
年产 20 万吨丙烯酸工艺设计

摘要

本设计为年产 20 万吨丙烯酸工艺设计，在对各种丙烯酸的生产工艺进行详细比较的基础上，选择了丙烯分两次氧化生产丙烯酸，针对此工艺对丙烯酸的精制工段进行初步设计，从而确定精制工艺流程，汽提和精制工段采用了三塔流程。进而进行物料衡算，能量衡算，最后确定设备选型。丙烯两步氧化法生产丙烯酸的原料是丙烯和氧气。第一步，丙烯氧化生成丙烯醛，丙烯醛再进一步氧化生成丙烯酸，除主反应外，还有大量的副反应发生，生成的副产物主要有 CO 和 CO₂ 等深度氧化物以及乙醛、醋酸、丙酮等，所以要想得到高纯度的丙烯酸产品，就需要分离提纯丙烯酸。近些年来丙烯酸下游市场需求旺盛，因此丙烯酸的生产量一直在增加。所以需要优化工艺过程和设备来减少能量损耗以及提高产品纯度，进而提高产品的竞争优势。

关键词：丙烯酸；精制工艺；三塔流程；分离提纯

目录

| | |
|--------------------|----|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 1 引言..... | 1 |
| 1.1 丙烯酸的性质..... | 1 |
| 1.2 丙烯酸的应用及前景..... | 1 |
| 1.3 丙烯酸的生产原理..... | 3 |
| 1.4 国内生产状况..... | 5 |
| 1.5 设计任务书..... | 6 |
| 2 生产工艺..... | 7 |
| 2.1 丙烯酸生产工艺简介..... | 7 |
| 2.2 精制工艺设计..... | 9 |
| 2.2.1 工艺流程图..... | 9 |

| | | |
|-------|-----------------|----|
| 2.2.2 | 工艺流程详述..... | 9 |
| 2.2.3 | 各工段防止聚合的措施..... | 10 |
| 3 | 工艺计算..... | 11 |
| 3.1 | 物料衡算..... | 11 |
| 3.1.1 | 吸收塔的物料衡算..... | 11 |
| 3.1.2 | 汽提塔的物料衡算..... | 14 |
| 3.1.3 | 脱水塔的物料衡算..... | 20 |
| 3.1.4 | 脱重塔的物料衡算..... | 21 |
| 3.2 | 热量衡算..... | 24 |
| 3.2.1 | 基础数据..... | 24 |
| 3.2.2 | 吸收塔热量衡算..... | 24 |
| 3.2.3 | 汽提单元的热量衡算..... | 25 |
| 3.2.4 | 脱水单元的热量衡算..... | 26 |
| 3.2.5 | 脱重单元的热量衡算..... | 26 |
| 4 | 设备选型..... | 28 |
| 4.1 | 汽提塔的设计..... | 28 |
| 4.1.1 | 塔径计算..... | 28 |
| 4.1.2 | 填料层高度计算..... | 29 |
| 5 | 安全生产及三废处理..... | 36 |

1 引言

丙烯酸（英文名：Acrylic acid），分子式为 $C_3H_4O_2$ ，相对分子量为72.064，结构式为 $CH_2=CHCOOH$ 。比重（20℃）为1.051，外观为无色透明液体，有较强刺激味，沸点141.3℃，熔点13.2℃（近似），闪点54.5℃（开口杯）。溶于水、乙醇、乙醚等。化学性质活泼，它是一种重要的不饱和有机酸，其化学结构中含有不饱和碳碳双键和羧基，能与多种化合物通过均聚或缩聚反应，合成一系列丙烯酸共聚物，如丙烯酸酯及聚丙烯酸。其危险性类别排第8.1类，为高闪点可燃液体及酸性腐蚀品，属于丙烯酰基化合物^[1]。

1.1 丙烯酸性质

① 易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热可引起燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应。若遇高热，可发生聚合反应，放出大量热量而引起容器破裂和爆炸事故。遇热、光、水分、过氧化物及铁质易自聚而引起爆炸。

② 具有双键及羧基官能团的联合反应、可以发生加成反应、官能团反应以及酯交换反应、长制备多环和杂环化合物、易被氢还原为丙酸、遇碱能分解成甲酸和乙酸。

③ 酸性较强、有腐蚀性、化学性质活泼、易聚合而成透明白色粉末。还原时生成丙酸。与盐酸加成时生成2-氯丙酸。丙烯酸可发生羧酸的特征反应，与醇反应也可得到相应的酯类。

④ 本品有较强的腐蚀性,中等毒性。其水溶液或高浓度蒸气会刺激皮肤和黏膜。

1.2 丙烯酸的应用及前景

(1) 其应用领域：

丙烯酸是重要的有机合成原料及合成树脂单体，是聚合速度非常快的乙烯类单体。是最简单的不饱和羧酸，由一个乙烯基和一个羧基组成。纯的丙烯酸是无色澄清液体，带有特征的刺激性气味。它可与水、醇、醚和氯仿互溶，是由从炼油厂得到的丙烯制备的。大多数用以制造丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、羟乙酯等丙烯酸酯类。

①

丙烯酸及丙烯酸酯可以均聚及共聚，也可以与丙烯腈、苯乙烯、丁二烯、氯乙烯及顺酐等单体共聚。其聚合物用于合成树脂、胶黏剂、合成橡胶、合成纤维、高吸水性树脂、制药、皮革、纺织、化纤、建材、水处理、石油开采、涂料等工业部门。丙烯酸是水溶性聚合物的重要原料之一，与淀粉接枝共聚可制得超强性吸水剂。

② 通过均聚或共聚制备高聚物，用于涂料、粘合剂、固体树脂、模塑料等。

③ 丙烯酸树脂的制备，橡胶合成，涂料制备，制药工业；

④ 经纱上浆料：由丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯腈、聚丙烯酸铵等原料配制的经纱上浆料，比聚乙烯醇上浆料容量退浆，节省淀粉。

⑤ 胶粘剂：用丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯等共聚乳胶，可作静电植绒、植毛的胶粘剂，其坚牢性和手感好。

⑥ 水稠化剂：用丙烯酸和丙烯酸乙酯共聚物制成高分子量的粉末。可作稠化剂，用于油田，每吨产品可增产500t原油，对老井采油效果较好；

⑦ 铜版纸涂饰剂：用丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、苯乙烯等四元共聚乳胶作铜版纸涂料，保色不泛黄，印刷性能好，不粘辊，比丁苯胶乳好可节省干酷素；

⑧ 聚丙烯酸盐类：利用丙烯酸可生产各种聚丙烯酸盐类产品(如铵盐、钠盐、钾盐、铝盐、镍盐等)。用作凝集剂、水质处理剂、分散剂、增稠剂、食品保鲜剂耐酸碱干燥剂，软化剂等各种高分子助剂。

(2) 前景：

丙烯酸是重要的有机原料及合成树脂单体，主要由丙烯氧化制备而成，其酯等，终端应用在胶粘剂、涂料等领域。此外丙烯酸精制后可以得到精酸，其下游SAP也是近年来新兴的消费领域。目前全球丙烯酸及酯供需基本平衡，国内丙烯酸及其酯产能略有过剩，全球丙烯酸产能为800万吨，需求量为650万吨（开工率在80%以上），需求增速在4-5%之间，每年新增需求量在30万吨左右，高于国内丙烯酸新增产能，而全球2018年，国内丙烯酸市场整体弱势。2017年全球丙烯酸产能约为796.1万吨/年，而消费量为566.44万吨，开工率保持在70%左右，存在一定程度上的供给过剩。过去几年全球丙烯酸消费增长减缓，亚太地区是全球丙烯酸的主要需求增长点，占比超过50%。中国和印度的需求总量占亚太地区70%左右。全球丙烯酸产业链将向亚洲转移。从进出口情况看，据海关总署数据，截至2018年11月，我国共进口丙烯酸2.5万吨，较2017年同期减少1.4万吨，降幅36%；出口量11万吨，较2017年同期

增加 4.3 吨，增幅为 65%。据中金企信国际咨询公布的《2020-2026 年中国丙烯酸市场竞争策略及投资潜力研究预测报告》统计数据显示：

其中 2017 年中国胶带丙烯酸丁酯年度需求约为 74 万吨左右，2018-2020 年胶带平均年度丙烯酸丁酯需求增长约为 6.5%；2017 中国乳液丙烯酸丁酯年度需求约为 35 万吨左右，2018-2020 年乳液平均年度丙烯酸丁酯需求增长约为 12%；2017 中国 SAP 高纯丙烯酸年度需求约为 39 万吨左右，2018-2020 年 SAP 平均年度高纯丙烯酸需求增长约为 18%。由此看出，我国丙烯酸下游市场需求旺盛。

1.3 丙烯酸的生产原理

(1) 丙烯腈水解法：丙烯腈先以硫酸水解生成丙烯酰胺的硫酸盐，再水解生成丙烯酸，副产硫酸氢铵。此法在美国罗姆-哈斯公司得到了很大发展。第一步水解温度为 90~100℃。向丙烯腈中加入稍稍过量的 55%~85%的硫酸,1h 后丙烯腈即完全转化;然后加水进行第二次水解，并将反应温度提高到 125~135℃；水解产物经减压蒸馏而得丙烯酸。此法实际上是早期氰乙醇法的发展。由于水解后生成的副产品酸性硫酸铵处理困难，原料丙烯腈的价格较贵，因而影响生产成本；

(2) 氰乙醇法：该法以氯乙醇和氰化钠为原料，反应生成氰乙醇，氰乙醇在硫酸存在下于 175℃水解生成丙烯酸：若水解反应在甲醇中进行，则生成丙烯酸甲酯；

(3) β -丙内酯法：此法原料为乙烯酮，故又称乙烯酮法，其反应如下：先将乙酸裂解为乙烯酮，然后与无水甲醛反应生成 β -丙内酯；用作催化剂在 140~180℃、2.5~25MPa 下，丙内酯再与热的 100%磷酸接触，异构为丙烯酸。用 β -丙内酯法生产丙烯酸，产品纯度高，收率亦较高，副产物和未反应物料能循环使用，并适于连续生产，但它需用乙酸为原料，特别是由于丙内酯被认为是一种致癌物质，故此法已不在工业上采用；

(4) 高压雷佩法：将溶于四氢呋喃中乙炔，在溴化镍和溴化铜组成的催化剂存在下，与一氧化碳和水反应，制得丙烯酸。此法的特点是：用四氢呋喃为溶剂，可以减少高压处理乙炔的危险；同时催化剂不用原雷佩法所用的羰基镍，只需用镍盐。将丙烯与空气及水蒸气按一定摩尔比混合，在钼-铋等复合催化剂存在下，反应温度 310-470℃，常压氧化制得丙烯醛，收率达 90%。再将丙烯醛与空气及水蒸气按一定摩尔比混合，在钼-钒等复合催化剂存在下，反应温度 300-470℃，常压氧化制得丙烯酸，收率可达 98%。此法分一步和两步法。一步法是丙烯在一个反应器内氧化生成丙烯酸两步法是丙烯先在第一反应器内氧化生成丙烯醛，丙烯醛再进入第二反应器氧化生成丙烯酸。两步法根据反应器结构，又分固定床和流化床

法两种。丙烯酸的工业生产方法中，氰乙醇法，高压雷佩法已经基本淘汰，以前采用的以乙酸为原料裂解为乙烯酮，然后与无水甲醛反应生成丙内酯，再与热磷酸接触异构为丙烯酸。称烯酮法或 β -丙内酯法也基本淘汰，丙烯腈法只有少数老装置采用。工业上采用的主要是改良雷佩法和丙烯氧化法，而后者更为普通且最有发展前途。专利报道中，还有丙酸为原料的生产方法；

(5) 丙烯氧化法：丙烯与空气及水蒸气按一定摩尔比混合，在钼铋系复合催化剂存在下，氧化制得丙烯醛，再将丙烯醛与空气及水蒸气按一定摩尔比混合，在钼-钒-钨系复合催化剂存在下，氧化制得丙烯酸。此法根据反应器结构，又分固定床法和流化床法两种。除美国索亥俄法采用流化床外，其他都采用列管式固定床。

① 固定床法。制法是：第一反应器进料丙烯含量为4%~7%，水蒸气20%~50%，其余为空气，空速1300~2600h⁻¹，反应温度320~340℃，压力0.1~0.3MPa；第二反应器空速为1800~3600h⁻¹，反应温度280~300℃，压力0.1~0.2MPa，丙烯和丙烯醛的转化率都在95%以上，丙烯酸的选择性以丙烯计为85%~90%。工艺过程为使丙烯、水蒸气与经过预热的空气混合后进入第一反应器。丙烯被氧化成丙烯醛。再进入第二反应器反应，得到丙烯酸。第一、第二反应器均为列管式反应器，用熔盐作热载体，从第二反应器出来的反应气与原料空气换热后进入急冷塔，与塔顶加入的水逆向接触，获得含量为20%~30%的丙烯酸水溶液。该水溶液进入萃取塔，以乙酸丁酯或二甲苯为萃取剂，使水与丙烯酸分离。富含水的萃取液从萃取塔塔顶出来，进入溶剂回收塔，将萃取剂从塔顶蒸出，送回萃取塔循环使用。塔底排出废水。萃取塔中的萃余液进入溶剂蒸馏塔。从塔顶蒸出溶剂（萃取剂），送回萃取塔循环使用；塔底得到粗丙烯酸，再经脱去轻组分和重组分后得到丙烯酸产品。丙烯经气相接触氧化反应制造丙烯酸过程中，除产物丙烯酸外，还存有微量丙烯醛、乙酸、戊酮酸、蚁酸以及其他醛类杂质。醛类是丙烯氧化副产物或由于丙烯原料中含有的杂质氧化而生成的，如乙醛、甲醛、苯甲醛、糠醛、丙烯醛等，含有这些副产物的反应气体，经冷却、抽提蒸馏后，残留于丙烯酸产品中。采用常规方法精制的丙烯酸产品中，仍含有约 $(50\sim 500)\times 10^{-6}$ 的醛物质。为了适应高纯丙烯酸需要，北京东方化工厂以该厂聚合级丙烯酸为原料，开发出一种制备高纯丙烯酸的方法，使其总醛含量小于 5×10^{-6} ，达到或超过国外有关文献报道的数据要求（国外小于 10×10^{-6} ）。其实验方法是：向烧瓶中加入一定量的聚合级丙烯酸，添加试剂DL，在常压下经10~80℃范围处理后，再进入填料塔中处理蒸馏，塔釜中温度为60~80℃，塔顶温度为50~70℃，真空93.33~

99.99KPa, 采用补加阻聚剂及气相阻聚剂方法, 可防止丙

烯酸在精馏过程中聚合。用此法收集的蒸馏品即为高纯丙烯酸；

② 流化床法。制法是丙烯、空气、水经过第一沸腾床反应器生成丙烯醛，再进入第二沸腾床反应器生成丙烯酸，然后经喷淋、冷却、萃取蒸馏，再在减压塔中脱除乙酸而得丙烯酸。氧化混合物配比为丙烯：空气：水=1：12：8（摩尔比）。第一沸腾床反应器温度 370℃，接触时间 2s；第二沸腾床反应器温度 260℃，接触时间 2.25s。丙烯转化率 75%~80%，总收率 40%，丙烯酸含量 97%，平均含量 93%。国内在第一反应器中采用七元组分（钼-钒-磷-铁-钴-镍-钾）的催化剂，丙烯氧化制丙烯醛；在第二反应器中采用三元组分（钼-钒-钨）的催化剂，丙烯醛氧化制丙烯酸，当丙烯：空气：水=1：10：6，接触时间 5.5s，线速度 0.6m/s 反应温度：一段为 370-390℃，二段为 270~300℃时，以进料丙烯计，一段丙烯转化率为 78.7%~87%，丙烯醛收率为 51.9%~57.2%，二段丙烯转化率为 79.3%~89.4%，丙烯酸收率为 48.3%~49.8%，丙烯酸的时空收率为 55~60kg/(m³·h)。

1.4 国内生产状况

我国丙烯酸及酯的生产起步较晚，始于 20 世纪 60 年代，当时均采用丙烯腈水解法，规模小、品种少，到 70 年代仍只有几个千吨级的丙烯酸及酯生产装置。1978 年，北京东方化工厂首次引进了日本触媒化学公司的万吨级丙烯酸及酯成套生产装置（1984 年正式投产）。20 世纪 90 年代初以来，国内丙烯酸及酯供需缺口逐年增大，中国丙烯酸及酯市场的巨大潜力和良好发展前景，提高了国内外投资者建设丙烯酸及酯项目的积极性。从 2005 年起，我国丙烯酸行业迅速发展，产能快速增长，尤其 2014、2015 年是丙烯酸装置建成投产高峰年，生产厂家增至 17 家，共新增 155 万吨产能（2014 年增长 89 万吨，2015 年增长 66 万吨），其中扩能企业有江苏裕廊、浙江卫星、扬子巴斯夫、塑宁波等原有企业，还有新进入企业山东宏信化工、福建滨海化工、万洲石化、万华化学等。目前国内生产丙烯酸的方法均为丙烯二步氧化法。

1.5 设计任务书

- ① 产品规格：99.6%的丙烯酸。
- ② 丙烯酸损失率为3%，设计裕量6%。
- ③ 本设计要求丙烯酸的年产量20万吨，年工作日330天，丙烯酸生产能力：

$$\frac{200000 \times 0.996 \times 1000 \times 1.06 \times 1.03}{330 \times 24} = 27460.424 \text{ kg/h}$$

④ 在吸收塔中，反应出口气中的水蒸气至少有80%被冷凝，各精制工段中丙烯酸等产物的损失率均为2%，其中1%的丙烯酸生成二聚体。

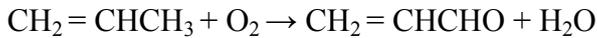
⑤ 塔底加热蒸汽的绝对压力为200kPa；填料层压降≤0.7KPa。

2 生产工艺

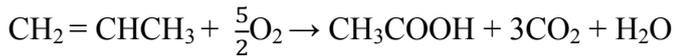
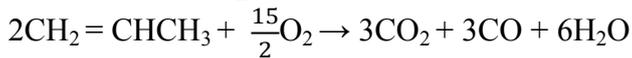
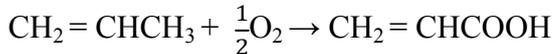
2.1 丙烯酸生产工艺简介

目前，世界上工业装置采用的主流方法是丙烯两步氧化法工艺。该方法以丙烯和空气中的氧气为原料，在水蒸气存在的条件下，在 250~400°C 下，通过催化剂床层进行反应。反应分两段进行：

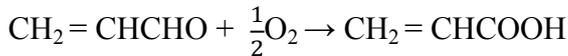
第一步的主反应为：



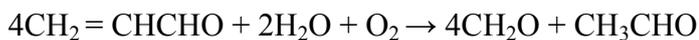
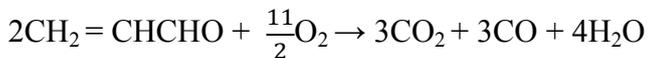
第一步的副反应为：



第二步的主反应为：



第二步的副反应为：



此外还伴随若干其他副反应发生，并生成丙酸、糠醛、丙酮、甲酸、马来酸等副产物。

丙烯两步氧化制取丙烯酸的主反应可用下列两式表示：



由反应式可知，反应属强放热反应。因此，及时有效的移出反应放出的热量是反应过程的突出问题。除主反应外，还有大量的副反应发生，其主要产品有 CO 和 CO₂ 等深度氧化物以及乙醛、醋酸、丙酮等。因此，提高反应选择性和主产物的收率也是非常重要的。要达到这一目的，必须在反应过程中使用催化剂。由于生产丙烯酸是分两步进行的，因而每步使用的催化剂是不同的。

第一步反应，丙烯氧化制丙烯醛所用催化剂大多为 M₀-Bi 体系，并以钼酸盐的形式表现出催化活性，而组成催化剂的基本元素则是 M₀、Bi、Fe、C₀ 等。作为助催化剂的元素很多，但各种催化剂均具有以下三个共同点：

①Bi 原子含量低，一般 M₀ 原子与 Bi 原子之比为 (12:1) ~ (12:2)；

②在大多数催化剂中添加 Fe、Ni、CO、W、Sn、Sb、Sr、Mn、Si、P 等元素可提高催化剂活性；

③在催化剂中添加少量碱金属及 Te 等元素，可提高丙烯酸的选择性。

催化剂的活性不仅与活性组分有关，还与载体及催化剂的制备方法有关。催化剂载体主要有二氧化硅、氧化铝、羰基化硅等。由于该反应为强放热反应，则要求载体比表面要低，孔径要大、导热性能要好。

第二步反应为丙烯醛氧化制丙烯酸。从目前看，活性高的丙烯酸催化剂均为 Mo-V 催化剂，通常要在 Mo-V 系催化剂中添加助催化剂，使用较多的为 W，另外还有 Cr、Fe、Cu 等。载体的选择对丙烯酸的选择性有较大的影响，较好的载体有羰基化硅、硅与 α-三氧化二铝。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/095222101101011201>
