙苯	痕量
丁苯	痕量

2. 异丙苯馏程

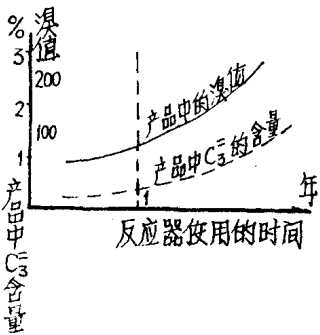
初沸点	152.4℃
终沸点	153℃
H ₂ S	无
SO ₂	无

烃化反应用的催化剂为固体磷酸，以Al₂O₃及硅藻土为载体，做成0.25~0.5"的小球。在反应过程中每天用定量泵向进料的苯和丙烯混合物补充一加仑的水，以保持催化剂表面的酸度在101%。通常原料气中含水量应保持在200ppm左右（可以在170~250ppm范围内波动），加水的目的是保持固体磷酸的蒸气压，以维持催化剂的活性。

烃化反应压力	500磅/英寸 ²
温度	400—450F

催化剂的使用寿命为一年，随着使用时间的进展，活性逐渐降低，产品的溴值逐渐上升也表示烯烃含量逐渐上升。（如图五）

催化剂失效后，用蒸汽吹除卸出，蒸汽消耗量 150 磅蒸汽/加仑催化剂。催化反应过程中，由于氧的影响产生酸性物质，对设备有腐蚀作用，因此，在进料中补充酸抑制剂。该厂用由“Betz”厂生产的名为“Petromeen”的药品，据介绍为C₁₂-NH₂。



图五 反应器使用的时间

丙烷冷凝器腐蚀严重，用涂膜（防腐膜）的办法解决。

该厂1978·8·14异丙苯分馏系统部分装置生产记录：

	苯循环塔 塔顶馏份	脱丙烷塔 塔底馏份	异丙苯塔 塔底馏份
烷 烃	5.2%	3.31%	—
苯	92.61%	92.89%	—
异丙苯	痕 量	痕 量	64.2%
正丙苯	2.19%	3.8%	—
丁 苯			—
二异丙苯 (C ₉)			35.8%

异丙苯的生产流程参见异丙苯生产流程示意图。

其设备规格及操作参数如表 2 所示。

表 2 异丙苯系统设备规格及操作参数

项 目	烃化反应器	闪 蒸 塔	脱 丙 烷 塔	苯 循 环 塔	异 丙 苯 塔
Coastal States Petrochemical 厂 异丙苯合成					
设备规格					
塔径 (英尺)	7	4	6	8	5
塔高 (英尺)	54	29	63	96'6"	79
操作参数					
压力 Psig	500				
温 度					
塔 顶 °F	440		125	240	335
塔 底 °F	350		420	350	40
UOP公司 异丙苯合成技术					
设备规格			>20块		
分离设备塔板数		20块	第20块板上有 测温点	36块	55块
操作参数					
压力 Psig	500~550	250	230~250	15~25	10
温 度					
塔顶 °F	420	380	120	230	340~350
塔底 °F	370~380	400	250	380	470~480

(四) 苯酚丙酮的生产(United States Steel Petrochemical厂—Haverhill, Ohio)

该厂是美国钢铁公司下的一家化工厂，主要生产苯酚丙酮。该厂除现有的生产装置外，正在进行建设另一套生产超纯苯酚的装置，生产规模为2亿磅/年，现正进入设备安装阶段。

该厂的原料异丙苯来自Ashland, Monsanto等公司所属工厂，经Ohio河运来，产品则通过铁路、公路或船运送出。

该厂现有的生产装置简介如下：

1. 生产规模

1968年该厂向Hercules公司购入苯酚丙酮的专利并委托Pullman Kellogg公司进行设计、建设。1969年建成投入生产。原设计能力为2.0亿磅/年, (~ 9.1 万吨/年)。多年来运转正常, 没有发生过工伤事故。生产装置经过多次技术改造, 产量逐年增加。如72年为2.3亿磅/年 (~ 10.5 万吨/年), 74年为2.74亿磅/年 (12.2万吨/年), 76年为3.25亿磅/年 (14.5万吨/年)。76年的生产能力为原设计能力的160%。

2. 人员编制

本装置的人员: 三班制, 每班7人, 技术管理人员三名即技术总负责人、工艺工程师、机械工程师。

不设置专门的机修机构, 平时只作一般的维护工作, 装置的定期维修委托地方上的其他单位承担。

3. 装置的维修, 更新情况

多年来装置的更新, 维修费用情况如下:

(1) 设备维修费用, 占1969年基建费用的2.4% (包括材料及人工费用)。

(2) 设备改造更新费用, 占1969年基建费用的4.0% (包括增加的设备与原设备的改造)。

(3) 设备年运转时间, 设计指标年运转335天, 每年大修一次。1977年实际运转345天 (大修全停11天, 其余为零星修理的积累时间)。

(4) 历年来增加的设备和改造的情况:

①氧化反应中用的空气压缩机除原来的1台3500马力的空压机外, 另外增加了800马力的2台。

②增加氧化器2台。

③提浓系统闪蒸塔的再沸器增加1台。

④精馏塔增加塔板 (筛板)。

⑤在上述基础上相应地增加一些泵、管件和管线。

⑥在提高生产能力的同时, 没有增加分解罐的台数, 也没有加大设备的容量, 只是增加物料的流速, 也就是相应地降低了在分解罐内的停留时间。

4. 生产流程概述及目前部分系统设备的操作条件

(1) 流程:

异丙苯在氧化器中用空气进行氧化, 产品氢过氧化物经三级蒸发提浓到90%, 氧化过程中加 Na_2CO_3 溶液中和反应生成的酸。

氢过氧化物在分解罐中用硫酸进行分解, 得粗丙酮和粗苯酚, 经过分离精制得到精丙酮和精苯酚。

甲基苯乙烯 (αMS) 作为副产品回收。

重组份经加热裂解回收部分轻组份后作燃料处理。

(2) 部分设备的操作条件:

①氧化器 压力: 4.7公斤/厘米²

温度: 225°F (107°C)

氧化尾气中含 O_2 3.5~6.5% (去实验室分析1—2次/班)

②氢过氧化物提浓操作。

现在实际操作指标:

闪蒸 氢过氧化物浓度45%

一级提浓 69%

二级提浓 90%

③分解:

分解用硫酸以循环液配制, 其浓度为0.2%

④分离精制系统:

甲基苯乙烯 (α MS) 以副产品形式出厂, 该系统用三个分离塔来完成。

5. 三废

(1) 废气: 尚未设置专用的放空装置, (如氧化塔尾气等) 由于装置在160%负荷下运转, 相应的措施, 并未配上。在装置附近有物料的气味 (如丙酮拔顶塔侧线出料管并未很好处理。附近乙醛味甚浓)。

(2) 废水: 现在排出的废水量为70加仑/分钟 (~250升/分钟)。包括各种从系统中排出的生产废水、地面冲洗水、雨水等, 没有处理, 直接排入地下1000—1700米的深井 (这是美国政府在1970年前同意的处理方法)。

(3) 废渣: 主要是重组份

排出量 ~90公斤//吨苯酚

热值 16,500英热单位/磅 (~9,150千卡/公斤)

6. 生产中原料及公用系统实际消耗 (1977年实际消耗额)

项 目	消 耗 额
(1) 异丙苯	1494.3公斤/吨苯酚
(2) 燃料 (加热导生炉)	— (未提)
(3) 蒸汽	6,335公斤/吨苯酚
(4) 冷却水	— (未提)
(5) 电 (包括照明用电)	312千瓦时/吨苯酚
(6) 其他产品或副产品	
①丙酮	624.7公斤/吨苯酚
②甲基苯乙烯	93公斤/吨苯酚
③重组份	86.5公斤/吨苯酚

7. 投产以来的一些经验教训

(1) 粗苯酚塔塔底有腐蚀, 过去用*304钢, 现改用*316钢。

(2) 重组份塔, 由于有盐存在, 也有腐蚀准备改用新型钢材, 同时在操作上也要多进行冲洗工作。

Kellogg公司人员认为改用*304, *316钢材后, 这个问题可以解决~包括阀门在内。

(3) 1977年检修情况:

粗苯酚系统更换了2—3个加热器。

泵的维修工作, 主要是更换填料及密封装置, 没有发生过更换整个泵的事。

(4) 堵塔和洗塔问题:

① α MS塔 (甲基苯乙烯塔) 有结垢现象, 但没有发生过堵塔, 每2—3个月洗一次, (洗塔时停止进料) 每次需8—16小时。

②粗丙酮塔每2—3个月也需要洗一次塔。

③现在新装置利用加大中和分离器的容量,使洗塔时间延长到6个月。同时,增加“比重”在线测定仪,以防止 Na_2SO_4 浓度过高,发生沉淀问题。

(5)生产期间发生过的问题:

①氧化器在某次雷击过程中,装置突然停电,使氧化器物料温度增高,由于及时启用了氧化器内专设的事故冷却系统,防止了事故的发生。

事故冷却系统是设置在氧化器内的盘管冷却器,不是向塔内直接喷入冷却水。

②某次,分解罐的冷却水中断,使分解罐内物料温度上升,压力增高,最后造成爆破片破裂,大量分解物料液冲入事故罐。

8. 其他

在参观该厂时有Kellogg公司及Hercules公司的代表陪同在一起。Kellogg公司的陪同人员对该厂苯酚生产中异丙苯消耗量较高及氢过氧化物提浓系统的操作指标提出了看法。

(1)异丙苯消耗指标过高的原因:

①氧化器容量小,没有按最佳操作条件配置;

②甲基苯乙烯没有加 H_2 回收异丙苯的措施,致使异丙苯的消耗量较高。

(2)蒸汽消耗量过高的原因:

①原装置对于热量利用没有充分考虑。

②工艺与工程在产量增高的要求下没有进行相应的改进。

(3)重组份塔塔底组份达不到原设计要求,是由于在超负荷下操作。

(4)氢过氧化物溶液提浓系统的操作指标Kellogg公司有关人员认为应采用下述指标较为安全:

闪蒸	氢过氧化物	25%
一级提浓	氢过氧化物	55%
二级提浓	氢过氧化物	80%

9. 新装置 生产超纯苯酚

能力1.8亿磅/年(~8.4万吨/年)

分离精制系统塔组规格见表3。

表3 分离精制系统塔组规格

名 称	塔径(米)	塔高(米)
粗丙酮塔	2.8	48
丙酮拔顶塔	1.3	42.5
丙酮提浓塔	1.0	13
丙酮精制塔	2.3	46
甲基苯乙烯拔顶塔	1.8	54
甲基苯乙烯尾气回收塔	1.15	41
粗甲酚塔	2.0	46.5
脱羟塔	2.10	51
精酚塔	2.10	29.5
重组份塔	利用老装置	

说明:

(1)甲基苯乙烯分离精制系统老装置有3个塔,新装置只用2个塔。

(2)新装置对甲基苯乙烯仍作为副产品回收。

(3)氧化器

新旧装置共用氧化器7台,其规格为:

直径 3.6米

高度 21.5米

(4)上述分离精制系统塔组高度包括塔裙在内。

(5)新装置中氧化器排出的尾气,经冷却后,用树脂吸附处理,使尾气中异丙苯含量降低到1ppm后排出。

间 甲 酚

(一)异丙基甲苯法间甲酚概况(Pullman Kellogg公司)

间甲酚是杀螟松、速灭威等农药的主要原料。采用甲苯烃化成异丙基甲苯再进而制成间

甲酚的技术，除日本已有工业化生产外，在美国尚未进入工业生产。

美国Hercules公司曾计划与Koppers公司联合将在Higgins厂的22,500吨/年的苯酚装置改建为15,000吨/年的对甲酚装置，为合成抗氧化剂BHT提供原料以解决当时松节油原料不足问题。(Higgins厂亦生产过对甲酚和抗氧化剂BHT)。

异丙基甲苯法生产间(对)甲酚的过程可分为四个单元：

1. 甲苯和丙烯经化生产混合异丙基甲苯(其合成方法和异丙苯相同，为UOP公司专利)。
2. 混合异丙基甲苯异构化生成富间异丙基甲苯(Hercules公司专利)。
3. 富间异丙基甲苯经分子筛分离取得高纯度间—或对—异丙基甲苯(UOP公司专利)。
4. 间(对)异丙基甲苯氧化、分解、分离、精制分别取得间甲酚或对甲酚(Hercules公司专利)。

对甲酚进一步与异丁烯经化生成抗氧化剂BHT。

为了改建工程的需要，Hercules公司和UOP公司分别对混合异丙基甲苯的异构化和混合异丙基甲苯的分子筛分离技术进行了研究和中试，并委托Kellogg公司承担改建工程的设计。后来由于没有取得美国政府的同意，改建计划中止，这时大部分改建工程设计已完成。

(二) 甲苯的经化技术—异丙基甲苯的合成(UOP公司)

甲苯经化生成异丙基甲苯的技术基本上与异丙苯的合成相似。大分子比的甲苯与丙烯在经化反应器中自下而上地流经固体磷酸催化层，其温升与各催化层的温度分布亦与异丙苯的生产过程类似，工艺流程可参见苯酚部分。

1. 投料比

$$C_7H_8:C_3H_6=8:1 \text{ (分子比)}$$

$$C_3^0:C_3^=2:1$$

2. 原料规格

(1) 甲苯 C_7H_8	99.85% (重量百分数)
对二甲苯	<0.066
苯	<0.082
非芳烃	<0.057
比重 $20^\circ/4^\circ C$	0.865~0.868
初沸点	110.3°C
终沸点	111.0°C
溴值	<0.1
(2) 丙烯	
C_3H_6	99.0 (分子量百分数)
C_3H_8	1.0
C_2H_4	<10ppm

3. 烃化反应器及精制系统的操作条件 (表 4)

表 4

设 备 名 称	压 力 (磅/英寸 ²)	温 度 (°F)	
		塔 顶	塔 底
烃 化 器	500		380
闪蒸塔 (第一精馏塔)	275	400	440
脱丙烷塔 (第二精馏塔)	225	140	240
苯循环塔	25~40	320	465~470
*异丙基甲苯塔	40	320	460

*苯循环塔与异丙基甲苯塔操作条件相同, 可能记录有误。

4. 产品 (异丙基甲苯) 组成 (重量%)

o-异丙基甲苯 44%	} 占总馏份的95%
m-异丙基甲苯 23%	
p-异丙基甲苯 33%	

重组份

附: Kellogg公司介绍: 间甲酚报价中采用的设计数据 (甲苯烃化部份)。

o-异丙基甲苯	41%
m-异丙基甲苯	21%
p-异丙基甲苯	31%
二异丙基甲苯	7%

(三) 混合异丙基甲苯的生产 (Coastal States Petrochemical厂, Corpus Christi)

1970年该厂为解决甲苯过剩问题, 曾用异丙苯生产装置进行甲苯烃化, 试生产异丙基甲

表 5

项 目	70年9月10日		70年9月11日	
	塔 顶 组 成	塔 底 组 成	塔 顶 组 成	塔 底 组 成
C ₃ (芳烃)			4.8	
异丙苯	4.7*		2.7*	
未知物			22.6	
p-异丙基甲苯	30.0	4.2	35.1	
m-异丙基甲苯	27.1	1.4	25.5	
o-异丙基甲苯	38.2	11.0	6.4	
塔底组份沸程				
190—203℃	5.0%		57.6%	
203—219℃	18.4%		9.9%	
219—232℃	55.0%		28.3%	
232—253℃	1.0%		3.0%	
253—283℃	3.9%		1.1%	
283—318℃	0.1%		0.1%	

附: 1. *为由异丙苯生产转为异丙基甲苯生产时, 塔中未清洗的残留组份。

2. 根据上述情况分析: 该资料系刚转产时的记录, 操作技术亦尚未稳定。

3. 分析仪器使用气液相色谱仪, 表中单位为重量百分数。