

# 以醋酸为原料合成丙烯酸(酯)的研究进展

赵立红\*, 闫捷, 魏灵朝, 蒋元力

(河南能源化工集团研究院有限公司, 河南 郑州 450046)

**摘要:**丙烯酸及其酯是重要的有机单体,广泛用于涂料、化纤、黏合剂、皮革等领域。重点对非石油路线合成丙烯酸及其酯进行了介绍,尤其是对煤基醋酸为原料合成丙烯酸及其酯路线进行了重点介绍,对丙烯酸及其酯下游开发利用方向进行了展望。

**关键词:**丙烯酸;丙烯酸甲酯;醋酸;醋酸甲酯;羟醛缩合

**中图分类号:**TQ22

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)06-0044-04

## Advances in synthesis of acrylic acid (ester) from acetic acid

ZHAO Li-hong\*, YAN Jie, WEI Ling-chao, JIANG Yuan-li

(Research Institute of Henan Energy and Chemical Group Co., Ltd., Zhengzhou 450046, China)

**Abstract:** Acrylic acid and its esters as important industrial monomers are widely used in paint, textile, adhesive and leather treating fields. The advance in synthesis of acrylic acid and its esters by non-petroleum route is reviewed, especially using coal-based acetic acid as raw material. The development and utilization of downstream products of acrylic acid and its esters are also prospected.

**Key words:** acrylic acid; methyl acrylate; acetic acid; methyl acetate; aldol condensation

丙烯酸及其酯类是重要的有机中间体,其不饱和和双键易发生自聚或与其他不饱和烃发生多聚形成具有多种功能的高分子材料,广泛应用于涂料、化纤、纺织、黏合剂、造纸、皮革等领域,还用于石油开采、油品添加剂、塑料和橡胶的改性等方面<sup>[1-7]</sup>。自 1927 年德国 Rohm & Haos 公司首先用氰乙醇为原料实现丙烯酸的工业生产以来,制取丙烯酸技术经历了一系列的变革,当前主要的生产方法为丙烯氧化法。随着我国煤化工技术的发展及煤基甲醇羰基化生产醋酸技术的成熟,我国醋酸产能大量过剩,2013 年我国醋酸产能约 930 万 t/a,醋酸产量约为 430 万 t/a,醋酸装置平均开工率仅为 46%。预计到 2015 年,我国醋酸产能将突破 1 000 万 t/a,届时醋酸的消费需求将仅为 538 万 t,因此必须尽快为醋酸寻找新的产品出口。基于醋酸元素构成,生产高附加值的大宗含氧化合物是较好的选择。

以醋酸(酯)和甲醛为原料生产丙烯酸(酯)的煤基新工艺技术路线越来越受到关注及重视,该工艺路线是原子经济性、高效清洁的绿色合成方法,是一条具有潜在价值的非石油合成大宗化工产品的路线。本文中综述了以煤基醋酸为原料合成丙烯酸(酯)的研究进展,并展望了丙烯酸(酯)产业

链发展方向。

## 1 丙烯酸(酯)市场简介

截至 2013 年底,全球丙烯酸产量约 600 万 t/a,其中中国为 168 万 t/a。2013 年全球丙烯酸酯产量约为 508 万 t,中国为 150 万 t。从 2009 年至 2013 年,我国丙烯酸市场价格一直保持高位持稳走势,这一方面虽然与原料市场的强有力支撑有关,另一方面则与丙烯酸下游终端需求面的蓬勃发展有关。因此在 10 几年的时间当中,我国丙烯酸生产企业一直维系着高昂的利润。2014 年丙烯酸市场仍然是国内化工行业的一个投资热点。2014 年,万州石化、山东宏信、万华化学等企业均有新建丙烯酸装置陆续投产,而浙江卫星、宁波台塑、扬子石化巴斯夫等老牌丙烯酸生产企业也于 2014 年第二季度在原有产能基础上进行扩产。据统计,2014 年我国丙烯酸产能达到 310 万 t,产能大大增加,但是我国下游产品开发速度较慢,技术水平较低,限制了丙烯酸及其酯的应用,丙烯酸出现过剩。随着下游环保产品的丰富与发展,世界范围内的丙烯酸及其酯的需求不断增加,丙烯酸及其酯产能也以 10% 以上的速度增加。

透明市场研究公司发布研究报告称,近年来,受高吸水性聚合物、黏合剂和密封剂需求不断增加带动,全球丙烯酸市场强劲增长,特别是新兴经济体对高吸水性聚合物的需求持续上升,成为丙烯酸行业增长的主要驱动力。此外,新兴经济体建筑业的兴盛也成为丙烯酸需求增长的另一主要推力。2012年亚太地区已成为全球丙烯酸市场的主导,其需求量和销售额均占到全球40%以上,预计未来5年亚太地区仍将是世界丙烯酸增长最快地区,年均增长速度达6%。北美和欧洲分别为全球丙烯酸消费量排名第二和第三的市场。

表1 2014年国内丙烯酸产能统计 万 t/a

公司名称	公司地址	丙烯酸产能
江苏裕廊	江苏盐城+响水	52.5
台塑	台湾+宁波	46
上海华谊	上海	21
浙江卫星	浙江嘉兴	48
扬子-巴斯夫	南京	32
江苏三木	江苏宜兴	16
中海油惠州	惠州	14
开泰实业	山东淄博	11
沈阳蜡化	沈阳	8
兰州石化	兰州	8
正和集团	山东广饶	4
吉林石化	吉林	3.5
万华化学	山东烟台	30
万州石化	江苏南通	8
山东宏信	山东淄博	8
合计		310

## 2 丙烯酸(酯)合成技术发展历程及趋势

丙烯酸工业生产经历了以乙炔和CO为原料的Repe法、丙烯腈水解法、氰乙醇法和丙烯氧化法等工艺过程。由于前3种方法存在毒性大、污染严重、成本较高和操作条件苛刻等原因已被淘汰,目前工业生产通常采用丙烯氧化法生产丙烯酸,它是以丙烯为原料经丙烯醛氧化制得丙烯酸<sup>[8]</sup>。20世纪70年代日本触媒公司开发Mo-Co-Bi-Fe系列催化剂实现了工业生产。丙烯的生产主要以乙烯装置联产和石油炼厂副产品路线为主,我国石油资源日益匮乏,而且由于蒸汽裂解法受到丙烯/乙烯联产比例的限制,催化裂化法又受到轻质烃进一步制取高辛烷

值汽油的制约,再加上丙烯的应用和需求迅猛发展,因此,丙烯价格一直较高,丙烯酸的生产受到了较大影响。中国石油集团经济技术研究院发布《2013年国内外油气行业发展报告》,根据报告,2013年中国石油和天然气的对外依存度分别达到58.1%和31.6%。

因此,开发新的合成丙烯酸及其酯路线成为研究热点。生物学家开发了以乳酸和糖等为原料,利用生物法生产丙烯酸的技术<sup>[9-12]</sup>。由于生物法制备丙烯酸的收率一般较低,或其收率相对较高,但其原料不可再生或过程过于复杂,目前还没有经济可行的生物法合成丙烯酸生产工艺技术。

20世纪80年代,研究人员将VPO催化剂用于丙烷选择氧化,开发了一条新的合成丙烯酸的路线,生成的产物为丙烯酸和碳氧化合物,但丙烯酸的产率相当低<sup>[13-14]</sup>。迄今为止,主要开发了3种催化体系:①VPO系催化剂;②杂多酸及其盐类催化剂<sup>[15]</sup>;③复合金属氧化物催化剂<sup>[16-17]</sup>。但是,由于丙烷的低活性,反应产率很低且选择性也较低,尚处于研究阶段。

目前我国丙烯酸(酯)合成技术的研究热点是乙炔羰基化法和醋酸/甲醛法合成丙烯酸(酯)。

### 2.1 乙炔羰基化法

1939年,Repe试图利用羰基镍催化乙炔与CO反应制备乙二醛时,却因为有水的存在得到了丙烯酸,从而开创了乙炔羰基化法制丙烯酸及酯的工艺路线,该路线一度主导世界丙烯酸制造业。随着丙烯氧化法的兴起,乙炔羰基化法由于存在工艺流程长、催化剂对设备腐蚀严重及反应过程中产生大量积炭堵塞管道等问题,制约其发展,开发高活性、高选择性、廉价及对环境友好的催化剂是解决这些问题的有效途径。

王旭涛等<sup>[18]</sup>以乙炔、甲醇为原料羰基化合成丙烯酸甲酯,采用复合催化剂HSJ,在优化的反应条件下,乙炔的转化率可以达到96.59%,丙烯酸甲酯的收率(相对乙炔)达到93.71%。

中国科学院成都有机化学有限公司于1987年开始乙炔法制丙烯酸的试验研究工作,在催化剂、反应工艺和反应器等方面开发了多项核心技术,乙炔转化率 $\geq 85\%$ ,选择性 $\geq 95\%$ ,丙烯酸收率 $\geq 80\%$ 。在小试基础上进行了300 t/a的中试试验,获得了质量分数为99%的丙烯酸产品。2011年,上海浦景化工技术股份有限公司与成都有机化学有限公司签订了共同开发该技术的合作协议,并于2012年决定联

合安徽皖维集团共同进行该技术的工程化放大研究,预期 2014 年下半年完成 1 000 t/a 中试装置的开车运行,该技术采用的催化剂是含镍、铜的有机配体,解决了设备腐蚀问题。

## 2.2 煤基醋酸法

以醋酸为原料合成丙烯酸可以解决我国醋酸产能过剩问题,是一条技术经济性非常好的非石油合成大宗产品的路线,且该技术路线符合我国煤多、油少、气贫的资源结构情况和国家倡导的煤化工产业政策。醋酸制丙烯酸的催化剂研究已有几十年的历史。研究发现,酸性催化剂、碱性催化剂均可以催化醋酸(酯)和甲醛合成丙烯酸(酯),但是近年来酸碱双功能催化剂越来越受到人们的关注。

20 世纪 60 年代美国陶氏化学公司<sup>[19]</sup>的专利中开发了以醋酸和甲醛为原料,以活性氧化铝为载体负载碱金属氢氧化物作为催化剂,在 350 ~ 400℃ 条件下可以合成丙烯酸的技术路线。Cumberland Chemical Corporation 公司的专利报道<sup>[20]</sup>,氧化铝负载的 Na、K、Rb、Mg、Ca、Ba、Sr 以及硅铝沸石负载的 Mg、Co 和 Zn 等催化剂对醋酸合成丙烯酸都有活性。James 等<sup>[21]</sup>较为详细地研究了以硅铝酸钙为催化剂,甲醛和醋酸为原料合成丙烯酸,在 275 ~ 385℃、醋酸:甲醛 = 10:1,甲醛的单程转化率可以达到 50% ~ 60%,但是由于原料中醋酸大大过量,产物中丙烯酸的含量很低,不具备工业化应用前景。

以 Mamoru Ai 为代表的研究人员<sup>[22-23]</sup>发现,常用于催化正丁烷氧化合成顺丁烯二酸酐的  $V_2O_5 - P_2O_5$  催化剂对于甲醛和醋酸(酯)的羟醛缩合反应也有一定的催化效果,并对其进行了较为系统的研究。研究表明,丙烯酸的生成活性取决于催化剂的酸碱平衡,具有适当酸性、碱性活性中心的催化剂有利于丙烯酸的生成,并认为酸性活性中心起主要作用,可能是因为生成的丙烯酸与催化剂表面的酸性位之间的相互作用较弱,生成的丙烯酸分子比较容易从催化剂表面脱附,因此提高了催化剂的活性。研究发现,适宜的酸强度对于促进气相羟醛缩合反应正碳离子的形成非常有效,可以提高反应的催化活性<sup>[24]</sup>。

西南化工研究设计院<sup>[25]</sup>自 20 世纪 80 年代就开始了醋酸/甲醛合成丙烯酸的研究,开发了微球硅铝催化剂,甲醛转化率达到 57.3%,丙烯酸选择性达到 80%,但是催化剂失活较快。近年来,西南化工研究设计院<sup>[26-27]</sup>开发了新型铯系列催化剂以及酸碱双功能催化剂,催化剂性能指标如下:①反应的

选择性 > 80% (以醋酸计);②单程转化率 > 60% (以醋酸计);③时空产率 200 g/(kg·h)。据报道,西南院已经完成了 2 000 h 寿命测试,即将开展中试研究,但尚未见中试相关报道。

哈尔滨工业大学荆涛等<sup>[28]</sup>开发了 Cs-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 型固体碱催化剂,使用该催化剂在固定床微反色谱装置上进行了催化醋酸甲酯一步法合成丙烯酸甲酯的工艺研究。研究表明,当醋酸甲酯与甲醛的摩尔比为 3:1,空速在 4 ~ 5 h<sup>-1</sup>,反应温度在 390℃ 时合成效果较好,丙烯酸甲酯的收率可达 47.6%,但是丙烯酸甲酯的选择性太低。

南京大学季伟捷课题组<sup>[29]</sup>将 VPO 催化剂用于正丁烷合成顺丁烯二酸酐反应,进行了多年研究。其将 VPO 催化剂用于醋酸和甲醛反应合成丙烯酸,甲醛转化率达到 64.9%,用于醋酸甲酯和甲醛反应合成丙烯酸甲酯也表现出了较好的催化性能。

吉林大学的王振旅课题组<sup>[30]</sup>通过浸渍法将铯离子负载在 SBA-15 介孔分子筛上用于催化醋酸甲酯与甲醛羟醛缩合反应制备丙烯酸甲酯,醋酸甲酯的转化率最高达到 48.4%,丙烯酸甲酯的选择性达到 95.0%,但是催化剂失活较快。

河南能源化工集团研究院与中科院过程所联合,以煤基醋酸和三聚甲醛/多聚甲醛为原料,开发了经酯化、羟醛缩合、酯交换三步反应制备丙烯酸及其酯的新工艺,开发的新型酸碱双功能催化剂用于羟醛缩合反应具有较好的转化率和选择性。从原料单耗、能耗以及催化剂的成本等方面,对煤基醋酸生产丙烯酸及其酯工艺和丙烯法工艺的经济性进行初步对比,相比于丙烯法(目前工业运行技术),吨丙烯酸甲酯产品成本降低 1 000 ~ 1 600 元,有巨大经济优势,预计 2015 年将开展中试试验。

以煤基醋酸为原料合成丙烯酸(酯)技术的成功应用将会彻底改变丙烯酸的生产工艺,以煤基路线代替石油路线,减少对石油的依赖,同时极大地丰富和带动煤化工产业链。

## 3 丙烯酸(酯)市场发展预测

丙烯酸下游主要为丙烯酸普通酯类,丙烯酸丁酯与丙烯酸异辛酯是胶黏剂、压敏胶等下游产品最主要的原料,而这些产品多为与零售业有关的包装产品,因此近些年发展情况较好。丙烯酸目前另一主要的下游应用即为以高吸水性树脂为代表的聚丙烯酸产品,由于高吸水性树脂主要应用于一次性卫生用品,比如婴幼儿纸尿裤、成人失禁用品以及妇女

卫生用品等。由于这类用品为一次性用品,加之我国人口老龄化和二胎政策的双重推进下,一次性卫生用品发展的巨大潜力势必会在2014年带动丙烯酸领域新的增长点。随着人们环保意识的增强及国家环保法规的出台,环保型丙烯酸(酯)类产品越来越受到人们的关注,成为研究热点。

### 3.1 纺织浆料

纺织浆料是服务于纺织工业生产的一种消耗品,目前市场上的浆料主要为淀粉、聚乙烯醇和聚丙烯酸类3大类浆料。丙烯酸类浆料对疏水性纤维具有优异的黏附性能,水溶性好,易于退浆,不易结皮,对环境污染小。以丙烯酸类共聚树脂为主的组合(即用)浆料是今后浆料发展的主要方向之一<sup>[31]</sup>。

### 3.2 环保涂料

国务院2013年9月公开发布《大气污染防治行动计划》。计划第一条第一款是加强工业企业大气污染综合治理,指明:完善涂料、胶黏剂等产品挥发性有机物限值标准,推广使用水性涂料,鼓励生产、销售和使用低毒、低挥发性有机溶剂。在低碳环保的大趋势下,零VOC、低气味是丙烯酸酯涂料重要的发展方向。目前,国内该领域的环保内外墙涂料用丙烯酸乳液技术基本由国外大公司垄断,国内有相关产品报道,但相关技术还不够成熟。发展零VOC、低气味水性丙烯酸酯涂料产品具有重要意义<sup>[32]</sup>。

## 4 结语

随着石油资源的日趋短缺,开发新的工艺路线用于丙烯酸(酯)的合成具有重要的现实意义,以煤基醋酸为原料生产丙烯酸及其酯,可以延伸煤化工产业链,提高产品附加值,具有广阔前景。但是,目前报道的醋酸(酯)和甲醛反应合成丙烯酸(酯)的催化剂均具有活性低、易失活等问题。随着丙烯酸及酯产量的逐年大幅度提高以及人们环保意识的增强,开发性能优异催化剂,进一步提高丙烯酸收率和延长催化剂使用寿命,以及开发绿色环保丙烯酸下游产品生产,打破国际垄断,减少环境污染,有利于提高我国有机化工行业技术水平。

### 参考文献

[1] 郭晓宇,杨莉,梁宏斌,等.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(8):6-8.  
 [2] 尉晓丽,傅和青.改性水性丙烯酸酯压敏胶研究进展[J].化工进展,2012,31(1):176-184.  
 [3] 袁腾,王锋,胡剑青,等.高固低黏羟基丙烯酸树脂水分散体研

究进展[J].化工进展,2012,31(10):2277-2281.

[4] 孙亚月,余铜.新型有机硅改性丙烯酸酯乳液的制备及性能[J].材料保护,2014,47(8):22-25.  
 [5] 严小妹,沈慧芳.耐酸性聚丙烯酸类高吸水性树脂的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(4):30-32.  
 [6] 赵彦生,李倩,刘永梅,等.聚天冬氨酸/聚丙烯酸互穿网络吸水性树脂的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2013,29(1):48-51.  
 [7] 安会勇,张文德,洪博,等.一种絮凝剂及其制备方法:CN,201210096508.7[P].2014-05-21.  
 [8] 杨海莹.丙烯酸及其酯类产品国内外现状及发展趋势[J].化工技术经济,2001,19(2):17-21.  
 [9] Yumiko Matsuura, Ayumu Onda, Shuhei Ogo, *et al.* Acrylic acid synthesis from lactic acid over hydroxyapatite catalysts with various cations and anions[J]. Catalysis Today, 2014, (226):192-197.  
 [10] Congming Tang, Jiansheng Peng, Guoce Fan, *et al.* Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over dibarium pyrophosphate[J]. Catalysis Communications, 2014, 43:231-234.  
 [11] Lunelli B H, Duarte E R, Vasco de Toledo E C, *et al.* A new process for acrylic acid synthesis by fermentative process[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2007, 137/138/139/140:487-499.  
 [12] Dennis J O'Brien, Curtis C Panzer, William P Eisele. Biological production of acrylic acid from cheese whey by resting cells of *Clostridium propionicum* [J]. Biotechnology Progress, 1990, 6(4):237-242.  
 [13] Mamoru Ai. Oxidation of propane to acrylic acid on  $V_2O_5$  &  $P_2O_5$ -based catalyst[J]. Journal of Catalysis, 1986, 101(2):389-395.  
 [14] Centi G, Trifiro F. Functionalization of paraffinic hydrocarbons by heterogeneous vapour-phase oxidation. III. conversion of the  $C_1 \sim C_7$  alkane series[J]. Catalysis Today, 1988, 3(2/3):151-162.  
 [15] Harold Krieger, Lawrence S Kirch. Process for the production of unsaturated acids:US,4260822[P].1981-04-07.  
 [16] Joseph P Bartek, Ann M Ebner, James R Brazdil. Process for oxidation of propane:US,5198580[P].1993-03-30.  
 [17] Takashi Ushikubo, Hiroya Nakamura, Yukio Koyasu, *et al.* Method for production of an unsaturated carboxylic acid:US,5380933[P].1995-01-10.  
 [18] 王旭涛,田恒水,孙浩,等.乙炔羰基化合成丙烯酸甲酯工艺的研究[J].广东化工,2010,37(3):113-114.  
 [19] Joel M Leathers, George E Woodward. Synthesis of acrylic acids:US,3051747[P].1962-08-28.  
 [20] Victor A Sims, James F Vitche. Preparation of unsaturated monocarboxylic acids:US,3247248[P].1966-04-19.  
 [21] James F Vitche, Victor A Sims. Vapor phase aldol reaction. acrylic acid by the reaction of acetic acid and formaldehyde[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1966, 5(1):50-53.  
 [22] Mamoru Ai. Vapor-phase aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1987, 107(1):201-208.

并且几乎可以用于任何燃煤电厂的改造和新电厂之中,所以,燃烧后 CO<sub>2</sub> 捕集技术将会是未来应用范围最为广泛的碳捕集技术。

### 1.3 工艺流程图

工艺流程比较成熟,煤首先在燃煤锅炉里燃烧,产生含有大量污染物(大部分为 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 及部分 SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> 等)的烟气,从烟道排气道里出来的烟气再经过脱硫脱硝,CO<sub>2</sub> 经过吸收塔等设备脱除,余下的气体中几乎全为 N<sub>2</sub>,可以直接排放到大气中,达到 CO<sub>2</sub> 减排的目的。工艺流程图如图 1 所示。

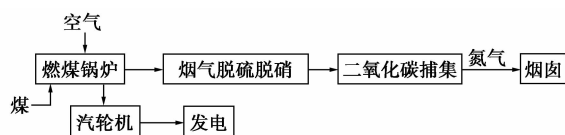


图 1 带 CO<sub>2</sub> 处理的常规燃煤电站 CCS 系统流程图示意图

## 2 世界大型 CCS/CCUS 工程进展

截至 2014 年 2 月<sup>[8]</sup>,全球 CCS/CCUS 项目有 12 个处于运行阶段,9 个处于建设阶段,其他 39 个

表 1 至 2014 年 2 月按资产生命周期和地区区分的大型一体化 CCS/CCUS 项目<sup>[8]</sup>

地区	立项	评估	定义	建设	运行
美国	0	4	6	2	7
欧洲	1	4	4	0	2
中国	6	2	4	0	0
加拿大	0	1	1	4	1
澳大利亚	0	3	0	1	0
中东	0	1	0	2	0
亚洲其他地区	1	1	0	0	0
南美	0	0	0	0	1
非洲	0	0	0	0	1

处于发展规划的不同阶段,其中的 6 个项目将在 2014 年做出最终投资决策。自 2011 年以来,处于运行或在建的 21 个项目增加了 50%,大大增加了 CCS 技术大规模应用的态势。全球总共 21 个大型 CCS 项目(处于运行和建设阶段的项目),每年捕集的 CO<sub>2</sub> 总量大约为 4 000 万 t。其中美国有 7 个 CCS/CCUS 项目处于运行阶段,2 个处于建设阶段;欧洲有 2 个 CCS 项目处于运行阶段;中国的大型 CCS/CCUS 项目尚处于定义阶段。如表 1 所示。

### 2.1 国内 CCS/CCUS 示范工程

近几年来,CCS 一直是国际领域应对气候变化的热点。结合本国实际,我国在 CCS 的基础上提出了 CCUS(二氧化碳的捕集、利用与封存技术)。随着我国的不断努力和实践,CCUS 逐渐成为国际社会的共识和行动,也对我国低碳发展具有越来越重要的战略意义。到目前为止,我国已经建成多个具有一定规模的 CO<sub>2</sub> 捕集工程示范项目,最具代表性的 CCS/CCUS 示范工程项目如下。

(1)中石化 4 万 t/a 烟气 CO<sub>2</sub> 捕集与驱油封存联用示范工程

2010 年胜利油田建设完成了 100 t/d 燃煤电厂烟气 CO<sub>2</sub> 捕集纯化示范装置,装置设计液态 CO<sub>2</sub> 产量为 100 t/d。该装置采用化学吸收工艺,将胜利电厂烟气中的 CO<sub>2</sub> 捕集、液化后输送至胜利油区用于 CO<sub>2</sub> 驱三次采油(EOR),这是世界上首套燃煤电厂 CO<sub>2</sub> 捕集与驱油联用的工业示范工程。开发的以 MEA 水溶液为主体的复合吸收剂,其降解率下降 90% 以上,CO<sub>2</sub> 吸收能力提高 30%,溶液对设备的腐蚀速率小于 0.1 mm/a。并且对 CO<sub>2</sub> 捕集纯化工艺及关键设备进行了优化,新工艺与传统工艺相比,能耗降低 35%,操作费用降低 30%,设备占地减少

(上接第 47 页)

- [23] Mamoru Ai. Effect of the composition of vanadium-titanium binary phosphate on catalytic performance in vapor-phase aldol condensation[J]. Applied Catalysis, 1989, 54(1): 29-36.
- [24] Richard Tanner, Philip Gill, Richard Wells, et al. Aldol condensation reactions of acetone and formaldehyde over vanadium phosphate catalysts; Comments on the acid-base properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, (4): 688-695.
- [25] 王太海. 醋酸甲酯合成丙烯酸的研究[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 1980, (4): 11-19.
- [26] 王科, 谭平华. 醋酸下游产品新技术进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2012, (11): 3-6.
- [27] 谭平华, 熊国炎, 赖崇伟, 等. 醋酸/甲酯合成丙烯酸及其酯研究进展[J]. 广西轻工业, 2011, (12): 24-25.

- [28] 荆涛, 田景芝, 郑永杰, 等. Cs-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂用于合成丙烯酸甲酯[J]. 化学工程, 2010, 38(5): 83-86.
- [29] Feng Xinzhen, Sun Bo, Yao Yao, et al. Renewable production of acrylic acid and its derivative: New insights into the aldol condensation route over the vanadium phosphorus oxides[J]. Journal of Catalysis, 2014, 314: 132-141.
- [30] Yan Jianbiao, Zhang Chunlei, Ning Chunli, et al. Vapor phase condensation of methyl acetate with formaldehyde to preparing methyl acrylate over cesium supported SBA-15 catalyst[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, in press.
- [31] 陈星雨, 田甜. 新型丙烯酸类浆料性能研究进展[J]. 轻纺工业与技术, 2013, (6): 54-57.
- [32] 柳泉润, 范桂利, 仇鹏, 等. 浅谈零 VOC 丙烯酸酯涂料的研究进展[J]. 广东化工, 2014, 3(41): 83-84. ■