



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103833537 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201410071066. X

(22) 申请日 2014. 02. 28

(71) 申请人 山东易达利化工有限公司
地址 274000 山东省菏泽市开发区海河路

(72) 发明人 陈新建 汪青海 丁云海

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 张贵宾

(51) Int. Cl.

C07C 47/22 (2006. 01)

C07C 45/78 (2006. 01)

C07C 45/82 (2006. 01)

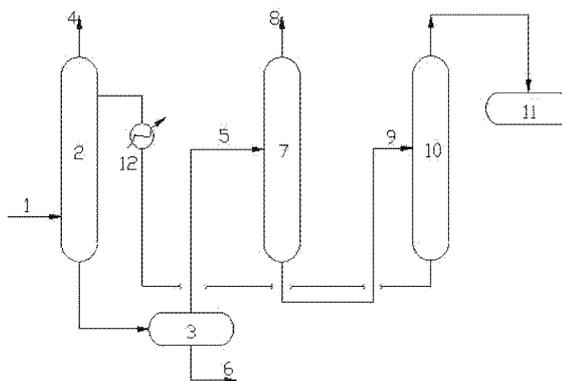
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法

(57) 摘要

本发明属于精细化工和化工中间体领域,特别公开了一种高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法。本发明提供了一种使用含有6-8个碳原子的烷烃作为吸收剂吸收MA,并通过两步精馏得到含量大于99.5wt%、水含量小于0.1wt%的甲基丙烯醛产品。该方法利用了6-8个碳原子的弱极性以及与水互溶度小的特点,使用其作为吸收剂有较高的吸收效率,吸收液中的水含量仅为0.5wt%左右,大大减轻了后续精馏操作中脱水的负担,节省了能耗。本发明工艺流程简单,成本低廉,得到的甲基丙烯醛纯度高,水等杂质含量低,能耗低,满足对甲基丙烯醛质量要求高的应用场合。



1. 一种高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法,其特征为,包括如下步骤:(1)采用一种或多种 6-8 个碳原子的烷烃作为吸收剂,在吸收塔中将急冷塔塔顶气体中的甲基丙烯醛吸收下来;(2)将吸收后的含甲基丙烯醛的混合液经过油水分离器,出现分层后,上层油相进入脱轻塔,脱轻塔塔顶一部分物料作为回流,一部分作为轻组分采出,塔底物料进入脱重塔;(3)进入脱重塔物料经过精馏分离,塔顶物料一部分回流,一部分作为甲基丙烯醛产品,塔底物料返回吸收塔顶部作为吸收剂循环使用。

2. 根据权利要求 1 所述的高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法,其特征在于:步骤(1)中,吸收剂为环己烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、正庚烷、甲基环己烷、乙基环戊烷、乙基环己烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、三甲基戊烷和正辛烷中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法,其特征在于:步骤(1)中,吸收塔的吸收剂温度为 0-30℃,操作压力为 20-100KPa,塔底温度为 5-35℃,吸收液气质量比为 0.5-10。

4. 根据权利要求 1 所述的高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法,其特征在于:步骤(2)中,脱轻塔的塔底操作温度为 70-120℃,操作回流比为 1-10,常压操作。

5. 根据权利要求 1 所述的高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法,其特征在于:步骤(3)中,脱重塔的塔底操作温度为 80-130℃,操作回流比为 0.5-5,负压操作,塔顶压力控制在 60-90KPa 的绝对压力。

6. 根据权利要求 1 所述的高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法,其特征在于:所述吸收塔、脱轻塔和脱重塔的结构类型采用筛板塔、填料塔、泡罩塔和浮阀塔中一种或多种。

7. 根据权利要求 2 所述的高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法,其特征在于:所述吸收剂为 2-甲基己烷、3-甲基己烷、正庚烷、甲基环己烷和乙基环戊烷中的一种或多种。

8. 根据权利要求 3 所述的高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法,其特征在于:步骤(1)中,吸收塔的吸收剂温度为 5-15℃,操作压力为 30-70KPa,吸收液气质量比为 2-5。

一种高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法

[0001] (一) 技术领域

本发明属于精细化工和化工中间体领域,特别涉及一种高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法。

[0002] (二) 背景技术

甲基丙烯醛(MA)是一种重要的化工中间体,可进一步氧化生产甲基丙烯酸(MAA),还可以直接与甲醇和氧气作用生产甲基丙烯酸甲酯(MMA),MMA是生产有机玻璃的主要单体原料,在国防、航空、建筑、家庭装饰和涂料等领域具有非常广泛的应用;甲基丙烯醛还是制备热塑性塑料单体、多种香料和医药中间体的原料。以叔丁醇(异丁烯)氧化生产甲基丙烯醛在工艺技术、经济性和环保方面而言是一条理想的工艺路线。

[0003] 为了满足MA进一步加工利用的要求,需要将MA吸收并精制,但MA的吸收与分离是困难的。传统的甲基丙烯醛吸收方法是采用水作为吸收剂,由于水的极性较强,对极性较弱的MA难以吸收,需要大量的水循环,导致能耗上升,而且由于水与MA能形成共沸物,得到的MA产品纯度仅为90wt%左右,其中包括了相当含量的乙醛、丙酮和水。

[0004] 为此专利GP2110031提出了一种吸收和萃取的分离方法,即利用甲醇作为吸收剂将MA吸收下来,再利用水作为萃取剂将甲醇萃取出来,甲醇与水分离后循环利用。该方法存在的主要问题是所需用的甲醇量非常大,与之匹配的萃取剂水用量也非常大,导致设备投资大、物料消耗大;而且由于甲醇与MA、水与MA均存在共沸现象,因而MA产品中不可避免的带有少量的甲醇而影响MA的下一步使用。专利US3957880提出采用低碳的醇类,包括甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇作为吸收剂,将MA从混合气体中吸收下来,然后用水作为萃取剂进行萃取精馏,但水和MA会形成共沸物导致MA产品中含有水分,无法满足MA氧化酯化催化剂的使用要求。专利US5969178报道了一种水洗、甲醇脱水、MA吸收和和甲醇回收的四塔联合吸收工艺,但并不能得到含量较高的MA产品,仅适合于氧化酯化生产MMA,但对于MA进一步加工成香料等其它产品并不适用。专利CN101844973公开的采用4个碳原子以上的醇类作为吸收剂,采用两步精馏的方法,得到的MA产品纯度为98wt%,但仍然含有1wt%左右的水和1wt%的其它轻组分杂质。

[0005] 专利US4618709公开了一种利用含有MAA的水溶液作为吸收剂吸收MA的方法,虽然该方法具有较好的吸收效率,但回收的MA含有水、乙醛和丙酮等副产物,会影响MA产品下一步使用。研究表明,该方法中吸收效率随着MAA浓度的增加而提高,但MAA浓度增加带来的副作用是聚合倾向增大,因而限制了该方法的应用。

[0006] 专利CN101020625还公开了采用离子液体作为吸收剂来吸收MA的方法,虽然所述吸收效率较高,但在吸收过程中产生的高沸点物质不容易与离子液体分离而导致离子液体品质下降,而且离子液体成本较高,因此该方法的工业应用价值有限。

[0007] 因此,上述方法都有一定的局限性,尤其是需要使用高纯度甲基丙烯醛的场合,例如应用甲基丙烯醛作为热塑性聚合物的单体、加氢生产异丁醛等,上述方法均不适用。

[0008] (三) 发明内容

本发明为了弥补现有技术的不足,提供了一种生产能耗低、产品纯度高的高纯度甲基

丙烯醛的吸收精制方法。

[0009] 本发明是通过如下技术方案实现的：

一种高纯度甲基丙烯醛的吸收精制方法，包括如下步骤：

(1) 采用一种或多种 6-8 个碳原子的烷烃作为吸收剂，在吸收塔中将急冷塔塔顶气体中的甲基丙烯醛吸收下来；

(2) 将吸收后的含甲基丙烯醛的混合液经过油水分离器，出现分层后，上层油相进入脱轻塔，脱轻塔塔顶一部分物料作为回流，一部分作为轻组分采出，塔底物料进入脱重塔；

(3) 进入脱重塔的物料经过精馏分离，塔顶物料一部分回流，一部分作为甲基丙烯醛产品，塔底物料返回吸收塔顶部作为吸收剂循环使用。

[0010] 本发明提供了一种使用含有 6-8 个碳原子的烷烃作为吸收剂吸收 MA，并通过两步精馏得到含量大于 99.5wt%、水含量小于 0.1wt% 的甲基丙烯醛产品。该方法利用了 6-8 个碳原子的弱极性以及与水互溶度小的特点，使用其作为吸收剂有较高的吸收效率，吸收液中的水含量仅为 0.5wt% 左右，大大减轻了后续精馏操作中脱水的负担，节省了能耗。

[0011] 叔丁醇或异丁烯选择性氧化生产甲基丙烯醛的反应气体的典型组成为 MA15wt%-18wt%、H₂O13wt%-15wt%、N₂60wt%-65wt%、O₂6wt%-8wt% 以及二氧化碳、一氧化碳和少量的乙醛、甲基丙烯酸、丙酮等。

[0012] 本发明的更优方案为：

步骤(1)中，吸收剂为环己烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、正庚烷、甲基环己烷、乙基环戊烷、乙基环己烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、三甲基戊烷和正辛烷中的一种或多种；优选为 2-甲基己烷、3-甲基己烷、正庚烷、甲基环己烷和乙基环戊烷中的一种或多种。

[0013] 步骤(1)中，吸收塔的吸收剂温度为 0-30℃，操作压力为 20-100kPa，塔底温度为 5-35℃，吸收液气质量比为 0.5-10。

[0014] 吸收的工艺条件影响吸收效率。当上述吸收剂确定后，吸收效率主要取决于温度、压力和吸收剂的用量。温度越高，对吸收越不利，但降低吸收温度是以牺牲能耗为代价的。综合考虑吸收效果和能耗，吸收塔的操作温度在 0-30℃，优选 5-15℃。吸收塔的操作压力也影响吸收效率，操作压力高，对吸收有利，但增加前系统压缩机的能耗，综合考虑吸收效率和能耗，吸收塔的操作压力在 20-100kPa（表压，下同），优选 30-70kPa。吸收剂的用量对吸收效果影响也很大，吸收剂用量越大，吸收效率越高，但解吸所需要的能耗和溶剂损失也越大。吸收剂的用量（吸收剂与气相的质量流量之比）一般为 0.5-10，优选 2-5。

[0015] 步骤(2)中，脱轻塔的塔底操作温度为 70-120℃，操作回流比为 1-10，常压操作。

[0016] 步骤(3)中，脱重塔的塔底操作温度为 80-130℃，操作回流比为 0.5-5，负压操作，塔顶压力控制在 60-90kPa 的绝对压力。

[0017] 所述吸收塔、脱轻塔和脱重塔的结构类型采用筛板塔、填料塔、泡罩塔和浮阀塔中一种或多种。

[0018] 吸收塔塔釜得到吸收剂与甲基丙烯醛的混合液。由于所选的吸收剂为 6-8 个碳原子的(环)烷烃类溶剂，因此，吸收液中的水可通过油水分离器分离出去绝大部分。水与多碳(环)烷烃之间的分相时间很短，一般停留时间在 10-20 分钟。

[0019] 油水分离器的油相进入甲基丙烯醛脱轻塔。甲基丙烯醛的脱轻塔作用是脱除吸收液中的乙醛、丙酮、丙烯醛和水。塔顶出料为轻组分，主要是乙醛、丙酮和甲基丙烯醛，水通

过塔顶回流罐的分液包除去；塔底为甲基丙烯醛与(环)烷烃的混合物，进入脱重塔进行脱重分离。

[0020] 在上述脱轻和脱重塔的操作中，阻聚剂的加入是十分必要的。

[0021] 采用上述吸收和精制方法和适宜的工艺条件，得到的甲基丙烯醛产品纯度大于 99.5wt%、水含量小于 0.1wt%。

[0022] 本发明工艺流程简单，成本低廉，得到的甲基丙烯醛纯度高，水等杂质含量低，能耗低，满足对甲基丙烯醛质量要求高的应用场合。

[0023] (四)附图说明

下面结合附图对本发明作进一步的说明。

[0024] 图 1 为本发明的吸收精制流程示意图。

[0025] 图中，1 含有甲基丙烯醛的反应混合器，2 吸收塔，3 油水分离器，4 废气，5 油相，6 废水，7 脱轻塔，8 轻组分，9 脱重塔进料，10 脱重塔，11 产品罐，12 热交换器。

[0026] (五)具体实施方式

附图为本发明的一种工艺流程示意图，其具体工艺流程说明如下：

含有甲基丙烯醛的反应混合气 1 进入甲基丙烯醛吸收塔 2 底部，来自脱重塔 9 塔釜的溶剂经过热交换器冷却后进入吸收塔 2 顶部，逆流吸收。吸收塔顶部废气 4 经过除去有机物处理后放空；吸收塔底部吸收液进入油水分离器 3。

[0027] 油水分离器上层的油相 5 进入脱轻塔 7 中部。脱轻塔 7 塔顶为轻组分 8，塔底为甲基丙烯醛和吸收剂的混合物 9，进入脱重塔 10。

[0028] 脱重塔 10 的塔顶物料一部分回流，一部分作为产品采出直接进入产品罐 11，塔底物料经过冷却后作为吸收剂循环使用。

[0029] 下面通过具体的实施案例说明该发明的具体实施方式，但保护范围不受实施案例的限制。

[0030] 待吸收的甲基丙烯醛混合气体(组成见表 1 中序号 1)依靠压力以 2000kg/h 的流量送入甲基丙烯醛吸收塔，吸收剂为庚烷。塔顶温度为 7℃，塔底温度为 15℃。吸收液气比(质量比)为 1.0，塔顶废气经过热力焚烧处理后直接放空，塔底吸收液进入油水分离器进行分层，上层为油相(组成见表 1 序号 2)，作为脱轻塔的进料，流量为 1980kg/h。

[0031] 脱轻塔的主要功能是利用共沸精馏脱除水分，利用普通精馏脱除乙醛和丙酮等轻组分。脱轻塔常压操作，塔顶温度 64℃，塔釜温度 95℃，回流比 4，塔顶出料为 206kg/h，塔顶物料组成见表 1 中序号 3。塔底物料通过机泵送入脱重塔 10。

[0032] 脱重塔的主要功能是脱除吸收剂庚烷，得到高纯度的甲基丙烯醛。

[0033] 表 1 实施案例中各物料的组成一览表

序号	物流描述	各组分组成 (wt%)											
		N ₂	O ₂	CO	CO ₂	MA	H ₂ O	乙醛	丙酮	醋酸	丙烯酸	MAA	庚烷
1	吸收的甲基丙烯酸混合气体 1	54.25	5.62	1.15	3.68	15.05	18.98	0.12	0.11	0.32	0.50	0.22	---
2	油水分离器的油相 5	--	--	--	--	14.84	0.25	0.05	0.06	0.18	0.40	0.20	84.02
3	脱轻塔顶轻组分 8	--	--	--	--	88.42	2.40	0.50	0.60	0.03	3.55	0	4.50
4	脱重塔进料 9	--	--	--	--	14.90	0.01	0.01	0.01	0.19	0.04	0.22	84.62
5	产品 11	--	--	--	--	99.55	0.08	0.04	0.05	0	0.26	0	0.01

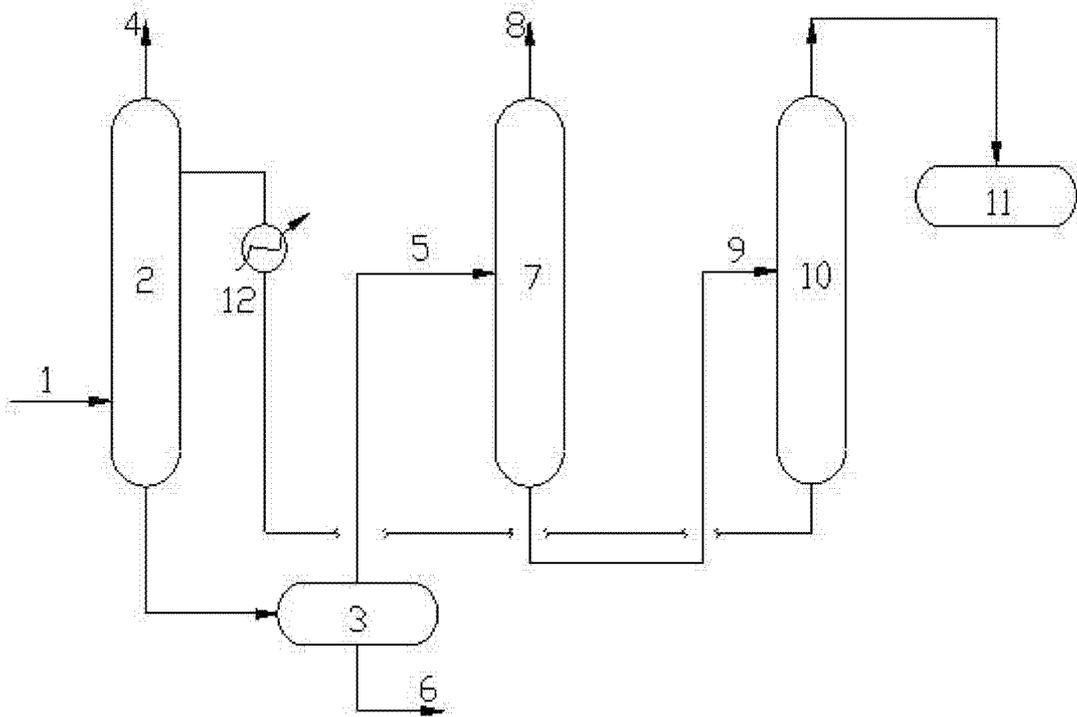


图 1