[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C07C 253/26 (2006.01)*
*C07C 253/34 (2006.01)*
*C07C 255/08 (2006.01)*

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380110099.0

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338033C

[22] 申请日 2003.12.5
[21] 申请号 200380110099.0
[30] 优先权
[32] 2003. 1. 3 [33] US [31] 60/437,836
[86] 国际申请 PCT/US2003/038691 2003.12.5
[87] 国际公布 WO2004/063145 英 2004.7.29
[85] 进入国家阶段日期 2005.9.2
[73] 专利权人 标准石油公司
地址 美国伊利诺斯州
[72] 发明人 桑贾伊·P·戈德博尔
马克·C·切萨
[56] 参考文献
GB 821958A 1959.10.14
审查员 宋 蕾

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 樊卫民 郭国清

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

# 回收丙烯腈或甲基丙烯腈的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从水溶液中回收丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，包括：通过将所述溶液供给到蒸馏塔中，并使用从所述塔的顶部引入的溶剂水，从而对所述溶液进行水萃取蒸馏；用来自塔顶的一些水除去丙烯腈或甲基丙烯腈的第一塔顶蒸汽流，从塔底除去包含水和杂质的第一液体流，通过添加足够量的选自碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵和烷撑二胺中的至少一种碱性化合物到塔顶滗析器和/或溶剂水中，使所述塔的内容物维持在基本中性的 pH。

1. 一种制备选自丙烯腈和甲基丙烯腈中的腈单体的方法，所述方法包括：使来自氨解氧化反应器的含腈单体的气态排出物与水性骤冷液在第一塔中接触；使来自所述第一塔的气态骤冷排出物与水在第二塔中接触，从而形成含腈单体和联产物的水溶液；将所述水溶液在使用溶剂水的回收蒸馏塔中进行水萃取蒸馏，在塔顶滗析器中收集所述腈单体和水，其中所述蒸馏塔内容物的 pH 值通过添加碱性化合物维持在约 5.5-约 7.5 的范围内，其中所述碱性化合物选自碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵、烷撑二胺及其混合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述 pH 维持在约 6-约 7 的范围内。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱性化合物为碳酸铵。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱性化合物为含碳酸氢铵和氨基甲酸铵的混合物。

5. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，通过添加氨和二氧化碳到所述溶剂水中而原位生成所述碳酸铵。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱性化合物为烷撑二胺。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱性化合物为选自乙二胺和 N,N,N',N'-四烷基乙二胺的烷撑二胺。

# 回收丙烯腈或甲基丙烯腈的方法

## 发明背景

本发明涉及从烃的氨解氧化反应器的排出物中回收腈单体的改进方法。更具体地，本发明涉及在丙烯腈或甲基丙烯腈生产中回收包含在丙烯、丙烷、异丁烷或异丁烯的氨解氧化排出物流中的腈单体的改进方法。

这些在商业实务中被广泛用于回收烃氨解氧化产物的方法通常包括以下步骤：a) 使来自骤冷塔中氨解氧化反应器的排出物与水性骤冷液接触以冷却气态排出物；b) 在吸收器中使已骤冷的排出物与水接触，形成含氨解氧化产物的水溶液；c) 在回收塔中用水对所述水溶液进行萃取蒸馏，以分离作为塔顶蒸汽流的粗单体，在塔底的废液流中收集水溶性的较不易挥发的污染物；和 d) 冷凝塔顶蒸汽流以形成含腈单体的有机相和水相，滗析包含粗单体的有机相。腈单体的进一步纯化可通过如下方法来实现：使所述有机相经过第二蒸馏塔以从粗腈单体中除去至少一些杂质，在第三蒸馏塔中进一步蒸馏已部分纯化的腈以获得纯化的丙烯腈或甲基丙烯腈。

回收和纯化丙烯腈和甲基丙烯腈的方法在本技术领域为人熟知并广泛描述，例如可参看美国专利 6,107,509、4,234,510、3,885,928、3,459,639、3,352,764 和 3,198,750 中。所述专利都以全文引入本文以供参考。

烃尤其是烷烃的氨解氧化典型地使用充分过量的氨进行。在氨解氧化中未消耗的氨、还有腈单体和包括氢氰酸、氰基烷烃和相应的醛等的反应副产物以存在于排出物中的形式离开反应器。在有未反应的氨存在的情况下，副产物与腈单体反应，或彼此反应。因此，需要在

排出物流离开氨解氧化反应器后立即将氨和排出物流分离。通常，作为骤冷操作一步骤 a 的一部分，未反应的氨通过如下方法以盐的形式被除去：在水性骤冷液中包括足够的酸例如硫酸，以中和和捕获过量氨，控制几种反应组分的添加和反应参数，基本上所有的过量氨将在骤冷步骤中被捕获。

在后续的吸收步骤（步骤 b）中从吸收器获得的水溶液将包括：含腈单体的排出物的水溶性组分、含烷基腈和氢氰酸的相应联产物、以及少量污染物。例如，在丙烯腈生产中，溶液将包括丙烯腈、乙腈和 HCN，以及少量丙烯醛和其他羰基化合物、残余的氨、羟腈和其他污染物。pH 将部分地根据 HCN 和残余氨的相对含量而变化。

丙烯腈和包括乙腈的有价值的联产物在回收塔中分离。分离受到体系 pH 的很大影响，pH 将维持在优选约 5.5-约 7.5，更优选约 6-约 7 的范围内。在优选的 pH 范围内，丙烯醛和其他羰基污染物与水和 HCN 反应，形成属于水相的高分子量水溶性产物。维持体系 pH 在优选的范围内，这也将中和其他包括氮氧化物的挥发性污染物，需将它们从产物流中除去。较碱性的条件促进 HCN 三聚体和聚合物的形成，经腈水解和腈单体的聚合导致产物损失。副反应形成可被带入塔中导致塔结垢的高分子量产物。在低 pH 下，丙烯醛和其他挥发性污染物可逸出到塔顶，污染产物流。

回收塔可通过监控 pH 并在需要时添加适量的碱性化合物到体系中来维持近中性 pH。添加可在任何方便的位置进行，典型地，添加到塔顶滗析器中的水相中，和添加到供给塔的溶剂水中。

与氨、烷基胺等一样，包括碱金属氢氧化物如氢氧化钾和氢氧化钠的各种水溶性苛性添加剂已在关于此用途的领域中公开。但是，这些添加剂趋向于与一种或多种产物反应。使产物流与强苛性剂接触可引发聚合和其他副反应，为避免这些困难，这些苛性剂将用水充分稀

释，这又增加了处理问题。氨和水溶性烷基胺通过腈单体进行氰乙基化，胺可充分溶于要被带入产物流中的丙烯腈中。

用于此用途的弱酸盐如碱金属和碱土金属碳酸盐、碳酸氢盐、乙酸盐、磷酸盐等也已公开在例如美国专利 3,896,740 中。这些弱碱性化合物可直接添加到塔中或工艺流中，不会导致严重的产物损失。为此目的，商业生产中最常用的添加剂为苏打灰，部分原因是其价廉易得。由中和得到的剩余盐在蒸馏器底部积聚，最终作为废水从工艺流程中清除。当中和添加剂为苏打灰或苛性钠时，废水将必定包含高含量钠盐。

丙烯腈装置产生大量含有机化合物、氨和无机盐的废水。处理或除去这些流的方法包括热焚烧或催化焚烧、生物处理、湿式氧化和还原，以及深井处理(deep welling)。这些处理方法代表了目前一般的工业惯例。但是，丙烯腈生产者正在研究废水处理的替代方法。目前，美国丙烯腈装置产生的大量废水经深井处理来处置具有低含量污染物的流，经焚烧来处置具有高含量杂质的流。

焚烧包含高含量钠的含水废物引起严重的腐蚀问题，包括焚烧炉的耐火衬里的腐蚀。需要定期关闭工厂来修补焚烧炉和更换耐火衬里，这显著增加了操作费用。充分降低流出废水中的钠含量，从而降低对焚烧炉的破坏，增加了两次停工之间的时间，因而将带来重大的经济效益。

发明概述

本发明涉及从包含通过氨解氧化方法产生的腈单体和联产物的含水产物流中回收丙烯腈或甲基丙烯腈的改进方法。更具体地，本发明涉及回收丙烯腈或甲基丙烯腈的改进的萃取蒸馏方法，其中回收塔中的 pH 用选自碳酸铵、氨基甲酸铵、含碳酸铵和氨基甲酸铵的混合物、和烷撑二胺中的添加剂维持近中性。

更充分描述地，腈单体回收方法将包括：使来自氨解氧化反应器的包含丙烯腈或甲基丙烯腈的排出物与水性骤冷液在第一塔中接触（骤冷）；使气态骤冷排出物与水在第二塔（吸收器）中接触，因此形成包含腈单体和联产物的水溶液；将所述水溶液在蒸馏塔中进行水萃取蒸馏（回收），同时通过添加选自碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵和烷撑二胺中的至少一种碱性化合物到体系中，从而维持所述蒸馏塔的 pH 在约 5.5-约 7.5 的范围内，优选地在约 6-约 7 的范围内。典型地，吸收塔和回收塔维持在 0-20 psig 的压力范围内。

进一步纯化可通过如下方法来完成：使腈的塔顶蒸汽流经过第二蒸馏塔（头馏分塔），以从粗腈中除去至少一些杂质，再在第三蒸馏塔（产物塔）中蒸馏已部分纯化的腈来获得丙烯腈或甲基丙烯腈产物。

在本发明一个优选实施方案中，反应器排出物从丙烯腈生产过程中丙烷或丙烯、氨和氧的催化氨解氧化的反应区获得。

在另一个优选实施方案中，碱性化合物选自碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵及其混合物。

在另一个优选实施方案中，碱性化合物通过添加氨和二氧化碳到萃取蒸馏用的溶剂水和塔顶浓析器的水相中的至少一个中而原位生成。

综上所述，本发明涉及如下内容：

1. 一种制备选自丙烯腈和甲基丙烯腈中的腈单体的方法，所述方法包括：使来自氨解氧化反应器的含腈单体的气态排出物与水性骤冷液在第一塔中接触；使来自所述第一塔的气态骤冷排出物与水在第二塔中接触，从而形成含腈单体和联产物的水溶液；将所述水溶液在使用溶剂水的回收蒸馏塔中进行水萃取蒸馏，在塔顶浓析器中收集所述

腈单体和水，其中所述蒸馏塔内容物的 pH 值通过添加碱性化合物维持在约 5.5-约 7.5 的范围内，其中所述碱性化合物选自碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵、烷撑二胺及其混合物；

2. 如第 1 项所述的方法，其特征在于，所述 pH 维持在约 6-约 7 的范围内；

3. 如第 1 项所述的方法，其特征在于，所述碱性化合物为碳酸铵；

4. 如第 1 项所述的方法，其特征在于，所述碱性化合物为含碳酸氢铵和氨基甲酸铵的混合物；

5. 如第 2 项所述的方法，其特征在于，通过添加氨和二氧化碳到所述溶剂水中而原位生成所述碳酸铵；

6. 如第 1 项所述的方法，其特征在于，所述碱性化合物为烷撑二胺；

7. 如第 1 项所述的方法，其特征在于，所述碱性化合物为选自乙二胺和 N,N,N',N'-四烷基乙二胺的烷撑二胺。

发明详述

在本发明的改进方法中，包含腈单体和联产物的水溶液如来自氨解氧化过程的吸收塔的含水产物流，被供给到蒸馏塔中进行水萃取蒸馏，其中溶剂水从所述塔的顶部引入。含腈单体和一些水的第一塔顶蒸汽流将从塔顶除去，冷凝到塔顶滗析器中，含水、水溶性联产物和杂质的第一液体流将从所述塔的底部获得。

典型地，来自吸收塔的含水产物流将包括丙烯腈或甲基丙烯腈和反应副产物，反应副产物包括丙烯醛、乙腈（或甲基取代的类似物）、HCN 和铵盐，典型地为硫酸铵。也可能存在由副反应产生的各种污染物如羟腈、氮氧化物等。pH 将部分地根据几个过程因素而变化，所述因素包括准确计量几种反应组分的添加和控制氨解氧化反应参数的能力。过程控制中的偏移可造成反应器排出物中氨含量偏差比预期的大。如果氨在骤冷步骤中没有完全被除去，它可能被带入回收塔，使塔和塔顶滗析器成碱性。

蒸馏塔维持近中性 pH，在约 5.5-约 7.5 的范围内，更优选地在约 6-约 7 的范围内，以将产物损失减到最小。现有技术公开了使用苛性苏打和各种其他苛性剂来中和塔中的过量酸度。当氨存在于工艺流中时，使塔成碱性，需要添加酸性化合物来调节 pH，现有技术还公开了使用乙酸等作为添加剂。

在本发明的改进方法中，维持蒸馏塔在近中性将通过如下步骤来完成：添加选自碳酸铵、氨基甲酸铵、烷撑二胺及其混合物中的碱性化合物到正被回收并作为溶剂水循环到塔中的水中。

来自骤冷塔的工艺流的酸度和由此所导致的水溶液的酸度，可以随时间广泛地变化。添加碳酸铵到塔中的含水流中将形成碳酸盐/碳酸氢盐混合物。碳酸铵/碳酸氢铵混合物的缓冲能力用来维持 pH 在近中性，不管工艺流中的偏差导致酸性组分的增加或降低。这样，工艺流中存在的氨可被碳酸氢铵吸收形成碳酸铵，避免了使用酸性添加剂的供应需要。另外，碳酸铵水溶液只是弱碱性，体系能承受适度过量的碳酸铵，不会有因塔碱化而导致产物损失的风险。

与碳酸氢铵一样，碳酸铵和它的酸酐、氨基甲酸铵，通过商业途径容易得到。据说碳酸铵的商业等级是碳酸氢铵和氨基甲酸铵的复盐 $NH_4HCO_3$-$NH_2CO_2NH_4$。或者，碳酸铵通过使氨水和二氧化碳优选在吸收装置中接触，并用合适的冷却方法控制放热过程来方便地制得。

烷撑二胺例如乙二胺、丙烯二胺、六亚甲基二胺等以及其环状类似物，也是水溶性的双官能碱，能形成缓冲水溶液。大量合适的二胺可容易地从商业途径得到，也可发现，这些二胺可单独或联合用于提供给缓冲体系，用于中和来自吸收器的水溶液。烷撑二胺和相应的用工艺流的酸性组分滴定所得的单铵盐和二铵盐必须为水溶性的。仲铵和叔胺如 N,N'-二甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺等对氰乙基化较

不敏感，因此是优选的。

添加的碱性化合物的量将足以维持回收塔的 pH 为近中性。二胺和碳酸铵可方便地添加到蒸馏塔的塔顶滗析器和溶剂水中。或者，碳酸铵可以通过分别添加适量的氨和二氧化碳到循环水中而原位生成。

实施例

从吸收塔收集的七种酸性塔进料样品通过添加足量的碱性添加剂被中和，得到 pH 值为 7。添加剂和其用量总结在下表 1 中。

将各种样品的一部分在室温下静置 20 小时，以测定 pH 的漂移量。结果总结在表 1 中。

将分开的各种样品部分用等量的乙酸处理。每种样品的 pH 变化总结在表 1 中。

还测定了每种添加剂相对于二乙胺的氰乙基化速度。结果总结在表 1 中。

表 1

| 实施例 | 添加剂 | 相对摩尔量 | PH 漂移 | 乙酸 pH 变化 | 相对的氰乙基化速度 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 碳酸铵 | 2.08 | 0.06 | 0.37 | 0.040 |
| 2 | $H_2NCH_2CH_2NH_2$ | 1.22 | 0.08 | 0.38 | 1.75 |
| 3 | $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ | 1.33 | 0.06 | 0.37 | 0.003 |
| 比较实施例 1 | 氨 | 2.36 | 0.11 | 0.73 | 0.018 |
| 比较实施例 2 | 二乙胺 | 2.76 | 0.41 | 1.23 | 1.00 |
| 比较实施例 3 | 三甲胺 | 2.79 | 0.22 | 0.85 | 0.003 |
| 比较实施例 4 | 碳酸钠 | 1.00 | 0.07 | 0.45 | <0.003 |

尽管与碳酸钠比较，需要 2 倍摩尔量碳酸铵来得到 pH 值为 7，但是碳酸铵的缓冲能力更大，这可由添加乙酸引起的较低 pH 变化所反映。

可以看到，对于碳酸铵和 N,N,N',N'-四甲基乙二胺，由氰乙基化导致的丙烯腈损失低至可以接受。乙二胺(一种伯胺)的氰乙基化速度大很多，导致无法接受的丙烯腈损失。

本发明的方法和过程步骤通过在与腈单体生产中与烃的氨解氧化有关的具体实施方案被描述和说明。但是，本领域的技术人员将认识到，可以发现所述方法的很多替代方法、修改和变体适用于本发明的实施中。这些修改和添加部分，以及体现它们的组合物、配方和设备都被认为属于本发明的范围，所述范围由下面的权利要求书限定和阐明。