[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 51/487
C07C 51/44 C07C 51/353

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98115238.4

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134404C

[22] 申请日 1998.6.24 [21] 申请号 98115238.4
[30] 优先权
[32] 1997. 6.25 [33] JP [31] 168218/1997
[71] 专利权人 株式会社日本触媒
地址 日本大阪府
[72] 发明人 上村政宏 武田隆裕 上冈正敏
审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 回收丙烯酸的方法

[57] 摘要

提供一种从含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中高效和稳定地回收丙烯酸的方法。 所述方法的特征在于：(1)将含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质引入到丙烯酸回收塔中，从塔顶蒸出丙烯酸并将其回收；(2)将来自所述丙烯酸回收塔的釜液 A 引入到热解罐中，使釜液 A 中的丙烯酸二聚体分解；以及然后(3)将至少一部分来自所述热解罐的釜液 B 循环到丙烯酸回收塔中。

ISSN1008-4274

1. 一种回收丙烯酸的方法，该方法的特征在于从含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中回收丙烯酸的过程中包括:

（1）将含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质引入到丙烯酸回收塔中，并随着丙烯酸从该塔的顶部蒸出时将其回收;

（2）将来自所述丙烯酸回收塔的釜液 A 引入到热解罐中，使釜液 A 中的丙烯酸二聚体分解；以及然后

（3）将至少一部分来自所述热解罐的釜液 B 循环到丙烯酸回收塔中。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质是从包括下列步骤的工艺中所用的高沸点杂质分离塔得到的釜液：使丙烯和/或丙烯醛气相催化氧化产生的含丙烯酸的气体与水接触，以便吸收丙烯酸，使之成为丙烯酸水溶液；在共沸溶剂存在下在共沸分离塔中将所述水溶液进行蒸馏；以及在高沸点杂质分离塔中精制从所述共沸分离塔底部得到的粗丙烯酸。

3. 按照权利要求 1 的方法，其中丙烯酸回收塔是在减压下及塔底温度为 60－120℃的条件下操作的。

4. 按照权利要求 2 的方法，其中丙烯酸回收塔是在减压下及塔底温度为 60－120℃的条件下操作的。

5. 按照权利要求 1-4 中任一项的方法，其中丙烯酸回收塔是装有薄膜蒸发器的蒸馏塔。

6. 按照权利要求 1-4 中任一项的方法，其中热解温度是 120－220℃。

7. 按照权利要求 1-4 中任一项的方法，其中来自热解罐的釜液 B 的循环量是含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质的 1－20 倍。

8. 按照权利要求 1 的方法，该方法包括使通过丙烯和/或丙烯醛的气相催化氧化得到的含丙烯酸的气体与水接触，以便吸收呈水溶液形式的丙烯酸；在共沸溶剂存在下，在共沸分离塔中将所述丙烯酸水溶液进行蒸馏；以及将得自所述共沸分离塔的塔底部分的粗丙烯酸在高沸点杂质分离塔中进行精制，所述改进包括从所述高沸点杂质分离塔的底部得到的含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中回收丙烯酸，其特征在于:

（1）将含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的所述高沸点杂质引入到由装有薄膜蒸发器的蒸馏塔组成的丙烯酸回收塔中，在压力为 10－

100mmHg 及塔釜温度为 60－120℃的条件下进行蒸馏，从塔顶蒸馏出丙烯酸，并将其回收；

（2）将得自所述薄膜蒸发器的釜液 A 引入到热解罐中，使所述釜液 A 中的丙烯酸二聚体在 120－220℃的温度下分解；以及然后

（3）以相对于含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质 1－20 倍的比率将至少一部分所述热解罐的釜液 B 循环到所述蒸馏塔和/或薄膜蒸发器中。

回收丙烯酸的方法

本发明涉及回收丙烯酸的方法。更具体说本发明涉及从含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中回收丙烯酸的方法。再更具体说，本发明涉及从含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中有效地和稳定地回收丙烯酸的方法，所述高沸点杂质是在生产高纯度丙烯酸的工艺中作为高沸点杂质分离塔的釜液得到的，所述工艺包括下列步骤：使丙烯和/或丙烯醛气相催化氧化产生的含丙烯酸的气体与水接触以便吸收丙烯酸，使之成为丙烯酸水溶液；在共沸溶剂存在下将所述水溶液进行蒸馏以回收粗丙烯酸；以及用高沸点杂质分离塔精制如此得到的粗丙烯酸。

按常规，通过丙烯和/或丙烯醛气相催化氧化生产高纯度丙烯酸的方法包括下列步骤：使来自氧化步骤的含丙烯酸的气体与水接触，以收集呈丙烯酸水溶液形式的丙烯酸（收集步骤）；用适当的萃取溶剂从该丙烯酸水溶液中萃取出丙烯酸（萃取步骤）；从所得到的萃取物中分离出溶剂以回收粗丙烯酸（溶剂分离步骤）；以及，然而从该粗丙烯酸中分离出包含在其中的诸如丙烯酸二聚体、马来酸等之类的高沸点杂质，以得到高纯度丙烯酸（精制步骤）。

但是，这样分离出的高沸点杂质除了含有丙烯酸之外，还含有丙烯酸二聚体，将其作为废液整体排放掉是不经济的。

因此，日本专利昭和 45 - 19281 B2、昭和 51 - 91208A、昭和 61 - 35977 B2 和昭和 61 - 36501 - B2 等提出了通过将所述高沸点杂质中的丙烯酸二聚体热解成丙烯酸并将其回收，从而提高丙烯酸回收比的方法。

但是，近来，在实践中成为主流的不是上述的用萃取溶剂从丙烯酸水溶液中回收丙烯酸的溶剂萃取法，而是使用共沸溶剂的共沸分离法，即在一种共沸溶剂的存在下将丙烯酸水溶液进行蒸馏，共沸溶剂能与水形成一种共沸混合物，从而使得水与该溶剂的共沸物从共沸分离塔的顶部蒸出，以及从该塔的底部回收丙烯酸。

可见，近年来生产高纯度丙烯酸的方法通常包括如下步骤：通过丙烯和/或丙烯醛的气相催化氧化生产丙烯酸的氧化步骤；使含有丙烯酸

的气体与水接触并收集呈丙烯酸水溶液形式的丙烯酸的收集步骤；在共沸溶剂存在下，在共沸分离塔中将丙烯酸水溶液进行蒸馏并从所述塔的底部回收粗丙烯酸的共沸分离步骤；以及将该粗丙烯酸进行精制的精制步骤。该精制步骤通常采用高沸点杂质分离塔进行，以除去粗丙烯酸中的高沸点杂质，并任选地采用乙酸分离塔以进一步除去乙酸。

但是，在这种采用上述共沸分离法的丙烯酸生产过程中，精制步骤中分离出的高沸点杂质仍然是除了含有丙烯酸以外还含有丙烯酸二聚体、马来酸等。

因此希望采用共沸分离法来从也是在高纯度丙烯酸生产过程中产生的所述高沸点杂质中回收丙烯酸。关于回收手段，在溶剂萃取法之后，可以考虑采用上面列举的日本专利出版物所述的那些方法，这些方法是针对高纯度丙烯酸生产工艺而提出的。

但是，当例如采用日本专利昭和 61 - 36501 B2 所述的丙烯酸二聚体的破坏性蒸馏（第一步骤）设备来同时进行丙烯酸二聚体的分解以及在分解时形成的丙烯酸和原先高沸点杂质中所含的丙烯酸的蒸馏时，就会发现，遇到了这样的一个问题，即杂质会混入到产物丙烯酸中，从而降低了产品纯度。

我们已经发现，产生这个问题的原因在于高沸点杂质中含有马来酸。在采用溶剂萃取法的工艺中的溶剂萃取步骤中马来酸已基本上完全被分离和除去，因此不会留在所得到的粗丙烯酸中；但是在采用共沸分离法的工艺中，马来酸的确仍然会留在粗丙烯酸中，而且以很小的百分比混入到粗丙烯酸精制中分离出的高沸点杂质中。

这种马来酸从上述丙烯酸二聚体的破坏性蒸馏设备随着丙烯酸一起蒸出。当这种馏出物再循环到前面的某一步骤，例如再循环到回收丙烯酸的精制步骤中的高沸点杂质分离塔时，马来酸会被馏出物夹带，并且会冷凝在高沸点杂质分离塔的塔釜中，最后混进产物丙烯酸中，从而降低了最终产品的纯度。

在从含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中回收丙烯酸的步骤中，马来酸也会转变成富马酸，所述富马酸在所述回收步骤中会沉淀出来，从而影响了稳定的操作。

因此，本发明的目的是要解决上述问题，即，提供一种从含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中，特别是从采用共沸分离法

生产丙烯酸的工艺中作为高沸点杂质分离塔釜液形式得到的含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中有效地和稳定地回收丙烯酸的方法。

我们已经发现，用一种丙烯酸回收设备和一种丙烯酸二聚体分解设备来代替上述的丙烯酸二聚体破坏性蒸馏（第一步骤）设备，就可完成本发明的目的。更具体说，我们已经发现，通过下述方法可以从高沸点杂质中有效地回收丙烯酸，而不降低产品丙烯酸的纯度。该方法包括：将所述高沸点杂质引入到丙烯酸回收塔（较好是一种装有薄膜蒸发器的蒸馏塔）中，从该塔的塔釜分离并取出马来酸，而从塔顶回收马来酸含量大大减少的丙烯酸；将含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的釜液引入到热解罐中，使丙烯酸二聚体热解；然后将一部分分解产物循环到所述丙烯酸回收塔中。

因此，按照本发明，提供了一种回收丙烯酸的方法，该方法的特征在于从含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质中回收丙烯酸的过程中包括：

（1）将含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质引入到丙烯酸回收塔中，并随着丙烯酸从该塔的顶部蒸出时将其回收；

（2）将来自所述丙烯酸回收塔的釜液A引入到热解罐中，使釜液A中的丙烯酸二聚体分解；以及然后

（3）将至少一部分来自所述热解罐的釜液B循环到丙烯酸回收塔中（在丙烯酸回收塔由薄膜蒸发器和蒸馏塔构成的情况下，引入到其中任何一个或两个均可）。

此外，按照本发明，提供了一种回收丙烯酸的方法，作为丙烯酸回收方法的一种改进，该方法包括使通过丙烯和/或丙烯醛的气相催化氧化得到的含丙烯酸的气体与水接触，以便吸收呈水溶液形式的丙烯酸；在共沸溶剂存在下，在共沸分离塔中将所述丙烯酸水溶液进行蒸馏；以及将得自所述共沸分离塔的塔底部分的粗丙烯酸在高沸点杂质分离塔中进行精制，所述改进包括从所述高沸点杂质分离塔的釜液（即含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质）中回收丙烯酸，其特征在于：

（1）将含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的所述高沸点杂质引入到由装有薄膜蒸发器的蒸馏塔组成的丙烯酸回收塔中，在压力为10

－100mmHg 及塔釜温度为 60－120℃的条件下进行蒸馏，从塔顶蒸馏出丙烯酸，并将其回收；

（2）将得自所述薄膜蒸发器的釜液 A 引入到热解罐中，使所述釜液 A 中的丙烯酸二聚体在 120－220℃的温度下分解；以及然后

（3）以相对于含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质 1－20 倍的比率将至少一部分所述热解罐的釜液 B 循环到所述薄膜蒸发器和/或蒸馏塔中。

这里提到的含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质表示一种含有至少 20％重量的丙烯酸二聚体、至少 20％重量的丙烯酸和 3－10％重量的马来酸的混合物。该混合物还可含有其它高沸点物质，例如丙烯酸三聚体。本发明的方法可方便地用来从除了含有丙烯酸二聚体和丙烯酸外还含有 5－10％马来酸的高沸点杂质中回收丙烯酸。

这种含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质的一个典型例子是在实施包括下列步骤的工艺时得到的釜液：使在丙烯和/或丙烯醛的气相氧化过程中产生的含丙烯酸的气体与水接触，以便吸收丙烯酸，使之成为丙烯酸水溶液；在共沸溶剂存在下将该水溶液进行蒸馏；如果需要，用另一个蒸馏塔精制所得到的粗丙烯酸；以及，然后将该丙烯酸引入到高沸点杂质分离塔中。从该高沸点分离塔得到釜液。然而该釜液的具体组成通常是无法确定的，因为它依据各个工艺步骤所选择的操作条件而变化，例如，该釜液可以由 20－65％（重量）丙烯酸、30－60％（重量）的丙烯酸二聚体、5－15％（重量）聚合抑制剂（如氢醌）、3－10％（重量）马来酸以及其它高沸点物质组成。

本发明的方法基本包括下列步骤：（1）将从高沸点杂质分离塔抽出的含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质引入到丙烯酸回收塔（蒸馏塔）中，从塔顶蒸出高沸点杂质中所含的丙烯酸，并将其回收的步骤；（2）从所述丙烯酸回收塔（薄膜蒸发器）的底部抽出含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的釜液 A，并将该釜液 A 引入到热解罐使丙烯酸二聚体分解成丙烯酸的步骤；以及（3）将至少一部分得自热解罐的釜液 B 引入到所述丙烯酸回收塔（蒸馏塔和/或薄膜蒸发器）中，从塔顶回收已经通过热解所述釜液 B 中所含的丙烯酸二聚体而得到的丙烯酸的步骤。

本发明中所用的丙烯酸回收塔没有特别限制，只要它能蒸馏含有丙

烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质就行。但是，因为在上述丙烯酸生产工艺中作为高沸点杂质分离塔的釜液而得到的高沸点杂质具有很高的粘度，所以采用装有薄膜蒸发器的蒸馏塔作为丙烯酸回收塔来处理这种高沸点杂质是比较好的。

下面参考具体实施方案来更详细地解释本发明。在该实施方案中，用得自在通过丙烯和/或丙烯醛的气相催化氧化产物的共沸蒸馏的方法来回收丙烯酸的工艺中用于精制目的的高沸点杂质分离塔的釜液作为含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质，而用装有薄膜蒸发器的蒸馏塔作为丙烯酸回收塔。

附图 1 是说明实施本发明方法的一个具体方案的流程图。从高沸点杂质分离塔 1 得到的含有丙烯酸二聚体、丙烯酸、马来酸等的高沸点杂质被引入到装有薄膜蒸发器 3 的蒸馏塔 2 中，在此丙烯酸被蒸出并回收。在这种情况下蒸出的丙烯酸中马来酸的含量显著减少，其范围为 0 - 3 %（重量），优选为 0 - 1 %（重量）。这样回收到的丙烯酸通常被循环到前面的步骤，例如精制步骤中，更具体说，被循环到高沸点杂质分离塔 1 中，以提供产品丙烯酸。

希望对蒸馏塔 2 的设计和操作条件加以选择，以便能高效地进行上述马来酸的分离。具体说，作为蒸馏塔 2，可方便地使用理论塔板数为 1 - 5，优选 1 - 3 的、具有双流多孔塔板的盘式塔。此外，希望在减压下，较好在 10 - 100mmHg 压力下以及在蒸馏塔 2 的釜温不高于 120 ℃，较好在 60 - 120 ℃范围内的条件下进行蒸馏操作。当该塔的釜温太高时，就会形成被认为是由于马来酸而产生的沉淀，使得长期安全操作有困难。

薄膜蒸发器 3 不受任何严格的限制，任何一种传统使用的薄膜蒸发器都可以使用。

收集在薄膜蒸发器 3 的釜液 A 被引入到位于下面的热解罐 4 中，在此丙烯酸二聚体发生热分解，转变成丙烯酸。热解罐 4 不受任何严格的限制，任何适用于将釜液 A 中的丙烯酸二聚体热分解成丙烯酸的设备均可使用。

热解罐 4 中的热解温度通常为 120 - 220 ℃，具体说，在 120 - 160 ℃进行热解是方便的。停留时间（热解罐容量/釜液 A 的量）一般不能确定，因为该时间随热解温的不同而不同，然而，通常要求大约 20 -

50 小时的停留时间。当在很高的温度进行热解一个短时间时，就容易发生不希望的分解、聚合等反应。

丙烯酸二聚体在热解罐 4 中热分解成丙烯酸。为了从分解产物中回收丙烯酸，热解罐 4 中至少一部分釜液要通过图中实线所示途径循环到薄膜蒸发器 3 中，和/或通过图中虚线所示途径循环到蒸馏塔 2 中、其余釜液作为废液排放。

为了有效地回收釜液 B 中的丙烯酸，应该增加釜液 B 循环到薄膜蒸发器和/或蒸馏塔 2 中的循环量。循环量一般为含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质重量的 1－20 倍，优选 3－20 倍。虽然釜液 B 可以循环到高沸点杂质分离塔 1 中，但是这样做易于引起马来酸在高沸点杂质分离塔 1 的底部浓集，并在某种情况下沉淀出来。因此，较好的做法是将釜液 B 循环到薄膜蒸发器 3 中和/或蒸馏塔 2 中。

从蒸馏塔 2 顶部回收的丙烯酸通常循环到前面的步骤，例如，精制步骤，更具体说，循环到高沸点杂质分离塔 1 中，并作为最终产品丙烯酸回收。从蒸馏塔 2 顶部回收的丙烯酸只含有极少量的马来酸，因此马来酸不会在精制步骤浓集，故而产品丙烯酸的纯度不会降低。此外，大部分马来酸被分离，并作为废液排出，从而明显地减少了由于形成马来酸沉淀而产生的故障的发生。

下面参考实施例更详细地解释本发明。

实施例

按照图 1 所示的流程回收丙烯酸。有关蒸馏塔 2、薄膜蒸发器 3 和热解罐 4 的具体细节如下：

蒸馏塔 2：塔板数 15，双流多孔板蒸馏塔。

薄膜蒸馏器 3：传热面积 7.5 m^2，卧式。

热解罐 4：容量 11 m^3。

通过丙烯气相催化氧化步骤、捕集步骤、共沸分离步骤和精制步骤（高沸点杂质分离塔 1）得到的含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质以 0.7 吨/小时的流量被引入到蒸馏塔 2 的中部塔板。

在蒸馏塔 2 中，控制薄膜蒸发器 3，使塔釜温度为 85℃，并使该塔在操作压力为 25mmHg 和回流比为 0.9 的条件下操作。以 0.5 吨/小时的速率从塔顶回收丙烯酸（以下称该丙烯酸为回收的丙烯酸）。

来自薄膜蒸发器 3 的釜液 A 被引入到热解罐 4 中，在罐内温度为

140 ℃和停留时间为 45 小时的条件下进行热分解。一部分釜液 B 循环到薄膜蒸发器 3 中。被循环的釜液 B 的流量为 2.8 吨/小时，是含有丙烯酸二聚体、丙烯酸和马来酸的高沸点杂质重量的 4 倍。其余釜液作为废液排放。

高沸点杂质、回收的丙烯酸及废液的组成列于表 1 。

表 1

	丙烯酸	丙烯酸二聚体	马来酸	其它杂质
高沸点杂质	53.2	31.5	5.2	10.1
回收的丙烯酸	99.1	0.04	0.5	0.4
废液	5.4	28.7	4.8	61.1

单位: 重量%

上述操作连续进行 6 个月。操作稳定，没有发生像沉淀这样的问题。精制收率为 98 %，丙烯酸二聚体的分解率为 73.9 %。

正如从上面实施例可以理解的那样，按照本发明，丙烯酸二聚体可被有效地分解，从而提高了丙烯酸的回收率。此外，按照本发明，从丙烯酸回收塔（蒸馏塔）的顶部回收的丙烯酸只含有极少量的马来酸，且当它被循环到精制步骤中时，几乎不会引起马来酸在所述步骤中的积累。因此，采用该方法时不必担忧由于马来酸混入到产品中而产生的产品丙烯酸纯度的降低。

因此，按照本发明，可以从丙烯酸二聚体高效率地回收丙烯酸，而且可以生产出高纯度的丙烯酸。此外，因为本发明可以防止起因于马来酸的沉淀形成，所以可以实现长时间的安全操作。

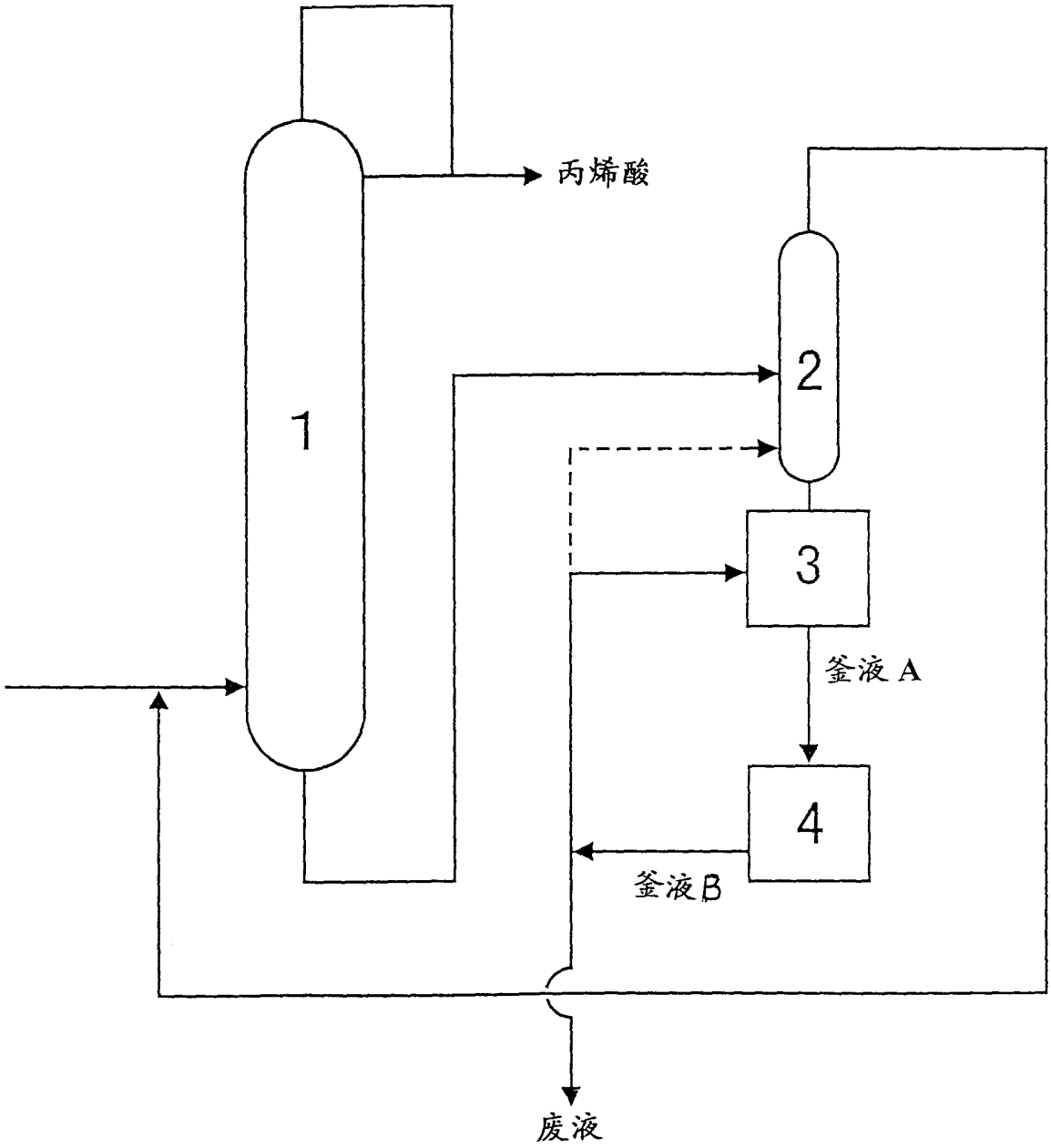


图 1