

国内丙烯酸行业产品工业化生产技术分析

郭晓宇, 杨 莉, 梁宏斌, 刘 利, 刘学线

(中石油东北炼化工程有限公司吉林设计院, 吉林 132002)

摘要: 本文从分析丙烯酸行业产品链着手, 介绍了国内丙烯酸及其酯的消费, 丙烯酸行业主要生产产品的生产技术及其在国内的发展趋势。国内大部分丙烯酸用于生产通用丙烯酸酯, 以及高吸水性树脂; 目前国内的丙烯酸及酯的生产工艺已基本实现国产化, 其水平与国外工艺水平相当, 但卫生用高吸水性树脂生产技术仍为国外专利商封锁。最后, 对未来的丙烯酸及酯的消费和国产化技术发展进行了分析。

关键词: 丙烯酸; 丙烯酸酯; 生产技术; 消费; 发展

中图分类号: TQ216

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0006-03

Analysis on industrial production technique of acrylic acid in China

GUO Xiao-yu, YANG Li, LIANG Hong-bin, LIU Li, LIU Xue-xian

(Jilin Design Institute, PetroChina Northwest Refining Engineering Co., Ltd., Jilin 132002, China)

Abstract: The consumption of acrylic acid and acrylate esters, the production technology and development trends of the main acrylic acid products in China are introduced based on the analysis of the product chain of acrylic acid. Most of acrylic acid is used to produce acrylate esters and superabsorbent polymers in China. Acrylic acid and acrylate esters can be domestically produced on the whole, which is comparable to the international level. However, the process of hygeian SAP is still monopolized by foreign company. Finally, the trends of the market and the technology development of domestically-produced acrylic acid and acrylate in the future are proposed.

Key words: acrylic acid; acrylate ester; production technology; consumption; development

1 丙烯酸行业产品链

粗丙烯酸几乎全部用于生产丙烯酸酯, 丙烯酸酯按其结构大致可分为通用丙烯酸酯和特种丙烯酸酯, 广泛应用于涂料、粘合剂、土建、造纸、皮革、纺织、塑料加工、包装材料、日用化工产品、绿化园艺、水处理、采油、采矿、冶金等行业。高纯丙烯酸用于生产聚丙烯酸和丙烯酸共聚物, 被用作高吸水树脂、助洗涤剂、分散剂、絮凝剂和增稠剂等。丙烯酸行业的产品链见图1。

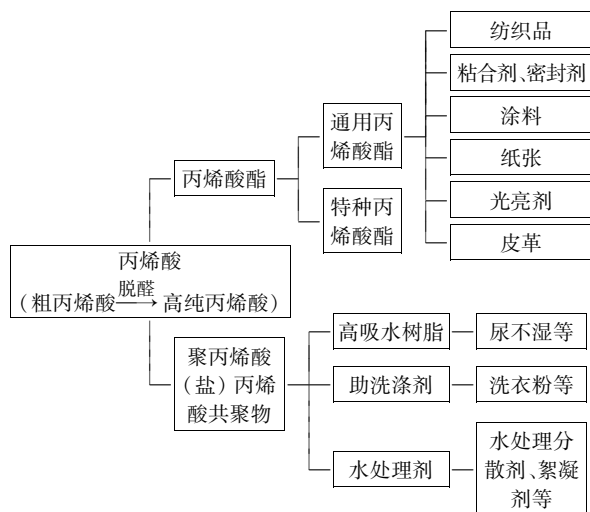


图1 丙烯酸行业的产品链

2 丙烯酸行业产品的消费

2.1 丙烯酸的消费

目前粗丙烯酸大部分用于生产丙烯酸酯, 其余粗丙烯酸进一步精制, 主要是脱除醛类杂质如糠醛、丙烯醛, 可以得到高纯丙烯酸。高纯丙烯酸(GAA)是生产聚丙烯酸(盐)及丙烯酸共聚物的原料。

高吸水性树脂(SAP)是一种亲水性高分子聚合物, 不仅具有吸收自身质量几百倍甚至上千倍水的能力, 且吸水速度快, 保水性能好, 即使加压也很难将水分离出来, 在石油、化工、轻工、建筑、医药、农业等领域应用广泛。SAP是丙烯酸下游产品中最有发展前景的深加工产品, 随着人们生活水平的提高, 尤其一次性尿布的普及, 拉动我国SAP消费量以每年两位数的速度增长, 成为丙烯酸下游产品中增长最快的领域。GAA是生产SAP的主要原料, 随着国内对SAP需求量的逐年增加和SAP大型装置的建成投产, 用于SAP生产的GAA需求量也必将随之增长。

作为无磷洗涤产品的聚丙烯酸(盐)助洗涤剂, 在我国合成洗涤产品行业内的推广应用已有初步发展, 然而产量较小。与国外相比, 我国聚丙烯酸(盐)助洗涤剂在洗涤剂中的添加量较少, 但随着国内环保法规的日益严格, 聚丙烯酸盐助洗涤剂应用比例将逐步扩大, 市场潜力较大。

丙烯酸共聚物具有良好的凝聚作用,主要用于絮凝剂、阻垢分散剂、颜料分散剂、增稠剂、石油开采助剂等,产品类型有聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺、丙烯酸三元共聚物等。目前在国内工业和城市污水处理、工业循环水处理、颜料、石油开采等领域得到不同程度的应用。

2.2 丙烯酸酯的消费

通用丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸辛酯,主要用于胶黏剂、涂料、皮革、纺织等领域,其中用量最大的是丙烯酸丁酯。据分析,国内建筑、纺织和包装材料等领域的快速发展,是中国丙烯酸酯市场发展的驱动力,预计“十二五”规划期间,涂料、化纤、粘合剂等行业仍将为丙烯酸酯的主要消费领域。“十二五”规划的保障房建设计划及中国居民对居住标准要求提高,将促进住宅建设快速发展,对丙烯酸乳胶建筑涂料和建筑密封胶的需求量将会大幅增长。预计2012年我国建筑涂料需求量将达300万t,配套的通用丙烯酸酯消费量为38万t^[1]。随着化纤和纺织服装业发展及产品档次的提高,对丙烯酸酯类高档纺织浆料、涂料印花浆和加工用胶粘剂需求必将大幅增长。中国包装材料的业发展迅速,包装胶粘带用丙烯酸酯类胶粘剂,其需求量将不断增长。

特种丙烯酸酯因可以制成许多不同结构而有多种不同类型和品种,其结构中可包含不同碳链长度的酯基和氨基、羟基、氰基、磺酸基、环氧基、咪唑基等。世界上已合成100多种特种丙烯酸酯,而产量仅为通用丙烯酸酯产量的5%左右,但因其多品种的需求及其重要性而广泛应用于涂料、油墨、粘合剂、纺织和造纸等诸多领域。我国特种丙烯酸酯的发展始于20世纪90年代,随着辐射固化技术在我国得到应用,中国特种丙烯酸酯的科研开发及工业化生产逐步得到发展,但目前还有不少品种从国外进口^[2]。

3 工业化生产技术及其发展趋势

3.1 主要产品工业化生产技术

3.1.1 丙烯酸

目前,丙烯两步氧化法制丙烯酸的工艺是世界上应用广泛、成熟的,在丙烯酸工业中唯一具有生命力与竞争力的生产技术。用丙烯直接氧化制丙烯酸的工艺特点是:原料来源丰富,且对原料纯度要求不苛刻;工艺路线合理,丙烯氧化成丙烯醛,丙烯醛再氧化生成丙烯酸,丙烯酸收率高;生产稳定,安全,可靠,成本低;催化剂使用寿命长;整个装置具有1套完备的“三废”处理系统,使“三废”综合利用,达标排放。我国北京、吉林、上海等规模较大的丙烯酸装置均采用了丙烯两步氧化法工艺。

3.1.2 通用丙烯酸酯

在工业生产中,通常将丙烯酸酯分成轻酯和重酯2种。轻酯一般是指丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯,可以在同一套生产装置上切换交替生产;而重酯则指的是丙烯酸丁酯和丙烯酸辛酯,也可以在同一套生产装置上切换交替生产。目前工业上无论是轻酯还是重酯,通常用工业丙烯酸与相应的醇在催化剂的作用下酯化获得。生产轻酯通常用硫酸或酸性离子交换树脂作为酯化反应的催化剂。而生产重酯,各大公司所采用的催化剂及反应方式却不同,除精制过程基本相同且与丙烯酸轻酯的精制流程类似外,均有自己的丙烯酸重酯生产工艺流程。日本三菱化学(Mitsubishi Chemical Holding Corporation)、日本触媒化学(Nippon Shokubai)和德国巴斯夫(BASF)是酯生产中最具代表性的专利厂家。我国主要丙烯酸酯生产厂家有中国石油吉林石化公司、上海华谊丙烯酸有限公司、沈阳石蜡化工有限公司、中国石油兰州石化公司等。

3.1.3 特种丙烯酸酯

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、水溶性树脂、高分子絮凝剂、纺织助剂、聚合物交联改性剂、石油降凝剂等重要原料。辐射固化是利用一定强度的辐射光能源照射而使分子发生激化进而发生聚合和交联反应,将低分子质量物质转化成分子质量高的产物的化学过程,其在底材上直接固化。目前特种丙烯酸酯系辐射固化技术的至关重要基础原料,是制约该技术发展的物质因素之一^[3]。特种丙烯酸酯因其结构不同而有多种类型和品种,其主要品种是由各种烷基醇类与丙烯酸进行酯化而成;我国主要生产品种有二丙烯酸乙二醇酯(EGDA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)等30多个品种。

3.1.4 高纯丙烯酸

高纯丙烯酸(GAA)也称为精制丙烯酸或冰晶级丙烯酸,是由粗丙烯酸进一步脱醛制得的,主要用于高吸水性树脂、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的生产。目前工业上脱除丙烯酸中醛的方法有蒸馏法和结晶法2种。蒸馏法是将醛去除处理剂与粗丙烯酸中所含的醛类杂质反应,生成高沸点化合物,然后通过精馏将其脱除;结晶法是将丙烯酸从混合物中结晶,然后将晶体与母液分离,母液排放,对丙烯酸晶体后处理得到GAA。蒸馏法投资少,能耗高;结晶法,投资高,能耗低,在已工业化的装置中以蒸馏法采用的较多。

3.1.5 高吸水性树脂

SAP是一种亲水性高分子聚合物,吸水速度快,保水性能好,即使加压也很难将水分离出来,因而在卫生用品领域得到了极其广泛的应用。工业上使用丙烯酸为原料的合成SAP的生产方法主要有水溶液聚合法和反相悬浮聚合法^[4]。水溶液聚合法是以水为溶剂,将经碱部分中和后的丙烯酸,在交联剂存在下进行交联聚合、干燥粉碎而制得的SAP的方法。反相悬浮聚合法是以溶剂为分散介质,经碱中和的水溶液单体丙烯酸钠,在悬浮分散剂和搅拌作用下分散成油包水型(W/O)的水相液滴,引发剂和交联剂溶解在水相液滴中进行的聚合方法。目前世界上80%~90%的SAP生产工艺为水溶液聚合法,然而反相悬浮聚合法生产的SAP产品的吸水倍率高,产品质量更为优异,更能满足卫生用品的使用要求,因此,近年反相悬浮聚合法的相关研究较多,但其工业化的进程还较缓慢。

3.2 国内生产技术发展趋势

3.2.1 丙烯酸及酯生产技术

20世纪90年代,我国丙烯酸及酯工业有了长足的发展,北京东方石油化工有限公司、中国石油吉林石化公司和上海华谊分别引进日本触媒、日本三菱化学技术建成3套大型丙烯酸及酯装置,均采用丙烯两步氧化法。在消化吸收国外生产技术的基础上,国内研究院、设计院、生产厂家利用各自优势进行了技术创新。兰州石化研究院利用科研优势,通过反复实验,成功开发了多牌号的丙烯酸催化剂^[5],并应用于中国石油吉林石化公司、山东开泰实业股份有限公司、上海华谊丙烯酸有限公司的丙烯酸工业装置上,结果表明催化剂性能达到了国外同类催化剂的先进水平;中石油东北炼化工程有限公司吉林设计院通过对国内丙烯酸及酯装置的考察、分析和借鉴,从工程实际出发,结合先进的节能理念,致力于丙烯酸酯生产技术国产化及技术创新,研发出了具有自主知识产权的丙烯酸及酯国产化生产工艺技术,该技术成功应用于吉林石化3.5万t/a、山东开泰3万t/a、兰州石化8万t/a丙烯酸及酯装置,实际运行证明,此自主开发技术与国外技术水平相当,在国内处于领先地位;上海华谊以企业为主体,主动寻求与高新科研院所结成产学研联盟,开发出了国产化的3万t/a丙烯酸生产装置,成功应用于自身的扩产改造。

目前中国丙烯酸及酯的生产工艺技术已基本国产化并趋于成熟,应在现有技术的基础上,对工艺流程进行优化和技术改造,调整操作参数使其更优化,对所使用的催化剂及化学品进行改良,降低装置的物耗和能耗,减少“三废”的排放量和指标。

3.2.2 高纯丙烯酸生产技术

GAA是生产SAP的原料,随着SAP生产的增长GAA的需求量也必将随之增长,而新建及拟建的丙烯酸项目都没有明确增加GAA的计划,因此GAA未来在我国消费量必将大幅度增长。目前上海华谊丙烯酸有限公司实现了GAA生产技术的国产化。今后应加强GAA蒸馏、结晶技术的研发力度,进一步完善生产工艺,降低生产成本,在消化吸收现有引进技术的基础上,采用自有技术建设生产装置。

3.2.3 高吸水性树脂生产技术

由于国产SAP性能欠佳,其应用领域局限在农业、林业;国内90%以上的卫生用SAP仍然依赖外资企业生产,而且其生产技术处于严重封锁状态。此外,我国的SAP生产技术与某些发达国家相比,在装置规模、生产能力、生产工艺、产品性能等方面无法达到国际先进水平。因此,在现有的基础上进行生产技术创新,突破SAP生产技术封锁,是目前国内研发重点之一,主要方向是开发新的交联剂、分散剂等助剂,交联工艺和条件的选择与优化,采用新技术改善吸水树脂的内部结构,反相悬浮聚合技术等。

4 消费分析及技术发展预测

目前国内丙烯酸主要用于生产通用丙烯酸酯,以及用于生产高吸水性树脂。“十二五”规划期间作为丙烯酸及其酯主要应用领域的传统产业,如建筑、纺织、包装等行业,是其增长的龙头。但随着人民生活水平的提高,高吸水性树脂应用的迅速推广,再加上其他新应用领域的不断开拓,也有力地拉动了对丙烯酸及其酯的需求。中国丙烯酸及酯的消费前景依然看好。

中国的丙烯酸及酯的生产工艺已基本达到国产化,而卫生用SAP的生产主要依赖进口。今后我国的丙烯酸行业在运用具有自主知识产权的国产化技术建设生产装置和操作过程中,应不断进行催化剂和工艺技术的创新,进一步降低能耗物耗,同时积极开发具有自主知识产权的GAA和SAP生产技术,突破技术封锁,改善我国丙烯酸下游产品的产业结构,与下游产品谋求共同发展。

参考文献

- [1] 钱伯章. 丙烯酸及酯的国内外市场分析[J]. 上海化工, 2010, 11(35): 36-38.
- [2] 陶子斌. 特种丙烯酸酯生产与应用[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(7): 20-22.
- [3] 王沛熹. 辐射固化技术及特种丙烯酸酯[J]. 江苏化工, 2000, 9(28): 15-17.
- [4] 纪忠斌, 杨春丽. 聚丙烯酸盐系高吸水性树脂的生产与发展前景[J]. 化学工业, 2009, 6: 34-37.
- [5] 景志刚, 刘肖飞, 葛汉青等. 丙烯醛合成催化剂及工艺技术[J]. 现代化工, 2009, 9: 30-32. ■