

出国考察和来华座谈报告

编号: [79]001 (总003)

• 内部资料 •

赴美、日石油化工 技术考察报告

第二分册 基本有机原料

化学工业部科学技术情报研究所

一九七九年二月

目 录

第一节	脱烷基制萘	1
第二节	丙烯酸酯	7
第三节	苯酚（包括异丙苯）	27
第四节	环氧氯丙烷、甘油、	39
第五节	甲基乙基酮	46
第六节	高级醇	49
第七节	间甲酚	59
第八节	碳四烯烃氧化制顺酐	66

第二分册 第一节 脱烷基制萘

这次考察了两套石油萘生产装置，一套是采用联合油公司 Unidak 的工艺，在开蒂 (Getty) 炼厂。另一套是在灰地 (Ashland) 炼厂，采用环球油品公司的 Hydeal 工艺。这两套生产装置都是 1961 年建成，十多年来运转正常，工艺技术成熟。制萘装置的原料是催化重整的重质油和少量煤焦油。Unidak 工艺采用催化法脱烷基，冷冻结晶分离萘的工艺。Hydeal 法也是催化法脱烷基，但反应温度略高于 Unidak 法，精馏法提纯萘。Hydeal 法生产萘装置与 Unidak 法唯一不同点是原料除了制萘的重原料外，还需用轻原料稀释，一般是用甲苯作轻原料，因此装置的产品除了萘以外还有苯。

我们准备引进的石油萘生产装置的原料是乙烯裂解焦油。这次带了裂解焦油的油样，交给外商分析。根据分析数据，联合油品公司认为我们的油样存在这样几个问题：1. 甲基萘含量太低，只有 8.8%，这样的原料萘收率很低。2. 茚的含量太高 (25.1%)。茚的存在虽然不成问题，可以加氢处理掉，但要消耗较多的氢气。3. 油样沸程偏轻，含有太多的煤油馏分，如 210℃ 以下馏分占 40%，原料油的切割有问题。因此该公司认为这种原料油不适宜作制萘装置的原料。

原 料 性 质

原 料	1978年3月裂解焦油油样	1973年8月询价提出的原料油数据	Getty 炼厂催化重整重质油	原 料	1978年3月裂解焦油油样	1973年8月询价提出的原料油数据	Getty 炼厂催化重整重质油
API 重度	22.8	14.8	18.3	茚	25.1	3.0	—
比重@60/60°F	0.9170	0.9670	0.9446	菲	0.2	0.1	0.9
硫 wt%	0.116	0.0478	0.0009	烯烃	4.5	—	—
组成分析 wt%				硫化物 (以 C_8H_6S 计)	0.5	0.2	<0.1
烷烃	12.6	—	2.4	萘类			
单环烷烃	5.3	—	0.1	C_{10}	10.0	10.0	9.4
多环烷烃	6.3	—	0.4	$\alpha-C_{11}$	3.3	8.8	5.8
烷基苯	6.6	3.0	26.1	$\beta-C_{11}$	5.5		
茚满	15.1	8.0	22.1	C_{12}	2.6	17.5	12.9
茈	0.8	12.5	—	C_{13}	0.6	7.0	4.0
茈烯	0.2	2.7	2.7	C_{14}	0.3	—	0.6
茈	0.7	—	0.6	$C_{10}-C_{13}$	22.0	70.5	44.1

原料 馏程

原 料	1978年 3 月裂解焦 油 油 样	1973年 8 月 询价提出的 原料油数据	Getty 炼 厂催化重 整重质油	原 料	1978年 3 月裂解焦 油 油 样	1973年 8 月 询价提出的 原料油数据	Getty 炼 厂催化重 整重质油
IBP	388	399	400	60	423	—	436
5	394	—	413	70	430	471	444
10	397	403	416	80	439	—	455
20	401	—	421	90	453	531	475
30	404	414	424	95	470	541	493
40	411	—	427	Max	503	550	610
50	417	433	431				

工艺名称: Unidak工艺

工厂名称: Getty refining & marketing Co

工厂地点: 德拉瓦城 (Delaware city, Delaware)

建设时间: 1961年初动工, 12月底建成。

专利技术: 联合油品公司 (Union Oil Co.)

基础设计: 同上。

详细设计: 催化建设公司 (Catalytic Construction Co.)

建设公司: 同上。

设计规模: 1 亿磅/年 (4.54万吨/年)。

实际规模: 本装置经十几年运转, 该厂说目前生产能力超过设计能力一倍, 但实际未达到过。有两个原因: 一是萘的市场小, 产品无处出售, 一般每年只开工九个月。二是本装置于1963年建成产品萘脱色处理工序, 设计规模是0.7亿磅/年。目前市场仅要脱色的精制萘,

前后不配套, 也限制了装置生产能力。

原料: 脱烷基制萘装置的原料来自本厂的催化重整, ASTM 馏程 400 — 550°F 的重整重质油。

本厂炼制的原油多种多样, 有美国原油, 阿拉斯加原油, 中东原油。重整原料为初馏 ~420°F。重整产品用作高辛烷值汽油掺合料。

氢气来自本厂制氢装置。制氢原料是天然气和焦化气。氢气规格: 氢气纯度 97% Vol.、无硫, $\text{CO} + \text{CO}_2 = 47\text{ppm}$ 。

产品: 产品萘质量: 熔点80.1℃、纯度99.7%、汽油0.3%。

本厂全部产品萘以液态出厂。液萘产品贮罐有三个, 总容量为750万磅, 罐内存

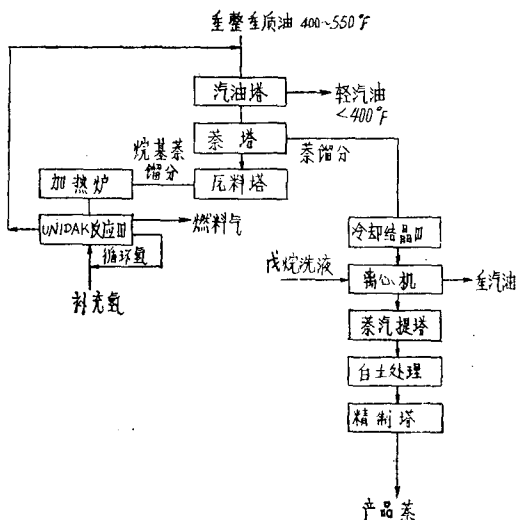


图 II — (1)

贮温度220°F, 用CO₂气封。产品由公路或铁路出厂。运输萘的槽车带有蒸汽或油加热的盘, 管萘凝固后卸料加热用。运输槽车的容量有三种18万磅/节铁路槽车、8万磅/节铁路槽车、5万磅/台卡车。用卡车运输的最远用户在芝加哥(约800英里)。

工艺流程: Getty炼制公司UNIDAK工艺制萘装置简单流程见图 I-(1)。

予分馏。

重整重质油(400—550°F)和脱烷基的液体产品混合, 首先在汽油塔把低于400°F的轻汽油分离出去。汽油塔的操作压力是10psig。从汽油塔底出来的制萘原料, 送入萘塔, 分馏出萘馏分(405~430°F), 内含40~60%的萘, 作为结晶工段的原料。塔底烷基萘馏分作为脱烷基原料。萘塔在6psig下操作。萘塔为筛板塔, 约有60块塔板, 控制塔顶出来的 α -甲基萘<0.2%, 塔底出来的萘<0.5%, 用色谱分析。从萘塔出来的烷基萘馏分在原料塔, 3~5psig操作压力, 把高于550°F的重组分切除, 以免重组分在脱烷基过程中结焦。从原料塔顶出来的430~550°F的馏分进入脱烷基反应工段。

脱烷基反应工段

从予分馏工段来的烷基萘与氢气混合, 同时向物料中加入水, 3加仑/分, 以提高脱烷基反应的选择性。反应器进料与反应器出料换热, 进行予热, 然后在加热炉被加热到1105°F, 进入脱烷基反应器。脱烷基反应器共有四台串联使用。脱烷基反应是在~1000psig和~1150°F下进行。脱烷基反应器内充有催化剂, 催化剂粒度为1/8英寸压片, 自1965年装入至1978年去考察时, 从未换过催化剂。在运转过程中, 催化剂不需要再生, 停车期间检查催化剂, 发现在催化剂表面有沉积的碳, 但该厂认为, 反应过程中因添加有水, 催化剂表面的积碳处于平衡, 因此对反应的活性和选择性没有影响。反应器外壳为碳钢压力容器, 厚度5英寸, 外壳涂有绿色变色漆, 当外壳温度超过600°F时, 变色漆变成白色。自1961年开车以来, 因内筒破裂, 外壳超温有两三次(1977年曾发生过一次)。这类事故主要发生在第一个脱烷基反应器, 据该厂技术人员分析可能是因降压太快, 使内筒破损。在压力容器内衬有一层绝热层, 绝热层内为不锈钢内筒, 厚度3/16英寸。内筒充催化剂, 催化剂床直径5英尺, 高度10英尺。

脱烷基反应是放热反应, 从每一台反应器出来的物料, 用冷氢进行冷激降温, 维持反应温度。进入催化床层温度为1105°F, 出催化床层温度为1160~1170°F, 单程转化率75%。催化剂床有四层测温点, 每层有三个测温热电偶。从最后一个反应器出来的反应后物料与新鲜物料换热降温, 进入高压分离器, 然后降压进入低压分离器, 脱除气体后的脱烷基产物送往萘塔分离出萘。高压分离器出来的气体分离掉甲烷、乙烷等以后, 与新鲜补充氢气混合, 返回脱烷基反应器。低压分离器分离出来的气体作燃料气。

萘结晶分离工段

从萘塔分离出来的萘馏分, 经中间缓冲罐, 送入结晶分离工段。Getty厂采用套管式冷却结晶器见图 I-(2)。共有六台, 前四台每根冷却套管44英尺长, 十二根, 总计500英尺长。套管外管直径8英寸, 内管直径6英寸。内管中间有绞龙式刮刀, 用来把管壁上结晶萘刮下来, 推动前进, 刮刀的轴直径为2英寸。每各套管的绞龙用链条联接带动, 用电动机驱动。套管中间走萘馏分, 管间走冷却剂汽油。每台套管冷却器有循环泵, 把大量的出口物料循环回进口。循环物料与进料比为4:1。后两台套管冷却结晶器的结构与操作方式与前四台类似。

只是总长度每台为400英尺，冷却剂直接用冷剂丙烷。萘馏分最终冷却到 0°F ，其中含50%固相萘，6~8%液相萘以及42~44%的汽油。含有50%固体萘的淤浆送入带有循环泵的离心机进料罐。

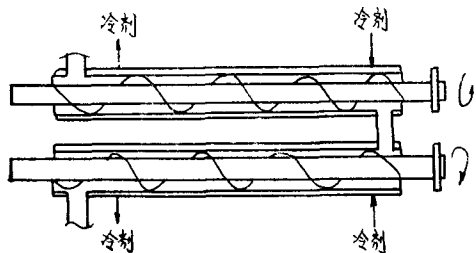


图 II-(2)

滤出的母液用新鲜的萘馏分换热回收冷量最后以重汽油产品出装置。

离心机分离出来的萘滤瓶在融熔槽熔化后送入萘汽提塔，把萘中的轻馏分除去，塔底萘被送去脱色，进行白土精制，白土塔内装白土6吨，1963年放入，1976年取出更新。白土使萘中杂质聚合。白土处理后的萘在一个有十块筛板的塔内，常压精馏，在塔底除去约为进料量1%的聚合物，塔顶是产品萘送入产品贮罐。

全部用气动仪表，采用电子计算机自动记录。每班三个操作人员。

消耗指标：

氢气 10SCF/磅萘

燃料油 8SCF/磅萘

蒸汽 1磅/磅萘

工艺名称：海地尔 (Hydeal) 工艺

工厂名称：灰地炼厂 (Ashland refinery)

工厂地点：肯塔基州

专利技术：美国环球油品公司 (UOP)

建设时间：1961年

生产能力：苯2200桶/日；萘500桶/日

原料：轻原料：甲苯。

重原料：重整油70~80%；煤焦油~20%。

生产方式：本工艺联产苯和萘。如果只用轻原料，可以只生产苯。使用重原料时，必须用一比一体积的轻馏分稀释，才能避免反应系统内结炭，这时产品苯和萘的重量比例约为苯1.5/萘1。环球油品公司在设计新厂时，可以得到任何比例的萘，措施是加一个急冷装置或者苯在系统内循环。

工艺流程：见图 II-(3)。

新鲜脱烷基原料首先被用来洗涤弛放气，回收弛放气中的烃类。然后，新鲜原料与循环烷基萘、烷基苯以及新鲜氢和循环氢混合，混合物料送入脱烷基反应系统。新鲜氢的进料量是每天9百万标准立方英尺 (9MMSCFD)，新鲜氢与循环氢混合后氢气的纯度80%左右。混合氢与脱烷基料的比例是30MMSCFD/4000BPD (即每天4000桶)。脱烷基反应系统是两条生产线。进入脱烷基反应系统的压力是600psig，物料首先与反应器出来的产物进行热交

换，然后在加热炉被加热到1250°F进入脱烷基反应器。每条生产线有一台脱烷基反应器。反应器的外形尺寸，直径8英尺，切线高度25英尺，内填装一层催化剂。在反应器内，烷基芳烃脱烷基转化成苯和萘，非芳烃如烷烃和环烷烃被加氢裂化。反应是强放热反应，从反应器出来的产物升温到1350°F。反应产物首先与新鲜反应器进料进行热交换，然后冷却，在产品分离器分离出液相和气相。富氢气相循环回反应器，分出的液相送入汽提塔脱除轻组分。汽提塔塔底物送入芳烃分离塔，从塔顶分出苯馏分，塔底分出萘馏分。苯馏分经白土处理后，在苯精馏塔进行精馏得到纯苯。苯精馏塔塔底是烷基苯，烷基苯循环回反应器。萘馏分在萘分离塔分出重芳烃，再经白土处理，进入萘精馏塔进行精制。由萘精馏塔得到产品萘，塔底的烷基萘循环回脱烷基反应器。

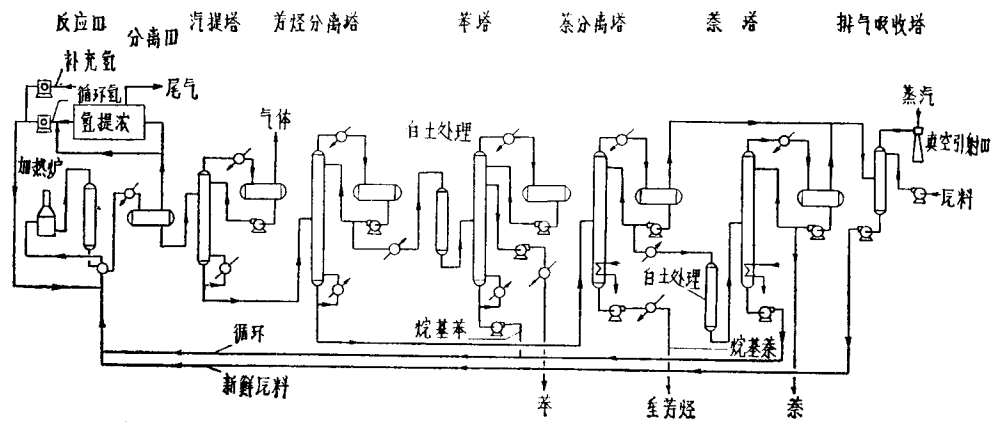


图 II-(3)

氢气的利用有几种方式。为了维持反应系统循环氢气的浓度，必须把脱烷基而形成的甲烷、乙烷等轻烃从循环氢中脱除。从循环氢中脱除轻烃有两种方法，一种用油吸收，一种是深冷分离。油吸收排出的弛放气中氢气浓度达50~60%。深冷分离比油吸收投资要增加10~15%，但排出弛放气中氢的浓度小于10%，这样补充氢数量至少比油吸收少一倍半。

在生产过程中主要控制的参数有循环氢的比重，循环氢的浓度必须小于0.34/空气。如果比重大于这个数值，应切断脱烷基进料或者增加新鲜氢对循环氢的比例，否则容易结焦。该厂原来有一个深冷提浓氢气的装置，因杂质积累主要是水结冰冻结问题现在不用了。目前

Hydeal 工业装置产品质量

	苯	萘		苯	萘
凝固点 ℃	5.40	80.2	萘	—	99.73
总馏程范围 ℃	0.8	—	甲基萘	—	0.04
组成 wt%			酸洗色度 (ASTM标准)		
饱和物	0.17	—	酸层	0+	4
苯	99.83	—	烃层	0	0
甲苯	<0.02	—	硫 ppm	<1	<10
茚满	—	0.23			

把脱烷基出来的尾气，含氢60~65%送到煤焦油加氢脱硫，然后再作为燃料气。

脱烷基催化剂十几年来只换过一两次。平时进行少量补充。

在反应系统容易结焦的地方是反应器出口热交换器处。一般9~12个月停车进行烧焦，烧焦包括加热炉、反应器和热交换器。烧焦温度从900°F开始，最终烧到1100°F，用水蒸汽稀释。烧焦时间2~3天，开停车时间也需2~3天，因这部分两条生产线，故可以停一条开一条，整个装置不停车。换热器除了烧焦外还要用水力清焦。

装置设有两个容量为5000桶的产品萘贮罐。液体萘形式出厂，公路或铁路运输萘的槽车容量是100~700桶。在熔融的液萘产品贮罐和槽车内都没有用惰性气体保护。

典型制萘原料组成410—560°F馏分

	催化重整液	催化裂化 轻循环油	蒸汽裂解 副产焦油	煤焦油
总芳烃 wt%	90—95	45—65	70—95	95—100
芳烃组成 wt%				
烷基苯	20	25	20	5
茚满	15	25	10	5
茚	2	7	18	3
烷基萘	55	35	45	75
联苯和茈	6	6	5	10
三环	2	2	2	2
	100	100	100	100

由催化重整重芳烃制萘生产装置经济指标

(1) 基础.	苯	328BPSD
1. 年产7500万磅萘	萘	227,000磅
2. 装置设有氢气提浓设施	重质产品	60BPSD
3. 开工率90%	尾气	665万SCFD
(2) Hydeal 装置进料	公用工程	
重芳烃(400°F初馏点, 100%芳烃)	燃料	73.0 × 10 ⁶ Btu/hr
1620 BPSD	电	2000KW
补充氢(90% Vol. H ₂) 780万SCFD	冷却水	3650加仑/分
(3) Hydeal装置产物		

BPSD—桶/操作日

SCFD—标英尺³/日

Hydeal工艺工业化情况

美国环球油品 (UOP) 公司于1959年实现Hydeal 工艺的工业化，这是催化法脱 烷基过程。环球油品公司根据多年来的炼厂设计经验，又开发了热脱烷基工艺。到1977年初有25个

Hydeal 装置投入生产, 总的生产能力约为 34,000BPSD。同时有五套新的热脱烷基装置正在设计或建设。规模是1,800~3,900BPSD 苯的范围。目前至少有十套催化法 Hydeal 装置已转为热法操作。

第二分册 第二节 丙烯酸酯

丙烯直接氧化法制丙烯酸是1969年才实现工业化生产的新工艺。我们考察了日本触媒化学工业公司姬路工厂和三菱油化四日市工场的丙烯酸酯装置 (见表 1)。

日本触媒化学于六十年代初开始研究丙烯一步氧化法制丙烯酸, 1966年进行 10 吨/月规模的一步法中间试验。1970年建成年产一万吨丙烯酸的第一号丙烯酸工业生产装置 (一步法)。1971年第一号丙烯酸工业生产装置改为二步法工艺, 生产规模为 15000 吨/年。1973年

表 1 日触和三菱油化的生产能力 (单位: 吨/年)

公 司 名 称	日 本 触 媒 化 学	三 菱 油 化
工 厂 厂 址	姬 路	四 日 市
丙 烯 酸	No.1 15,000 No.2 25,000	20,000
合 计	40,000	20,000
丙烯酸甲酯	12,000	5,500
丙烯酸乙酯	6,000	5,000
丙烯酸丁酯	13,000	8,000
丙烯酸2-乙基己酯	15,000	8,000
合 计	46,000	26,500

表 2 日本触媒化学丙烯酸生产专利技术出口情况

公 司 名 称	国 别	签订合同 年 分	产 品	生产能力 (吨/年)	现 状
尤金-库尔曼公司 Produits Chimigues Ugine Kuhlmann	法国	1972	(1)丙烯醛 (2)丙烯酸和酯	30,000 —	生产
罗姆哈斯公司 Rohm and Hass Company	美国	1973	丙烯酸	180,000	1976年 投产
诺索罗公司 Societe Norsolor	法国	1975	丙烯酸和酯	80,000	建设
墨西哥石油公司 Petroleos Mexicanos	墨西哥	1977	丙烯酸	30,000	工程设计

表 3 每 吨 产 品 的 消 耗 指 标

	丙 烯 酸		丙 烯 酸 甲 酯		丙 烯 酸 乙 酯		丙 烯 酸 丁 酯		丙 烯 酸 2-乙 基 己 酯	
	日 触	三 菱	日 触	三 菱	日 触	三 菱	日 触	三 菱	日 触	三 菱
丙烯 (按100%计) 吨	0.68	0.739								
丙烯酸 (按100%计) 吨			0.89	0.90	0.78	0.761	0.59	0.597	0.41	0.42
甲醇 (按100%计) 吨			0.38	0.40						
乙醇 (按100%计) 吨					0.49	0.498				
丁醇 (按100%计) 吨							0.61	0.613		
2-乙基己醇 (按100%计) 吨									0.74	0.750
化学品 日元	4600* ¹	5250* ¹	4900* ¹	3630* ¹	3600* ¹	2640* ¹	5300* ²	5220* ²	4700* ²	4590* ²
电 KWH	100	345	40	51	45	51	45	101	45	88.6
冷却水 吨	470	440	170	176	180	196	130	82	160	70.9
工艺水 吨	1		<1	1	<1		2		1	
中压蒸汽* ³ 吨	-1.2	-4.43	3.6	0.27	3.7	0.23	1.8	0.16	1.7	1.08
低压蒸汽 吨		3.58		3.42		3.61		1.65		0.56

*¹ 包括阻聚剂,不包括催化剂*² 包括阻聚剂和催化剂*³ 包括副产蒸汽

建成第二套丙烯酸生产装置，规模是20000吨/年。第二套装置于1976年改成全循环工艺生产能力扩大到25000吨/年。目前日本触媒化学工业公司姬路工厂有两套丙烯酸生产装置，合计年生产能力丙烯酸四万吨。有生产丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯四套酯化装置（参见表1）。

日本触媒化学的丙烯酸技术曾向法国、美国、墨西哥等国出口总计生产能力达每年三十二万吨（参见表2）。

日本三菱油化公司从1962年开始对丙烯酸的制造方法进行基础研究，于1973年在四日市工厂建成工业生产装置。经过几年的运转，对催化剂、工艺操作条件等方面进行改进，目前装置生产能力达每年二万吨丙烯酸（参见表1）。1977年向捷克出售一套丙烯酸和丙烯酸酯的成套设备，规模是二万吨丙烯酸和二万九千吨丙烯酸酯。

从工艺流程来看，两家基本相同，在个别部位略有不同。日本触媒化学的特点是在丙烯酸氧化反应工序利用循环气代替新鲜蒸汽，降低了原料消耗，减少了废水，比较先进。三菱油化在生产丙烯酸丁酯和2-乙基己酯工艺中采用了连续酯化，与日触的间歇酯化有所不同。从设备选型来看，两家也基本大同小异。整个过程使用了大量的不锈钢，废水和废气得到了处理，生产现场基本上感觉不出跑冒滴漏和三废对环境的影响。日本触媒和三菱油化两种工艺生产每吨产品的消耗指标对比参见表3。

I 日本触媒化学丙烯酸酯生产技术

一、技术特点

1. 尾气循环

丙烯氧化反应过程中，日本触媒最初也是用新鲜水蒸汽作为稀释剂，1976年日触做了较大的改进，用部分吸收塔尾气循环代替新鲜水蒸汽作稀释剂获得成功。

采取尾气部分循环有如下的优点：

（1）减少稀释蒸汽的需要。

丙烯被空气氧化制丙烯酸过程，为了安全，反应原料中丙烯和氧气的含量必须保证在爆炸极限以外，一般反应物的比例为 $C_3=6\%$ 、空气 60% （相当 $O_2 12.6\%$ ）其余组分是惰性气体，一般用水蒸汽作稀释剂。日本触媒化学改革工艺用吸收塔的尾气， 40% 左右循环使反应气体中 C_3 和 O_2 的比例仍在爆炸限外，而把水蒸汽的浓度降低到 $5-15\%$ ，（反应气中组分比例为 $C_3=6.51\%$ 、 $O_2 11.58\%$ 、 $H_2O 9.82\%$ 、 $N_2 + CO_2 72.09\%$ ），这样的反应气体组成不需要再补充新鲜蒸汽，每吨丙烯酸可以节约约 1.8 吨蒸汽。

（2）由于未反应的丙烯再循环利用，提高了丙烯酸收率。现在日触丙烯酸收率达 87% ，即每吨丙烯酸耗丙烯（ 100% 计） 680 公斤，比三菱油化不循环尾气工艺节约丙烯近 60 公斤。

（3）不向反应气体补充水蒸汽，减少了反应系统的废水量。尾气循环法比不循环法，废水量少 $1/2$ ，总的 COD 值少 $1/3$ 。这样焚烧处理废水更经济、更有效。

（4）由于吸收塔的冷凝蒸汽减少，吸收塔冷却水量大大减少，冷却水量只有尾气不循环法 $1/20$ 。

2. 空压机采用透平式压缩机

丙烯氧化工序的空气压缩机，在日触工艺中采用透平式压缩机，蒸汽透平驱动，因此丙

烯酸生产的电耗较低。在三菱油化工艺中这个压缩机是螺杆式压缩机，用电机驱动。从设备选型来看日触工艺较先进。

3. 生产装置上应用了计算机控制系统

在日触姬路工厂的丙烯酸酯生产装置上，于1978年初开始应用电子计算机自动监视控制方式。计算机控制系统有如下几个作用：

- (1) 有效地防止氧化反应异常和爆炸危险。
- (2) 自动开车。计算机根据输入的操作线，自动控制丙烯、蒸汽、循环气体、空气的最适流量，避开燃烧组成范围，进入正常操作状态。
- (3) 定点自动控制。根据操作线上指定操作点自动控制上述四种物料的配比。
- (4) 事故异常监视与装置停车。定点控制或开车时，与操作线不符，向操作人员发出报警。当发生更大的偏离时，涉及装置的危险，自动停车。
- (5) 萤光屏监视。从萤光屏上可以直接看出操作线、燃烧组成范围、现在装置的各点操作参数。

二、原料及公用工程条件

原料规格

1. 丙烯（工业级）

丙烯	94.0% mol. min.
丙烷	5.5% mol. max.
C ₂	0.5% mol. max.
C ₄	0.1% mol. max.
炔烃化合物	5ppm mol. max.
硫化物	1ppm mol. max.

2. 甲醇

外观	无色透明无怪味液体
比重 (15/4℃)	0.797 max.
甲醇	99.6% wt. %. min
蒸馏范围	
(64~66℃)	99.0% Vol. %. min.
游离酸	0.5cc max.
蒸发残渣	0.002wt. %, max.
碘仿试验	
(以丙酮计)	0.01wt. %, max.
水溶性	清
高锰酸钾试验 (十分钟)	不褪色
氯化物	无
水	0.03wt. % max.
甲醛	20wt. ppm max.

乙醇 30wt. ppm max.

3. 乙醇（工业级）

外观	无色透明无怪味液体
乙醇	95.0% Vol min.
蒸发残渣	2.5mg/100ml. max.
游离酸	
(以醋酸计)	0.005% wt. max.
醛 (以乙醛计)	5mg/100ml. max.
甲醇	2mg/ml. max.
杂醇油	0.01% wt. max.
重金属	无

4. 正丁醇（工业级）

外观	无色透明液体
正丁醇	99.0% wt. min.
色度 (APHA)	5 max.
比重 (20/20℃)	0.809—0.813
蒸馏区间	98% wt. min 包括117℃ 的1.5℃范围内
蒸发残渣	0.005% wt max.
与汽油混合试验	不混浊
游离酸	
(以醋酸计)	0.002% wt. max.
醛 (以乙醛计)	0.05% wt. max.
可炭化物 (APHA)	10 max.

高锰酸钾试验	600秒、min.
水	0.05wt.%, max.
二丁醚	0.015wt.%, max.
醋酸丁酯	0.01wt.%, max.
异丁醇	0.03wt.%, max.
碘值	0.08g/100g, max.

5. 2-乙基己醇 (工业级)

2-乙基己醇	99.0wt% min.
色度 (APHA)	10max.
比重 (20/20℃)	0.832—0.836
碘值	0.10max.
醛	0.2wt.% max.
酸值 (KOH mg/g)	0.5max.
羟基值	420min.
水	0.1wt.% max.

公用工程规格

1. 蒸汽

压力 (表压)

- a) 高压蒸汽 (仅开车用) 40饱和
- b) 中压蒸汽 6 饱和
- c) 低压蒸汽 2 饱和

2. 循环冷却水

进口压力	4kg/cm ² .G
进口温度	25℃ (设计基础)
污垢系数	0.00067m ² Hr℃/KCal

3. 工艺水

进口压力	4kg/cm ² G
进口温度	20℃

总碱度	23ppm. max. CaCO ₃
总硬度	100ppm. max. CaCO ₃
SiO ₂	13ppm. max.
pH	6.5—7.0

4. 锅炉给水

进口压力	4kg/cm ² G
进口温度	100℃
电导率	5μS/cmmax.
氯	1ppm. max.
O ₂ 含量	0.05ppm. max.
铁	0.05ppm. max.
SiO ₂	0.2ppm. max.
pH(25℃)	6.5—8

5. 电

6000 V5周/秒	3 相(大于110KW)
380 V50周/秒	3相(110KW和以下)
220 V50周/秒	单相 照明和其他用途

6. 燃料气

种类	天然气
低热值	8250KCal/Nm ³
进口压力	2.5kg/cm ² G

7. 氮气

纯度	99.9% Vol. min.
进口压力	9kg/cm ² G

8. 仪表空气

进口压力	7kg/cm ² G
进口温度	20℃
露点	-40℃无油无灰尘

三、原材料消耗数量

以下列产品规模装置的各种原材料消耗量初装量及年耗量。装置的年运转时间 8000 小时。

丙烯酸	25,200吨/年 (中间产品)
丙烯醛	3,000吨/年
丙烯酸 (聚合级)	5,000吨/年
丙烯酸甲酯	10,000吨/年
丙烯酸乙酯	5,000吨/年
丙烯酸正丁酯	7,500吨/年

项 目	规 格	年需要量	初装量
丙烯 (100%计)		20,640吨	
甲醇 (100%计)		3,900吨	
乙醇 (100%计)		2,500吨	
正丁醇 (100%计)		4,575吨	
2-乙基己醇 (100%计)		5,625吨	
丙烯氧化一段催化剂		}	}30吨
丙烯氧化二段催化剂			
丙烯酸酯化离子交换树脂			43米 ³
R001用熔融盐	亚硝酸钠JISK1427 硝酸钾JISK1430		36吨
R002用导热油			44吨
萃取丙烯酸溶剂		85吨	30吨
阻聚剂A		280吨	50吨
阻聚剂B		15吨	
氢醌 (阻聚剂)		85吨	
吩噻嗪 (阻聚剂)	融点183℃以上	33吨	
MEHQ (阻聚剂)	融点54℃以上	15吨	
苯		40吨	42吨
硫酸	98%	160吨	30吨
烧碱		700吨	57吨
氟里昂11			
冷冻机用乙二醇			4吨
化学药剂C (洗涤反应器)			9吨
氯化钠 (树脂再生用)			18吨

四、工艺流程说明

1. 丙烯酸 (AA) 制造 (参见图 II -(4))

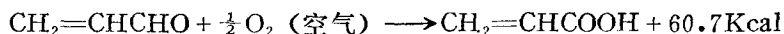
日本触媒化学丙烯酸制造工艺包括二个工序：丙烯氧化和AA的精制。

(1) 丙烯氧化工序

丙烯在水蒸汽存在下，催化气相氧化，转化成丙烯醛 (ACR)，随后转化成AA。反应生成的AA被水吸收扑集，得到AA水溶液除去轻组分后，送到AA精制工序。

空气和吸收塔 (T101) 顶来的含水蒸汽循环气混合，一起进入气体压缩机 (M001)。然后与丙烯在原料气体混合器 (D001) 与丙烯混合。混合原料气导入第一反应器 (R001)。第一反应器是多管式固定床催化反应器，内填充第一段氧化用催化剂。

丙烯氧化转化成ACR，生成的ACR又部分氧化成AA，反应式如下：



这个反应在290—340℃（熔融盐温度）的温度范围内进行。

为了保持反应温度，第一反应器的管壳侧有大量的熔融盐（HTS）循环。为了除去反应热，部分循环HTS由泵（P0511）送到废热锅炉（E051），发生蒸汽回收热量。

第一反应器生成的气体在冷却器（E001）冷却后进入第二反应器（R002）。第二反应器也是多管式，填充第二段氧化催化剂。ACR按下式转化成AA：



这个反应在250—300℃（导热油温度）的温度范围内进行。

为了保持反应温度，反应器的管壳侧有大量的导热油（HTM）循环。部分 HTM被送到废热锅炉（E052），发生蒸汽。

反应生成物在废热锅炉（E002）冷却后送到吸收塔（T101）。

在吸收塔，AA被水吸收扑集。塔顶气体含有未反应的丙烯、少量ACR、乙醛等有机物，这个塔顶气体约40%循环回压缩机（M001），剩余气体在废气焚烧炉（F003）彻底焚烧，变成无害、无臭的尾气排空。燃烧热在（E003）发生蒸汽回收。

由吸收塔底来的AA水溶液，送到汽提塔（T102）塔顶。AA水溶液中含有的 ACR、乙醛以及丙酮等轻组分从塔顶吹出，进入吸收塔的下部。除去轻组分的AA水溶液送入AA精制工序。

（2）AA分离精制工序

把AA水溶液中的AA和副产醋酸连续溶剂萃取与水分离。蒸馏溶剂把 AA 和醋酸分离回收。蒸馏分离出醋酸以及重组分后，最后得到高纯度AA。

来自氧化工序的AA水溶液和萃取溶剂分别导入萃取塔（T103）的塔顶和塔底。（T103）是转盘式萃取塔。AA 与少量副产醋酸及溶剂作为萃取液在塔顶得到，送到溶剂分离塔（T105）。另一方面，塔底得到萃余液送到溶剂回收塔（T104）。

在溶剂回收塔，溶剂从塔顶蒸出回收再利用。含微量AA和醋酸的塔底液送到废水处理装置。

从萃取塔来的萃取液进入溶剂分离塔的中部，溶剂和溶解其中的水从塔顶馏出，溶剂与水分离后，循环回萃取塔（T103）。含少量醋酸的AA塔底液送到脱轻组分塔（T106）。

在脱轻组分塔，醋酸与少量AA混合物从塔顶馏出，送到醋酸分离塔（T109）。在（T109），塔底是高浓度AA，返回脱轻组分塔，塔顶馏出物是醋酸等有机物作为燃料利用。脱轻组分塔底不含醋酸的AA送到脱重组分塔（T107）。

在脱重组分塔顶得到酯化级的AA，塔底液送到釜液蒸发器（E1372），把残留的AA和阻聚剂（HQ）以及二聚体分解生成的AA回收送到脱轻组分塔，残渣液作为燃料利用。

从酯化级的AA中抽出部分在精制塔（T108）精制得到聚合用的AA，塔顶得到无色含有阻聚剂MEHQ的聚合用AA，塔底液回到脱重组分塔。

精馏工序排出的废气在脱臭塔（T164）用水洗，脱臭后排放大气。洗涤水送往废水处理装置。

2. 丙烯酸甲酯（MA）与丙烯酸乙酯（EA）的制造（图 I-（5））

丙烯酸和相应的醇（甲醇或乙醇）进行酯化制造MA和EA。本工段分为酯化和丙烯酸酯

精制两个工序。两种酯在同一装置上切换生产。

(1) 酯化工序

原料AA与相应的醇，用离子交换树脂作催化剂，液相连续酯化，转化成相应的丙烯酸酯。经两段分离操作，除去未反应的AA后，反应生成液送往丙烯酸酯精制工序。

MA和EA各设置有专用的酯化反应器 (R201和R301)。

酯化用AA、新鲜醇原料以及含若干丙烯酸酯和水的回收醇以最适的分子比混合，AA与醇的混合液从反应器 (R201或R301) 上部导入，向下穿过催化剂床层。根据AA转化成丙烯酸酯的最高选择性选择反应温度和接触时间。AA的转化率几乎是100%。

反应产物从反应器底部出来送到闪蒸塔 (T3011) 上部。从塔顶馏出丙烯酸酯、水及未反应的醇，送往脱重组分塔 (T302)。含未反应AA的塔底液大部分直接循环回反应器，一部分送到釜液蒸发器 (E3312)，除去副产的重组分后返回反应器。

闪蒸塔塔顶馏出的蒸汽直接导入脱重组分塔的中部。除去重组分的丙烯酸酯、醇和水的混合液送往丙烯酸酯精制工序。从塔底排出含有少量有机物的水溶液送往废水处理装置。

(2) 丙烯酸酯精制工序

由酯化来的生成液用连续萃取分离法把未反应的醇分出。萃取出的醇返回酯化工序重新利用。萃余的丙烯酸酯用精馏除去轻、重组分，得到最终高纯产品。

从重组分塔塔顶来的馏出液，经由进料冷却器 (E313)，送入萃取塔 (T303) 塔底，萃取剂从塔顶导入，逆向流动，萃取出的醇送到醇回收塔 (T305)。萃出后仍含少量醇及水的丙烯酸酯从塔顶出来到脱轻组分塔。选择适当的剂油比使萃取液中的丙烯酸酯含量减到最少。

萃取塔塔底出来的萃取液在进料予热器 (E315) 预热后，送到醇回收塔的中部。醇、少量的丙烯酸酯和水共沸物从塔顶馏出，再返回反应器 (R201或R301)，作为酯化原料再利用，塔底液在釜液冷却器 (E3352) 冷却后，回萃取塔作为萃取剂再利用。

从萃取塔出来的萃余液送入脱轻组分塔 (T306) 中部。轻组分被从塔顶馏出，同时原料中含有少量的水与丙烯酸酯形成共沸物也从塔顶馏出。馏出液循环回萃取塔。

除去轻组分和水的丙烯酸酯进入精制塔 (T307)。高纯度的丙烯酸酯从塔顶馏出送到产品计量罐 (V307)。釜液送到釜液蒸发器 (E3312) 回收残留丙烯酸酯。回收后的残液作为燃料利用。

本工段所有排出气体都在脱臭塔 (T362) 用醇和水洗涤后排入大气。洗涤醇再作反应应用，洗涤水回萃取塔 (T303)。

3. 丙烯酸丁酯 (BA) 和丙烯酸2-乙基己酯 (EHA) 制造工段 (参见图 I-(6))

AA与相应的醇反应生成相应的丙烯酸酯。本工段包括两个工序：酯化和丙烯酸酯精制。BA和EHA两种酯在同一装置中切换操作。

(1) 酯化工序

原料AA和相应的醇在硫酸催化下，液相分批进行酯化反应，转化成丙烯酸酯。反应时生成的水成共沸混合液除去，AA完全转化成丙烯酸酯。在EHA反应中采用了溶剂共沸剂。中和反应生成物后，BA和EHA采用不同方法进行脱碱和脱除溶剂。

酯化用AA、新鲜醇以及回收的醇作为原料，按规定的AA、醇和溶剂 (EHA情况) 比例送入反应器 (R401)，同时加入阻聚剂溶液和催化剂。

反应生成的水，用共沸方法从反应器内急速除去，AA完全转化成丙烯酸酯。水分离塔（T401）的塔顶出来的馏出液在受槽（V421）分层，有机相回流返回塔顶，水相在中和器（V431）作为碱稀释水。反应终了，反应产物放入中和器。

在中和器反应产物冷却后，用碱水溶液中和。中和器设有搅拌器、挡板以冷却用夹套和盘管。中和后反应生成物在分离罐（V4132）液相分离。上层液体进入酯相罐（V4131或V815），下层液体贮于水相罐（V414）。

生产BA时，由酯相罐（V4131）来的中和反应生成液导入脱碱塔（T403）底部，在这个塔顶导入工艺洗涤水，逆流接触，中和反应液中含有的少量碱移向水相，脱碱后的酯到受槽（V416）。塔底的水溶液贮于水相贮罐（V414）。

生产EHA时，由酯相罐（V815）来的中和反应生成液送入溶剂分离塔（T805），溶剂和水共沸物从塔顶馏出。回收的溶剂返回溶剂罐（V881）。另一方面，釜液在受槽（V416）液相分层，脱溶剂和脱碱的上部液相送到脱轻组分塔（T406）。下部液相送到水相贮罐（V414）。

（2）丙烯酸酯精制工序

脱了溶剂及脱了碱的丙烯酸酯用精馏方法除去轻组分和重组分，得到最终高纯丙烯酸酯产品。

水相罐（V414）汇集的水溶液、分离罐（V4132）来的水溶液、脱碱塔底液及溶剂分离塔塔底液在醇回收塔（T404），把醇、丙烯酸酯及溶剂等有机物从塔顶馏出，在受槽（V426或V881）分离出有机物液相。塔底液送到废水处理装置。

含少量醇的脱碱塔（T403）塔顶液（BA情况）或溶剂分离塔（T805）的塔底液（EHA情况）送入脱轻组分塔（T406）中部。塔顶馏出物大部分是醇，含少量丙烯酸酯，作为酯化原料再利用。塔釜液是除去轻组分的丙烯酸酯，送到精制塔（T407）精制。从精制塔塔顶馏出高纯丙烯酸酯送到产品检验罐（V407）。塔釜液送到釜液蒸发器（E4372）回收残留的丙烯酸酯，返回精制塔。回收后的残液作燃料利用。

本工段全部排出气体在脱臭塔（T462）用醇及水洗涤，脱臭后排放大气。洗涤用的醇作反应用，洗涤水作为中和器稀释水用。

Ⅱ 三菱油化丙烯酸酯生产技术

一、技术特点

1. 丙烯氧化催化剂活性高

三菱油化在开发丙烯酸酯生产技术过程中对丙烯氧化催化剂的研究做了大量的工作，两级氧化的收率分别达到90%以上。丙烯酸的氧化总收率高于80%mol。同时，一段氧化催化剂的活性较好，能在较低的温度条件下操作，这样就可以在一段和二段反应器使用同一种有机导热体，简化了流程，减少了设备，方便操作。丙烯氧化反应条件如第16页上表：

2. 丙烯酸回收率高

在工艺上采取了一些措施，使丙烯酸的回收率可超过97%。

（1）在急冷塔用分段吸收高效率回收丙烯酸。

（2）适当的萃取溶剂—甲基异丁基酮（MIBK），萃取效率高，分离回收容易，不需