

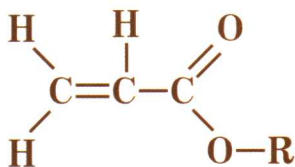
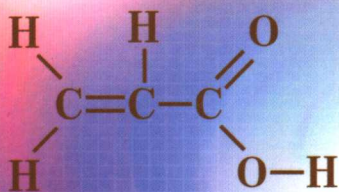
ACRYLIC ACID AND ACRYLIC ESTERS

丙烯酸

生产与应用技术

PRODUCTION AND APPLICATION

陶子斌 主编



 化学工业出版社

丙烯酸生产与应用技术

陶子斌 主编



化学工业出版社

·北京·

丙烯酸及其酯类是一类重要的化工原料,作为聚合物的单体可以合成出成千上万的聚合物。合成的聚合物具有许多独特的优点,从而在许多领域得到广泛的应用。因此,近年来其生产技术和应用技术有很大的发展,产量逐年增加。

本书较系统地介绍了丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酸聚合物和丙烯酸酯聚合物的性能、合成原理、生产方法、工艺过程、加工应用和今后的发展。收集大量文献资料,特别是新近技术的发展,着重总结生产技术和应用技术。

本书可供从事丙烯酸生产和应用的有关工程技术人员和科研人员阅读,也可供有关的大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

丙烯酸生产与应用技术/陶子斌主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 11
ISBN 978-7-5025-9588-3

I. 丙… II. 陶… III. ①丙烯酸-生产②丙烯酸-应用 IV. TQ225. 13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 131191 号

责任编辑: 陈志良

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 蒋宇

装帧设计: 郑小红

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

720mm×1000mm 1/16 印张 29½ 字数 583 千字 2007 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 55.00 元

版权所有 违者必究

前 言

丙烯酸及其酯类已是一类重要的化工原料，作为聚合单体可以经均聚和共聚合成成千上万的聚合物。随着生产和技术的发展，产品品种和数量逐年增加，应用领域不断拓展，尤其是在近三十年来，取得了很大的发展。在卫生用品、洗涤剂、涂料、黏合剂、纤维、织物、造纸、皮革、橡胶和塑料加工等方面得到广泛的应用。同时也对丙烯酸工业提出了更多和更高的要求。

我国丙烯酸工业始于 20 世纪 70 年代，初期装置生产规模只有数百吨，至 80 年代和 90 年代先后从国外引进三套万吨级规模的装置。近年已有年产 16 万吨的装置。我国丙烯酸工业装置总生产能力至 2006 年 4 月已达到 57.9 万吨/年，今后若干年内生产能力还可能翻倍地增长。

然而，在汪洋浩瀚的书刊之中，呈现在人们面前的丙烯酸专业书刊寥寥无几，偏重于生产工艺的书籍更是少之又少。时代在前进，经济在蓬勃发展，十分需要有更多的专业书刊行之于世，为行业发展服务。

北京东方石化公司和其下属的东方化工厂许多人员从事丙烯酸生产工作几十年，工作之中深有体会，常常希冀能看到更多描述技术新进展的专业书刊，因之凭长期生产的经验，整理出这一本丙烯酸生产发展和应用的书籍。通过对国内外科研开发、生产发展、技术进步和产品应用分析等的介绍，希望能对丙烯酸行业的发展和技术的进步有所裨益。这是编写此书的初衷。

本书以丙烯酸类生产和应用为主线，注意理论，着重实践。侧重丙烯酸及其酯的生产工艺，摘取应用实例，尽力收集有关素材，企求接近可操作性和有启发性。于理论方面，只简要叙述化学反应和基本原理，由于涉及相关领域和理论多，行业本身范围也颇大，不可能都包容兼蓄。而且，化学反应和生产工艺技术的重大发展，其初期阶段，公开发表的资料就甚少，因此，有许多技术及专论就难于阐述完全和透彻，甚望阅者见谅。

本书是在北京东方石化公司总经理吕常钦的关心和支持下，由公司科研发展部曾利萍主任和东方化工厂孙立光副厂长具体指导下完成的。本书由陶子斌主编，其他编写人员有：北京东方石化公司东方化工厂：刘锦丰（第 2 章），潘宝华（第 3 章的 3.1~3.13 节），马玉琪（第 4 章的 4.2 节和附录），郑承旺（第 5 章和第 9 章的 9.2 节、9.4 节、9.6 节和 9.7 节）；清华大学永昌化工公司：邱光鸿和胡皓（第 6 章和第 9 章 9.1 节），刘慧和韦国顺（第 8

章);北京亚科力科技有限公司:胡红(9.5节),查忆春(9.3节);其余章节由陶子斌编写。全书由陶子斌统稿。全书由原东方化工厂副总工程师杜豫生等审校。

限于业务水平,选用素材和释述恐有许多不妥之处,恳切地祈望阅者批评赐教。

编者

2006年10月

目 录

第 1 章 概论	1	3.3 氧化装置的安全运转	42
1.1 丙烯酸和丙烯酸酯的结构 和类型	1	3.4 丙烯酸气体吸收与汽提	43
1.2 丙烯酸及酯类生产技术发展	2	3.4.1 吸收塔釜的丙烯酸浓度	43
1.3 生产状况	5	3.4.2 汽提	43
1.3.1 生产装置能力	5	3.4.3 一般流程设置及条件	43
1.3.2 各地区产量及消费	8	3.5 丙烯酸水溶液的提纯(精制)	44
1.4 丙烯酸及其酯的应用	9	3.5.1 丙烯酸与水、醋酸 的分离	44
1.4.1 丙烯酸的应用	9	3.5.2 丙烯酸二聚体的分解	46
1.4.2 丙烯酸酯的应用	11	3.5.3 马来酸的分离	47
1.5 我国丙烯酸工业概况	13	3.6 丙烯酸生产过程的聚合 与防聚	47
1.5.1 生产状况	13	3.6.1 导致聚合发生的因素 和工业生产中发生严重 聚合的原因	48
1.5.2 应用状况	14	3.6.2 生产过程的防聚	48
参考文献	15	3.6.3 出现聚合情况的处理	49
第 2 章 丙烯酸及酯类的性能	16	3.7 原材料要求	49
2.1 物理性质	16	3.7.1 主要原料	49
2.2 化学性质	24	3.7.2 辅助原料	50
2.2.1 丙烯酸的化学反应性	24	3.8 丙烯酸生产装置的设备特点	50
2.2.2 丙烯酸成盐性	25	3.8.1 设备结构	50
2.2.3 丙烯酸聚合	25	3.8.2 设备材质	50
2.2.4 丙烯酸酯的化学反应	28	3.9 装置运转参数的控制	51
2.2.5 丙烯酸酯类的聚合	30	3.9.1 参数的测量手段	51
2.2.6 丙烯酸酯的共聚	33	3.9.2 参数的控制方式	51
2.3 腐蚀性	34	3.10 生产过程的组成控制和分析	52
参考文献	35	3.10.1 生产过程的组成 控制内容及要求	52
第 3 章 丙烯酸生产技术	36	3.10.2 分析手段	52
3.1 丙烯氧化法、催化剂及其 氧化反应器	36	3.11 三废及处理	54
3.1.1 丙烯直接氧化法	36	3.11.1 废酸的处理	54
3.1.2 氧化催化剂	36		
3.1.3 氧化反应器及其温度 控制	40		
3.2 氧化反应工艺流程	41		

3.11.2 废油的处理	54	第5章 特种丙烯酸酯生产	
3.11.3 废气的处理	54	和应用	114
3.11.4 废水的处理	54	5.1 单官能度丙烯酸酯	115
3.11.5 铜等金属离子的脱除	55	5.1.1 (甲基)丙烯酸羟乙酯和	
3.12 安全与储运	56	(甲基)丙烯酸羟丙酯	115
3.12.1 装置及人身安全	56	5.1.2 其他单官能度丙烯酸酯	124
3.12.2 包装与储存	58	5.2 双官能度丙烯酸酯	149
3.13 丙烯酸脱除阻聚剂的方法	58	5.3 三官能度丙烯酸酯	159
3.14 国外公司和技术的相		5.4 四官能度和五官能度	
情况介绍	59	丙烯酸酯	167
3.14.1 日本触媒公司技术	59	5.5 氰基丙烯酸酯	167
3.14.2 BASF 技术	69	5.6 丙烯酸特种酯的应用	170
3.14.3 三菱化学技术	73	5.6.1 在微电子领域中的应用	170
3.14.4 Sohio 技术	77	5.6.2 在表面涂层材料中	
3.14.5 以丙烷为原料制备		的应用	171
丙烯酸的工艺	78	5.6.3 在胶黏剂中的应用	174
3.14.6 其他技术	81	5.6.4 在丙烯酸热熔型压敏	
参考文献	83	胶中的应用	175
第4章 丙烯酸酯生产技术	85	5.6.5 在液晶配向层材料中	
4.1 基本原理	85	的应用	178
4.1.1 化学反应	85	5.6.6 在水性光引发剂中	
4.1.2 工艺条件对酯化反应		的应用	179
的影响	87	5.6.7 在合成含螯合基团的	
4.2 丙烯酸酯生产工艺概述	90	聚合物中的应用	180
4.2.1 丙烯酸甲酯的生产工艺	90	参考文献	181
4.2.2 丙烯酸乙酯的生产工艺	92	第6章 丙烯酸酯的聚合	183
4.2.3 丙烯酸丁酯的生产工艺	93	6.1 概述	183
4.3 国外丙烯酸酯生产工艺	94	6.2 乳液聚合	183
4.3.1 日本触媒公司丙烯酸		6.2.1 概述	183
甲酯生产工艺	94	6.2.2 乳液聚合组成	184
4.3.2 德国巴斯夫丙烯酸丁酯		6.2.3 聚合过程	194
生产工艺	96	6.3 溶液聚合	210
4.3.3 Celanese 丙烯酸丁酯		6.3.1 溶剂	211
生产工艺	97	6.3.2 引发剂	212
4.3.4 粗丙烯酸直接酯化制		6.3.3 溶液聚合工艺	213
丙烯酸酯	101	参考文献	214
4.3.5 乙烯与丙烯酸反应制		第7章 丙烯酸高吸水聚合物	216
丙烯酸乙酯	103	7.1 概述	216
参考文献	112	7.1.1 发展简述	216
		7.1.2 高吸水聚合物的类型	217

7.1.3	高吸水聚合物的特点	218	9.1.2	水性丙烯酸涂料	274
7.1.4	生产状况	218	9.1.3	溶剂型丙烯酸涂料	283
7.1.5	技术发展趋向	221	9.1.4	高固体分丙烯酸涂料	288
7.2	水溶液聚合	222	9.1.5	丙烯酸粉末涂料	288
7.2.1	生产原理	222	9.1.6	丙烯酸辐射固化涂料	292
7.2.2	原料与辅料的准备	224	9.2	纤维和织物	298
7.2.3	聚合过程	231	9.2.1	织物整理剂	298
7.2.4	后处理与干燥	236	9.2.2	纺织经纱上浆浆料	301
7.3	反相悬浮聚合	243	9.2.3	织物涂层剂	304
7.3.1	工艺叙述举例	243	9.2.4	织物防水剂	311
7.3.2	悬浮剂与聚合物粒子 大小形态	245	9.2.5	织物柔软剂	314
7.3.3	反相悬浮聚合的主要 优缺点	246	9.2.6	对纤维的改性	315
7.4	高吸水聚合物的应用	247	9.2.7	对真丝的改性	317
7.4.1	卫生材料用品方面 的应用	247	9.2.8	丙烯酸甲酯对丙烯腈纤维 的改性	317
7.4.2	农业林业和园艺	249	9.2.9	纺织用胶黏剂的工业 合成	318
7.4.3	电缆和电气方面	250	9.3	丙烯酸酯聚合物在纸制品中 的应用	318
7.4.4	医药和农药方面	250	9.3.1	加工纸用丙烯酸酯 聚合物	319
7.4.5	土建建筑行业	251	9.3.2	纸制品用丙烯酸酯类 黏合剂	323
7.4.6	食品包装方面	251	9.4	皮革化学品	328
7.4.7	其他方面	252	9.4.1	皮革用表面活性剂	328
参考文献		253	9.4.2	制革填充剂	328
第8章	丙烯酸的应用技术	255	9.4.3	皮革防霉剂	330
8.1	概述	255	9.4.4	皮革防污剂	331
8.2	助洗剂	255	9.4.5	丙烯酸树脂皮革鞣剂	331
8.2.1	丙烯酸类助洗剂的结构	256	9.4.6	皮革涂饰剂	333
8.2.2	聚羧酸盐类高分子聚合 物的结构与性能的关系	258	9.5	丙烯酸酯胶黏剂	337
8.2.3	丙烯酸类助洗剂的应用	263	9.5.1	丙烯酸酯压敏胶黏剂	338
8.2.4	聚合工艺与设备	264	9.5.2	丙烯酸酯类在不同领域 的胶黏剂中的应用	373
8.3	分散剂	266	9.6	丙烯酸酯橡胶	381
8.4	防垢剂	268	9.6.1	丙烯酸酯橡胶概述	381
8.5	絮凝剂	269	9.6.2	丙烯酸酯橡胶的性能	382
8.6	增稠剂	270	9.6.3	丙烯酸酯橡胶的组成 及其特性	384
参考文献		271	9.6.4	丙烯酸酯橡胶生胶的	
第9章	丙烯酸酯的应用技术	272			
9.1	丙烯酸涂料	272			
9.1.1	概述	272			

合成方法	387	9.7.7 驱油剂	430
9.6.5 丙烯酸酯橡胶的加工 改性	387	9.7.8 钻井泥浆改性剂	435
9.6.6 丙烯酸酯橡胶的工业 生产	403	9.8 丙烯酸酯塑料加工助剂	437
9.7 油田化学品	405	9.8.1 概述	437
9.7.1 降凝降黏剂	406	9.8.2 ACR 产品的开发	439
9.7.2 阻垢剂	416	9.8.3 ACR 改性剂的改性机理 和功能	444
9.7.3 油田水质稳定剂	423	9.8.4 ACR 加工助剂的生产 工艺技术	450
9.7.4 油田用高吸水性树脂	424	9.8.5 ACR 改性剂的应用	455
9.7.5 原油破乳剂	425	参考文献	458
9.7.6 油田降滤失剂	428		

第 1 章

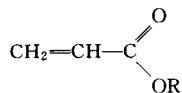
概论

1.1 丙烯酸和丙烯酸酯的结构和类型

丙烯酸及其酯类系列单体也许是最具吸引力的合成聚合物的单体。它们本身在常温下是易燃、性质活泼和挥发性的液体。因其羰基 α 与 β 位置有不饱和的双键结构，可经乳液聚合、溶液聚合等聚合方法及交联方法生成成千上万的各具特性的稳定聚合物。主链的碳链和各种各样的酯键，为聚合物提供多种优良性能，如化学稳定性、耐候性、耐久性、硬度、柔韧性、溶解性和混溶性等。丙烯酸及酯聚合物已在许多领域得到了广泛的应用。

丙烯酸主要用于合成丙烯酸酯和聚丙烯酸，聚丙烯酸可用于卫生材料、洗涤剂、分散剂、絮凝剂和增稠剂等。丙烯酸酯则用于合成涂料、胶黏剂、纺织、造纸、皮革和塑料助剂等。

丙烯酸及酯的分子结构如下：



式中 $\text{R}=\text{H}$ ，即为丙烯酸。

R 可以是 1~18 个碳原子的烷基，也可以为带有各种官能团的结构，统称为丙烯酸酯。

$\text{R}=\text{—CH}_3$ （甲基），则为丙烯酸甲酯（MA）；

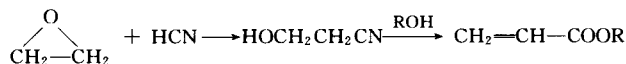
$\text{R}=\text{—CH}_2\text{CH}_3$ （乙基），则为丙烯酸乙酯（EA）；

$\text{R}=\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （正丁基），则为丙烯酸正丁酯（BA）；

$\text{R}=\text{—CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （2-乙基己基），则为丙烯酸 2-乙基

(2) 氰乙醇法

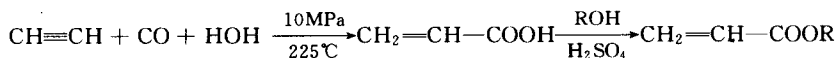
此法是由氯乙醇法发展而来的。随着石油化学工业的发展,改用环氧乙烷和氢氰酸生产氰乙醇。



此法丙烯酸收率较低(60%~70%),反应过程生成聚合物,氰化物毒性大,投资和生产成本均较高。Rohm & Haas 公司和 UCC 公司等都有生产装置,并先后于 1954 年和 1957 年改用 Reppe 法和丙烯直接氧化法生产丙烯酸。

(3) 高压 Reppe 法

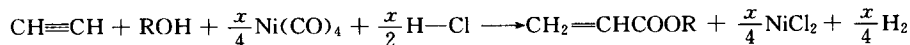
Reppe 法最早由 Dr. Walter 在德国于 20 世纪 30 年代开发成功。该法为乙炔和一氧化碳的羰基合成法。先由乙炔、一氧化碳和水在催化剂镍盐的催化作用下生成酯化级丙烯酸,再与醇反应生成丙烯酸酯。



1956 年 BASF 公司以此法生产丙烯酸,使生产能力达到 30 万吨/年。但是在 1977 年, BASF 公司用丙烯直接氧化生产丙烯酸后,此法不再上新装置,以此法生产的德国路德维希工厂装置于 1995 年停止生产。

(4) 改良 Reppe 法

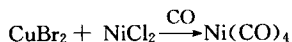
该法是在 Reppe 法的基础上经改进而形成的。



$x=1$, 即为 Reppe 法; $x<1$, 即为改良 Reppe 法,通常 x 可取 0.2。

Rohm & Haas 公司曾用此法于 20 世纪 50 年代中期进行工业化生产,并扩大生产能力至 20 万吨/年。但是,该公司 1978 年建设了丙烯直接氧化法生产装置后,改良 Reppe 法生产装置逐步停产。

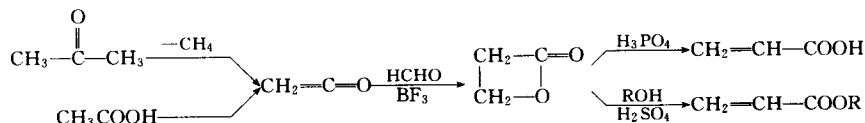
BASF 公司改进 Reppe 法是用



为催化体系的。

(5) 烯酮法

乙烯酮(由丙酮和醋酸为原料制得)与无水甲醛反应生成 β -丙内酯, β -丙内酯与热磷酸接触异构化生成丙烯酸,与醇和硫酸处理则生成丙烯酸酯。



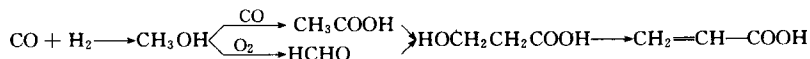
烯酮法生产的产品纯度高、产品收率高,但原料价格高。 β -丙内酯为致癌

物质，当今工业上已不用此法生产。

(6) 甲醛-乙酸法

20世纪70年代因石油价格高涨，人们寻找以非石油原料路线合成丙烯酸，甲醛-乙酸法应运而生。

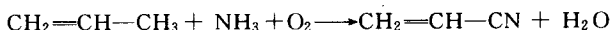
甲醛和乙酸皆可由甲醇生产，甲醇来自合成气。



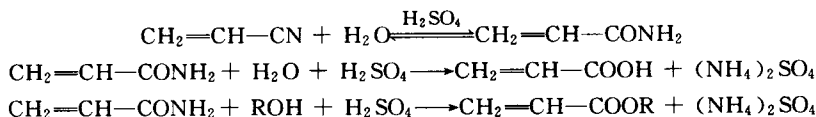
该法因工艺比较复杂，且投资高，而难以被工业界接受。

(7) 丙烯腈水解法

此法间接地还是丙烯路线，因丙烯腈是由丙烯制得的。20世纪60年代，丙烯氨氧化生产丙烯腈得到了发展。丙烯腈来源丰富，因此，在一定的条件下，可由丙烯腈路线来合成丙烯酸。



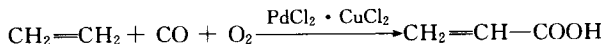
丙烯腈在一定温度（200~300℃）下，可水解生成丙烯酸。



丙烯腈水解法工艺比较简单、易行，其投资也较少，但毒性较大。目前在世界范围内，尽管没有大规模的工业生产，但仍有小规模装置用此法生产少量的丙烯酸及丙烯酸酯。在日本、英国、中国和墨西哥都建有工厂，规模都在2万吨/年以下。日本旭化成公司的1.8万吨/年的装置于1990年中期终止该法生产。Ciba Specialty Chemicals公司在英国Bradford的1.5万吨/年的装置也于1999年停产。Celanese公司在墨西哥的装置也于1993年转为丙烯氧化法生产。

(8) 乙烯法

用乙烯等为原料，以钯为催化剂合成丙烯酸的反应式如下。



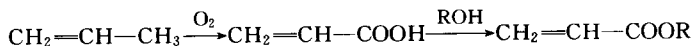
美国联合石油公司于1973年在加利福尼亚州建立了工业化装置。但此法丙烯酸选择性只在75%~85%。

此法目前尚处于开发之中，工艺尚不够成熟。

(9) 丙烯直接氧化法

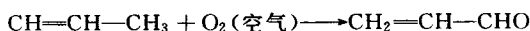
丙烯直接氧化法分为一步法和二步法两种。

一步法的反应如下：

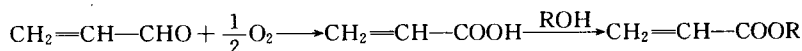


二步法的反应如下：

第一步，丙烯氧化生成丙烯醛。



第二步, 丙烯醛进一步氧化生成丙烯酸。



丙烯氧化法最早由 UCC 公司于 1969 年在美国建成第一套生产装置, 接着日本触媒化学公司 (1970 年)、三菱化学公司 (1973 年) 以及美国塞拉尼斯公司 (1973 年) 相继建厂。

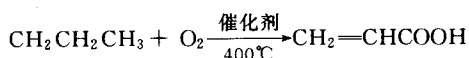
拥有丙烯氧化工艺技术的公司有日本触媒化学公司、三菱化学公司、巴斯夫公司和 Sohio 公司等。

目前, 日本触媒化学公司的丙烯氧化技术已在世界上广泛应用。三菱化学公司的技术也在多套生产装置中应用。

巴斯夫公司的技术不输出, 仅在本公司装置中使用。

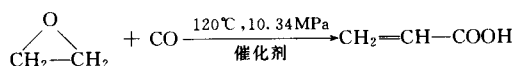
(10) 丙烷氧化法

最近有若干专利报道, 以丙烷为原料、金属氧化物为催化剂 (例如 Mo-Sb-V-Nb-K 等金属氧化物混合物), 丙烷气相氧化制备丙烯酸。



(11) 环氧乙烷法

壳牌公司披露, 以环氧乙烷与一氧化碳为原料合成丙烯酸, 丙烯酸的选择性可达 90%。



上述十一种方法中的氯乙醇法、氰乙醇法、Reppe 法和烯酮法因效率低、消耗大、成本高, 已经逐步被淘汰。乙烯法、丙烷法和环氧乙烷法也只在近几年有人在开发, 工艺尚不够成熟, 尚未有大规模的生产装置, 惟有丙烯氧化法独占大规模丙烯酸生产工厂。时至今日, 世界上所有丙烯酸大型生产装置均采用丙烯氧化法生产。

此外, 丙烯醛装置副产丙烯酸, 如: Degussa 公司生产丙烯醛的同时, 约有 1 万吨/年的丙烯酸副产品, 不过该装置已于 1999 年停产。

1.3 生产状况

1.3.1 生产装置能力

据资料统计, 1997 年全世界已建成的丙烯酸和丙烯酸酯装置的生产能力分别为 279 万吨/年和 245 万吨/年, 比 1987 年大约增长了 1 倍以上, 而 2004 年丙烯酸和丙烯酸酯的生产能力已达 401.6 万吨/年和 353.5 万吨/年, 几年间又有大幅度的增加。2004 年各大公司的装置生产能力、工厂地址和所用技术列于

表 1.1 2004 年世界丙烯酸及其酯类生产能力 单位: 万吨/年

公司及工厂地址	丙烯酸	丙烯酸酯	开工日期	采用技术
北美: BASF, Freeport, TX	22.0	18.1	1982	BASF
Dow Chemical, Clear Lake, TX	29.0	19.5	1973	日本触媒
Dow Chemical, Pama, TX	0	7.5	1957	—
Dow Chemical, Taft, LA	10.9	16.6	1969	日本触媒
Rohm and Haas/StoHaas, Deer Park, TX	57.4	38.6	1977	日本触媒
American Acryl, Pasadena, TX	12.0	5.0	2002	日本触媒
Dow Chemical, 墨西哥	6.4	5.0	1993	日本触媒
北美合计	137.7	110.3	—	
南美: BASF	0	10.4	1994	BASF
西欧: BASF, 比利时 Antwerp	16.0	5.0	1996	BASF
ATOFINA, 法国	24.0	22.0	1980	日本触媒
BASF, 德国 Ludwigshafen	30.5	33.0	1977	BASF
Dow, 德国 Böhlen	8.0	2.0	2000	—
Rohm and Haas, 德国 Marl	0	5.0	—	—
StoHaas, 德国 Marl	20.0	0	1999	三菱化学
西欧合计	98.5	67.0	—	
东欧: Eastman, 捷克	5.5	5.4	2002	—
非洲: Sasol Dia Acrylates, 南非 Sasolburg	8.0	11.5	2004	三菱化学
亚洲: 出光石化, 日本	5.0	5.0	1992	—
三菱化学, 日本	11.0	11.6	1973	三菱化学
日本触媒, 日本	30.0	13.0	1970	日本触媒
大分化学, 日本	6.0	0	1973	—
住友化学, 日本	8.0	0	1973	—
东亚合成, 日本	0	11.4	1956	—
北京东方化工厂, 中国北京	9.0	9.5	1984	日本触媒
吉林石化, 中国吉林	3.3	4.5	1992	三菱化学
上海华谊, 中国上海	6.6	10.5	1994	三菱化学
江苏裕朗化工公司	4.0		2005	兰州化工研究院
台塑, 中国台湾林园	5.5	7.5	1984	日本触媒
台塑, 中国台湾麦寮	9.0	10.0	1984	日本触媒
BASF-扬子	16.0	23.3	2004	BASF
LG, 韩国	9.5	12.0	1997	日本触媒
日本触媒, 印尼	6.0	10.0	1998	日本触媒
BASF, 马来西亚	16.0	16.0	2000	BASF
新加坡丙烯酸厂, 新加坡	6.0	6.0	1999	BASF
亚洲合计	151.9	148.8	—	—
全球合计	401.6	353.5	—	—

表 1.1。表中所列生产装置已全部采用丙烯氧化技术。

我国国内 (不包括台湾地区) 丙烯酸及酯类经 20 多年的发展, 2004 年丙烯酸和丙烯酸酯类的生产能力已达 34.9 万吨/年和 46.3 万吨/年。未来几年中, 还有辽

宁（辽宁沈阳石蜡化工公司 8 万吨/年）、甘肃（兰州化学公司 8 万吨/年）、浙江（宁波公塑公司 16 万吨/年和嘉兴 20 万吨/年）和江苏（裕朗公司 2005 年 8 万吨/年，预期 2006 年达 20 万吨/年）等几套装置正处在建设和投产，现有装置有的还在扩大生产能力。到 2008 年丙烯酸生产能力可达 100 万吨/年以上。

丙烯酸及酯稳步发展的动力主要来自下游产品需求的逐年增长，原有应用领域的拓宽和新的应用领域的发展。如涂料与胶黏剂领域。由于 VOC 的限制而促进了水性化丙烯酸聚合物的应用，超吸水树脂应用的高速发展，替代含磷洗涤剂的丙烯酸助洗剂的发展，以及低聚物辐射固化技术的发展等，这些均使目前的丙烯酸工业成为一个极具吸引力的和增长速度极高的化学工业中的一个行业。表 1.2 为 2004 年全球主要地区的丙烯酸及丙烯酸酯的装置产能。

表 1.2 2004 年按地区分的装置生产能力 单位：万吨/年

地 区	丙 烯 酸	丙 烯 酸 酯
欧洲	104	72.4
北美	133.7	110.3
亚洲	151.9	148.9

亚洲地区随着近年来地区性经济的发展，其丙烯酸及其酯类的装置产能已超过欧洲及北美。近年来由于丙烯酸及其酯类市场出现供不应求的局面，一些大企业对装置实施了新一轮改扩建，同时在世界范围进行了重大的并购和重组。

全球丙烯酸及酯主要生产公司有 BASF、Rohm and Haas/StoHaas、ATO-FINA、Dow 化学和日本触媒等。

经扩建和整合后，BASF 公司是世界上最大的丙烯酸及酯生产公司。BASF 公司的丙烯酸装置产能，在欧洲的德国和比利时有 46.5 万吨/年，在美国有 22 万吨/年，在马来西亚有 16 万吨/年（与 Petronas 公司合资），在中国有 16 万吨/年。目前，BASF 公司的装置产能是丙烯酸 100.5 万吨/年，丙烯酸酯 105.8 万吨/年，约占世界丙烯酸产能的 28%，丙烯酸酯产能也为 28%。

BASF 公司与 Petrobras 公司计划在巴西建设的一套 16 万吨/年丙烯酸装置，可能要推迟至 2006 年以后建设，其中有高纯丙烯酸 12 万吨/年和高吸水性树脂 7 万吨/年。

Rohm and Haas 公司是世界丙烯酸生产能力居第二位的公司。在美国得克萨斯州 Deer Park 工厂，Rohm and Haas 公司的丙烯酸生产能力从 47.2 万吨/年扩大至 57.4 万吨/年。为了加强其在欧洲的地位，该公司与德国 Stockhausen 公司组成全球性丙烯酸产品合作伙伴关系，并于 2004 年筹资组建 StoHaas 公司。Rohm and Haas 公司在德国 Marl 使用日本三菱化学公司的技术建成 20 万吨/年丙烯酸装置。Rohm and Haas 公司的丙烯酸生产能力占世界的 20%，丙烯酸酯的生产能力占世界的 12%。

Dow 化学公司于 2004 年初并购了 Celanese 公司在美国 Clear Lake、德国

Böhlen 和墨西哥的丙烯酸业务，使之在美国的丙烯酸装置能力达到 39.9 万吨/年，加上其原有的在墨西哥和德国的装置，Dow 化学公司的丙烯酸生产能力达 54.3 万吨/年。Dow 化学公司的丙烯酸生产能力占世界的 14%，丙烯酸酯的生产能力占世界的 13%。

日本触媒公司在日本有丙烯酸装置生产能力 30 万吨/年，在印尼有一套丙烯酸装置生产能力为 6 万吨/年。日本触媒公司的丙烯酸生产能力占世界的 11%，丙烯酸酯的生产能力占世界的 7%。

ATOFINA 公司在法国的 Carling-Saint Avold 的装置生产能力为丙烯酸 24 万吨/年、丙烯酸酯 22 万吨/年。ATOFINA 公司的丙烯酸生产能力占世界的 8%，丙烯酸酯的生产能力占世界的 6%。

ATOFINA 化学公司和日本触媒公司在美国得克萨斯州 Bayport 以 1:1 合资于 2002 年建成一套丙烯酸装置，生产能力为 12 万吨/年，其中年产 5 万吨的丙烯酸丁酯为 ATOFINA 化学公司拥有。

三菱化学公司的丙烯氧化工艺技术已在多套丙烯酸装置中采用。

三菱化学公司在日本有 11 万吨/年的丙烯酸装置，同时输出丙烯氧化工艺技术。在中国有吉林和上海各一套 3 万吨/年的装置使用三菱化学公司的工艺技术。在南非的 Sasolburg 拥有 50% 股份的 8 万吨/年丙烯酸装置，该装置的配套产品有丙烯酸丁酯 8 万吨/年、丙烯酸乙酯 3.5 万吨/年和冰丙烯酸 1 万吨/年。在德国 Marl, StoHaas 公司的 20 万吨/年丙烯酸装置也采用三菱化学公司的工艺技术。

到目前为止，世界发达地区丙烯酸工业生产的整合和调整大局已定，未来几年丙烯酸工业将进入稳步发展的时期。

亚洲、拉丁美洲、东欧和非洲等地区还有一定发展余地。

1.3.2 各地区产量及消费

2003 年全球各地区的丙烯酸及酯的产量和消费量如表 1.3 所示。

表 1.3 2003 年全球各地区丙烯酸及酯生产与消费状况 单位：万吨/年

地 区	酸/酯	生产能力	开工率/%	产量	消费量
美国	粗丙烯酸	131.3	85	111.1	104.8
	通用丙烯酸酯	105.3	89	93.6	64.8
西欧	粗丙烯酸	98.5	75	73.7	33.4
	通用丙烯酸酯	67.0	82	55.0	66.1
日本	粗丙烯酸	52.0	95	49.4	42.7
	通用丙烯酸酯	41.0	55	22.4	19.8
亚洲其他地区	粗丙烯酸	76.3	81	61.6	66.7
	通用丙烯酸酯	92.3	59	54.7	66.6
全球合计	粗丙烯酸	381.0	80	301.0	301.0
	通用丙烯酸酯	341.4	70	237.2	237.2