



适应国产催化剂的 丙烯酸反应系统优化研究

中石油吉林化工工程有限公司

2024年8月



- 1 丙烯酸及酯生产技术简介
- 2 丙烯酸及酯国产化技术发展
- 3 丙烯酸及酯国产化技术特点
- 4 合同装置规模
- 5 适应国产催化剂的丙烯酸反应系统
优化研究
- 6 丙烯酸国产化技术迭代

1、丙烯酸及酯生产技术简介

1.1 丙烯酸生产技术

丙烯两步氧化法是丙烯和氧化在催化剂作用下，第一步氧化生成丙烯醛，第二步将丙烯醛进一步氧化生成丙烯酸。



丙烯两步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；工艺技术路线合理，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。

1、丙烯酸及酯生产技术简介

1.1 丙烯酸生产技术

目前，世界上绝大部分丙烯酸生产均采用丙烯两步氧化法工艺。我国最早的丙烯酸装置吉林化工、上海华谊、北京东方等均采用此生产工艺。

世界上具有丙烯两步氧化法制丙烯酸技术的专利商主要有美国索亥俄（德国鲁奇）、德国巴斯夫、日本三菱化学和日本触媒化学。

1、丙烯酸及酯生产技术简介

1.2 丙烯氧化催化剂

世界上丙烯氧化催化剂的专利商：

- ◆ 日本三菱化学
- ◆ 日本触媒化学
- ◆ 日本化药
- ◆ 德国巴斯夫
- ◆ 国产催化剂（上海东化、兰州金润宏成、中海油天津化工研究院、上海华谊）



1、丙烯酸及酯生产技术简介

1.3 丙烯酸氧化反应器



世界上丙烯酸氧化反应器的制造商：

- ◆ MAN-DWE
- ◆ 西安华威
- ◆ 上海华谊
- ◆ 南京宝色
- ◆ 上海森松

1、丙烯酸及酯生产技术简介

1.4 丙烯酸酯生产技术

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。通常用丙烯酸与相应的醇在催化剂作用下酯化获得。反应方程式如下：



这是一个可逆反应，为了使反应向生成物方向移动，一种方法是用比化学当量过量的酸或醇；另一种方法是从反应系统中移去产物。

世界上丙烯酸酯生产均采用连续酯化法工艺，催化剂为离子交换树脂、对甲苯磺酸和硫酸等。

2、丙烯酸及酯国产化技术发展

2.1 丙烯酸及酯技术国产化进程

吉林工程通过对国内多套丙烯酸及酯装置的工程设计，积累丰富的工程设计经验，在充分消化吸收国外技术的基础上，通过不断攻关创新，开发具有自主知识产权丙烯酸及酯工艺技术。形成5千吨/年、3万吨/年、8万吨/年、10万吨/年和16万吨/年等规模的丙烯酸及酯装置工艺包。

吉林工程相继在吉林石化公司、山东开泰公司、兰州石化公司、南通万洲石化、万华化学集团和平湖石化公司建成了丙烯酸及酯装置。上述丙烯酸及酯装置均一次开车成功，装置安全平稳的生产运行多年，各项技术指标达到国际水平。

2、丙烯酸及酯国产化技术发展

2.2 丙烯酸及酯国产化技术的应用

- 山东开泰3万吨/年、8万吨/年丙烯酸及酯项目
- 兰州石化公司8万吨/年丙烯酸及酯项目
- 南通万洲8万吨/年丙烯酸及酯项目
- 烟台万华30万吨/年丙烯酸及酯项目
- 平湖石化36万吨/年丙烯酸及酯项目
- 万华蓬莱32万吨/年丙烯酸及40万吨/年丙烯酸酯项目
- 卫星化学年产9万吨丙烯酸及年产10万吨精酸技改项目



2、丙烯酸及酯国产化技术发展

2.3 丙烯酸及酯项目丰富的工程设计业绩



- 吉林石化27000吨/年丙烯酸及酯项目
- 上海高桥石化公司30000吨/年丙烯酸及酯项目
- 吉林石化增产5000吨/年丙烯酸技术改造项目
- 沈阳蜡化公司8万吨/年丙烯酸及酯项目
- 山东开泰实业公司3万吨/年丙烯酸及酯项目
- 兰州石化公司8万吨/年丙烯酸及酯项目
- 中海油石化公司20万吨/年丙烯酸及酯项
- 南通万洲8万吨/年丙烯酸及酯项目
- 烟台万华30万吨/年丙烯酸及酯项目
- 平湖石化36万吨/年丙烯酸及酯项目
- 万华蓬莱32万吨/年丙烯酸及40万吨/年丙烯酸酯项目
- 卫星化学年产9万吨丙烯酸及年产10万吨精酸技改项目

2、丙烯酸及酯国产化技术发展

2.4 丙烯酸及酯国产化技术专利

吉林工程丙烯酸及酯技术已授权专利25项，其中14项发明专利，11项实用新型专利。详见吉林设计院丙烯酸相关专利技术一览表。

吉林工程丙烯酸及酯生产工艺技术获得中国石油科技成果鉴定和专有技术认定，并获得中国石油集团科技进步一等奖和二等奖。

2. 丙烯酸及酯国产化技术发展

2.4 丙烯酸及酯国产化技术专利

序号	成果名称(专利技术)	类型	授权专利号
1	丙烯酸共沸精制并回收乙酸工艺	发明	ZL 200610016582.8
2	丙烯酸装置中丙烯氧化单元DCS控制系统	发明	ZL 200710056289.9
3	丙烯两步加氧法丙烯酸的改进工艺	发明	ZL 200810050354.1
4	丙烯两步加氧法制丙烯酸的新鲜空气温度控制系统	发明	ZL 200810050355.6
5	制备(甲基)丙烯酸丁酯的方法	发明	ZL 200610163204.2
6	丙烯两步加氧法制丙烯酸生产装置中精制单元的改进工艺	发明	ZL 200810050543.9
7	丙烯酸装置反应单元的能量优化利用工艺	发明	ZL 200910066408.8
8	丙烯酸及酯装置保温伴热系统	发明	ZL 200910066407.3

2. 丙烯酸及酯国产化技术发展

2.4 丙烯酸及酯国产化技术专利

序号	成果名称(专利技术)	类型	授权专利号
9	丙烯两步加氧法制丙烯酸的混合器	发明	ZL 200910067180.4
10	一种丙烯酸反应器爆破膜的导流筒	实用	ZL 201320072984.5
11	丙烯酸及酯装置薄膜蒸发器夹套加热介质控制系统	实用	ZL 201220047426.9
12	一种丙烯酸生产中的丙烯酸洗涤装置	实用	ZL 201320160718.8
13	丙烷一步法制丙烯酸反应器的控制系统	实用	ZL 201320197589.x
14	丙烷一步法制丙烯酸反应器熔盐的撤热用自动控制系统	实用	ZL 201320176550.x
15	丙烯酸生产中反应器上安装热电偶用装置	发明	ZL 201210595419.7
16	丙烯酸反应系统	实用	ZL 201420684603.3

2. 丙烯酸及酯国产化技术发展

2.4 丙烯酸及酯国产化技术专利

序号	成果名称(专利技术)	类型	授权专利号
17	丙烷一步法制丙烯酸生产中的丙烯酸洗涤改进工艺	发明	ZL201310113397.0
18	一种钛材与不锈钢材组合结构的丙烯酸酯酯化反应器	发明	ZL201310637404.7
19	丙烯酸反应系统	发明	ZL201410649124.2
20	一种丙烯酸共沸脱水装置	实用	ZL201720229006.5
21	一种丙烷制丙烯酸的方法	发明	ZL201510865862.5
22	丙烯酸及酯装置保温伴热系统	实用	ZL 200920092802.4
23	丙烯酸废气色谱分析系统	实用	ZL 200920093077.2
24	甲基丙烯酸甲酯装置用废酸缓冲罐	实用	ZL 200920092801.X
25	丙烯酸装置用混合器	实用	ZL 200920093894.8

3、丙烯酸及酯国产化技术特点

吉林工程开发的具有自主知识产权的丙烯酸及酯工艺技术，其特点：采用先进、实用、可靠的丙烯两步氧化法制丙烯酸工艺技术，以及连续酯化法制丙烯酸酯技术，技术路线成熟可靠，流程简单，全部设备已实现国产化（少数关键设备建议引进），生产安全稳定，自动化程度高，项目投资少。

3、丙烯酸及酯国产化技术特点

- ◆ 丙烯原料浓度要求不苛刻，丙烯纯度 $\geq 95\% \text{ (wt)}$ ；
- ◆ 反应尾气总量27% (wt)直接循环使用，提高丙烯的收率和转化率，减少蒸汽量；
- ◆ 反应气体进料中：水含量由17% (v) 降至8% (v)、丙烯进料浓度8% (v)、大大地减少蒸汽补充量，减少废水量；
- ◆ 吸收塔底丙烯酸水溶液浓度达55 ~ 58% (wt)，减少废水量、降低能耗；
- ◆ 丙烯转化率和丙烯酸收率高，其转化率期望值98%，总收率期望值88%；
- ◆ 丙烯氧化催化剂寿命可达4年以上；

3、丙烯酸及酯国产化技术特点

- ◆ 丙烯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，材质为碳钢，投资省；
- ◆ 丙烯酸精制单元采用新开发的共沸剂通过共沸蒸馏精制丙烯酸；
- ◆ 丙烯酸废气采用催化氧化技术，不消耗燃料，并可副产蒸汽；
- ◆ 丙烯酸及酯废水热力焚烧技术国产化；
- ◆ 丙烯酸丁酯采用复合催化剂的连续酯化法工艺；
- ◆ 热量回收最优化，能耗低；
- ◆ 采用DCS/SIS控制反应重要参数，如反应温度，物料配比等，使反应过程稳定；
- ◆ “一键”自动开停车。

4、合同装置规模



产品	生产能力 (万吨/年)	备注
丙烯酸	8~16	
丙烯酸甲酯	1~6	可切换操作
丙烯酸乙酯	1~6	
丙烯酸丁酯	8~25	可切换操作
丙烯酸辛酯	1~8	

装置年操作时间： 8000小时

5、适应国产催化剂的丙烯酸反应系统优化研究

5.1 研发背景

国内在运丙烯酸生产装置大多采用国外催化剂（价高质优），国产丙烯酸催化剂价格虽然远低于国外，但在现有装置中由于沿用反应尾气直接循环工艺影响催化剂性能发挥。吉林工程丙烯酸技术历经三代发展已经达到国际先进水平，工艺技术是以日本化药公司（NIPPON KAYAKU CO., LTD）催化剂为基础，采用反应尾气直接循环工艺。

针对装置运行中的实际问题，开发适应国产丙烯酸催化剂的生产工艺迫在眉睫。吉林工程采用尾气焚烧后再循环工艺以控制尾气中的有机物杂质含量，旨在适应国产催化剂的性能要求。同时，采用含酸废水代替脱盐水作为吸收液，在降低脱盐水用量同时，最大程度减少丙烯酸精制含酸废水的排放量。

5、适应国产催化剂的丙烯酸反应系统优化研究

5.2 技术创新点

1) 适应国产催化剂的尾气循环技术

采用催化焚烧后尾气循环工艺代替焚烧前尾气循环工艺，与现运行装置运行数据对比，减少循环尾气中的有机物杂质含量对催化剂的影响，从而验证了焚烧后尾气循环工艺适应国产催化剂的性能要求。

实验发现在大循环工艺中， CO_2 的存在能抑制副反应的发生，提高 CO_2 浓度有利于提高丙烯酸收率。

5、适应国产催化剂的丙烯酸反应系统优化研究

5.2 技术创新点

2) 适应国产催化剂的反应气洗涤技术

反应气体采用急冷吸收方式得到丙烯酸水溶液（粗酸），此生产过程中急冷塔（洗涤塔）需补加大量脱盐水，加入的脱盐水需在后续的丙烯酸精制单元脱除。

本课题采用含酸废水代替脱盐水作为洗涤液，降低脱盐水用量的同时，可减少丙烯酸精制单元含酸废水排放量。对比相同规模装置，丙烯酸废水排放量相比于之前工艺技术减少50%以上，同时每年回收丙烯酸224吨，按每吨丙烯酸7000元计算，折合每年能节省156.8万元，在降低生产成本的同时节约废水处理费用。

5、适应国产催化剂的丙烯酸反应系统优化研究

5.3 研发成果

- 三代丙烯酸废水排放量为0.86t/t产品，本课题根据催化剂性能研究结果，采用丙烯酸废水循环洗涤工艺，废水排放量降低至0.40t/t产品，实现减少丙烯酸废水50%以上目标。
- 通过减少丙烯酸废水排放量，按热力焚烧处理废水工艺，减少焚烧废水用天然气0.45t/t产品，节省能耗18840MJ（相比于之前天然气耗41868MJ），能耗降低40%以上。
- 一段催化剂技术指标：丙烯转化率 > 98.2%；二段催化剂技术指标：丙烯酸收率 > 88.2%。
- 试验（单管）连续运行2000 小时。

5、适应国产催化剂的丙烯酸反应系统优化研究

5.3 研发成果



5、适应国产催化剂的丙烯酸反应系统优化研究

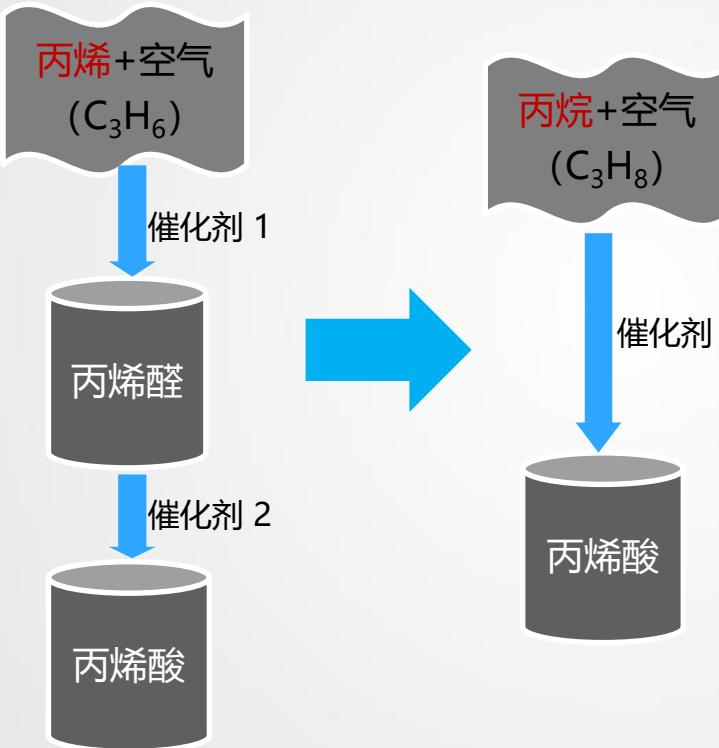
5.4 应用前景

随着国内丙烯酸催化剂性能的不断改进提升，国产丙烯酸催化剂凭借其价格优势，在国内丙烯酸行业的应用越来越广泛（国产催化剂装置运行数据主要来自兰州石化的8万吨/年丙烯酸及酯装置），适应国产丙烯酸催化剂的生产工艺应用前景广泛。

本研究成果将进一步提高中国石油丙烯酸成套工艺技术水平、使装置各项技术指标达到或超过国际先进水平，提高丙烯酸成套技术在国际市场中的竞争力。

6、丙烯酸国产化技术迭代

丙烯
两步
氧化
制丙
烯酸



丙烷
一步
氧化
制丙
烯酸

催化剂性能的
提升和改变

技术提升：
1) 原料来
源更丰富
2) 装置集
成度高

6、丙烯酸国产化技术迭代

研究目标：

在合作单位前期开发催化剂研究成果的基础上，根据单管反应评价试验数据，通过全流程模拟完成千吨/年级规模中试技术工艺包开发；与第三方合作完成千吨级中试实验（仅反应部分），根据中试实验数据，形成10万吨/年丙烷一步氧化制丙烯酸全流程工艺包（含丙烯酸精制和尾气循环）。

6、丙烯酸国产化技术迭代

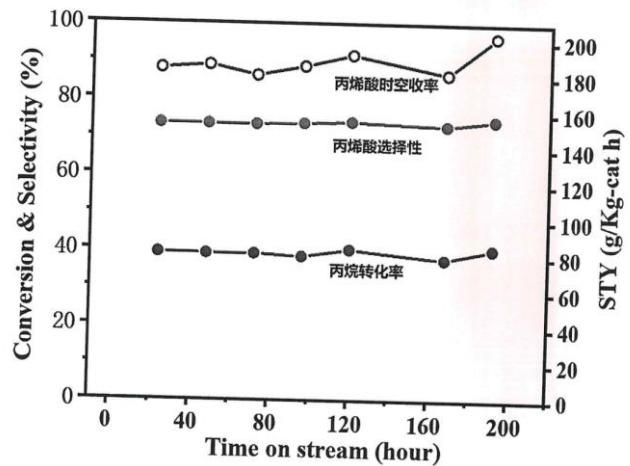
技术创新点：

- 1) 开发高活性、高选择性及高稳定性的丙烷一步制丙烯酸复合金属氧化物催化剂；
- 2) 开发丙烷一步氧化制丙烯酸工艺技术，预期丙烷单程转化率 $\geq 40\%$ 、丙烯酸选择性 $\geq 70\%$ ；
- 3) 爆炸精确控制技术；
- 4) 尾气脱CO及循环技术；
- 5) 低浓度丙烯酸精制技术。

6、丙烯酸国产化技术迭代

研究进展：

1) 成功开发出性能优异的丙烷氧化制丙烯酸催化剂
完成催化剂配比实验，确定催化剂的放大合成条件及
成型工艺，通过单管试验验证催化剂性能。



总目录

6、丙烯酸国产化技术迭代

研究进展：

2) 完成中试装置工艺包设计

根据单管反应评价试验数据，通过全流程模拟完成千吨级中试技术工艺包开发。

下一步工作安排：

进行中试实验，编制完成10 万吨/年丙烷一步氧化制丙烯酸全流程工艺包。

第一册	设计说明书	3383MA0-PP01-00
第二册	图纸、表格	3383MA0-PP02-00
第三册	自动控制	3383MA0-PP03-00

图纸目录

序号	名 称	档案号	页数
1	工艺物料流程图 (PFD)	3383MA0-DF-010000-001	5
2	管道及仪表流程图 (PID)	3383MA0-DF-020000-001	19
3	设备布置图	3383MA0-DF-020000-002	5
4	吸收塔工程图	3383MA0-DF-123001-001	1
5	丙烷汽化器工程图	3383MA0-DF-121101-001	1
6	中压蒸汽罐工程图	3383MA0-DF-121104-001	1
7	循环气脱水罐工程图	3383MA0-DF-121103-001	1
8	丙烷过热器工程图	3383MA0-DF-122001-001	1
9	反应产物冷却器工程图	3383MA0-DF-122002-001	1
10	K-102 循环气冷却器工程图	3383MA0-DF-122003-001	1
11	脱碳加热器工程图	3383MA0-DF-122004-001	1



中石油吉林化工工程有限公司
China Petroleum JiLin Chemical Engineering Co.,Ltd.



谢 谢