

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 57/04

C07C 51/48



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97197080.7

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1124251C

[22] 申请日 1997.8.1 [21] 申请号 97197080.7

[30] 优先权

[32] 1996.8.5 [33] DE [31] 19631645.6

[86] 国际申请 PCT/EP97/04214 1997.8.1

[87] 国际公布 WO98/05622 德 1998.2.12

[85] 进入国家阶段日期 1999.2.5

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 B·海达 F·茨伊塞 U·哈蒙

A·达姆斯

审查员 罗玲

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 分离丙烯酸的方法

[57] 摘要

在通过丙烯的催化气相氧化反应制备丙烯酸的方法中，使用包括联苯、二苯醚或邻苯二甲酸二甲酯的吸收剂，从气相氧化反应的反应混合物中分离出丙烯酸，此外，使用包含联苯、二苯醚或邻苯二甲酸二甲酯的溶剂，从气相氧化反应的酸水中萃取出丙烯酸。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、在丙烯的催化气相氧化反应中分离丙烯酸的方法，其中，借助于第一溶剂，在吸收阶段从气相氧化反应的反应混合物中吸收丙烯酸，该第一溶剂包括至少一种取代的或未取代的联苯、一种取代或未取代的二苯醚或邻苯二甲酸二甲酯，从吸收阶段排出其中第一溶剂和丙烯酸含量低的气体混合物，在冷凝阶段将该气体混合物冷却，气体混合物的冷凝相作为酸水从冷凝阶段中排出，从冷凝阶段排出气体混合物的气相，并且至少部分作为循环气体返回气相氧化反应中，其特征在于，在酸水萃取阶段借助于第二溶剂从酸水中萃取丙烯酸，该第二溶剂包括至少一种未取代的联苯、一种未取代的二苯醚或邻苯二甲酸二甲酯。
- 2、根据权利要求1的方法，其特征在于，第一溶剂包括取代的或未取代的联苯和取代的或未取代的二苯醚和/或邻苯二甲酸二甲酯。
- 3、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，使用空气或氮气，或者循环气体使丙烯酸从酸水萃取阶段的萃取相中解吸。
- 4、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，第一溶剂是包括
 - i) 60至100重量%的取代或未取代的联苯和取代或未取代的二苯醚，和
 - ii) 0至40重量%的邻苯二甲酸二甲酯的混合物。
- 5、根据权利要求4的方法，其特征在于，第一溶剂是包括
 - i) 40至80重量%未取代的二苯醚，
 - ii) 10至30重量%的未取代联苯和
 - iii) 10至30重量%的邻苯二甲酸二甲酯的混合物。
- 6、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，第二溶剂包括至少40重量%的邻苯二甲酸二甲酯。
- 7、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，在酸水萃取阶段之前，使酸水进入预萃取阶段，其中在酸水的帮助下，从第一溶剂中萃取出中等沸点物，预萃取阶段的萃取液进入酸水萃取阶段。

8、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中在冷凝阶段将所述气体混合物冷却至 20 - 60℃ 的温度。

9、根据权利要求 4 的方法，其中第一溶剂包括

i) 70 - 90 重量% 的取代或未取代的联苯和取代或未取代的二苯醚，和

ii) 10 - 30 重量% 的邻苯二甲酸二甲酯
的混合物。

10、根据权利要求 6 的方法，其中第二溶剂包括至少 70 重量% 的邻苯二甲酸二甲酯。

11、根据权利要求 7 的方法，其中所述的中等沸点物是马来酸酐。

分离丙烯酸的方法

本发明涉及一种在催化气相氧化反应中分离丙烯酸的方法，特别地涉及从所产生的酸水中回收丙烯酸的方法。

丙烯酸可以通过丙烯的催化气相氧化反应来制备。因此，可以将欲氧化的丙烯与稀释气体或与包含未反应原料的循环气体混合。气相氧化反应的反应混合物进入吸收塔中以分离出丙烯酸。这里，借助于溶剂，例如内酰胺如甲基吡咯烷酮，或者其它有机酸，例如乙基己酸基本上从反应产物的混合物中分离出丙烯酸。未吸收的组分以气体形式从吸收塔中排出，并进入冷凝阶段。气体混合物中可冷凝和被冷凝的部分被分离，并作为所谓的酸水被排出。而未冷凝的气态部分部分地返回气相氧化反应中，并构成所谓的循环气体。酸水一般被烧掉。因此，虽然从生产循环中除去许多低或中等沸点物，但是也毁掉了酸水中包括的丙烯酸。

可以如下避免丙烯酸的损失，即蒸馏酸水或用合适的化合物萃取酸水。I. M. Korenman 等，《有机溶剂和水之间丙烯酸的分配》（“Distribution of acrylic acid between organic solvents and water”（Uebersetzung von Consultants Bureau, New York, aus Zhurnal Prikladnoi Khimii, 第45卷，第5号，第1078至1082页，1972年5月）给出适合于在含水溶液中萃取丙烯酸的化合物，其中包括邻苯二甲酸二甲酯。蒸馏的缺陷是高的能量消耗，而萃取导致并非微不足道的工艺消耗，因为除酸水萃取外，同样必须从酸水萃取的萃取相中蒸馏或提取溶剂。用于从酸水中回收丙烯酸的这一循环是昂贵的，因为必须尽可能地避免这里所使用的溶剂带入到生产循环中。因为在生产循环中其它有机溶剂的存在不仅对所获得的丙烯酸的产率在数量上有不利的影响，而且对其质量也产生负作用。然而避免这样的不良影响是非常耗费的。

DE-A-43 08 087 和 DE-A-21 36 396 公开了从丙烯的催化氧化反应气体中分离丙烯酸的方法。在第一吸收阶段，以逆流形式使用包括二

苯醚、联苯和邻苯二甲酸二甲酯的混合物。

本发明的目的是提供一种有效制备丙烯酸的方法，其中附加地以简单和有效的方式从酸水中回收丙烯酸。

本发明的目的是通过如下的丙烯的催化气相氧化反应制备丙烯酸的方法解决的，其中，借助于第一溶剂，在吸收阶段从气相氧化反应的反应混合物中吸收丙烯酸，该第一溶剂包括至少一种取代的或未取代的联苯、一种取代或未取代的二苯醚或邻苯二甲酸二甲酯，从吸收阶段排出其中的第一溶剂和丙烯酸含量低的气体混合物，在冷凝阶段将该气体混合物优选冷却至 20 至 60℃ 的温度，气体混合物的冷凝相作为酸水从冷凝阶段中排出，从冷凝阶段排出气体混合物的气相，并且至少部分作为循环气体返回气相氧化反应中。本发明方法的特征在于，在酸水萃取阶段借助于第二溶剂从酸水中萃取丙烯酸，该第二溶剂包括至少一种取代的或未取代的联苯、一种取代或未取代的二苯醚或邻苯二甲酸二甲酯。

优选地第一溶剂是包括取代的或未取代的联苯和取代的或未取代的二苯醚和/或邻苯二甲酸二甲酯的混合物，特别是包含 60 至 100，优选 70 至 90 重量%的取代或未取代的联苯和取代或未取代的二苯醚和 0 至 40，优选 10 至 30 重量%的邻苯二甲酸二甲酯的混合物。特别优选地，联苯和二苯醚这二者是未取代的。这里二苯醚和联苯的重量比优选是 4:1 至 2:1。特别优选的溶剂是包括 40 至 80 重量%未取代的二苯醚、10 至 30 重量%的未取代联苯和 10 至 30 重量%的邻苯二甲酸二甲酯的混合物。此外，该溶剂还可以包括其它组分，例如提高所使用的萃取剂的选择性的组分。

从吸收阶段排出包含少量第一溶剂和丙烯酸的气体混合物。在该气体混合物中丙烯酸的浓度一般低于 1 重量%，优选低于 0.5 重量%。在冷凝阶段冷却该气体混合物优选至 20 至 60℃。气体混合物的冷凝相作为酸水从冷凝阶段排出，气体混合物的气相从冷凝阶段中排出，并至少部分作为循环气体返回气相氧化反应中。根据本发明，接着在酸水萃取阶段借助于第二溶剂从酸水中萃取出丙烯酸，其中该第二溶剂包括至少一种取代或未取代的联苯、一种取代或未取代的二苯醚或邻苯二甲酸二甲酯。该第二溶

剂优选包括至少 40，特别优选至少 70 重量%的邻苯二甲酸二甲酯。本发明方法的优点在于，在从酸水中有效萃取丙烯酸时，不需要注意第二溶剂是否带入到生产循环中。也就是说在第一和第二溶剂中使用的组分不会对产物的质量和产率产生不良影响。有限的带入甚至是所希望的，并可以用

于有针对性地影响在该方法中可以改变的第一溶剂的组成。

优选地，在酸水萃取阶段之前，使酸水进入预萃取阶段，在该阶段中，借助于酸水作为萃取剂从第一溶剂中萃取出中等沸点物，例如马来酸酐。一般仅部分第一溶剂进入中等沸点物的预萃取阶段。由于该萃取过程，酸水中丙烯酸的浓度略微降低。然后，根据本发明酸水预萃取阶段的萃取液即含水相进入酸水萃取阶段。

另外优选的本发明方法的实施方案是，其中使用循环气体或部分循环气体（即与整个循环气体具有相同或不同组成的分流）或者使用循环气体的组分例如氮气或碳的氧化物使丙烯酸从酸水萃取阶段的萃取相中解吸。也可使用氮气或空气作为解吸剂。优选使用循环气体的优点在于，无需提供附加的解吸剂和不必要测试与在循环过程中存在的其它组分的相容性。此外，与蒸馏相比，解吸的基本优点是，不必配备蒸发器，又不必配备冷凝器，这显著降低丙烯酸生产设备结构费用。

下面借助于附图 1 详细说明本发明，附图 1 是本发明制备丙烯酸方法的原理示意图。

丙烯经管线 1，稀释气体（循环气体或水蒸气）如空气或水蒸气经管线 10 和空气经管线 2 进入反应器 3 中，丙烯的催化气相氧化反应在该反应器 3 中进行。可以在另一未示出的反应器中氧化因此产生的丙烯醛。经管线 4 气相氧化反应的反应混合物输送到骤冷装置 5 中。在这里反应混合物被冷却，部分吸收剂（溶剂）被蒸发，其经管线 22 进入吸收塔 7 中，并从这里经冷却单元 6 进入骤冷装置 5。溶剂中高沸点的次要组分在骤冷装置 5 中被冷凝并经排出管线 23 排出。如果需要在溶剂蒸馏之后处理它们，例如烧掉。已经大大冷却的反应混合物从骤冷装置 5 进入例如由冷却回路组成的冷却单元 6，在这里它被冷却至合适的吸收温度。接着，反应混合物进入吸收塔 7 中。在这里，通过用经管线 22 进入的溶剂进行逆流吸收从气相氧化反应的反应产物中分离出丙烯酸。该溶剂例如可以由约 60 重量%的未取代的二苯醚、20 重量%的未取代的联苯和 20 重量%的邻苯二甲酸二甲酯的混合物组成。此外，它还可以包括用于降低固体生成的其它极性溶剂或用于提高选择性的组分。使负载了丙烯酸的溶剂进入冷

却单元 6 中，并从这里经侧出口 24 排出进行其它的这里未示出的处理。该处理一般包括脱除低沸点物，和，如果需要，溶剂蒸馏或相当的步骤。

基本上无丙烯酸的反应产物从吸收塔 7 的顶部排出，并进入骤冷装置 8 中。在这里不能冷凝的部分经管线 9 排出，并且在经管线 11 分离和除去惰性气体组分之后，作为循环气体经管线 10 返回丙烯的气相氧化反应中。该循环气体包括气相氧化反应的未反应的原料、氮气和碳的氧化物。无丙烯酸的反应产物的可冷凝部分经管线 20 排出。该被称为酸水的冷凝物由含水溶液组成，该溶液除丙烯酸外还包括相关量的乙酸、马来酸和甲醛以及其它酸。

根据本发明，酸水经管线 20 进入萃取阶段 18 以便分离其中包含的很大比例的丙烯酸。在这里经管线 17 加入的第二溶剂吸收丙烯酸。该萃取剂例如可以由邻苯二甲酸二甲酯组成或包括主要量的邻苯二甲酸二甲酯。负载丙烯酸的萃取剂经管线 19 进入气提塔 13 中，在这里经管线 12 加入的循环气体从萃取剂中分离出丙烯酸。然后，负载丙烯酸的萃取相可以经管线 14 返回骤冷装置 5 中。但是在该方法中可以在其它合适的位置上进行循环。经管线 15 从气提塔 13 中引出萃取剂，并可以通过加入管线 17 中而作为溶剂再次使用。

在萃取阶段 18 中进行酸水萃取之前，正如所描述的一样，酸水优选从骤冷装置 8 进入在管线 20 中布置的酸水预萃取步骤 28 中。在这里，借助于酸水由经管线 25 引入的第一溶剂（由溶剂蒸馏或其它处理步骤返回的）的分流 26，从第一溶剂中萃取出中等沸点物，特别是马来酸。分流 26 一般包括约是溶剂主流 25 的 10 体积%。然后，贫化了中等沸点物的第一溶剂分流 29 与其主流 27 一起经管线 22 进入吸收塔 7。酸水经管线 20 的第二部分进入萃取阶段 18。

因此，本发明方法在最低工艺花费和不使用该工艺外的物质下提供较高的丙烯酸产率，因为几乎完全避免了由于酸水而损失的丙烯酸。

