

高纯丙烯酸生产技术研究

林小东 中海油惠州石化有限公司

【摘 要】以丙烯酸装置为基础研究高纯丙烯酸的生产方案，分析对比了目前主流的生产工艺路线，着重研究了以 Sulzer 公司为代表的结晶法生产高纯丙烯酸的工艺技术。研究表明：高纯丙烯酸产品可以扩展公司丙烯酸产品的品类，提质增效作用明显。

【关键词】高纯丙烯酸；生产技术；结晶法；Sulzer 工艺

【DOI】10.12316/j.issn.1674-0831.2022.16.004

引言

近年来，随着人民生活水平日益提高、人口老龄化加速以及国家生育政策变化等因素的影响，SAP 类产品市场需求量逐年增大，具有较广阔的市场前景。高纯丙烯酸作为生产 SAP 产品的主要原料，市场需求量逐年增大，截至 2020 年国内高纯丙烯酸生产产能已达到约 100 万吨/年。因此，在现有丙烯酸装置的基础上研究高纯丙烯酸的生产方案具有重要的现实意义。

一、市场分析

1. 产品简介。丙烯酸，化学式为 $C_3H_4O_2$ ，分子量为 72.06，是一种有机化合物，呈无色液体，有刺激性气味，有腐蚀性，酸性较强。具有溶于水、乙醇和乙醚，还溶于苯、丙酮、氯仿等的性质。熔点 $13.5^{\circ}C$ ，沸点 $140.9^{\circ}C$ ，密度 $1.0511g/cm^3$ 。化学性质活泼，在空气中易聚合，加氢可还原成丙酸，与氯化氢加成生成 2-氯丙酸。可用于制备丙烯酸树脂和其他有机合成物。

工业生产丙烯酸单体按其纯度可分为粗丙烯酸（CAA 或 EAA，酯化级丙烯酸）、高纯丙烯酸（GAA，聚合级丙烯酸或精丙烯酸）。二者的区别在于：粗丙烯酸体系中一般含有醋酸、丙酸、丙烯醛、糠醛或甲苯醛之类的低分子量醛、丙烯醇、丙烯酸酯及马来酸酐等一系列杂质中的一种或多种，且杂质含量较高，这些杂质尤其是醛类杂质含量一般在 100~200ppm。高纯丙烯酸产品与粗丙烯酸主要技术指标存在的区别如表 1。

表 1 高纯丙烯酸与粗丙烯酸技术指标差异

项目	高纯丙烯酸	粗丙烯酸
外观色相（APHA）	≤10	≤15
纯度%	≥99.5	≥99.2
水分%	≤0.15	≤0.10
糠醛 ppm	≤2.0	未检测
阻聚剂（MEHQ）ppm	200 ± 20	200 ± 20

2. 产品用途。高纯丙烯酸主要应用于高吸水性树脂

（SAP）、高分子电解质、高分子聚合的官能单体、有机合成、水处理剂及造纸化学品等行业的生产。高纯丙烯酸的消费结构大致为：SAP 约占 65.2%，水处理剂应用约占 16.9%，清洁剂约占 10.4%，其他占 7.5%。

3. 市场分析。我国高纯丙烯酸生产企业主要集中在华东、华北地区。我国最早工业化生产冰晶丙烯酸的企业为中国石化北京东方化工厂，其共有 2 套 GAA 生产装置，其装置采用引进的日本触媒工艺技术和基础设计。上海华谊丙烯酸有限公司作为全国最大的专业生产丙烯酸及酯系列产品的制造商之一，在引进日本三菱的技术和设备的基础上，消化吸收引进技术，形成具有自主知识产权的 GAA 专利技术。此后，江苏裕廊化工、扬子石化-巴斯夫、宁波台塑等企业陆续新建 GAA 装置并成功投产。

二、工艺路线

根据目前工业生产和最新的专利报道，粗丙烯酸提纯高纯丙烯酸的方法主要包括化学提纯法和物理提纯法两种。

1. 化学提纯法。化学法也称之为蒸馏法，蒸馏法采用了传统的蒸馏工艺，利用粗丙烯酸溶液中各组分的沸点不同，精丙烯酸由粗丙烯酸原料经过三个阶段的蒸馏净化过程而得。该工艺已实际应用于生产装置上，其技术成熟可靠、设备易得、产品规模大。但由于丙烯酸中一些杂质的沸点与丙烯酸十分接近，因此使用蒸馏法制备高纯丙烯酸时需添加化学品，将这些杂质转化成沸点更高的物质，然后再进行蒸馏以脱除这些杂质，增加了投资和能耗。

2. 物理提纯法。物理提纯法也称之为结晶法，结晶法是通过冷却降温的方法，使丙烯酸晶体层从结晶器表面生成，杂质由结晶层发汗排出，精丙烯酸通过熔融结晶获得。结晶法脱醛不需要额外添加任何辅助化学品，只要将丙烯酸降温至熔点附近，丙烯酸就会以结晶的形式析出，从而实现与杂质分离的效果。同时，在低温结

晶的条件下丙烯酸不易聚合，便于控制。

结晶法以瑞士苏尔寿的工艺最为先进，其产品主要用于高吸水性树脂（SAP）、高分子电解质、高分子聚合的官能单体、有机合成、水处理剂及造纸化学品等行业的生产。

3.工艺技术对比。下面就产品质量和工艺消耗等方面对两种工艺进行比较，如表2。

表2 产品质量比较表

性能	单位	蒸馏法	结晶法
原料纯度	wt%	99.0	99.7
产品纯度	wt%	99.5	99.95
水	Wppm	≤1000	≤200
颜色	APHA	≤10	10
MEHQ	Wppm	180-200	200±20
PTZ	Wppm	≤1	—
醋酸	Wppm	≤1500	≤100
乙醛	Wppm	≤1	≤1

由上表的比较可以看出，由于两种工艺的原料差别，蒸馏法和结晶法工艺质量相差较大，结晶法工艺产品纯度更高。在产品质量方面，蒸馏法劣势主要有两点，一是含水量较高，为1000ppm，结晶法为200ppm；另一个是蒸馏法醋酸含量高，为1500ppm，结晶法为100ppm。两种工艺的其它指标基本相当。

表3 工艺消耗综合比较表

项目规格		蒸馏法 装置年运行时间： 7500 小时			结晶法 装置年运行时间：8000 小时		
		单耗 /t 纯酸*	备注	规格	单耗 /t 精酸	备注	
原辅料	粗 丙 烯 酸	≥99.0wt%	1.03t		≥99.7wt%	1.02t	
	MEHQ	≥99wt%	0.16kg		≥99wt%	0.18kg	
	PTZ	≥99.5wt%	0.48kg				
	AGHC	≥98wt%	1.5kg				
	DBSA	≥97wt%	8kg				
	NaOH	0.25%溶液	7.4kg				
公用工程	电		31.12kwh	390kwh/h		100kwh	250kwh/h
	蒸汽	0.4MPa	0.4t	5t/h			
	蒸汽冷凝水	0.3 MPa (90℃)	0.4t	5t/h			
	冷却水	0.4 MPa (30℃)	35.9t	450t/h	0.6MPa/33℃	30t	75t/h
	冷冻水	0.5 MPa (6℃)	4t	50t/h			
	氮气	0.7MPa (常温)	0.8Nm³	10Nm³/h	0.6MPa	32Nm³	100kg/h
	仪表空气	0.5MPa (常温)	4Nm³	50 Nm³/h	0.6MPa	15Nm³	50kg/h

（*蒸馏法的原辅料和公用工程单耗是按照纯丙烯酸产品计算的，纯丙烯酸包括74%的精丙烯酸和26%的低醛丙烯酸。）

由上表的对比可见，在工艺消耗方面，结晶法工艺相比蒸馏法工艺有一定的优势。原料消耗，两种工艺相差不多。

阻聚剂和催化剂方面，蒸馏法工艺增加了PTZ、AGHC、DBSA 等化学添加剂的消耗，种类多，工艺复杂。另外还有7.4kg/t 的NaOH 溶液消耗。公用工程消耗方面，蒸馏法工艺需要 0.4t/t 纯酸的蒸汽消耗，结晶法工艺不需要消耗蒸汽；由于结晶法结晶工艺的技术特点，其电耗较大，是其能耗的主要支出。

表4 蒸馏法与结晶法工艺设备数量比较表

序号	设备类型	蒸馏法工艺（台） （70kt/a）	结晶法工艺（台） （50kt/a 或20kt/a）
1	塔	2	1
2	冷冻机	0	1
3	换热器	9	0
4	储罐	13	13
5	泵	18	8
6	真空系统	1	0
7	风机	1	0
8	提升机	1	0
9	压料罐	1	0
10	设备总数量	48	21

由上表设备总数量比较可见，蒸馏法工艺的规模较大，设备数量较多。

其中，蒸馏法工艺的机泵、换热器数量多，工艺流程较长；结晶法工艺增加了冷冻机组，不需要换热器、真空系统、风机等设备，总设备数量少，工艺流程短。

4.小结。通过产品质量、工艺消耗和设备情况的比较可知，结晶工艺更加先进，也更加适合作为SAP项目高端产品方案的原料，其工艺主要优点是：

- （1）具有工艺先进、技术可靠、经济指标良好；
- （2）产品纯度和收率高；
- （3）优化集成过程，更节约投资成本；
- （4）使用经过验证的设备，节约维修费用；
- （5）低温操作，安全性高。

三、Sulzer高纯丙烯酸生产技术

目前，国外高纯丙烯酸生产技术瑞士Sulzer公司对外转让，此技术已成功应用于山东开泰、南通万州石化和万华化学丙烯酸装置；国内高纯丙烯酸生产技术均为企业自主研发，技术保密，不对外转让。因此，本文着重

分析Sulzer公司高纯丙烯酸生产技术。

1.Sulzer工艺技术

(1) 降膜结晶阶段。降膜结晶是一个使晶体在管内生成的降膜熔融的过程,它由管外流动的降膜能源载体冷却,在管路两侧实现了可再生的高结晶转换率。由此产生的剪切力在晶/液界面迅速传输,而杂质进入熔体排出。降膜结晶器包含一个垂直管,晶体层在其内部生长为圆柱壳状,垂直管与其下方的收集容器组成一体的结晶器。

在开始阶段,结晶器装满一批熔体,然后热媒泵开始冲洗管道,为结晶器降温。相比于晶体沉积速率,熔体的流通速率更高,这使得混合介质能以大致均匀的温度和组成穿过管道。壳程温度以恒定的速率缓慢下降,直到收集罐中的液面下降到预先的设定值,这表明产物在管内沉积达到了所需量。此时,熔体循环停止,杂质靠重力排出。然后,壳程的温度逐渐上升,直到接近并略低于该产品的熔点值时,将杂质进一步发汗排出。

(2) 结晶层纯化阶段。一个完整的操作循环是加料进入结晶器、结晶、杂质排出、发汗、全部熔化和产品储存。

①晶体生长和杂质排出。一定质量的熔融原料输送至结晶槽。在静止的熔体中,当熔融液的温度按照预先设定的温度梯度,降低至凝固点时,就会在冷却结晶管或结晶板上生成结晶层。杂质将被集中在降膜层中排出。在此步骤结束时,剩余的液体将作为残液排入之前确定的容器中暂时存储。结晶仍然保留在结晶器内,并粘附在结晶管内壁或结晶板表面。

热媒通过热媒泵不断循环,为结晶器加热或提供冷量。热媒流体通过结晶器顶部的分配器,均匀的分布到每个结晶管或板内侧系统。在结晶阶段,热媒的温度是逐渐降低的过程。固-液相分离不需要使用任何设备。

②第二步部分熔融(发汗)。部分熔融(也可称为发汗)的关键是在整个纯化过程中,有效的提纯冷冻结晶层。为了进一步净化结晶,集中在晶体之间和粘在晶体表面的杂质必须去除掉。

发汗阶段,传热表面的晶体层已经慢慢加热到低于纯品熔点的温度。这部分熔融的结果从目标产品与其特定杂质之间的固液相平衡。结晶层中包含的液体接近固体相平衡。

温度的增加会导致在相邻的固相的物质溶解成液体,直到重新建立新的相平衡。部分熔融产物冲洗晶体层,从而去除残留杂质。冲洗最主要的作用是增加该层

的孔隙率,更有利于将杂质排出。另一个作用是使其粘度降低,同样有助于排污。部分熔融馏分收集后,通过重力流入一个预先确定的容器,作为回流液进入初始进料阶段。发汗阶段,热媒的温度逐渐增长,但始终低于结晶层的熔点。

③全部熔融。一旦部分熔融的物料从结晶器排出,热媒温度会设定在剩余的晶体层的熔点之上。在全部熔融的最后阶段,剩余的结晶将被融化并转为液体,以便于从结晶器中通过相应的出口阀,进入下道工序的产品罐。在物料全部熔融并送走后,结晶器将被清空。

热媒温度第一次高于晶体的熔点,并仍然粘在冷表面。在物料排出后,热媒温度再次转换为制冷模式,并迅速降低结晶器的温度,为下一个提纯阶段进料。

2.Sulzer工艺特点

纯物理过程,无需使用溶剂或药剂,环境友好;

产品纯度高,流程简单,维护和运行成本低;

基本无二聚物产生,制备过程不需加阻聚剂,无系统阻塞现象;

无过滤、无分离、无气旋——无需安装相关设备,核心设备为降膜结晶器和静态结晶器。

四、结论

以Sulzer为代表的高纯丙烯酸分级结晶生产技术,具有高效、低能耗、低污染的特点,近年来受到越来越多的关注及应用,在高纯丙烯酸生产工艺中应用此方法也将逐步成为一种主流趋势。未来几年,全球及国内丙烯酸的新增产能速度将超过下游需求速度,尤其是国内,新增产能将大大超过下游需求量。因此,对于已有的丙烯酸装置,除了应加大技术研发和技术改进力度提高竞争力外,开发应用先进的丙烯酸提纯技术配套建立高纯丙烯酸生产装置,加大丙烯酸下游相关产品的研究开发,例如高吸水性树脂的研发生产,形成丙烯酸及酯上下游一体化,也是提高丙烯酸装置的竞争力的有效途径。

参考文献:

- [1] 崔嘉敏, 贺革, 等. 高纯丙烯酸生产技术的研究进展[J]. 工业科技, 2016.
- [2] 周春艳. 丙烯酸及丙烯酸酯市场分析[J]. 化学工业, 2015.
- [3] 王鹏鹏. 高纯丙烯酸生产技术的研究[J]. 中国化工贸易, 2019.
- [4] 赵田全. 高纯丙烯酸生产技术及市场[J]. 丙烯酸化工, 2010.