

百菌清复合床氯化循环合成新工艺

刘 扬

(湖南南天实业股份有限公司,湖南 湘潭 411103)

摘 要:介绍了百菌清复合床氯化循环工艺合成路线及改进过程,并介绍了改进后的效果。

关键词:百菌清;复合床;氯化循环;合成

New process of chlorothalonil by circulated chlorination synthesis with compound bed

Liu Yang

(Hunan Nantian Industrial Co. Ltd., Hunan Xiangtan 411103)

Abstract : The synthesis course, innovation procedure and effect of chlorothalonil by circulated chlorination process with compound bed has been introduced.

Keywords : chlorothalonil; compound bed; circulated chlorination; synthesis

百菌清是一种广谱、高效、低残留的农林杀菌剂,可用于多种农林作物的真菌病害,具有保护和治疗的双重作用,可用于农林作物防霉、杀菌,皮革加工、家具防霉,水果保鲜及海防工业等。

我公司原有百菌清生产能力 300 t/a,1999 年又上了一套 1 000 t/a 的生产线。采用“流化床——固定床”复合反应床的生产工艺。2000 年建成投产,一次试车成功,其工艺技术较先进,自动化程度高,产品质量分数达 98 %。虽然氯气消耗在逐步下降,但单耗仍达 2.1 t,尾气中氯的体积分数达到 30 % 左右,尾氯需用液碱处理,每吨百菌清消耗 100 % 液碱 1.5 t。而百菌清的市场销售价由 90 年代中期的 5.5 万元/t 降到目前 3 万元/t,利润空间相当狭小。2000 年,我们对百菌清进行工艺改进,其目的是降低氯气单耗、降低尾气处理费用及辅助费用,经过 1 年攻关,收效较好,氯气单耗下降到 1.48 t,尾氯处理碱耗降到 0.5 t,辅助费用也大幅下降。

1 百菌清氯化反应原理

中间产品二腈和氯气在“流化床——固定床”复合反应器内发生置换反应,生成最终产品四氯间苯二甲腈,俗称百菌清(代号为 TPN)。

1.1 氯化尾气组成

氯化尾气中的主要成分为反应产生的氯化氢,未反应的氯气及其载气氮气,其含量如表 1 所列。

1.2 尾氯处理过程

在百菌清尾气中,含有较高浓度的氯化氢和氯气,我们采用的处理过程是采用塑料填料吸收塔和降膜吸收塔用水吸收氯化氢气体,去除了氯化氢的尾气再用稀碱液循环吸收其中的氯气,然后排空。

2 氯化工艺技术的改进

2.1 氯化工艺改进方案

氯化尾气中含量较高的氯气和载气氮气,如果能回收利用,不但能降低氯气单耗、减少氮气用量,还能降低碱处理量。我们的技术改造思路是去除氯

味剂用于酒、饲料、糖果等的调味;丁二酸的钠盐是常用的食品调味剂,丁二酸二甲酯和二乙酯可作食品的增香剂等。

参考文献

- 1 化工科技开发指南. 南京:江苏省石油化学工业厅,1995(5):6~7
- 2 化工科技开发指南. 南京:江苏省石油化学工业厅,1996(5):29-33
- 3 宗言恭. 中国应加快 1,4-丁二醇的建设. 中国化工报,1999-

12-08(3)

- 4 梁 诚. 应大力开发环己胺新用途. 中国化工报,2001-03-14(3)
- 5 徐克勤主编. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京:化学工业出版社,1999
- 6 张跃主编. 精细化工中间体生产流程图解. 北京:化学工业出版社,1999

收稿日期:2002-04-05

化氢气体,将水分干燥吸收,利用未反应的氯气和载气,经处理后回流到反应床进口,循环氯化,调整氮气和载气流量配比,以达到工艺控制要求,过程如下:

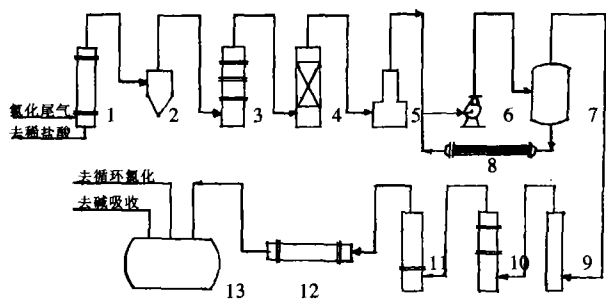
氯化尾气经石墨吸收塔,降膜吸收塔吸收氯化

氢气体,经石墨冷却器冷却,经水汽分离器分离,然后经泡沫干燥塔、填料干燥塔用硫酸吸收尾气中水分,再经氯气泵加压,经硫酸氯气分离器分离硫酸,经酸雾冷却器、捕集器,吸附器去除硫酸酸雾,经分配台,回流到氯气预热器再循环氯化。

表 1 氯化尾气含量组成表

项目	1 [°]	2 [°]	3 [°]	4 [°]	5 [°]	6 [°]	7 [°]	8 [°]	平均值
w(HCl)/%	17.10	16.83	17.31	16.45	16.30	17.21	15.36	16.72	16.66
w(Cl ₂)/%	33.10	32.78	31.74	32.28	30.41	32.63	31.72	31.45	32.01
w(N ₂)/%	43.20	40.76	43.28	41.72	42.36	41.89	41.37	42.38	42.37

2.2 循环氯化工艺流程



1—降膜吸收塔; 2—酸分槽; 3—泡罩塔; 4—填料塔; 5—酸封槽; 6—氯气泵; 7—硫酸氯气分离器; 8—硫酸冷却器; 9—捕雾器; 10—过滤器; 11—吸附器; 12—冷却器; 13—氯气分配台

图 1 循环氯化工艺流程示意图

2.3 循环氯化工艺控制条件

浓硫酸 $\geq 98\%$ (质量分数);

稀硫酸(塔酸) $\geq 93\%$ (质量分数);

冷却器出口温度 $\leq 15\text{ }^{\circ}\text{C}$;

分配台氯气(混合气体)含水量 $\leq 0.04\%$ (体积分数);

混合气预热温度 $\geq 290\text{ }^{\circ}\text{C}$;

混合气进反应床压力 $0.03 \sim 0.05\text{ MPa}$;

混合气流量 $169.4\text{ m}^3/\text{h}$;

补充氯气流量 $84.8\text{ m}^3/\text{h}$;

补充氮气流量 $84.8\text{ m}^3/\text{h}$ 。

2.4 循环氯化工艺运行效果

循环氯化改结束后,首次试车成功,生产出质量

表 2 改造后循环氯化尾气含量组成表

项目	1 [°]	2 [°]	3 [°]	4 [°]	5 [°]	6 [°]	7 [°]	8 [°]	平均值
w(HCl)/%	34.21	33.32	34.07	32.27	32.33	32.61	33.15	33.21	33.15
w(Cl ₂)/%	18.31	17.69	18.34	17.92	19.12	19.36	18.45	18.30	18.44
w(N ₂)/%	47.32	48.31	47.62	48.14	48.18	48.37	47.69	48.21	47.98

分数为 95.43% 的百菌清,经过不断摸索,调整工艺参数,目前百菌清含量达 97.5% (质量分数),流化床出口转化率 $\geq 60\%$,固定床出口转化率 $\geq 98\%$,氯气单耗下降到 1.48 t ,尾氯处理耗碱量 0.5 t/t 百菌清,百菌清成本下降 3261 元/t ,收到了较好的成效。其尾氯组成成分如表 2 所示。

3 结束语

本次循环氯化工艺的改进,是在原来中试基础上进行的。经过进一步改进,取得了上述明显的效果。本次循环氯化技术改造运行正常的关键有两点,一是尾气中水分要吸收彻底,硫酸酸雾捕集效果要好;二是整个系统要密封性良好,不能有空气泄漏。

收稿日期:2002-07-07

芮城福斯特公司将建国内 首套万吨级聚苯醚装置

我国第一套万吨级聚苯醚生产装置已于前不久由山西省芮城福斯特化工有限公司购置回国。待该套装置安装建成投产后,芮城福斯特公司将填补我国工程塑料聚苯醚合成项目的空白。

聚苯醚合成项目是我国“十五”及“863”计划重点发展的高新化工项目,目前全球只有美国和日本拥有这种技术。芮城福斯特化工公司万吨级聚苯醚生产装置投产后,我国因此将成为全世界第三个拥有产业化聚苯醚合成制造技术的国家。

(沈镇平)