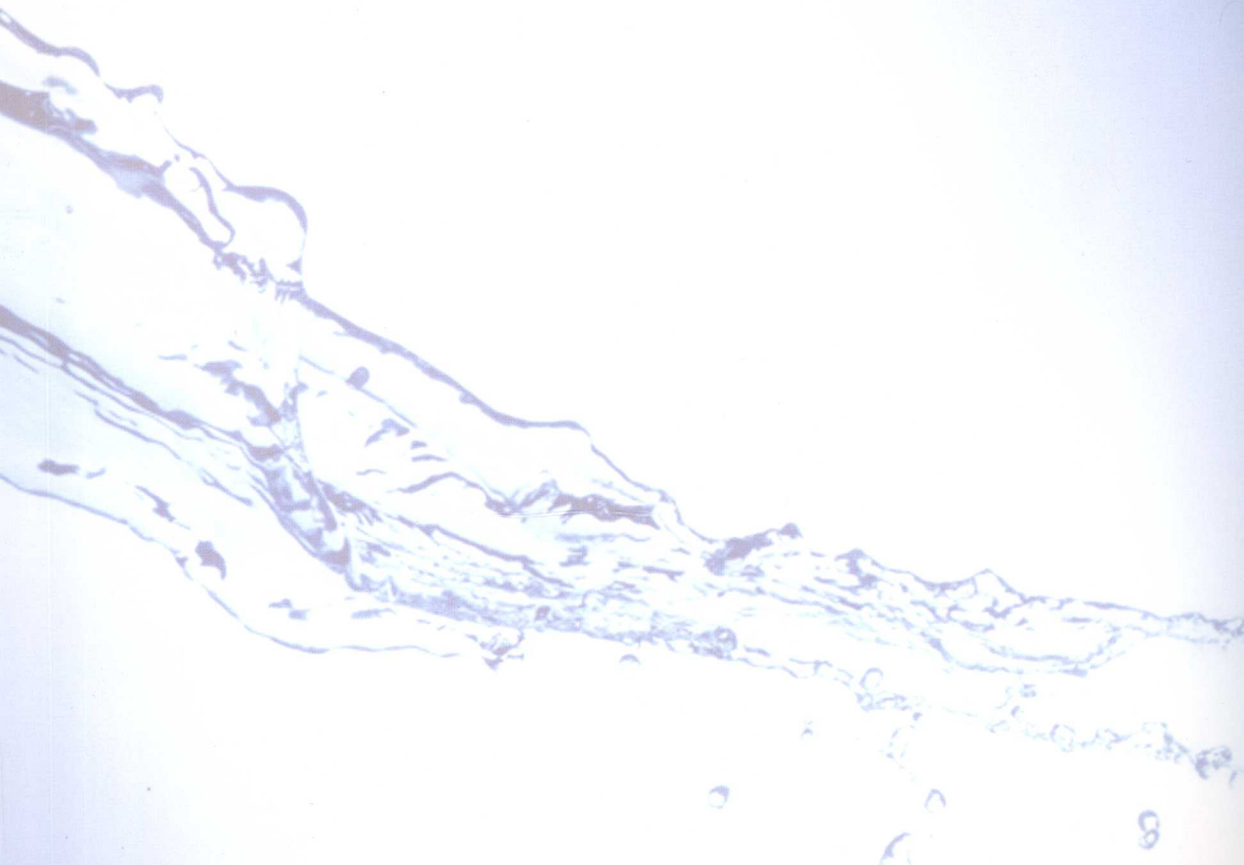


异丙苯法苯酚丙酮

■ 清洁生产技术

王 永 健 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

异丙苯法苯酚丙酮 清洁生产技术

王永健 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了苯酚丙酮两种基本有机原料国内外市场需求、生产工艺和研究开发的概况;论述了异丙苯法生产苯酚丙酮清洁生产工艺技术;重点介绍了环境友好的合成异丙苯工艺、异丙苯氧化以及过氧化氢异丙苯分解反应等方面的研究成果。

本书可供从事苯酚丙酮以及相关行业领域的工程技术人员、研究人员和高等院校师生阅读和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

异丙苯法苯酚丙酮清洁生产技术/王永健编著.—北京:
中国石化出版社,2009
ISBN 978-7-5114-0080-2

I.异… II.王… III.①苯酚-生产-无污染技术②丙
酮-生产-无污染技术 IV.TQ243.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 162687 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者
以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编:100011 电话:(010)84271850
读者服务部电话:(010)84289974
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail:press@sinopec.com.cn
北京科信印刷厂印刷
全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 12.25 印张 211 千字
2009 年 9 月第 1 版 2009 年 9 月第 1 次印刷
定价:28.00 元

前 言

苯酚、丙酮作为重要的化工原料,其应用领域极为广泛,市场前景值得期待。有关数据显示,目前在全球范围内共有 60 余套苯酚、丙酮装置在运行中,到 2011 年,预计全球市场苯酚、丙酮的需求量将超过 2700×10^4 t。国内早在 1970 年就建成投产了第一套采用异丙苯法生产苯酚、丙酮的万吨级工业装置,对异丙苯法生产苯酚、丙酮的技术研究工作也随之展开。

经过近 60 年的发展,目前异丙苯法生产苯酚、丙酮工艺在低能耗、高产出、低污染、低排放(三低一高)方面有了质的变化。其产品收率可达 96.9%,产品质量可达到并超过生产聚碳酸酯级双酚 A 对产品质量的标准要求,每吨苯酚排放的废水量和废渣量比 10 年前下降了 70% 左右。异丙苯法生产苯酚、丙酮的技术可以在达到“三低一高”要求的条件下,基本实现装置全流程生产的清洁化。

30 几年来,国内外学者从未停止过对异丙苯法生产苯酚、丙酮技术的研究工作,相继取得了一系列重大成果。国内以燕山石化公司为代表的一批生产企业,通过与相关科研院所、高等院校的合作,逐渐形成了一批具有自主知识产权的专有技术,在节能减排、环境保护等方面取得了明显成效,创造了巨大的社会效益和经济效益。进入 21 世纪,环境保护、清洁生产、绿色化学等现代理念逐渐深入人心,先进的异丙苯法苯酚丙酮生产技术的研发、应用工作更显迫切和重要。

本书立足于国内外苯酚、丙酮行业,并结合国内部分企业的应用现状,就苯酚、丙酮清洁生产技术的科研开发以及实际应用中,在节水减排、“三废”治理等方面所取得的最新成效展开论述,以期理论联系

实际，多角度地展示异丙苯法苯酚丙酮生产技术的优势和效果。同时，为了方便读者更好地了解异丙苯法苯酚丙酮的清洁生产技术，重点介绍了环境友好催化剂的研究与绿色工艺的开发，并就国内外异丙苯法苯酚丙酮生产技术的发展进行了展望。

本书编写过程中，采用了中国石化北京燕山分公司提供的部分数据和图表，在此深表感谢。参与本书编写工作的还有徐传海、张佩君、王延军、曹钢、张建安、邵芙蓉、郭卫玲等同志，在此一并致谢。

鉴于能力和水平有限，书中难免存在疏漏和不足之处，欢迎读者批评指正。

编 者

2009年8月

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 苯酚丙酮产能和消费	(2)
1.2 苯酚丙酮的生产方法	(4)
1.2.1 苯酚的生产方法	(4)
1.2.2 丙酮的生产方法	(5)
1.3 异丙苯法苯酚丙酮清洁生产工艺	(5)
1.4 苯酚丙酮生产工艺的研究与开发	(6)
参考文献	(6)
第2章 苯酚丙酮生产技术	(8)
2.1 苯酚丙酮的生产方法	(8)
2.1.1 生产苯酚的各种方法	(8)
2.1.2 生产丙酮的各种方法	(14)
2.2 异丙苯法苯酚丙酮生产概况	(16)
2.2.1 异丙苯法苯酚丙酮生产发展概况	(16)
2.2.2 国外及我国台湾地区异丙苯法苯酚丙酮生产能力	(17)
2.2.3 国内(不包括台湾地区)异丙苯法苯酚丙酮生产情况	(19)
2.3 异丙苯的生产方法	(20)
2.3.1 苯与丙烯的烷基化反应机理	(20)
2.3.2 传统的异丙苯生产方法	(21)
2.3.3 合成异丙苯的沸石催化技术	(22)
2.4 异丙苯法苯酚丙酮生产技术	(28)
2.4.1 反应原理	(28)
2.4.2 苯酚丙酮生产工艺	(31)
2.5 KBR 技术	(33)
2.5.1 KBR 工艺流程	(33)
2.5.2 脱除分解液中钠离子工艺的研发	(35)
2.5.3 AMS 选择加氢制异丙苯	(37)

2.6	英力士(Ineos)技术	(38)
2.6.1	英力士工艺流程	(38)
2.6.2	英力士 CHP 分解反应技术	(39)
2.6.3	苯酚中脱除羟基丙酮(HA)的工艺	(41)
2.6.4	节能措施	(42)
2.7	Sunoco/UOP 技术	(44)
2.7.1	氧化单元	(44)
2.7.2	提浓单元	(46)
2.7.3	分解单元	(46)
2.7.4	中和单元	(47)
2.7.5	丙酮精制单元	(48)
2.7.6	苯酚蒸馏和精制单元	(48)
2.7.7	苯酚回收单元	(49)
2.7.8	AMS 加氢单元	(49)
2.8	ILLA 工艺技术	(50)
2.8.1	ILLA 开发的苯酚丙酮工艺流程	(50)
2.8.2	氧化工艺研究	(51)
2.8.3	过氧化氢异丙苯(CHP)的分解工艺	(52)
2.8.4	苯酚精制工艺	(54)
	参考文献	(54)
第3章	苯酚丙酮清洁生产工艺的研究与开发	(59)
3.1	异丙苯合成工艺	(59)
3.1.1	传统工艺存在问题	(60)
3.1.2	分子筛催化剂的研究与开发	(64)
3.1.3	异丙苯合成工艺条件的研究	(70)
3.1.4	反应器的放大	(78)
3.1.5	应用实例	(86)
3.2	异丙苯氧化反应研究	(92)
3.2.1	氧化原料异丙苯的碱洗	(92)
3.2.2	氧化反应型式的研究	(93)
3.2.3	氧化反应器的稳态模拟	(94)

3.2.4 应用实例	(95)
3.3 CHP 分解反应研究	(99)
3.3.1 分解反应催化剂研究	(99)
3.3.2 分解反应器的研究	(102)
3.3.3 分步分解的研究	(103)
3.3.4 应用前景	(104)
3.4 AMS 加氢工艺研究	(104)
3.4.1 加氢催化剂的筛选	(104)
3.4.2 加氢反应工艺条件	(106)
3.4.3 应用实例	(110)
3.5 苯酚精制	(110)
3.5.1 苯酚精制工艺现状	(111)
3.5.2 化学法脱除杂质工艺的优化	(112)
3.5.3 应用实例	(114)
3.6 苯酚焦油的回收利用	(114)
3.6.1 苯酚焦油的热分解反应	(115)
3.6.2 苯酚焦油裂解的工艺流程	(115)
3.6.3 苯酚焦油的催化热裂解研究	(115)
3.6.4 应用前景	(116)
3.7 氧化尾气处理方法的确定	(116)
3.7.1 氧化尾气处理方法	(116)
3.7.2 催化燃烧用催化剂的筛选	(117)
3.7.3 应用实例	(121)
参考文献	(121)

第4章 国内外石油化工(苯酚丙酮)节水减排工艺技术研发

及应用技术进展	(124)
4.1 国内外水资源的现状	(124)
4.2 国外节水减排理论研究及新技术开发	(124)
4.2.1 节水减排理论研究	(124)
4.2.2 节水减排新技术开发	(125)
4.3 国内节水减排措施	(131)

4.3.1 采用节水工艺	(131)
4.3.2 推广空冷技术	(132)
4.3.3 强化对循环水运行和使用的管理	(132)
4.3.4 凝结水回用	(133)
4.3.5 污水深度处理和回用	(134)
参考文献	(141)

第5章 废气治理 (145)

5.1 大气污染物及其来源	(145)
5.1.1 气溶胶态污染物	(145)
5.1.2 气态污染物	(145)
5.2 国外石化装置气态污染物的治理	(145)
5.2.1 VOC 处理/回收技术	(145)
5.2.2 石化原料与产品装卸时废气回收技术	(146)
5.2.3 含酸雾、油雾废气处理技术	(147)
5.2.4 镁法烟气脱硫技术	(148)
5.2.5 污水处理场废气处理	(149)
5.3 国内石化装置废气治理措施	(150)
5.3.1 VOC 处理/回收技术	(150)
5.3.2 苯酚丙酮产品灌装过程中排放废气的治理	(153)
5.3.3 炼厂油品装车过程中排放废气的治理	(156)
5.3.4 烟气脱硫技术	(158)
5.3.5 废水处理系统恶臭治理	(159)
5.3.6 其他废气的治理	(161)
参考文献	(161)

第6章 固体废物的治理 (162)

6.1 固体废物来源及分类	(162)
6.2 固体废物的治理理念	(163)
6.3 石油化工行业固体废物的治理	(164)
6.3.1 石油化工行业固体废物的来源及分类	(164)
6.3.2 石化工业固体废物的治理技术及应用	(165)

6.4 石油化工行业固体废物处理技术的发展方向	(175)
参考文献	(175)
第7章 噪声控制	(176)
7.1 噪声控制基础	(176)
7.1.1 噪声的定义	(176)
7.1.2 噪声的危害	(176)
7.1.3 噪声控制的基本途径	(177)
7.2 噪声防治实例	(177)
7.2.1 治理噪声源事例	(177)
7.2.2 在噪声传播途径上降低噪声事例	(178)
7.2.3 接受点防护措施	(179)
7.3 噪声污染防治任重道远	(179)
参考文献	(179)
第8章 异丙苯法苯酚丙酮清洁生产技术展望	(180)
8.1 反应工艺的研究与开发	(180)
8.1.1 烷基化反应	(180)
8.1.2 异丙苯氧化反应及过氧化氢异丙苯分解反应	(181)
8.2 精制系统的节能降耗	(183)
8.2.1 苯和丙烯烷基化产物的分离	(183)
8.2.2 循环丙酮分离流程的优化	(184)
8.3 异丙苯法苯酚丙酮生产技术的延伸	(185)
参考文献	(185)

第1章 绪 论

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

苯酚(C_6H_5OH)的生产起源于从煤焦油中提取天然苯酚，故苯酚又称为“石炭酸”，此方法是第一次世界大战以前制取苯酚的唯一方法。后来，由于酚醛树脂用途的日益发展，苯酚的需求量猛增，天然苯酚远远不能满足要求，于是产生了磺化碱熔法^[1]合成苯酚的方法。其工艺流程为：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。但此方法由于反应复杂，工艺落后，需要消耗大量的硫酸和氢氧化钠，理论上每生产 1t 苯酚约需 1.04t 硫酸和 1.69t 氢氧化钠，实际用量各约为 1.75t，造成苯酚生产的成本较高；同时，由于副产大量亚硫酸钠和二氧化硫，过程中大量使用酸和碱，造成严重的腐蚀和污染，现已基本淘汰^[2]。此后相继出现了氯化法^[3]、拉西法(氧氯化法)、环己烷法^[4]、甲苯氧化法、苯氧化法^[5]和异丙苯法等。在这些方法中，异丙苯法最具竞争力，其工艺步骤是：苯与丙烯在催化剂作用下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。该工艺最大的特点是可联产丙酮。目前苯酚合成工艺在继续完善异丙苯法的同时，正在向无废、少废、不联产丙酮技术的方向发展。

丙酮(CH_3COCH_3)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，它还是一种良好的溶剂，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^[6]生产丙酮。发酵法技术落后、生产成本高。异丙醇法是以异丙醇-水共沸物(来自丙烯水合制异丙醇装置)为原料，在锌-铜催化剂的作用下，发生脱氢反应，产物经分离提纯后得到丙酮产品。此方法的主要缺点是收率低。由于成本原因，该法逐渐被异丙苯法所替代。异丙苯法工业化以后，联产丙酮产量逐年增多。以美国为例，异丙苯法生产丙酮的产量在 1960 年仅占丙酮总产量的 12.4%，而到 1971 年则猛增到 50%，目前异丙苯法已经成为生产丙酮的主要方法。

1.1 苯酚丙酮产能和消费

从 20 世纪初开始,随着世界石油化学工业的发展,苯酚丙酮工业也有了飞速的发展。2006 年,世界苯酚生产能力约为 $913.2 \times 10^4 \text{t/a}$,与 2001 年相比平均年增长 2.9%,预计 2011 年世界苯酚产能将达到 $1210.1 \times 10^4 \text{t/a}$ 。2006 年,丙酮生产能力约为 $605.2 \times 10^4 \text{t/a}$,与 2001 年相比平均年增长了 4.9%,预计 2011 年世界丙酮产能将达到 $763.8 \times 10^4 \text{t/a}$ 。2001~2016 年世界苯酚、丙酮产能增长情况分别见表 1-1、表 1-2。

表 1-1 2001~2016 年世界苯酚产能

地 区	实际产能/(10^4t/a)		预测产能/(10^4t/a)		平均年增长率/%	
	2001 年	2006 年	2011 年	2016 年	2006~2011 年	2011~2016 年
非 洲	5.0	5.0	5.0	5.0	0.0	0.0
亚 洲	184	293.7	513.6	619	11.8	4.1
中欧和东欧	49.8	60.2	60.2	60.2	0.0	0.0
中 东	0.0	0.0	22	22	0.0	0.0
北 美	298.3	294.1	294.1	319.1	0	1.6
大洋洲	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
南 美	14.1	18.6	23.6	23.6	4.9	0.0
西 欧	242.1	241.6	291.6	291.6	3.8	0.0
总产能	795.3	913.2	1210.1	1340.5	2.9	2.1

表 1-2 2001~2016 年世界丙酮产能

地 区	实际产能/(10^4t/a)		预测产能/(10^4t/a)		平均年增长率/%	
	2001 年	2006 年	2011 年	2016 年	2006~2011 年	2011~2016 年
非 洲	16.7	16.7	16.7	16.7	0.0	0.0
亚 洲	108.5	193.7	315.1	381.2	10.2	3.9
中欧和东欧	30.4	34.0	34.0	34.0	0.0	0.0
中 东	0.0	0.0	12.3	12.3	0.0	0.0
北 美	189.4	184.2	184.2	199.2	0.0	1.6
大洋洲	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
南 美	10.4	13.5	16.6	16.6	4.2	0.0
西 欧	168.9	163.1	184.9	177.4	2.5	-0.8
总产能	525.5	605.2	763.8	837.4	3.0	1.9

世界上最大的苯酚生产国是美国,其次是德国和日本,分别占世界总产能的 32.2%、9%和 8.7%。世界主要的生产商有 8 家,详见表 1-3。这 8 家主要苯酚

生产商的产能占世界总生产能力的 62.6%,其中,多数是苯酚跨国公司,以增加其竞争力。如德国的英力士(Ineos Phenol)公司,它在德国本土的苯酚装置生产规模是 64×10⁴t 苯酚/a,另外还在美国和比利时建有苯酚装置,其规模分别为 54×10⁴t 苯酚/a 和 50×10⁴t 苯酚/a。由于苯酚的市场行情被普遍看好,能为生产商带来很大的利润,因此亚洲、欧洲纷纷新建或扩建苯酚装置。预计未来几年,新增苯酚(不包括中国)产能将达到 63.0×10⁴t 苯酚/a,包括泰国 PTT 苯酚公司和沙特阿拉伯 PMD 公司分别新建一套 20.0×10⁴t 苯酚/a 和 32.0×10⁴t 苯酚/a 的苯酚装置,韩国 LG 化学预计将装置规模由 18.0×10⁴t 苯酚/a 扩大到 24.0×10⁴t 苯酚/a,韩国锦湖 P&B 化学也会将加工能力由 27.5×10⁴t 苯酚/a 扩大到 32.5×10⁴t 苯酚/a。不论是新建的还是现有的苯酚装置,除了美国 Noveon Kalama 公司、荷兰 DSM 化学品公司和日本千叶苯酚公司采用的是甲苯-苯甲酸法外,其余 90% 以上的苯酚装置均采用异丙苯法生产。

表 1-3 世界苯酚主要生产商

序 号	生产商	产能/(10 ⁴ t/a)	序 号	生产商	产能/(10 ⁴ t/a)
1	德国 Ineos Phenol	186.0	5	西班牙 Ertisa	60
2	美国 Sunoco	92.7	6	意大利 Polimeri Europa	48
3	日本三井	84	7	台湾化学纤维公司	40
4	美国 Shell	60	8	美国 Mount Vernon Phenol	34

目前世界范围内只有 3 个厂家采用异丙醇脱氢法生产丙酮,其余全部采用异丙苯法,丙酮作为异丙苯法苯酚生产的副产物,每产 1t 苯酚可同时产 0.6t 丙酮。因此,世界上最大的丙酮的生产国家和生产商的情况基本与苯酚相同。

我国苯酚工业起步于 20 世纪 70 年代。1970 年,燕山石化建成国内第一套万吨级苯酚丙酮装置,1986 年又从日本引进一套年产 8.0×10⁴t 苯酚丙酮装置。目前,国内(除台湾地区)共有五大苯酚生产厂家:中国石化上海高桥分公司、中国石化北京燕山分公司、中国石油吉林石化公司、蓝星新材料哈尔滨公司和香港建滔公司。这五大苯酚生产厂家均采用异丙苯法。2008 年,中国大陆苯酚产能达到 63.75×10⁴t/a,丙酮产能达到 38.25×10⁴t/a(见表 1-4)。

表 1-4 中国苯酚丙酮生产能力 10⁴/a

生产厂	装置所在地	装置规模	苯酚产能	丙酮产能	备 注
燕山石化公司	西 区	16.0	10	6	2003 年扩能
	东 区	10.0	6.25	3.75	2001 年扩能
高桥石化公司	漕 泾	20	12.5	7.5	2005 年 1 月 10 日开车,4 月出产品,使用上海赛科公司的丙烯为原料
	浦 东	12	7.5	4.5	两套装置

续表 1-4

10⁴/a

生产厂	装置所在地	装置规模	苯酚产能	丙酮产能	备 注
蓝星新材料 哈尔滨分公司		12	7.5	4.5	由 4.5×10 ⁴ t 扩能到 12×10 ⁴ t, 2005 年 11 月投产
吉化公司		12	7.5	4.5	拟于 2009~2011 年投建 1 套 15.6×10 ⁴ /a 的苯酚装置
建滔化工		20	12.5	7.5	2007 年 12 月投产
合 计		102	63.75	38.25	

另外,天津石化公司于 2008 年 2 月动工,正在建设一套年产能达 35×10⁴t 的苯酚丙酮生产装置,预计该装置苯酚产能为 22×10⁴/a,丙酮产能为 13×10⁴/a。装置建成后,我国苯酚丙酮的总产能将达到 137×10⁴/a。

据 SRI 咨询公司分析师 Elvira Greiner 报告显示,全球苯酚消费需求将以年均 4%~4.5% 的速度稳步增长至 2010 年^[7],其中,亚洲尤其是中国将成为需求增长最快的国家和地区。国内苯酚需求增长点主要还是集中在传统的树脂行业,用于摩擦材料、耐火材料生产的苯酚将逐渐成为新的需求亮点。预计未来 5~10 年,我国丙酮的消费结构将会发生较大的变化,双酚 A、甲基丙烯酸甲酯及甲基异丁基甲酮(MIBK)等产品对丙酮的需求量所占比例将明显增大^[10]。国内北京燕山石化、上海高桥石化和天津石化等下游双酚 A 新建装置的建成投产将会带动苯酚消费量的增加,也吸引了国内外许多苯酚生产商在中国新建或扩建装置,以提高其在中国苯酚市场的竞争力。例如,蓝星新材料哈尔滨公司计划将产能由 12×10⁴/a 扩大到 20×10⁴/a,上海高桥石化公司计划将产能由 20×10⁴/a 扩大到 30×10⁴/a,德国 Ineos 集团公司计划在江苏张家港建成一套 40×10⁴/a 苯酚丙酮装置。这些新建或扩建装置投产后,我国苯酚丙酮产能将大大提高,预计到 2016 年,我国将新增产能 93×10⁴/a,总产能将达到 195×10⁴/a。届时,国产苯酚丙酮将逐渐取代进口产品。

1.2 苯酚丙酮的生产方法

1.2.1 苯酚的生产方法

20 世纪以来,国外陆续开发出磺化法、氯化法、拉西法(氧氯化法)、环己烷法、甲苯氧化法和苯氧化法等生产苯酚的方法。其中以磺化法为主,但是此法原材料和能源消耗大、副产物多。1949 年,前苏联建成了第一套异丙苯法生产

苯酚丙酮的装置,使得异丙苯法苯酚丙酮生产技术得以迅猛发展。到 20 世纪 70 年代,全球范围内异丙苯法苯酚丙酮生产技术已经形成了六大流程,即美国的赫格里斯-BP 流程^[8]、美国的联合化学公司(Allied Chemical Co.)流程^[9-12]、环球油品公司(UOP)流程^[13]、法国的罗纳-普朗克(Rhone-Poulenc)流程^[14-17]、德国的酚化学公司(Phenol Chem Co.)流程^[18-21]、意大利树脂公司(Società Italiana Resina)流程^[22-23]和前苏联流程。随着异丙苯法研发工作的开展,其工艺流程不断完善,到 20 世纪末,各个国家开发的流程和采用的技术有逐渐接近的趋势。

1.2.2 丙酮的生产方法

丙酮一般有 3 种完全不同的工艺:20 世纪早期成功开发出以植物为原料的发酵法和后来开发的异丙醇脱氢法及异丙苯法生产苯酚联产丙酮的工艺。

采用异丙苯法突出的优点是同一个装置可以生产出两种产品,产品成本低,市场竞争力强。但是这一方法也有不足之处,主要体现在以下几个方面:①流程长,设备多,腐蚀性大。由于原料和产品要经过三个化学反应工序,每一个反应产物都需要有一个分离和精制工序。其生产流程在基本有机原料生产中属流程长、设备多的工艺。由于反应的副产有机酸腐蚀性大,对设备管道材质要求较高。②副产物多。生产过程中三个反应都有副产物,每生产 1t 苯酚大约排出 100kg 左右的“焦油”。③装置排放的废水、废气和废渣的处理要求高,难度大。

1.3 异丙苯法苯酚丙酮清洁生产工艺

对于石油化工行业,特别是对苯酚行业来说,如何进一步减少污染物的产生,如何深度治理“三废”,减轻对人类健康和环境的危害就成为贯彻清洁生产法首要的任务。异丙苯法苯酚生产企业通过开发并采用新技术、改进现有工艺、消除瓶颈、精心操作、淘汰落后装置等一系列措施,使苯酚丙酮的生产逐步走上了清洁生产的道路,实现了经济与环境的协调发展。

需要指出的是,在推进异丙苯法苯酚丙酮清洁生产技术的过程中,所取得的每一个进步,都与开发绿色化学工艺有关。其中,采用分子筛催化剂合成异丙苯就是一个突出的例证。

异丙苯是合成苯酚丙酮的中间体,在 20 世纪 90 年代以前,其生产方法主要有美国环球油品公司(UOP)开发出的以固体磷酸作催化剂的工艺技术(简称为 UOP 法),美国科学设计公司(Scientific Design Company)开发出的以三氯化铝作催化剂的工艺技术(简称 S.D 法)。采用 S.D 工艺时,过程总收率高(98.5%~

99%),但由于采用三氯化铝作催化剂,排放的污水量大(约 1.5t 水/t 异丙苯)。采用 UOP 工艺时污水量少,但是反应总收率低(92%~95%),每年更换的失活催化剂含有磷酸,作为固体废物很难处理。

自 20 世纪 60 年代开始,世界各大公司开始转向开发无腐蚀、无污染的新型固体酸催化生产异丙苯的新技术。1992 年,道化学公司(Dow)首次采用分子筛催化剂进行烷基转移化反应以来,分子筛催化合成异丙苯工艺取得很大进展。1996 年美国吉昂公司(Georgia Gulf)采用 Mobil-Badger 技术建成了第一套以分子筛为催化剂的异丙苯生产装置^[24]。该装置的投产,标志着采用环境友好催化剂合成异丙苯的时代已经到来。随后,UOP、Mobil/Badge、Dow/Kellog、EniChem、CD-Tech 等公司也推出了类似的技术。

在中国,中国石化北京燕山分公司与高等院校合作,从 1992 年起,开展了以分子筛做催化剂合成异丙苯的研究工作,1998 年利用这一研究成果,对原有的以 S.D 法生产异丙苯的装置进行改造。改造后运行数据表明,装置节能降耗效果显著,“三废”排放大幅度降低,实现了化工污水的零排放,如 $8.5 \times 10^4 \text{t/a}$ 异丙苯装置,年节约蒸汽 $4.35 \times 10^4 \text{t}$,节约用电 $210.12 \text{kW} \cdot \text{h}$,节约用水 $7.47 \times 10^4 \text{t}$ 。

1.4 苯酚丙酮生产工艺的研究与开发

经过几十年的发展,异丙苯法生产苯酚丙酮的工艺技术已成为当今清洁的生产方法。它经历了由腐蚀和污染严重的磺化法到清洁的异丙苯法苯酚生产技术,由以固体磷酸作催化剂和三氯化铝作催化剂,发展到采用环境友好的分子筛催化合成异丙苯工艺,减少了过程污染物的产生,降低了原材料和能源的消耗,最大程度地提高了产品质量,在苯酚丙酮清洁生产的道路上取得了重大成绩。

为了进一步推广异丙苯法苯酚丙酮清洁生产的成果,实现苯酚丙酮生产全过程的清洁化,我们期待通过技术进步,在异丙苯氧化反应和过氧化氢异丙苯分解反应单元采用环境友好的催化剂,使整个生产工艺成为真正的绿色化学工艺。此外,研究与开发出一种新的工艺路线,例如苯一步法直接氧化生成苯酚,也将是人们下一步努力的方向。

参考文献:

- [1] 锦西化工厂苯酚技术组.磺化碱熔法合成苯酚[M].北京:化学工业出版社,1978.
- [2] 罗茜,刘洪.苯酚合成方法的绿色化学分析[M].西昌学院学报:自然科学版,2006,20(3):9.
- [3] Kirk-Othmer.Encyclopedia of chemical technology:vol 10[M].2nd ed.The Interscience Ency-

cllopedia Inc, 1963.

- [4] Ibid, 1963(1): 163.
- [5] Princeton. Hydrocarbon Processing, 1962, 41(3): 129-34.
- [6] ASINGER F. Mono-Olefins[M]. London: Pergamon Press, 1968.
- [7] 汪南. 未来几年全球苯酚/丙酮市场前景看好[J]. 中国石油和化工经济分析, 2006(19): 35.
- [8] Hooker Chemical Corp. Hydrocarbon Processing, 1971, 50: 187.
- [9] Allied Chem. Cumene Oxidation: GB, 999441[P]. 1963
- [10] JORIS G G. Recovery of Phenol and Alphenmethystyrene from Cumene Oxidation Reaction Mixtures: US, 2757209[P]. 1956
- [11] BRUNDEGE, ARTHUR J. DOVER. Purification of Acetone: GER, 2037275[P]. 1972
- [12] SCHWANEKE F C. Cooking Vessel: US, 2910571[P]. 1959.
- [13] POJADO P R. Hydrocarbon Processing, 1976, 55(3).
- [14] Rhone-Poulenc SA. Production of Phenols and Carbonyl Compounds: GB, 721700[P]. 1955.
- [15] MAURICE F, ANDRE P. Improvements in or Relating to the Production of Phenols: GB, 768715 [P]. 1957.
- [16] Rhone-Poulenc SA. Processing for the Separation of the Anti-decomposition Products of Cumene Hydroperoxide by distillation: GB, 782865[P]. 1957.
- [17] BERTHOUX J. Purification of Impure Phenols by Distillation with an Organic Solvent: US, 3169101[P]. 1965.
- [18] VINCENT O, RONALD E H. Verfahren zur Herstellung von Dialkylzinndihalogeniden: GER, 1668573[P]. 1970.
- [19] HEINRICH S, HAUSCHULZ. Verfahren und Vorrichtung Durchfuehrung der Oxydation von Alkylaromatischen oder hydro-Aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Hydro-Peroxyden: GER, 1175236[P]. 1964).
- [20] HEINRICH S, HAUSCHULZ. Verfahren zur Gewinnung von Alpha-Methylstyrolfreiem Phenol und Alpha-Methylstyrol aus Rohphenol, das durch Spalten von Cumolhydroperoxyd erhalten worden ist: GER, 1230034[P]. 1966.
- [21] ADOLF S D. Verfahren zum Erhoehen des Klebepunktes von Naphthylaminabfallpech: GER, 378065[P]. 1961.
- [22] ATTILIO M, CESARE R. Verfahren und Vorrichtung zum Kontinuierlichen Katalytischen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, Besonders Cumolhydroperoxyd, mit Schwefelsaeure: GER, 1443329[P]. 1970.
- [23] Sir Soc Italiana Resine SPA. Method of Purifying Phenol: BP, 1171854[P]. 1969.
- [24] CANFIELD R C, COX R P, MCCARTHY D M. The new cumene process: efficient and economical[J]. Chemical Engineering Progress, 1996, 82(8): 36-40.