**甲基丙烯酸甲酯装置**

甲基丙烯酸甲酯是一种有机化合物，又称MMA，简称甲甲酯。是一种重要的化工原料，是生产透明塑料聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃，PMMA）的单体。易燃，有强刺激性气味，有中等毒性，应避免长期接触。

聚合单体和添加剂



图1反应方程式

甲基丙烯酸甲酯是聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）单体，也与其他乙烯基单体共聚得到不同性质的产品.用于制造有机玻璃、涂料、润滑油添加剂、塑料、粘合剂、树脂、木材浸润剂、电机线圈浸透剂、离子交换树脂、纸张上光剂、纺织印染助剂、皮革处理剂、印染助剂和绝缘灌注材料等。

**一、传统生产工艺路线**

目前在工业上,MMA 主要有5 种生产工艺。由于采取不同的原料,合成MMA 的催化反应收率也有高有低。各工艺装置的规模效益也不一样, 任何一项工艺没有绝对的优势。全球MMA 生产能力中80 %采用ACH 工艺。在MMA 三大生产地区, 北美、西欧主要采用传统的ACH 工艺,日本主要采用以C4 烃为原料的工艺。本文从技术和经济性两方面评述了MMA 生产工艺。

**1、ACH法**

ACH法以苯酚副产的丙酮和丙烯腈副产的氢氰酸为原料,生成ACH后在浓硫酸中加热生成甲基丙烯酰胺硫酸盐,再与甲醇进行酯化反应生成MMA。该工艺的特点是有效利用了石油化工副产物, 且MMA 收率高, 无论以丙酮或氢氰酸计收率均超过97 %。但由于过程中浓硫酸过量, 且生成大量硫酸氢铵副产物, 每生成1 t 的MMA ,副产1.2t硫酸氢铵, 因此增加了后续处理费用。另外该工艺装置必须采用耐酸设备, 且原料氢氰酸具有剧毒。为达到10 %的投资回报率, 该工艺装置还必须具有一定规模的生产能力和较高的开工率才有经济性。Chem Systems 对采用该工艺的MMA 生产装置进行了分析, 结果表明在生产能力为22 .7 ～272 .4 kt/a 、且装置满负荷运行时,MMA 产品生产成本随生产能力的增加以12 .2 %的速率递减;当生产能力固定为136 .1 kt/a , 而开工率在50 %～ 117 %变化时, MMA 产品生产成本随开工率的增加而以39 .2 %的速率递减, 从而表明了装置规模与生产成本之间的直接关系。目前全球该工艺装置的生产能力多在100 kt/a 左右。随着全球石化行业对环保要求越来越严格,该工艺固有的环境污染问题促使人们对其进行改进, 或开发新的MMA 生产技术。

**2、新ACH法**

日本三菱瓦斯化学原采用ACH 工艺的MMA装置生产能力为6 000 t/a 。由于酸性废弃物的处理问题以及氢氰酸原料供应不足, 限制了装置的扩能, 因此该公司对原工艺进行了改造。1997 年三菱瓦斯将41 kt/a 新ACH 法工业化装置投入运行。在该工艺中, 第一步(与传统ACH 法一样)丙酮与氢氰酸反应生成ACH 。下一步将ACH 进行水合反应生成α-羟基异丁酰胺, 再与甲酸反应生成α-羟基异丁酸甲酯和甲酰胺, 然后α-羟基异丁酸甲酯脱水生成MMA , 而甲酰胺则分解成水和氢氰酸, 并将大部分氢氰酸进行循环, 以保证原料供应。过程中避免使用硫酸, 因而不副产硫酸氢铵, 所以无需对废酸进行处理, 这样便使传统ACH 工艺开始向清洁化工艺发展。然而该工艺MMA 总收率低, 约为93 %;另外过程中副产较多, 且由于氢氰酸需要循环, 能耗也较高, 因而在一定程度上制约了新ACH 工艺的进一步推广应用。

**3、异丁烯/叔丁醇直接氧化法**

由于丙烯腈催化剂性能的改进, 副产氢氰酸生成量减少。为此日本生产商研究开发了以C4 烃为原料的MMA 生产工艺。1982 年三菱人丝和日本MMA 单体公司以异丁烯或其水合物叔丁醇(TBA)为初始原料, 经气相氧化与酯化两步反应制得MMA , 并将该工艺实现了工业化。之后,亚洲地区基于该项C4 烃利用技术的新建装置迅速增加, 至2002 年末生产能力已达435 kt/a , 约占该地区MMA 总生产能力的46 %。直接氧化工艺首先必须对异丁烯进行分离。

原料异丁烯可从炼厂FCC 装置以及蒸汽裂解装置的副产C4 物流中获得, 例如石脑油裂解装置C4 物流经抽提分出丁二烯后, 抽余液中异丁烯含量为40 %～ 45 %。但异丁烯沸点(-6 .9 ℃)与1 -丁烯(-6 .3 ℃)非常接近, 很难分离。

因此三菱人丝采用强酸性离子交换树脂、旭化成采用高浓度杂多酸水溶液, 将异丁烯进行选择性水合反应生成TBA (沸点为2 .9 ℃), 以达到分离的目的。另外住友化学还将含异丁烯的C4 烃物流与甲醇反应制得甲基叔丁基醚(MTBE) , 然后在固体催化剂上将MTBE 分解成异丁烯和甲醇, 甲醇可循环使用。

以异丁烯或TBA 为原料合成MMA 工艺的第一步氧化反应采用丙烯氧化制丙烯酸的Mo -Bi 系催化剂, 在反应温度350 ℃、空速1 000 h-1 下,甲基丙烯醛(MAL)和甲基丙烯酸(MAA)收率之和为90 .2 %。第二步MAL 氧化制MAA 反应采用磷钼酸催化剂, 并添加碱金属以增加催化剂的热稳定性、调节活性及增加表面积。在300 ～ 310℃、空速1 100 h-1下, MAL 单程转化率为89 %,MAA 选择性为86 %。最后MMA 用液液抽提或共沸抽提等方式提纯后, 在硫酸存在下与甲醇在70 ～ 100 ℃下进行酯化反应, 生成MMA 的收率为80 %～ 90 %。

与ACH 工艺相比, 异丁烯或TBA 直接氧化法避免使用极毒原料氢氰酸, 同样也避免了废酸的生成以及设备腐蚀等问题, 但不足之处是收率较低。因而目前正在继续开发性能好且使用寿命长的催化剂。在投资回报率一定的情况下, 采用该工艺的MMA 装置产品生产成本主要受C4 烃原料成本以及副产MAA 收益的影响。

**4、直接甲基化法**

日本旭化成公司于1984 年将以TBA 为原料经氨氧化制甲基丙烯腈(MAN)、然后与硫酸水合、再酯化的工艺实现了工业化, 生产能力为50 kt/a 。该工艺虽然不使用氢氰酸, 但生成MAN 以后的过程与ACH 法大致相同, 仍存在废酸处理问题, 同时MMA 收率也不比直接氧化法高, 因此1999 年改造成直接甲基化法装置。

直接甲基化工艺将异丁烯或TBA 氧化得到的MAL 用甲醇与氧气进行氧化酯化反应, 可直接制得MMA 。将异丁烯/空气/蒸汽以摩尔比1/11 .46/7 .53 送入转换器, 在350 ℃、空速1000 h-1 下,MAL 收率约86 .2 %。然后MAL 溶解在过量甲醇中, 与气态氧在负载钯或铅的固体催化剂下进行氧化酯化反应, MAL 单程转化率为51 %, MMA选择性为94 %。目前旭化成公司采用该工艺的装置生产能力为100 kt/a 。

近年来, 通过开发钯-铅系催化剂, 即使在甲醇/MAL 摩尔比降低的情况下, 也可得到较高的转化率与选择性, 从而降低了甲醇回收费用。这项不经过MAA的简单工艺比直接氧化法的MMA 收率高, 但缺点是采用价格昂贵的贵金属Pd 催化剂, 故初期投资费用较高。此外, 虽然与MMA 沸点相近的甲基丙烯酸副产减少, 但回收过剩甲醇又使公用工程费用有所上升。

**5、乙烯法**

乙烯法由德国BASF 公司于1989 年投入工业运转, 生产能力为35 kt/a , 是目前惟一一项实现工业化的以C2 烯烃为原料生产MMA 的工艺。该工艺首先将乙烯进行气相氢甲酰化反应生成丙醛, 然后与甲醛缩合成MAL 。之后采用与直接氧化法一样的方法, 即MAL 氧化生成MAA ,MAA 再与甲醇进行酯化反应生成MMA 。以粗MAA 计, MMA 的总体收率为89 .05 %。BASF 在丙醛生产时利用了其原有设备, 但如果新建一套采用该工艺的装置的话, 投资费用过高, 因此之后没有新装置建设。该工艺同直接氧化法一样,需要对MAL 氧化催化剂进行改进。

**二、MMA 新工艺的开发**

近年来MMA 生产商除对传统工艺进行改进外, 还对基于乙烯、丙炔、丙烯和异丁烷的新工艺进行了技术开发。与现有工业化技术相比, 这些新工艺大多数具有一定的成本优势及特有的技术优势。

**1、Lucite 公司α-MMA 工艺**

英国Lucite 国际公司(前Ineos 公司) 开发的α-MMA 技术已经通过了中试鉴定, 即将建造100 kt/a MMA 工业装置。该工艺流程分两步,第一步乙烯与甲醇、CO 反应生成丙酸甲酯, 采用的钯基均相羰化催化剂具有高活性、高选择性(99 .9 %)和使用寿命长的特点, 反应在温和的条件下进行, 对装置的腐蚀性较小, 从而减少了建设材料的资金投入;第二步丙酸甲酯与甲醛反应生成MMA 和水, 采用专有的多相催化剂, 具有较高的MMA 选择性。然后采用分馏法将MMA 从反应产物中分离出来。

α-MMA 工艺是继BASF 法之后, 最有可能实现工业化, 其最大的优点是可摆脱传统ACH 法和异丁烯氧化法的不足, 即无需酸回收装置, 且因工艺条件温和而无需采用特殊的制造材料。

**2、异丁烷氧化工艺**

烷烃是尚未被充分利用的重要资源。尽管以烷烃为原料制化学品的工艺开发难度很大, 但由于原料成本较低, 人们为了提高生产工艺的经济性, 对烷烃活化技术进行了重点研究。由于异丁烷的原料优势, 基于异丁烷的MMA 合成路线受到人们的关注, 其中已取得该工艺阶段性研究成果的有Elf Atofina 和日本住友化学公司。

异丁烷氧化制MMA 生产路线与异丁烯选择性氧化工艺类似, 首先将异丁烷一步脱氢氧化制MAL 和MAA , 再与甲醇进行酯化反应生成MMA 。然而该工艺存在的问题是, 即使采用负载铯和钼的新型多组分催化剂, 异丁烷单程转化率仍很低(9 %～ 12 %), 甲基丙烯酸选择性仅50 %。因此该工艺的开发重点在催化剂的研究与改进方面。

**三、技术经济比较**

当生产规模同为113 kt/a 时, 由于新ACH 法工艺简单, 每步反应收率较高, 且不用硫酸, 许多设备可使用碳钢, 因而投资费用最低, 仅为6 630 万美元。尽管该工艺中副产物的循环利用增加了公用工程费用, 但总生产成本为117.58 美分/kg , 仍比其他工艺更具优势。异丁烯和BASF 乙烯法, 虽克服了ACH 法使用剧毒原料HCH 和带腐蚀性的硫酸, 但投资费用相对较高, 分别为1.592 亿美元和1.538 亿美元, 但原材料费用相对较低, 生产成本分别为120.33 美分/kg和126.83 美分/kg , 所以与传统ACH 法相比, 具有一定优势。

此外, 有关资料对直接甲基化制MMA 工艺的经济性也作了详细评估, 认为在投资费用和生产成本方面略优于现有的异丁烯/叔丁醇法。但由于目前仅旭化成拥有一套由原甲基丙烯腈改造的装置, 因此这种评估并不具代表性。由于该法使用价格昂贵的钯催化剂, 且回收过剩甲醇又增加了投资费用和公用工程费用, 所以实际总生产成本并不具很大优势。

Luci te 公司α-MMA 工艺与BASF 工艺相似,也以乙烯为原料, 但由于该工艺产物选择性高达99.9 %, 因而无需复杂的分离工艺, 而且包括温度、压力在内的反应条件和反应介质对设备腐蚀性等都相对温和, 所以投资和操作费用比传统ACH 法节约20 % ～ 30 %,生产成本为758.4美元/t,也略低于BASF 乙烯法工艺。

另外对住友化学公司开发的异丁烷氧化工艺与异丁烯氧化工艺的原材料费用进行比较, 发现异丁烷工艺具有明显的成本优势。

**四、国内生产工艺路线**

中国MMA 生产装置全部采用传统ACH法工艺路线, 而原料氢氰酸受丙烯腈运行情况影响很大, 有时供不应求, 导致MMA 生产装置规模小, 成本较高, 无法与国外进口产品竞争。因此建议一方面对现有装置进行扩能改造, 使之达到一定的生产规模, 另一方面应利用原料优势,引进国外先进技术, 降低生产成本。

目前, 由于中国乙烯供不应求, 且运输和贮存条件苛刻, 采用乙烯路线合成MMA 的条件尚欠成熟;直接甲基化法工艺不具有明显的经济竞争力;异丁烯直接氧化法工艺与其他工艺相比, 具有原料来源广泛、催化活性高、选择性好、对环境污染小、技术经济性好等优点, 适合建20 ～ 50 kt/a规模装置, 因此应考虑采用该技术建设MMA 装置。实际上, 过去纯度较高的异丁烯主要是通过硫酸法C4 烃抽提获得, 一方面造成设备腐蚀, 另一方面对环境造成污染, 所以一直难以在国内建设以异丁烯为原料的MMA 工业装置。但随着MTBE 及其裂解制异丁烯合成技术的发展,目前中国完全有条件采用MTBE 裂解技术开发MMA 生产工艺。

中石化燕山石化研究院和中石油吉化公司研究院各自成功开发了MTBE 裂解制高纯异丁烯技术, 并实现了工业化生产, 为国内建异丁烯氧化法MMA 装置提供了技术和原料保障。预计今后中国的MMA 工业将有较快的发展, 并逐渐提高MMA 产品的自给率。