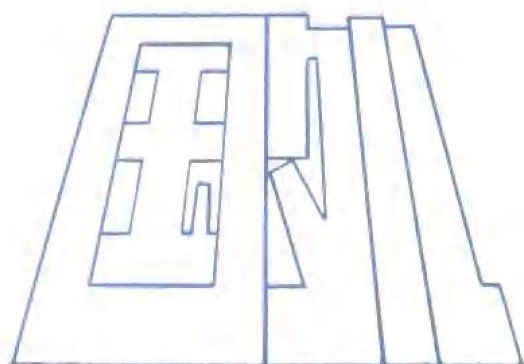




石油化工产品工艺流程

简介

上海科学技术文献出版社

前 言

《国外石油化工产品工艺流程简介》介绍国外七十余种石油化工产品的一百二十余种工艺流程及其生产规模，其中大部分附有技术经济指标。这些工艺流程，除个别处于试验阶段之外，均已应用于工业生产，因此一定程度上反映了当前国外有关产品的工艺流程及其技术水平。

此资料内容较为简单明了，适合于石油化工厂工人、一般技术人员以及计划管理人员阅读。

此资料由上海科学技术情报研究所化工组马奎蒙等同志译自美国期刊《烃加工》1977年第11期117~240页。由蔡方和孙文温同志校对，在此向他们深表感谢。在编辑时，对目录标题及次序稍微作了更动。由于译校者和编者的水平有限，错误之处在所难免，希望读者批评指正。

编 者

1979年1月

国外石油化工产品工艺流程简介

上海科学技术情报研究所 编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 9 字数 213,000

1979年12月第1版 1979年12月第1次印刷

印数 1—5,100

书号 15192·49 定价: 1.15 元

《科技新书目》137—77

目 录

1. 乙醛	
醛公司	(1)
韦巴化学公司	(2)
2. 醋酸	
英国石油化学品公司	(3)
拜耳公司	(4)
3. 丙酮	
德国德士古公司	(5)
4. 脱乙炔	
斯通-韦伯斯特工程公司	(6)
5. 丙烯酸与其酯	
日本触媒化学工业公司	(7)
6. 丙烯腈	
索亥俄法——巴杰尔公司	(8)
蒙特埃迪逊公司-环球油品公司	(9)
7. 己二腈	
旭化成工业公司	(10)
比利时联合化学公司-苏联化学工业部	(11)
8. 氨	
大教堂公司	(12)
普尔曼凯洛格公司	(13)
9. 硝酸铵	
C&I-吉尔德勒公司	(15)
10. 苯胺	
伦蔡第一化学公司	(16)
11. 苯	
Detol 法——空气产品和化学品公司	(17)
Tatoray 法——东丽工业公司、环球油品公司	(18)
12. 苯甲酸	
斯尼亚粘胶公司	(19)

13. 正丁醛和正丁醇	
巴地斯公司	(20)
14. 己内酰胺	
低硫铵法-DSM——斯塔米卡蓬公司	(21)
斯尼亚粘胶公司	(23)
15. 炭黑(油炉炭黑)	
锡德里查森炭和汽油公司	(25)
16. 氯回收	
Kel-ohlor 法——普尔曼凯洛格公司	(26)
17. 氯解	
赫希斯特公司	(27)
18. 氯化石蜡	
温特谢尔公司	(30)
19. 乙胺、异丙胺、环己胺	
伦纳德过程公司	(30)
20. 环己烷	
阿科工艺公司	(31)
法国石油研究院	(33)
21. 洗涤剂用烷基苯	
阿科工艺公司	(34)
22. 二甲替甲酰胺	
比利时联合化学公司	(35)
23. 对苯二甲酸二甲酯	
第纳米特诺贝尔公司	(36)
三井石油化学工业公司	(37)
依斯特曼公司	(38)
24. 乙烷	
M-B-E 法——烃研究公司	(39)
25. 乙苯	
莫比尔-巴杰尔法——巴杰尔公司	(40)
阿尔卡法——环球油品公司	(41)
26. 乙烯	
林德公司	(42)
鲁姆斯公司	(43)
普尔曼凯洛格公司	(45)

USC 法——斯通-韦伯斯特工程公司	(46)
27. 乙二胺、多胺	
伦纳德过程公司	(47)
28. 环氧乙烷和乙二醇	
日本触媒化学工业公司	(48)
壳牌发展公司	(49)
斯纳姆普鲁盖提公司	(50)
29. 乙二醇醚	
壳牌发展公司	(51)
30. 乙丙橡胶	
许尔斯公司波那工厂	(52)
31. 醛和醇	
羰基化/2-乙基己醇法——鲁尔化学公司-罗纳普朗克公司	(53)
32. 乙硫醇	
ELF 阿基泰纳全国公司	(54)
33. 甲醛	
约瑟夫迈斯纳公司	(55)
34. 甲酸	
伦纳德过程公司	(57)
35. 甘油	
载塞尔公司	(58)
36. 环己基甲酸	
斯尼亚粘胶公司	(59)
37. 己二胺	
蒙特纤维公司	(59)
38. $C_6 \sim C_8$ 烯烃	
Dimersol 法——法国石油研究院	(60)
39. 高级仲醇及其乙氧基化物	
日本触媒化学工业公司	(62)
40. 羰基化高级醇	
巴地斯公司	(63)
41. 异丁烯	
法国炼油总公司	(64)
42. 间苯二甲腈	
三菱煤气化学-巴杰尔法——巴杰尔公司	(65)

43. 异戊二烯	
壳牌发展公司	(66)
44. 异丙醇	
韦巴化学公司	(67)
45. 直链烷基苯	
帕科尔-洗涤剂烷基化法——环球油品公司	(69)
46. L-赖氨酸	
协和发酵工业公司	(70)
47. 顺丁烯二酐	
巴地斯公司	(71)
拜尔法——鲁奇公司	(72)
比利时联合化学公司	(73)
48. 甲醇	
帝国化学工业公司低压法——帝国化学工业公司	(74)
鲁奇低压法——鲁奇公司	(75)
49. 甲基异丁基甲酮	
德国德士古公司	(76)
50. 甲基叔丁基醚	
许尔斯公司化学工厂	(77)
51. 新酸	
埃克森化学公司	(78)
52. 硝酸	
SABAR 法——载维动力煤气公司	(79)
埃斯平德萨公司	(80)
53. 尼龙 6	
英文塔公司	(82)
54. 丁醛	
羰基化法——联合碳化物公司	(83)
55. 正构烷烃	
分子筛脱蜡法-煤油/粗柴油馏份——联合碳化物公司	(84)
56. 季戊四醇	
约瑟夫迈斯纳公司	(85)
57. 苯酚	
英国石油化学品公司和赫尔克里士公司	(87)
58. 苯酐	

巴地斯公司	(88)
罗纳普朗克公司	(89)
冯海登公司	(90)
59. 聚缩醛树脂	
尤特科公司	(91)
宇部工业公司	(93)
60. 顺式聚丁二烯	
菲利浦石油公司	(94)
61. 聚丁二烯	
斯纳姆普鲁盖提公司	(95)
62. 聚酯	
赫希斯特公司	(96)
英文塔公司	(97)
63. 聚乙烯(低密度)	
安尼克公司	(98)
阿科聚合物公司	(99)
ATO 化学公司	(100)
海湾石油化学品公司	(101)
萨尔茨吉特工业建设公司	(102)
64. 聚乙烯(高密度)	
赫希斯特公司	(103)
石脑油化学公司	(104)
菲利浦石油公司	(105)
联合碳化物公司	(106)
65. 聚丙烯	
赫希斯特公司	(107)
三井石油化学工业公司和蒙特埃迪逊公司	(108)
菲利浦石油公司	(109)
66. 聚苯乙烯	
ATO 化学公司	(110)
科斯登工艺公司	(111)
67. 聚氯乙烯	
ATO 化学公司	(112)
赫希斯特公司	(112)
罗纳普朗克公司	(114)
68. 环氧丙烷	

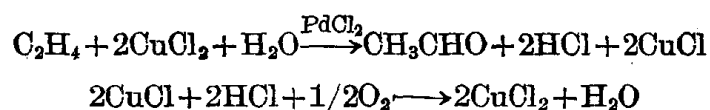
载塞尔公司	(115)
69. 蛋白质	
英国石油贸易公司	(116)
帝国化学工业公司	(117)
法国石油研究院	(117)
三菱石油化学公司	(118)
70. 苯乙烯	
联合碳化物-科斯登-巴杰尔法——巴杰尔公司	(120)
孟山都法——鲁姆斯公司	(121)
CdF CHIMIE-TECHNIP 公司	(123)
71. 对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯	
许尔斯联合法——许尔斯公司化学工厂, 环球油品公司	(124)
东丽工业公司	(125)
72. 尿素	
三井东压化学公司	(126)
斯纳姆普鲁盖提公司	(128)
DSM 法——斯塔米卡蓬公司	(129)
73. 醋酸乙烯	
拜耳公司	(130)
美国工业化学品公司	(131)
74. 对二甲苯	
阿科工艺公司	(132)
丸善石油公司	(133)
75. 二甲苯异构化	
三菱煤气化学公司	(134)
Isomar 法——环球油品公司	(135)
76. 对二甲苯分离	
Parex 法——环球油品公司	(137)

1. 乙 醛

醛公司 (Aldehyd GmbH)

应用 此法系乙烯直接氧化生产乙醛。有两种工艺。其一用氧气，另一用空气。工艺的选择取决于诸如氧气成本、公用工程价格和乙烯纯度这些当地情况。

说明 此法采用含有少量氯化钯的氯化铜催化剂溶液。反应可简括如下：



反应时，氯化钯还原为元素钯和 HCl，用氯化铜再氧化。催化剂再生时，氯化亚铜重新被氧化。反应过程和再生过程可分开进行，或者一起进行。

用氧气一步氧化：将乙烯和氧送入装有催化剂溶液的立式反应器。反应在稍加压力和水溶液沸点温度下进行。反应是放热的，生产每克分子乙醛放出 58 千卡热量。该热量经由水蒸发而除去。催化剂溶液的浓度通过加入相应的水保持恒定。冷凝生成的乙醛，用水洗涤除去未反应气体。未反应气可循环使用。

所得的粗乙醛通过两段蒸馏同副产物和水分离。

原料和公用工程(以生产 1000 公斤乙醛计)：

	一步法
乙烯(体积计大于 99.8%), 公斤	670
氧气, 标准立方米	275*
催化剂(氯化钯), 克	0.9
氯化铜(+2H ₂ O), 克	150
HCl(100%), 按 30% 溶液计, 公斤	4
冷却水(25°C), 立方米	200
加工水, 立方米	6
脱离子水, 立方米	1.5
蒸汽, 公斤	1200
电力, 千瓦小时	50
人员: 每班一个管理员, 一个领班, 三到四个操作人员	
收率,	95

* 制氧工厂的公用工程未包括在内。

工业装置 1977 年底计，总生产能力达 224 万吨/年的装置已投产，另有生产能力为 10 万吨/年的装置正在建设。

(见图 1)

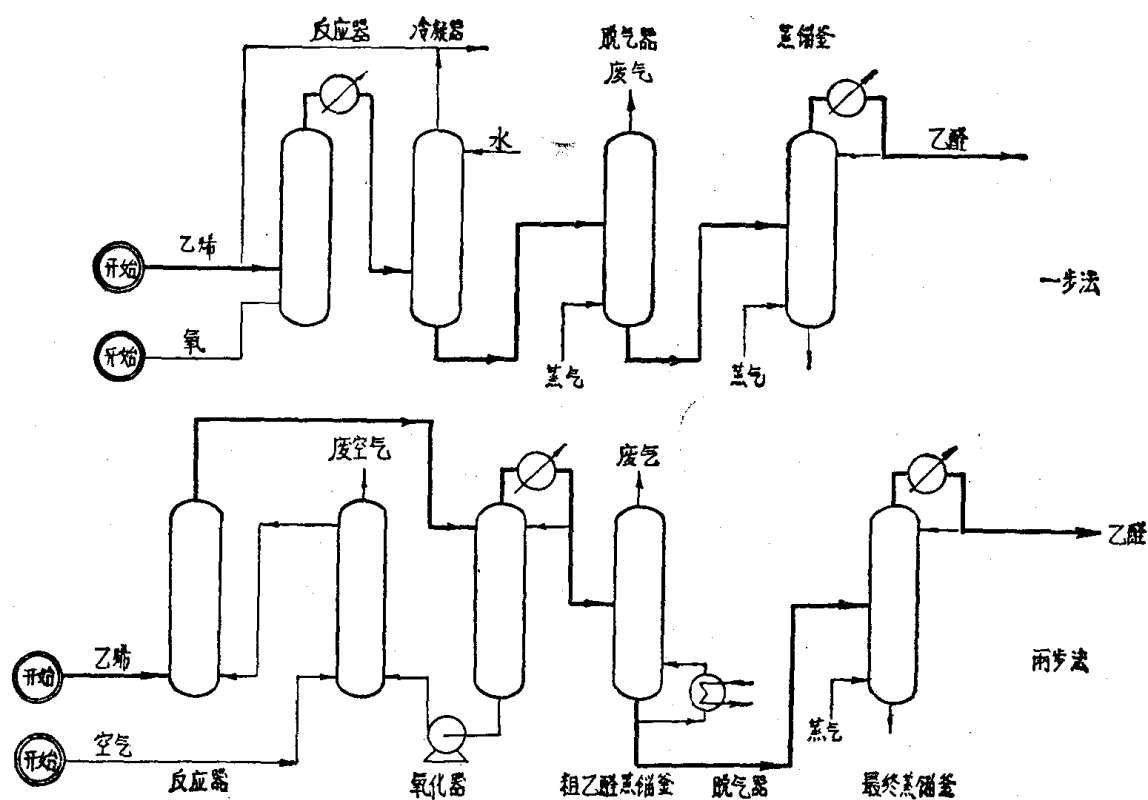


图 1

韦巴化学公司 (Veba-Chemie AG)

应用 此法系由乙醇脱氢生产纯乙醛。

说明 粗乙醇与未转化的乙醇在乙醇回收塔中一起浓缩。

在空气饱和器中，乙醇蒸汽与空气按一定的比率混合。由于大部分产生的氢气与空气燃烧，在银催化剂上的反应是放热的，这种热量由发生蒸汽而回收。反应气用乙醇洗涤以溶解乙醛，用水洗涤以除去废气中可溶物，此废气主要含有氮和氢，将其烧掉。在成品塔中，生成的乙醛与未转化的乙醇和水分离。此法的优点除了在反应器中产生蒸汽之外，当乙醇回收塔在压力下操作，乙醇蒸汽在成品塔的再沸器中冷凝时，成品塔有可能在不消耗蒸汽的情况下操作。

公用工程(每吨乙醛计):

蒸汽, 7 公斤, 吨	2.6
电力, 千瓦小时	35
冷却水, 立方米	150
收率, %	97

产生的蒸汽量未说明, 但是与用于空气压缩的用量相平衡。

生产装置 两座大型的乙醛生产装置在投产, 每年总的生产能力为 13 万吨。

(见图 2)

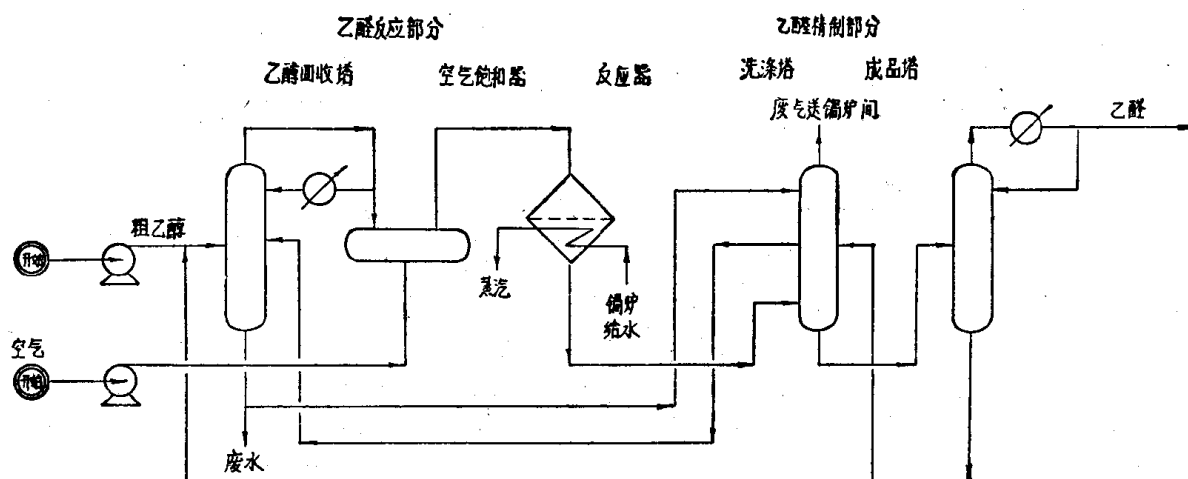


图 2

2. 醋 酸

英国石油化学品公司 (BP Chemicals Ltd.)

应用 此法系轻质烃液相空气氧化生产醋酸。副产甲酸、丙酸，需要的话还有丙酮。

说明 原料为 $C_5 \sim C_7$ 范围的轻石脑油。氧化产生各种产物，但是，据发现诸如酮和醚这种中间氧化产物可回用掉。最终有用的产品包括有机酸、丙酮(如需要回收的话)以及残液。此残液能燃烧以发生蒸汽。根据所选用的方法、原料和操作方式，每生产一吨醋酸，可回收符合规格的总数达 0.35~0.37 吨副产品(甲酸、丙酸和丙酮)。

氧化系强烈放热反应，在不锈钢反应器中进行，操作条件为温度 $170 \sim 200^\circ\text{C}$ ，压力约 50 公斤/平方厘米。反应器排出的废气予以连续冷却，所得凝液回入反应器。

液相反应产物包含有机酸、水和部分氧化中间产物组成的复杂混合物。它从反应器中放出后，用一系列的蒸馏塔进行加工。

产品分离操作主要包括除去中间产物的拔顶、除去高沸物的割尾、脱水和酸分离。如果需要的话，丙酮可用一小型附加装置从中间产物循环料液中抽提出来。

所得全部产品都是高纯度的，适合各种商业用途，包括食品和农产品。

此法的显著特点是应用许多能量保存技术。这样，反应热用来产生有用的蒸汽，高压废气的膨胀既可用于经由透平发电机发电，亦可用于过程冷却。

工业装置 英国石油化学品公司在英国运转的三座装置，总的醋酸生产能力为 18 万吨/年。得到许可证以此法生产的有罗纳普朗克工业公司(法国)、达依赛儿公司(日本)和苏联，其醋酸生产能力分别为 2.8 万吨、1.5 万吨和 3.5 万吨/年。

(见图 3)

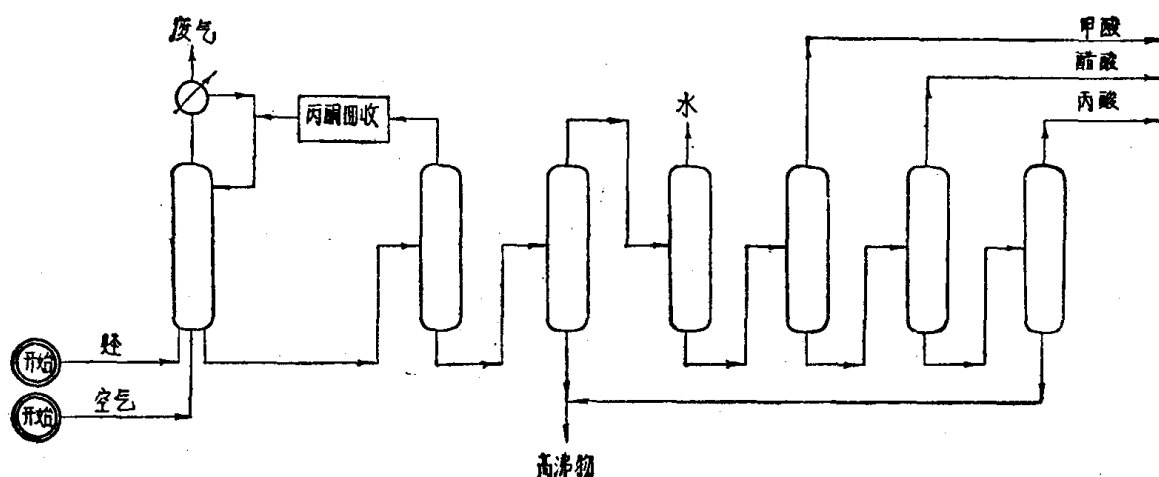


图 3

拜耳公司 (Bayer AG)

应用 此法系用正-丁烯生产醋酸。

说明 正-丁烯与循环的醋酸在阶式反应器, $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 和 $15\sim 25$ 大气压的液相中反应转化为醋酸另丁酯。所用催化剂是酸性离子交换树脂, 悬浮在反应混合物中。催化剂以离心机与反应产物分离后回入反应器。粗产品送入 C_4 汽提塔以分离未转化的 C_4 烃。

醋酸另丁酯与醋酸的混合物从反应器底放出进入氧化反应器, 在此, 醋酸丁酯在约 200°C , 60 大气压, 无催化剂存在下用空气氧化。反应分离器的排出气在洗涤器内用醋酸洗涤, 接着在催化氧化器内燃烧之后转化为一氧化碳。此一氧化碳气体通过膨胀推动透平, 以利用其能量。反应器发生的蒸汽, 部分用于蒸馏, 部分在用催化氧化器的废气过热后, 用于凝汽式再热透平。空气压缩机用两种透平驱动。

粗醋酸进入共沸塔, 塔顶馏出未转化的醋酸丁酯、挥发性副产物和水。上层的醋酸丁酯不经中间提纯即回入氧化反应器。作为底层分离出的水在水汽提塔中除去溶解的有机物而从系统中排出。生成共沸混合物所需要的水由汽提塔底部循环提供。共沸塔的釜液在闪蒸塔内除去少量的高沸物后, 进入甲酸塔。而高沸物则从系统中排出。所得塔顶产物甲酸在催化氧化器中烧掉。甲酸塔的釜液通过重蒸馏提纯成为精制醋酸。精制塔釜液回入闪蒸塔。用于最初反应阶段的循环醋酸是由甲酸塔的下部侧线引出提供。

甲酸不烧掉的话, 可用一附设蒸馏塔回收。这将需要改变催化氧化器和蒸汽利用系统。

收率 每生产 1000 公斤醋酸需要 800 公斤正-丁烯。在回收甲酸情况中, 每生产 1000 公斤醋酸需要大约 790 公斤正-丁烯和副产 100 公斤甲酸。

工业装置 没有。基础设计与鲁奇石油技术公司协作进行。

(见图 4)

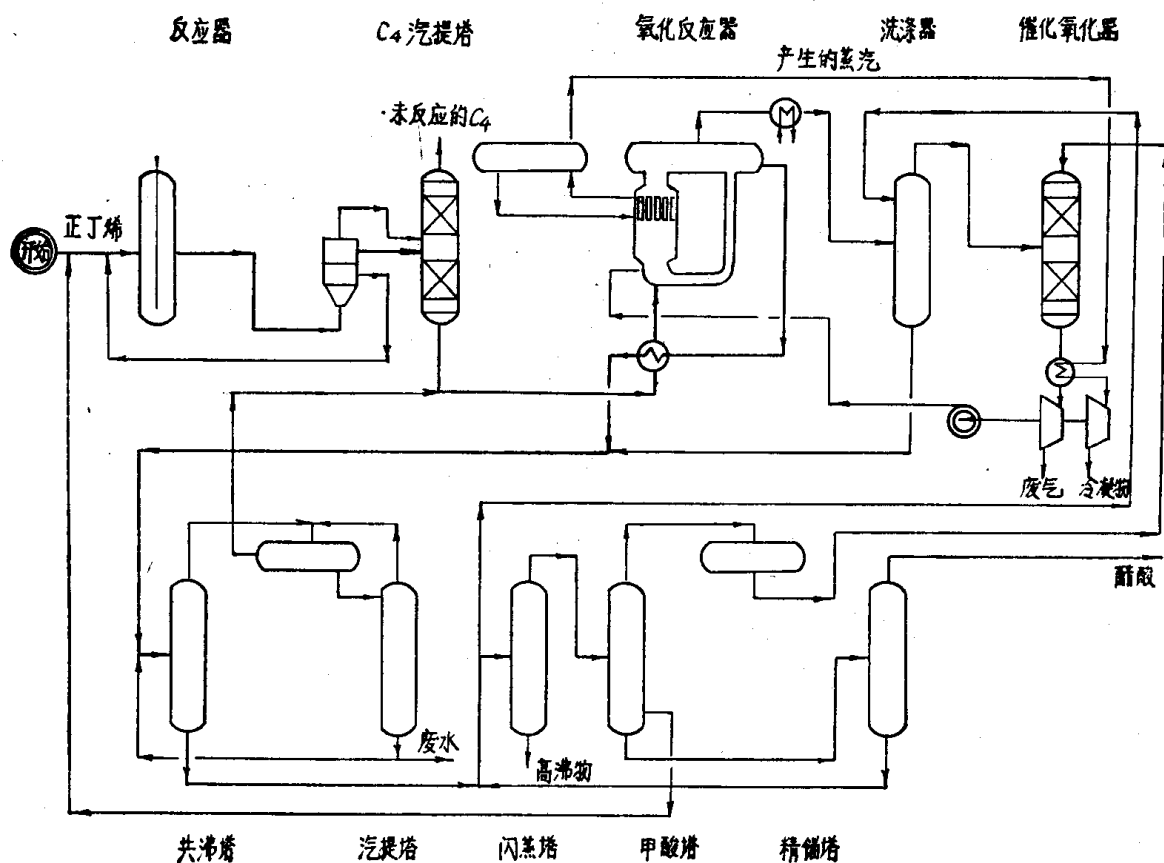


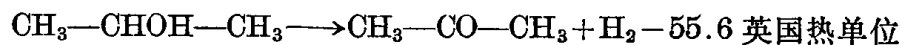
图 4

3. 丙 酮

德国德士古公司 (Deutsche Texaco AG)

应用 此法系用异丙醇生产丙酮(最低纯度 99.8%)。

说明 异丙醇催化脱氢在 250~270°C 的气相中进行。



产品混合物部分冷凝后送入气液分离器。留在气相中的丙酮在下一座冷却装置中与氢气分离。所得的氢气具有 99% (体积计) 的纯度, 能直接用于加氢过程。粗丙酮予以蒸馏。

原料消耗 1.1 吨异丙醇/吨丙酮。

单程转化率 80%。

经济 2.5 万吨/年的装置需要 260 万美元的生产装置投资和用一个操作人员。

公用工程 每生产一吨最低纯度为 99.8% 的丙酮的公用工程需要是:

冷却水, 加仑	17, 000
蒸汽, 35 磅/平方英寸表压, 磅	4, 500
电力, 千瓦小时	100
燃料, 百万英国热单位	1.5

催化剂最初填装量

两万美元(约估)

催化剂寿命

4 年以上

工业装置 正在运转的有西德一座 4 万吨/年装置和阿根廷一座 4 千吨/年装置。秘鲁一座 4 千吨/年装置正在建设。

(见图 5)

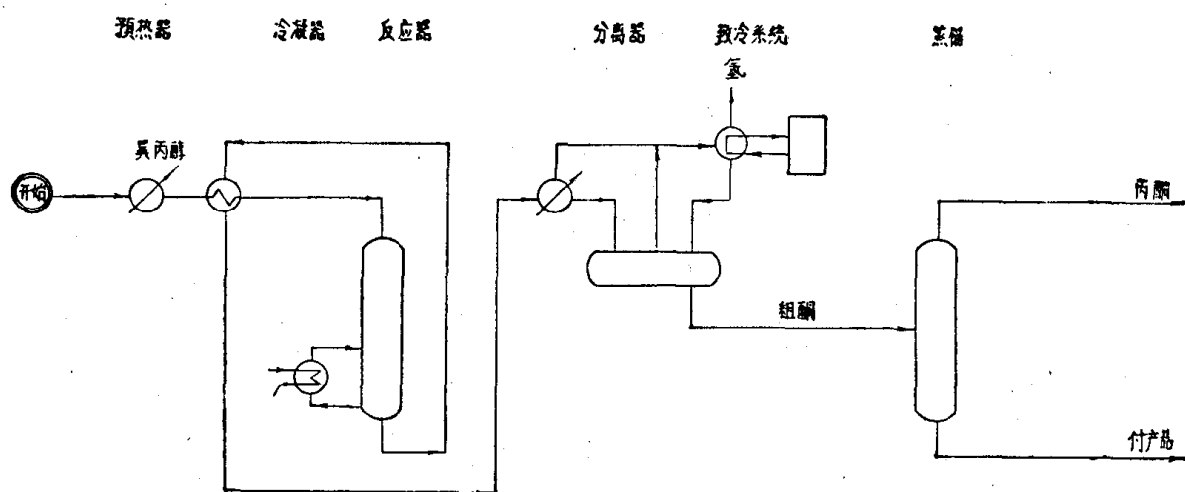


图 5

4. 脱 乙 炔

斯通-韦伯斯特工程公司 (Stone & Webster Engineering Corp.)

应用 此法系用吸收手段从富乙烯气流中除去并回收乙炔。

产品 高纯度乙炔(99+%)。

说明 含乙炔的富乙烯气流与二甲基甲酰胺(DMF)溶液接触时, 绝大部分乙炔和一些其他气体同时被吸收。富 DMF 溶液在减压下闪蒸。释出大部分被吸收的气体。残留的气

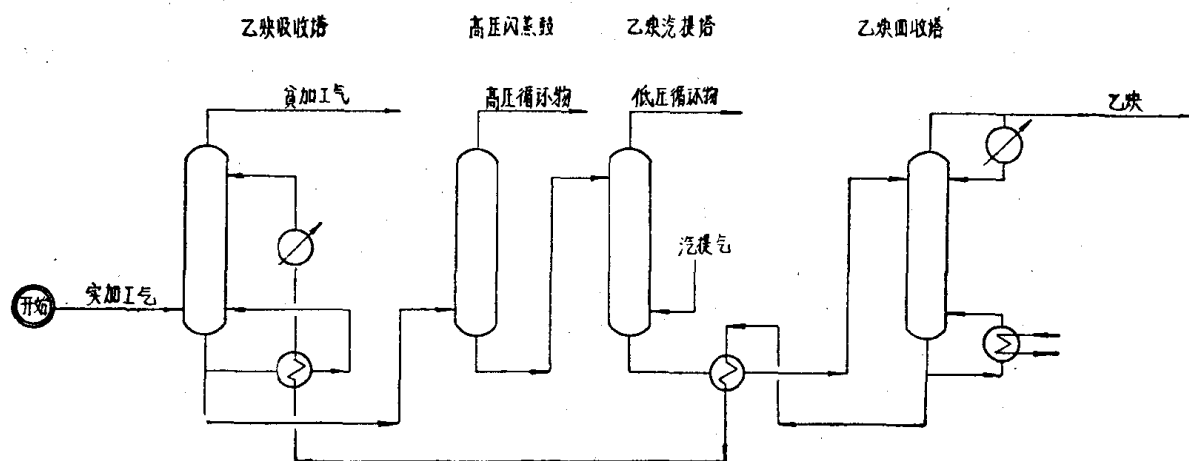


图 6

体最好用乙炔汽提塔除去。全部闪蒸气经循环回收。

富有乙炔的 DMF 溶液在进入乙炔回收塔之前,先与热的贫 DMF 溶液交换。乙炔在乙炔吸收塔中从 DMF 液汽提释出,送入生产装置。

投资 乙炔回收装置的投资大约相当于通常所用的乙炔加氢装置的投资。

经验 斯通-韦伯斯特公司已设计三座工业装置。

(见图 6)

5. 丙烯酸与其酯

日本触媒化学工业公司

(Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.)

应用 此法系用工业级丙烯、空气和醇生产丙烯酸与其酯。

说明 丙烯酸可直接以丙烯气相催化空气氧化法制得,其收率高。在这近来已工业化运转的改良法中,离开丙烯酸吸收塔中的部分反应气回入氧化反应器。与平常的一次通过法比较,这种循环法具有几个重要的优点。

反应能在反应气含很低浓度的蒸汽下进行;而不需要向反应器流加新鲜蒸汽。因此,蒸汽消耗减少很多。丙烯由于比较有效地利用,消耗也明显减少。产品气体中蒸汽浓度较低,这减少丙烯酸吸收塔的冷却负荷,得到的丙烯酸水溶液的浓度较高,有助于降低下道加工溶剂萃取和丙烯酸精制成本。过程废液相应减少。当采用煅烧系统处理废水时,这是一个特别有利的优点。

各种丙烯酸酯可用由此制得的丙烯酸生产。在生产丙烯酸的甲酯和乙酯时,酯化反应在液相,离子交换树脂催化剂存在下连续进行。从反应器流液中萃取出未反应的醇,并循环使用。在生产丙烯酸的丁酯和 2-乙基己酯时,醇的用量对丙烯酸而言仅稍微过量,反应以半连续方式进行。这些反应几乎是定量的。最终蒸馏可连续获得高纯度的酯。

经济 (1) 生产装置资本投资(1977 年日本情况),年产 5 万吨丙烯酸为 36 亿日元,年产 2 万吨丙烯酸甲酯为 7 亿日元;(2) 原料和公用工程消耗:

丙烯酸, 1 公斤计

丙烯, 100%, 公斤	0.68
--------------	------

催化剂和辅助化学品, 日元	5
---------------	---

蒸汽, 公斤	-1.2
--------	------

电力, 千瓦小时	0.4
----------	-----

水, 公斤	35
-------	----

丙烯酸甲酯, 1 公斤

丙烯酸, 公斤	0.89
---------	------

甲醇, 公斤	0.38
--------	------

催化剂和辅助化学品, 日元	4
---------------	---

蒸汽, 公斤	4.2
--------	-----

电力, 千瓦小时

0.04

水, 公斤

13

工业装置 日本触媒化学工业公司在日本建有 4 万吨/年装置。此外, 该法已特许于法国的乌吉耐库尔玛化学产品公司和诺尔索洛尔公司, 美国的罗姆-哈斯公司和墨西哥的墨西哥石油公司。

(见图 7)

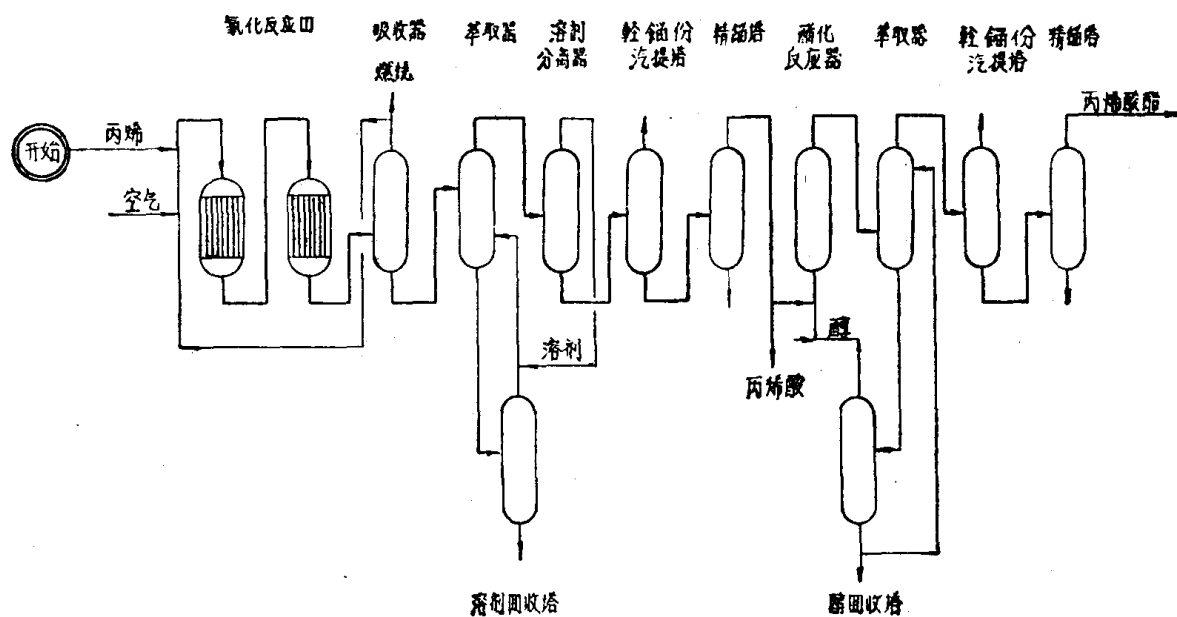


图 7

6. 丙 烯 腈

索亥俄法 (Sohio process)

——巴杰尔公司 (Badger Co., Inc.)

应用 此法系用丙烯、无水肥料级氨和空气生产丙烯腈。如果希望的话, 纯度为 99+ % 的 HCN 和乙腈可作为可销副产品回收。

说明 上述原料送入在 5~30 磅/平方英寸表压, 750°~950°F 运转的流化床催化反应器。反应产物在逆流吸收塔中洗涤; 吸收塔水通过蒸馏回收有机物。氰化氢、水、轻馏份和高沸杂质通过分馏从粗丙烯腈中除去, 便制得符合规格的丙烯腈产品。

此法的特点是, 在流化床反应器中, 单程转化率高, 不需要未反应原料的分离和循环。

催化剂 目前采用的流化床催化剂 (催化剂 41) 系此法最初工业化以来的第三代改进催化剂。它生产较多丙烯腈和副产较少的乙腈。

操作条件 反应器操作条件已如上述。大部分分馏在常压下完成。

收率 收率高于 0.85 磅丙烯腈/磅丙烯。生产一磅丙烯腈可回收 0.10 磅以上的 HCN 副产物。