

甲酸二甲酯（DMCD）、环己烷甲酸甲酯、苯甲酸甲酯、甲酸甲酯、重组分等，DMT 单程转化率约 99.5%，其中 DMCD 选择性 97.56%，环己烷甲酸甲酯选择性 0.86%，苯甲酸甲酯等选择性 1.58%。

反应器出口的反应物经冷凝汽液分离，冷凝液送入精馏塔，收集的馏份主要为 DMCD，还含有环己烷甲酸甲酯、苯甲酸甲酯、甲酸甲酯等轻组分，部分进入 DMCD 加氢反应器，部分作为溶剂返回到 DMT 加氢反应器，釜底物为重物质  $F_{2-1}$ 。加氢反应中过量的氢气进入氢气回收系统回收氢气循环利用，部分不凝气作为废气  $G_{2-1}$  处理。

产污工序：

废气：DMT 加氢后汽液分离工序产生弛放气（ $G_{2-1}$ ），主要成分为氢气及少量甲酸甲酯等，经天然气转化炉燃烧处理达标后由排气筒高空排放。

固废：DMT 加氢反应产生废催化剂（ $S_{2-1}$ ），Pd 基催化剂经有资质单位处理。

废蒸馏液：DMCD 精馏工序釜底产生重组分（ $F_{2-1}$ ），主要成份为 DMCD，送天然气转化炉配套焚烧炉燃烧处理。

## ②1, 4-环己烷二甲醇（CHDM）合成

将 1, 4-环己烷二甲酸二甲酯（DMCD）粗品泵入加氢反应器，按比例通入氢气，在 Cu 基催化剂作用下，反应温度约 220～235℃，反应压力约 11.5～12.0MPa，反应生成 1, 4-环己烷二甲醇（CHDM）、环己烷甲醇、对苯二甲醇、甲醇、重组分等，DMCD 单程转化率接近 99.5%，其中 CHDM 选择性 95%，环己烷甲醇选择性 2.52%，对苯二甲醇和其它选择性 2.48%。

反应器出口的反应物经冷凝汽液分离，过量的氢气进入氢气回收系统回收氢气循环利用，部分不凝气作为废气  $G_{2-2}$  处理；冷凝液送入甲醇回收塔，得甲醇副产品，不凝气作为废气  $G_{2-3}$  处理。甲醇回收塔底物料进入 CHDM 精制塔，塔顶出来的为轻组分  $F_{2-2}$ ，塔顶轻组分再经过环己烷甲醇精制塔，回收其中的环己烷甲醇，纯度  $\geq 99\%$ ，可作为副产品销售。釜底物为重组分  $F_{2-3}$ ，塔中部出来馏份为 CHDM 成品，经冷却结晶制片后包装，产品以袋装出售。结晶制片工序产生粉尘  $G_{2-4}$ 。

#### 产污工序：

废气：DMCD 加氢后汽液分离工序产生弛放气（ $G_{2-2}$ ），主要成分为氢气及少量甲醇；甲醇回收工序产生甲醇废气（ $G_{2-3}$ ），经天然气转化炉燃烧处理达标后由排气筒高空排放；结晶制片工序产生粉尘（ $G_{2-4}$ ），经布袋除尘处理后高空排放，布袋除尘器收集率为 98%。

固废：DMCD 加氢反应产生废催化剂（ $S_{2-1}$ ），经有资质单位处理。

废蒸馏液：环己烷甲醇精制塔釜顶产生轻组分（ $F_{2-2}$ ），釜底产生重组分（ $F_{2-4}$ ）；DMC 精制塔底产生重组分（ $F_{2-3}$ ）；均送天然气转化炉配套焚烧炉燃烧处理。

CHDM 工艺流程框图及产污环节见图 2。

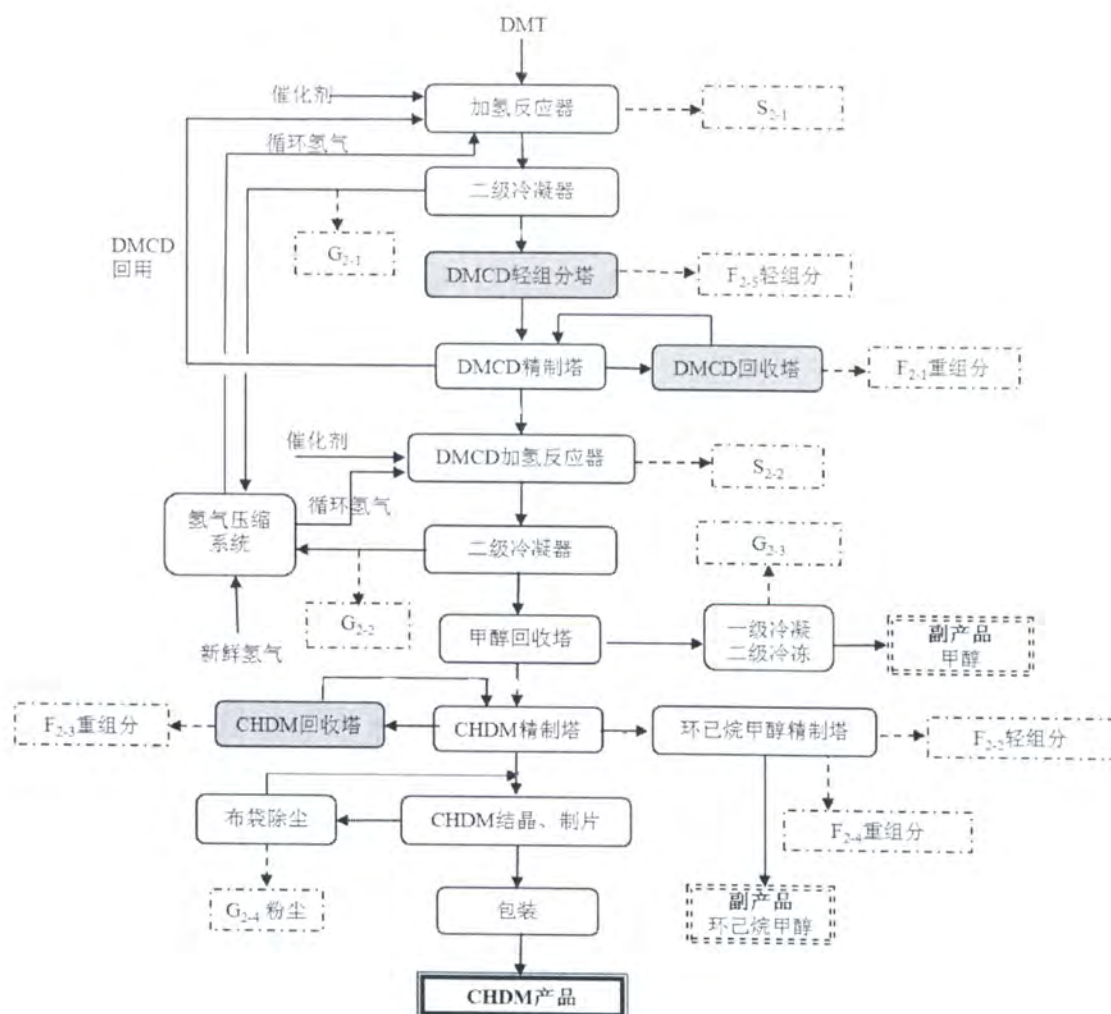


图 2 CHDM 工艺流程框图及产污环节

## 甲基环己烷生产工艺流程

### （1）反应原理

原料甲苯与氢气在催化剂存在下，通过加氢反应生产甲基环己烷工艺过程发生的主要反应如下：

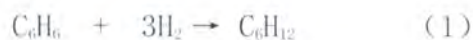


主反应：

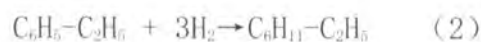


(甲苯)                      (甲基环己烷)

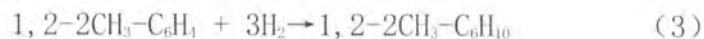
副反应：



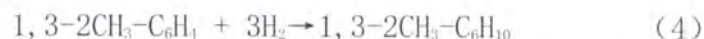
(苯)                      (环己烷)



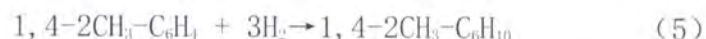
(乙苯)                      (乙基环己烷)



(1,2-二甲基苯)                      (1,2-二甲基环己烷)



(1,3-二甲基苯)                      (1,3-二甲基环己烷)



(1,4-二甲基苯)                      (1,4-二甲基环己烷)

以上副反应是由于原料甲苯含有微量的苯及  $\text{C}_8$  芳烃在  $\text{H}_2$  及催化剂存在下发生的加氢反应。

## (2) 流程简述

经预热后的甲苯用泵送至高温脱硫槽，甲苯与脱硫剂(氧化锌)反应，对原料甲苯中有机硫和无机硫进行脱除，脱硫合格后的甲苯泵入加氢反应器，按比例通入氢气，在催化剂作用下反应，反应温度约  $180\sim 200^\circ\text{C}$ ，反应压力约  $6\sim 8.0\text{MPa}$ ，反应生成甲基环己烷、重组份等，甲苯单程转化率接近  $99.6\%$ ，副产物主要为原料甲苯含有微量的苯及二甲苯等在  $\text{H}_2$  及催化剂存在下发生的加氢反应产物。

反应器出口的物料经汽液分离，大部分不凝气经高压分离罐分离后返回加氢反应釜，少部分不凝气作为弛放气（G3-1）处理，液体物料送入精馏塔，收集的馏份即为甲基环己烷产品，不凝气作为废气 G3-2 处理，釜底物为重物质 F3-1。

甲基环己烷工艺流程框图及产污环节见图 3。

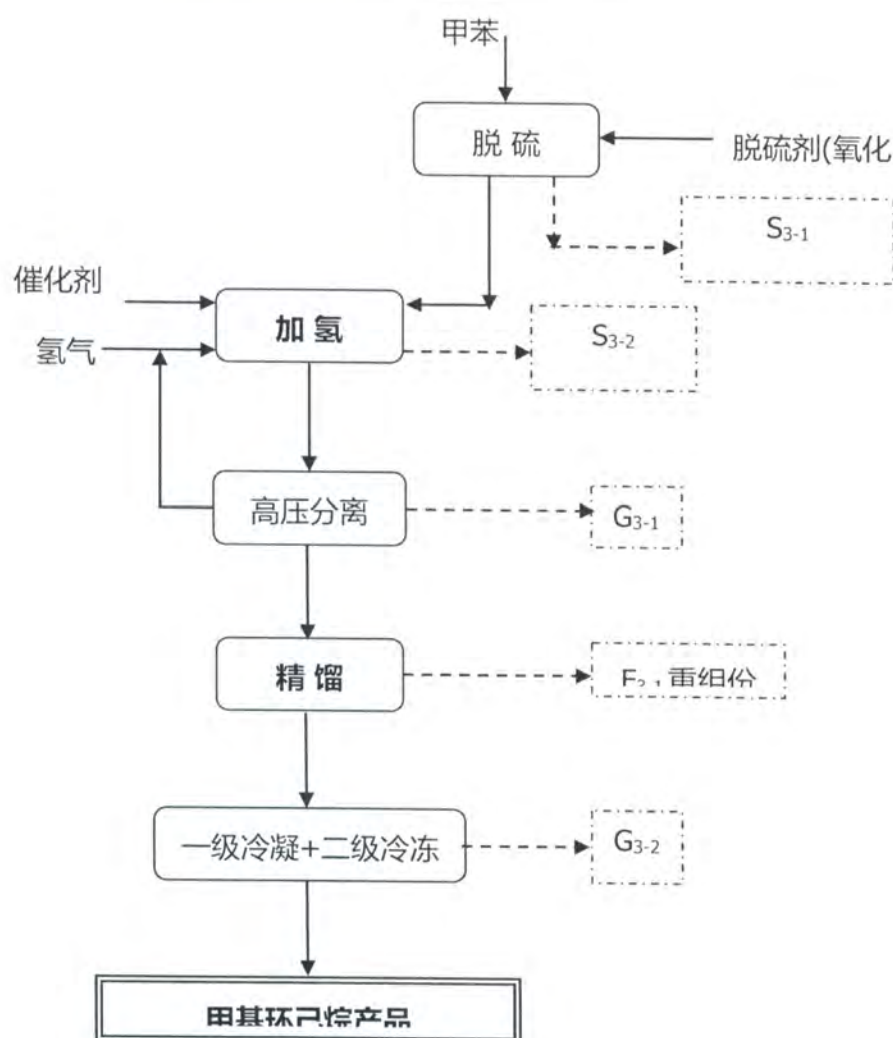


图 3 甲基环己烷工艺流程框图及产污环节

## 丙烯酯化工序

### 工艺描述：

1) 酯化反应：酯化反应前，通入  $1200\text{Nm}^3$  氮气置换反应釜内剩余空气。丙烯酯化以丙烯、醋酸为原料。外来的丙烯、醋酸分别进入丙烯、醋酸缓冲罐，经进料混合器及加热器加热后按约 1: 3

(mol%) 比例加入酯化反应器，酯化反应器反应温度约  $80\sim 90^\circ\text{C}$ ，反应压力约  $4.0\sim 4.5\text{MPa}$ ，在酯化催化剂（铜基镍系催化剂，以 Ni 为主）的作用下，反应生成中间产品醋酸异丙酯。副反应产物为异丙醇、二异丙醚、甲酸异丙酯等。

反应过程中丙烯单程转化率约 95%，醋酸异丙酯选择性为 99.20% 左右。

酯化反应器出口的反应物主要为醋酸异丙酯、异丙醇、二异丙醚、甲酸异丙酯及未完全反应的丙烯、醋酸等的混合气体。反应物经反应液冷凝器冷却后，进入下步醋酸回收工序。

2) 醋酸回收：主要是对酯化反应产物中多余醋酸进行回收。酯化反应冷凝物经与循环醋酸换热后进入醋酸回收塔进行精馏，塔顶精馏组分经冷凝后连同塔侧线精馏组分一并进入下一步脱丙烯塔。醋酸回收塔塔底剩余物主要为醋酸，经过与酯化反应产物换热后经反应液冷却器冷却后回流入醋酸缓冲罐循环回用。

3) 丙烯回收：醋酸回收塔冷凝物进入脱丙烯塔进行精馏，脱丙烯塔顶气体主要为富余丙烯，含少量醋酸及其它反应产物，丙烯经回流罐分离出液相组分后与塔侧丙烯气体经循环丙烯泵泵送至丙烯缓冲罐循环回用。

4) IPAIE 分离及精制：脱丙烯塔底釜液进入 IPAIE 精馏塔，经粗溜、精馏工艺进行分离，得到醋酸异丙酯。醋酸异丙酯可作为加氢反应单元的原料进入加氢反应单元的 IPAIE 缓冲罐。

丙烯及醋酸回收环节示意图 4。

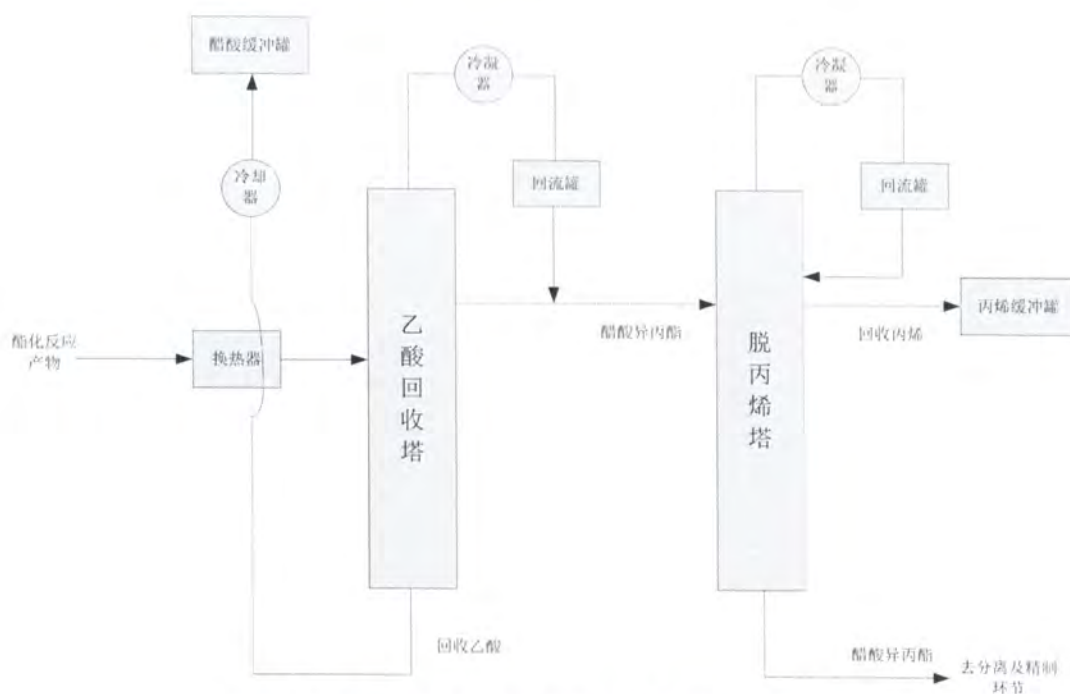


图 4 醋酸回收及丙烯回收装置结构示意图

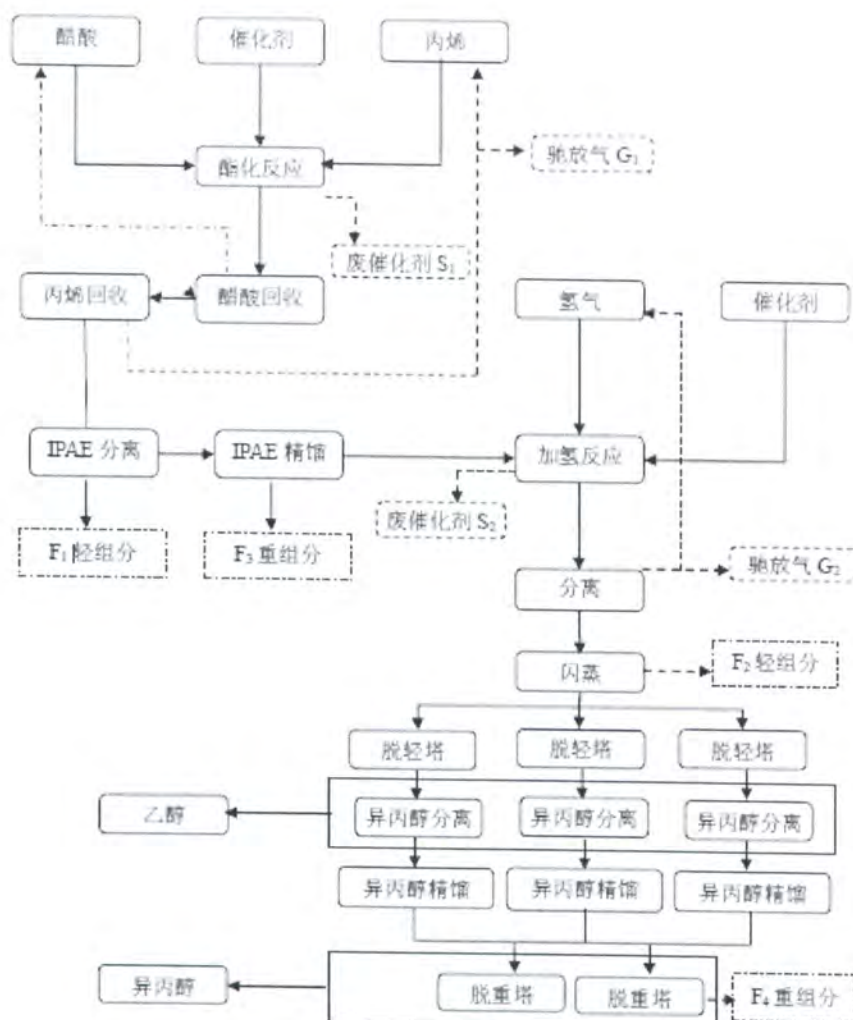
### 产污环节：

装置定期排放弛放气 G1，弛放气作为燃料气使用。IPAIE 塔醋溜、精馏分别分离出 F1 轻组分、F3 重组分，送至本公司天然气制氢装置转化炉燃烧。



## 醋酸异丙酯加氢工序

以丙烯和醋酸为原料，通过酯化反应生成醋酸异丙酯。醋酸异丙酯加氢生成异丙醇和乙醇。



(1) 酯化反应：酯化反应前，通入  $1200\text{Nm}^3$  氮气置换反应釜内剩余空气。丙烯酯化以丙烯、醋酸为原料。外来的丙烯、醋酸分别进入丙烯、醋酸缓冲罐，经进料混合器及加热器加热后按约 1:3 (mol%) 比例加入酯化反应器，酯化反应器反应温度约  $80\sim 90^\circ\text{C}$ ，反应压力约  $4.0\sim 4.5\text{MPa}$ ，在酯化催化剂（铜基镍系催化剂，以 Ni 为主）的作用下，反应生成中间产品醋酸异丙酯。副反应产物为异丙醇、二异丙醚、甲酸异丙酯等。



反应过程中丙烯单程转化率约 95%，醋酸异丙酯选择性为 99.20%左右。

酯化反应器出口的反应物主要为醋酸异丙酯、异丙醇、二异丙醚、甲酸异丙酯及未完全反应的丙烯、醋酸等的混合气体。反应物经反应液冷凝器冷却后，进入下步醋酸回收工序。

（2）醋酸回收：主要是对酯化反应产物中多余醋酸进行回收。酯化反应冷凝物经与循环醋酸换热后进入醋酸回收塔进行精馏，塔顶精馏组分经冷凝后连同塔侧线精馏组分一并进入下一步脱丙烯塔。醋酸回收塔塔底剩余物主要为醋酸，经过与酯化反应产物换热后经反应液冷却器冷却后回流入醋酸缓冲罐循环回用。

（3）丙烯回收：醋酸回收塔冷凝物进入脱丙烯塔进行精馏，脱丙烯塔顶气体主要为富余丙烯，含少量醋酸及其它反应产物，丙烯经回流罐分离出液相组分后与塔侧丙烯气体经循环丙烯泵泵送至丙烯缓冲罐循环回用。

（4）IPAE 分离及精制：脱丙烯塔底釜液进入 IPAE 精馏塔，经粗溜、精馏工艺进行分离，得到醋酸异丙酯。醋酸异丙酯可作为加氢反应单元的原料进入加氢反应单元的 IPAE 缓冲罐。

（5）加氢反应：加氢反应前，通入  $800\text{Nm}^3$  氮气置换反应釜内剩余空气。加氢工序是以酯化反应精制后得到的醋酸异丙酯以及氢气为原料，将氢气压缩机过来的氢气及 IPAE 缓冲罐中上步反应生产的醋酸异丙酯以 10:1 (mol%) 比例加入加氢反应器，在催化剂（铜基镍系催化剂，以 Ni 为主）的作用下，反应温度约  $230\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应压力约  $12.0\sim 12.5\text{MPa}$ ，反应主要生成异丙醇，同时副产乙醇，醋酸异丙酯单程转化率接近 99.5%，异丙醇+乙醇选择性  $> 97.0\%$ 。

（6）氢气回收：加氢反应器出口的反应物主要为异丙醇、乙醇

及其它副产物，经反应器出口反应物料水冷器水冷后进入高压分离罐、中压分离罐，分离出的气体（主要为未反应的氢气）经循环气压缩机回用，反应液进入低压闪蒸罐闪蒸。

（7）异丙醇分离及精制：低压闪蒸罐罐顶分离出 F2 轻组分，罐釜液先经过脱轻塔再进入异丙醇分离塔进行粗馏，塔顶分离气体（主要为乙醇）经冷凝后得到乙醇液体，分离塔底塔釜液主要为异丙醇，进入异丙醇精馏塔精馏在经过脱重塔得到产品异丙醇，同时异丙醇精馏塔塔底分离出重组分 F4。

## 1.3 企业所处行业情况

### 1.3.1 行业发展情况

1,3-丙二醇（1,3-Propanediol，以下简称 1,3-PDO）是一种重要的有机化工原料，主要应用于油墨、涂料、化妆品、制药、防冻剂等行业，它最重要的用途是作为聚酯、聚醚和聚亚氨酯的单体。由它合成的聚酯有独特的性质和优异的性能，而且可以使聚酯塑料具有易于自然循环的可生物降解特性。近年来，作为重要的有机合成原料和中间体，因其独特性能以及广泛的用途成为研究开发的热点。

正丙醇为无色透明液体，主要用作溶剂和有机合成中间体，约 40%直接作为溶剂或合成乙酸丙酯，用于涂料、印刷油墨、日化用品等领域；约 40%用于生产医药和农药中间体；约 20%用于合成饲料添加剂和香料。我国正丙醇生产与开发比较落后，仅有十余家企业小规模生产，多用于化学试剂和溶剂，由于产量较少，因此目前国内应用主要依赖进口。