

丙烯酸及酯的生产技术进展探究

张连武 渤海东方化工有限公司

【摘要】随着工业现代化的进步,我国丙烯酸及酯的产能逐年提高,生产工艺逐步改善。针对目前丙烯酸产业市场现状,探讨了丙烯酸及酯的生产技术现状,从丙烯酸生产过程的聚合与防聚、丙烯氧化反应器系统、丙烯酸及酯的应用,以及酯化反应等方面探究了丙烯酸及酯的生产技术发展与应用现状。以期为我国丙烯酸产业发展和技术革新提供科学参考。

【关键词】丙烯酸及酯;生产技术;供需分析

【DOI】10.12316/j.issn.1674-0831.2022.21.021

引言

丙烯酸是一种不饱和羧酸,下游应用广泛,是介于石化大宗产品与下游精细化工产品之间的重要中间体,其中大约50%用于丙烯酸酯,剩余50%用于SAP及其他聚丙烯酸共聚物。丙烯酸及其酯类产品是一类重要的有机化工原料,消费量大,应用面广,与国民经济的发展紧密相关。丙烯酸及其酯类自身与其他单体混合后,会发生聚合反应生成均聚物或共聚物。通常可与丙烯酸共聚的单体主要包括:苯乙烯、乙酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酰胺、氯乙烯等共聚,制成各种不同性能的丙烯酸类树脂或聚丙烯酸盐类,构成丙烯酸系列化工产品。通用丙烯酸酯是重要的聚合单体,以其为主体聚合或其他单体共聚制备的聚合物、共聚物被广泛应用于涂料、胶粘剂、纺织、造纸、油墨、皮革、橡胶、塑料等领域中。其中丙烯酸类树脂主要应用于纺织、化纤、涂料、皮革、石油开采、粘合剂、建材、水处理等行业;聚丙烯酸盐类主要应用于高吸水性树脂、卫生用品、洗涤剂、絮凝剂、食品包装材料等行业。

根据丙烯酸产业的发展现状,本文主要从丙烯酸产业市场现状入手,探讨丙烯酸及酯的生产技术发展与应用现状,以期为我国丙烯酸产业发展和技术革新提供科学参考。

一、生产技术现状概况

1.丙烯酸生产技术现状

自1843年Joseph Redtenbach在氧化银存在下氧化丙烯醛,得到丙烯酸以来,世界各国从未间断过对该化学品的研究和开发,丙烯酸及酯经历了多种制备方法并存的时期,主要有5种方法:丙烯腈水解法、雷普(Reppe)法(高压羰基合成法)、氰乙醇法、烯酮法和丙烯氧化法。随着科学技术发展和工业现代化的进步,很多方法由于设备腐蚀严重、能耗高、收率低、成本高,已经被逐渐淘汰。目前,世界丙烯酸的生产主要采用丙烯两

步氧化法,这种生产工艺技术的关键在于催化剂的开发。最早成功发明应用高效催化剂的有美国的索亥俄(Sohio),日本触媒化学公司(NSKK)、日本三菱化学公司(MCC)、德国巴斯夫(BASF)等公司。国产化技术在结合国外的先进技术的基础上,通过技术改革和优化创新,开发了先进可靠的丙烯氧化技术。上海华谊丙烯酸公司与兰州石化研究院合作自主开发的丙烯氧化催化剂,2005年时已经投放到3万吨/年丙烯酸装置上,该催化剂的反应性能与国外催化剂综合比较,无论在催化剂活性、选择性等与国外相比已经达到国际同类产品的水平,在此基础上又形成了独具特色的国产化催化剂技术。

国产化的生产技术采用性能优良的氧化催化剂,其丙烯转化率可达97%以上,丙烯酸收率可达88%。从而保障了原料消耗达到行业的先进水平;氧化单元的废气实现了部分循环利用,回收了未反应的丙烯,节省了蒸汽用量;降低了丙烯酸吸收液的水含量,大大降低了丙烯酸精制单元的能耗;在丙烯酸精制单元采取了有效措施,避免了聚合事故的发生,也减少了二聚体的生成。聚合级丙烯酸质量高,处于国内领先地位。

2.丙烯酸酯生产技术现状

丙烯酸酯是丙烯酸的下游产品,该产品的形态是无色透明液体,易与多种乙烯基单体共聚,主要通过丙烯酸和相应的醇类(甲醇、乙醇、丁醇和辛醇)在催化剂作用下,发生酯化反应生成丙烯酸酯类〔丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(n-BA)和丙烯酸异辛酯(2-EHA)〕。酯化反应产物经过分离、精制等流程后,得到各类丙烯酸酯。丙烯酸酯的生产过程与丙烯酸同步进行,因此丙烯酸酯的生产技术发展及与丙烯酸的生产技术进展是密不可分的,下面简要介绍各类丙烯酸酯类生产工艺中主要的技术方法。

丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的生产工艺中,国产化技

术、NSKK和MCC公司的技术都基本相近，均采用一条生产线，切换操作，均使用离子交换树脂固定床反应器，但生产过程中采用萃取塔的塔型不同，NSKK公司采用转盘塔，国产化技术和MCC公司都采用高效填料塔；BASF采用硫酸为催化剂，萃取塔采用板式塔，醇回收塔和萃取塔的材质都比较高。

丙烯酸丁酯和丙烯酸辛酯的生产工艺中，每个公司的工艺流程和催化剂等技术要点均不同，如表1所示。

表1 丙烯酸丁酯和丙烯酸辛酯生产技术比较

项目	Sohio	BASF	NSKK	MCC	国产化技术
工艺流程	连续	增加皂化工序	连续	连续	连续
酯化反应器	三台串联	二台串联	二台串联	二台串联	二台串联
催化剂	硫酸	对甲苯磺酸	强酸性阳离子交换树脂	对甲苯磺酸	硫酸或对甲苯磺酸

二、生产技术与应用

1.丙烯酸生产过程中的防聚研究

丙烯酸分子结构稳定性差，在生产的过程中由于各种因素极易导致发生聚合反应，影响因素主要有温度、存储时间、过氧化物类引发剂及光照等。聚合反应生成的聚合物一般不溶于水，会造成设备结垢，严重的聚合反应会造成堵塞管线，换热器失效等生产设备故障。在丙烯酸生产工艺中，可以从工艺设计和生产运行两方面采取措施进行防聚。

工艺设计中的防聚措施主要从设备选型、管线阀门布置、设备材质等方面开展。丙烯酸生产装置中的换热设备宜选用直径25mm的管式换热器或者螺旋板换热器类型。丙烯酸精馏塔的塔盘宜选择穿流板塔盘，这种塔盘由于丙烯酸液体的不断冲刷而不易被聚合物堵塞，生产效率比较高。目前，丙烯酸生产装置中的输送泵最常用的是磁力泵，由于传送温度较高的丙烯酸温度会发生抱轴故障，在以后的设备选型中宜采用封闭的离心泵。设备管线布置应有一定的坡度，呈倾斜布置形式；阀门布置位置应该避开盲区，方便操作。丙烯酸生产装置中的设备材质宜选用耐腐蚀性强、抗氧化的不锈钢材质，定期对设备管线进行彻底清洗，减少聚合物的聚集。在丙烯酸生产运行方面宜在低温低压环境下操作，构建监测调整系统，实时监测各种运行参数的状况，做到“早发现，早调整”，有效地减少聚合现象发生。

2.丙烯酸氧化反应器系统研究

目前丙烯酸生产设备中的氧化反应器系统主要有固

定床、管壳式固定床和叠加管壳式固定床等，全球主流公司的设备参数如表2所示。国产化技术的丙烯氧化反应器系统主要基于邻二甲苯制苯酐固定床反应系统的研究成功，该氧化反应器系统结构紧凑、操作简单、截面温差小，反应温度均匀稳定，材质由不锈钢改为碳钢，降低了投资估算。

表2 丙烯酸氧化反应器系统研究参数比较

项目	Sohio	BASF	NSKK	MCC	国产化技术
类型	固定床	管壳式固定床	叠加管壳式固定床	管壳式固定床	管壳式固定床
台数	2	2	1	2	2
材质	-	碳钢	碳钢	碳钢	碳钢
第一反应器进料	丙烯、空气、水蒸气	丙烯、空气、氮气、循环尾气	丙烯、空气、水蒸气、循环尾气	丙烯、空气、水蒸气	丙烯、空气、水蒸气
废热锅炉蒸汽	输出至蒸汽管网	输出至蒸汽管网	输出至蒸汽管网	输出至蒸汽管网	输出至蒸汽管网
吸收塔吸收剂	-	有机溶剂	水	水	水
塔顶尾气	不循环	循环	部分循环	部分循环	部分循环
精制流程	萃取蒸馏	萃取蒸馏/5塔	共沸蒸馏/7塔	共沸蒸馏/3塔	共沸蒸馏/3塔
单线能力	3.2万吨/年	8万吨/年	12万吨/年	8万吨/年	8万吨/年

3.酯化反应的研究

丙烯酸通过酯化反应生产各种丙烯酸脂类化合物，主要方法有直接酯化、醇解化酯、酸和酚酯化和卤代烷和羧酸盐制备酯。丙烯酸酯化反应是一种可逆反应，需在催化剂作用下进行，最常用的催化剂是浓硫酸、对甲苯磺酸和强酸性阳离子交换树脂等。

酯化反应过程中需要控制酸醇比，反应温度和催化剂的种类和用量。酯化反应过程中酸醇物质的量比增加，转化率会提高；温度对酯化反应影响很大，随着温度升高，酯产率也会增加，但在生产过程中要根据实际生产需求控制最高温度。催化剂中浓硫酸具有强氧化性，会对生产设备造成腐蚀，并且会产生副反应，降低转化率；对甲苯磺酸溶解度低，反应后期的催化效果不够明显。因此在酯化反应过程中需要关注各方面的因素，避免副反应的发生，提高转化效率。

4.丙烯酸及酯的应用

丙烯酸按纯度分类可以分为酯化级丙烯酸（CAA）、聚合级丙烯酸（PAA）和高纯丙烯酸

(GAA), 其中CAA主要用于生产丙烯酸酯, PAA主要用于生产多聚丙烯酸酯类产品; GAA主要用于生产超高吸水性树脂(SAP)、水处理剂等。丙烯酸下游消费领域丰富, 主要运用在个人护理产品、有机化学品、表面活性剂、胶粘剂、纺织品、水处理等各个领域, 其中通用丙烯酸酯是丙烯酸的第一大消费领域; SAP是丙烯酸的新兴消费领域, 消费占比逐年不断提高; 另外助洗剂、特种丙烯酸酯、水处理剂消费占比分别为7.3%、5.6%、4.4%。未来, 国家倡导的生育政策将推动新一轮的新生儿出生高峰, 给一次性卫生用品特别是纸尿裤、纸尿裤婴儿用品等带来发展机遇; 另外, 高效农业、沙化治理等, 也给未来SAP带来发展契机, SAP将是带动丙烯酸发展的主要驱动力。

近年来, 随着我国聚丙烯酸均聚物或共聚物特别是SAP需求的快速增长, 用于生产高纯丙烯酸的比例增加, 而用于酯化的丙烯酸比例有所下降。通用丙烯酸酯是重要的聚合单体, 以其为主体聚合或与其他单体共聚制备的聚合物、共聚物被广泛应用于涂料、胶粘剂、纺织、造纸、油墨、皮革、橡胶、塑料等领域。目前国内生产的通用丙烯酸酯主要有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯, 其中以丙酸丁酯为主。丙烯酸酯最大消费领域为粘合剂, 消费量占50%; 其次是涂料, 消费量占26%。

近年来, 特种丙烯酸酯的应用领域逐渐扩大, 世界各国涂料、油墨、胶粘剂、纺织等传统产业的产品不断更新, 电子、信息、通讯等高新技术产业快速发展以及环境保护日趋的严格, 为特种丙烯酸酯的开发应用提供了广阔的市场。特种丙烯酸酯是制备辐射固化产品、高固体分涂料、粉末涂料等的重要原料。目前国内有30多家企业生产特种丙烯酸酯, 总产能约10万吨/年。绝大多数特种丙烯酸酯厂家外购商品丙烯酸生产特种丙烯酸酯。已开发的特种丙烯酸酯分为多官能团丙烯酸酯、高烷基丙烯酸酯、特种官能团丙烯酸酯、特殊结构丙烯酸酯及丙烯酸酯等几类。

三、结束语

随着丙烯酸及酯的产能逐年提高, 国内外市场供需趋于饱和, 国内企业丙烯酸及酯生产面临严峻的考验。在当前的市场环境下, 需要企业提高自主革新生产理念, 开发具有自主知识产权的高纯丙烯酸生产技术, 提高产品利用率, 将丙烯酸生产工艺与多个领域相融合, 创造具有多元化特点的生产工艺, 改善丙烯酸下游产品的产业结构, 进一步加强丙烯酸现代化生产的步伐, 提

高生产效率。

参考文献:

- [1]孙伟.丙烯酸市场分析及生产技术进展[J].化学工业, 2021, 39(01):64-68.
- [2]邵玉戎.丙烯酸及酯产品市场浅析及发展策略[J].甘肃科技, 2015, 31(05):89-91+99.
- [3]曹宏兵, 于忠勇, 王爱丽, 等.丙烯酸市场与催化醋酸、甲醛合成丙烯酸研究进展[J].辽宁化工, 2019, 48(08):811-816.
- [4]杨学萍.国内外丙烯酸及酯生产技术进展及市场分析[J].石油化工技术与经济, 2015, 31(05):24-29.
- [5]吴梦瑶, 李佳欣, 孟露, 张雅秀, 于宏伟.聚丙烯酸结构研究[J].皮革与化工, 2022, 39(02):27-32.
- [6]翁毕伟.丙烯酸酯类可持续性高分子材料的合成研究[D].上海师范大学, 2021.
- [7]黄宏磊.丙烯酸生产中的防聚研究[J].上海化工, 2016, 41(04):17-21.
- [8]李臣巍, 安英利, 唐艺桐, 王心宇, 许婉欣, 孙秋菊.丙烯酸酯化反应的合成研究[J].辽宁化工, 2015, 44(10):1170-1171+1174.
- [9]冯林英.丙烯酸生产技术进展[J].河南化工, 1998(04):6-8.
- [10]薛宏庆.丙烯酸及酯生产现状和技术进展[J].化工设计, 2005(02):3-7+1.
- [11]郭晓宇, 杨莉, 梁宏斌, 刘利, 刘学线.国内丙烯酸行业产品工业化生产技术分析[J].现代化工, 2011, 31(08):6-8.
- [12]邱炜, 王宇斌, 魏智慧.我国丙烯酸生产技术及市场发展分析[J].盐业与化工, 2013, 42(11):23-25.
- [13]薛祖源.丙烯酸(酯)生产工艺技术评析和今后发展意见(下)[J].上海化工, 2006(04):40-44.
- [14]于春梅, 李欣平.关于我国丙烯酸产业发展的几点思考[J].现代化工, 2011, 31(06):6-10.
- [15]曹东立.丙烯酸生产技术及发展研究论述[J].化工管理, 2018(14):85.