

## 以煤为原料生产苯的工艺流程

免责声明：上海矿山破碎机网：<http://www.jawcrusher.biz>本着自由、分享的原则整理以下内容于互联网，若有侵权请联系我们删除！

上海矿山破碎机网提供沙石厂粉碎设备、石料生产线、矿石破碎线、制砂生产线、磨粉生产线、建筑垃圾回收等多项破碎筛分一条龙服务。

联系我们：您可以通过在线咨询与我们取得联系！周一至周日全天竭诚为您服务。



客服中心

服务时间：24小时服务

更多相关设备问题，生产线配置，设备报价，设备参数等问题

可以**免费咨询**在线客服帮您解答 | 24小时免费客服在线

一分钟解决您的疑惑

**点击咨询**



### 以煤为原料生产苯的工艺流程

年，世界异丙苯生产能力达到Mt左右，生产的异丙苯一小部分作汽油添加剂及制合成香料等，绝大部分（%以上）用于生产苯酚丙酮。反应一般在常压和苯直接羟基化制苯酚的技术新进展摘要：介绍了以NOO以及HO为氧化剂苯直接羟基化制备苯酚的技术新进展，并提出了今后的发展前景。

关键词：苯酚羟基化氧化中国分类号：TQ+苯酚（Phenol）俗称石炭酸，是一种重要的有机化工原料，主要用于生产酚醛树脂己内酰胺双酚A己二酸苯胺烷基酚以及水杨酸等，此外以煤为原料生产苯的工艺流程还可能用作溶剂试剂和消毒剂等，在合成纤维合成橡胶塑料医药农药香料染料以及添作料等方面具有广泛的应用。

最早的苯酚化学合成法是由美国孟山都公司首次研究开发成功的苯磺化法，此后又相继出现了氯苯法甲苯氧化法环己酮-环己醇法异丙苯法以及苯直接氧化法等生产方法。丙酮的一个主要用途是用作合成有机玻璃单体甲基丙烯酸酯的原料，近年来甲基丙烯酸酯的生产逐渐改用异丁烯和异丁烷法，对其需求量正在不断减少。另外丙酮易挥发，对臭氧层有破坏作用，因此从整体上来说对丙酮的需要一个精制过程，需要消耗大量的能量来回收和使用未反应的苯和异丙苯。

## 以煤为原料生产

目前研究的氧化剂类型主要有氧过氧化氢以及一氧化二氮等，开发的高效催化剂类型主要有H-ZSM-负载ZSM-(Fe-ZSM-Na-ZSM-)钛硅沸石TS-以及羟基磷灰石等。以NO为氧化剂的氧化工艺美国Solutia公司和俄罗斯保莱斯考夫(Boreskov)催化剂研究所(BIC) [ ]共同研究开发出无联产丙酮的苯直接氧化生产苯酚新工艺——AlphOx工艺。BIC对催化剂进行的反复实验结果表明，含有铁的酸性ZSM-和ZSM-沸石催化剂用00~ 水蒸气处理小时之后，可极大地提高苯酚的产率，抑制苯与NO的燃烧反应，延缓催化剂的失活，催化剂半周期寿命可以达到~天。另外，苯氧化催化剂可在高温下用空气吹扫失活的催化剂床层进行再生，再生后的催化剂可完全恢复活性，而且在再生次后仍有催化功能的组成最好含Fe0%(w)，且SiO与AlO的比率为1。美国斯坦福研究所对AlphOx法技术经济评价数据表明，该法的总固定资金投资比一套同等规模的异丙苯法苯酚生产装置要低，其净生产费用具有竞争力，而且不受丙酮市场波动的影响。“AlphOx”法苯酚工艺选择性高流程简单产生的废弃物不足原料苯量的%，并能有效地将苯酚生产装置与已二酸装置整合起来，这样既可以有效地利用已二酸生产过程中产生的废NO，又能将苯酚用于生产已二酸，或作商品销售，因而对已二酸生产厂商非常具有吸引力。但目前中试研究结果表明催化剂的选择性/连续运转周期较差，以NO计苯酚选择性较低，因而离实现工业化生产以煤为原料生产苯的工艺流程还有一定的距离。

最近，Solutia和GTC技术公司 [ ]开发出一种据称可最大程度养活丙酮副产物的一步法苯酚生产工艺。该工艺是苯与一氧化二氮(NO)在沸石催化剂上高选择性氧化气相反应，苯酚收率较高，而且不消耗丙烯，也不副产丙酮。

该反应器原料是NO苯和惰性组分(NCO和HO)，AlphOx反应是放热反应，反应器绝热操作。一台气体循环塔从未反应的苯和粗苯酚中分出反应器尾气，塔顶所得的氮气循环至反应器，塔底物料送至苯汽提塔以从粗苯酚中回收苯，粗苯酚送至提纯工序。在重组分塔中，来自苯汽提塔的粗苯酚在粗苯酚塔中汽提除去重组分，轻质苯酚物流送至提纯塔以分离轻组分，最终产物送至苯酚精制塔获得树脂级苯酚。

与传统生产路张比较，该工艺的优越性在于降低了投资费用，也降低了原料和公用工程费用，提高了苯酚选择性，降低了废物生成量，不副产丙酮。中科院兰州化物所 [ ]分别用FePOFePO/SiOFeAlPO为催化剂，进行了气相催化氧化苯合成苯酚的研究。在反应温度为 ，FePO催化剂上苯的转化率为%苯酚的选择性为%；使用FePO/SiO催化剂，苯的转化率为%苯酚的选择性为%；FeAlPO为催化剂可以使反应温度降低约 在 苯的转化率为%苯酚的选择性为%。以O为氧化剂的氧化工艺通用电器公司 [ ]提出了一种经济且应用更广的工艺，在钒

## 以煤为原料生产苯的工艺流程

基催化剂作用下，有空气为氧化剂将苯选择性转化成苯酚。

在不锈钢反应釜中加入 $10\text{gVO}(\text{acac})_3$ 吡啶甲酸与 $100\text{mL}$ 苯（其中acac为乙酰丙酮化合物），用含有喷气搅拌轴与冷凝管的盖子密封后，边搅拌边加热至 $100^\circ\text{C}$ ，并用含氢气 $10\%$ 的空气加压至 $0.5\text{MPa}$ ， $2\text{h}$ 后冷却，生成 $2\text{g}$ 苯酚，无其他副产物。该研究的关键在于确定选择性部分氧化过程所需的配位体（如钒铈铜钨镍银等），以组成合适的过渡金属催化剂，在装有金板的连续搅拌反应器中， $0.5$ 和 $1\text{MPa}$ 下，以氮气中含 $10\%$ 的氧气为氧化剂，负载在二氧化钛上的钒基螯合物（含 $10\%$ 金属）为催化剂，在苯转化率为 $10\%$ 时苯酚选择性大于 $90\%$ 。该工艺采用价格全家的氧气为氧化剂替代亚硝酸，其优势是可以生产附属产品，且不使用供应逐渐紧张的丙烯原料。

在反应温度为 $100^\circ\text{C}$ ，氢气，氧气与氮气的体积比为 $1:1:8$ 的条件下，通入由苯和醋酸以比例组成的溶液中（含有两种不同沸石催化剂形成的淤浆），在催化剂作用下，产生的苯酚选择性大于 $90\%$ 。

该催化体系由Y-沸石和ZSM-沸石组成，其中Y-沸石含 $10\%$ Pd和 $10\%$ 吸附的乙基蒽醌，ZSM-沸石中含 $10\%$ 的钛。在 $100^\circ\text{C}$ 下苯酚的选择性为 $90\% \sim 95\%$ ，苯的转化率为 $10\% \sim 15\%$ ；在 $100^\circ\text{C}$ 时苯酚的收率为 $\text{kg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。其工艺过程为：在充填催化剂的反应器中，加入苯氧气和氢气，然后加热，首先发生气相乙酰基化作用生成乙酸苯酯，再加水，用离子交换树脂分解生成苯酚和醋酸。

尽管在第一步骤的氧化乙酰基化作用中，目前苯的转化率仅为 $10\%$ ， $10\%$ 的苯反应生成了乙酸苯酯，但几乎 $0\%$ 的乙酸苯酯转化为苯酚。新合成技术除了具有较小的环境负荷外，以煤为原料生产苯的工艺流程还不会产生丙酮或CO等副产物，整个过程只需要个反应步骤，大幅度降低了设备成本和能源成本。日本先进工业科技国家研究院（AIST）产业技术综合研究所丸善石油化工公司以及NOK公司[ ]合作成功开发一种以钨为催化剂，苯直接氧化生成苯酚的一步法气相合成工艺（AIST工艺）。该工艺使用不锈钢外管和多孔 $\gamma$ -氧化铝内管组成的反应器，关键部分是厚 $1\mu\text{m}$ 的钨膜催化剂，用化学蒸气沉积法涂覆在氧化铝管的外侧，膜由AIST与丸善石化公司和NOK公司共同开发。反应器置于加热至 $100^\circ\text{C}$ 的加热炉内，苯和氧气流过氧化铝内管， $0.5\text{MPa}$ 压力的氢气沿管外侧通过。氢吸附在膜上，被离解和活化，然后通过氧化铝管内表面，活化的氢捕集管子内表面上的氧分子，生成活化氧，活化氧与苯环发生加成反应生成苯环氧化物，苯环氧化物再经异构化生成苯酚。

在该催化体系作用下， $\text{H}_2\text{O}$ 的转化率为 $10\%$ ， $\text{H}_2\text{O}$ 制苯酚的选择性为 $90\%$ ，苯的转化率为 $10\%$ ，苯制苯酚的选择性为 $90\%$ 。其特征是在水和非水溶性的离子液体组成的两相体系中，利用过渡金属的十二烷基磺酸盐为催化剂， $10\%$  $\text{H}_2\text{O}$ 为氧化剂。其中过渡金属的十二烷基磺酸盐催化剂和反应物苯溶于离子液体相而难溶于水相， $\text{H}_2\text{O}$ 氧化剂和产物苯酚则溶于水相而难溶于离子液体相（离子液体为 $n$ -烷基--甲基-咪唑四氟硼酸盐或 $n$ -烷基--甲基咪唑六氟磷酸盐）。催

## 以煤为原料生产苯的工艺流程

化剂和苯的摩尔比为 $\sim$ ，苯和 $H_2O$ 用量的摩尔比为 $\sim$ ，离子液体和水两相体积比为 $1\sim$ 。该水/离子液体两相体系具有高转化率和产物苯酚易于分离的同时，可以重复使用等特点，具有较好的工业应用前景。中国科学院大连化学物理研究所 [ ] 以改性天然红色粘土为载体，金属氧化物（钒、锰、铜等的氧化物）作为活性组分的催化剂，以 $H_2O_2$ 作为氧化剂用于苯羟基化制苯酚。湛江师范学院化学系石晓波等 [ ] 采用室温固相反应法合成了种通式为 $HMPMoVOOXHO(M=Co+Ni+Cu+Zn+)$ 的纳米金属磷钼钒杂多酸盐。

考察了 $H_2O_2/CH_2$ 摩尔比、反应介质、反应温度以及反应时间等纳米催化剂对苯羟基化反应中活性的影响，结果表明，种过渡金属磷钼钒杂多酸盐纳米催化剂对苯羟基化合成苯酚均表现出优良的催化活性，在 $H_2O_2$ 与苯的摩尔比为 $\sim$ ，苯与催化剂的质量比为 $5:1$ ，水为溶剂，反应时间为 $1\sim 2$ 小时，反应温度为 $40\sim 60^\circ C$ 的条件下，苯酚的收率大于 $80\%$ ，选择性高于 $90\%$ 。

中科院兰州化学物理研究所陈静等 [ ] 研究了将倍酸和焦倍酸两个多羟基化合物与 $Fe(III)$ 组成的催化剂体系用于 $H_2O_2$ 氧化苯制苯酚的反应，当反应温度为 $40^\circ C$ 时，在倍酸催化剂体系中，苯的转化率为 $8.0\%$ ，苯酚的选择性为 $90\%$ ， $H_2O_2$ 的有效转化率为 $100\%$ 。四川大学付真金等 [ ] 以 $Ni$ 为主组分引入其他种金属元素，制成了一系死催化剂，考察了在该系列催化剂上苯直接氧化制苯酚的反应活性。结果表明，使用 $Ni/Al_2O_3$ 催化剂，反应体系中含苯 $5mL$ 、氨水 $1mL$ 、过氧化氢 $1mL$ 、催化剂 $1g$ ，反应时间 $1$ 小时，得到 $4.4mg$ 苯酚。其中A为烃，含碳元素的质量分数为 $85\%$ ，其蒸气密度是空气密度的 $3.5$ 倍，且能使酸性高锰酸钾溶液褪色，但不能使溴水褪色。

原文地址：<http://jawcrusher.biz/ptsb/B0hrYiMeijS4Vr.html>