



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112521251 A

(43) 申请公布日 2021.03.19

(21) 申请号 202110033574.9

C07C 47/19 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.12

C07C 47/052 (2006.01)

(71) 申请人 沾化瑜凯新材料科技有限公司

F23G 7/04 (2006.01)

地址 256800 山东省滨州市沾化经济开发区富源五路西侧

F23G 7/06 (2006.01)

(72) 发明人 孙涛

(74) 专利代理机构 北京汇信合知识产权代理有限公司 11335

代理人 徐荣荣

(51) Int. Cl.

C07C 29/141 (2006.01)

C07C 29/76 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 45/75 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

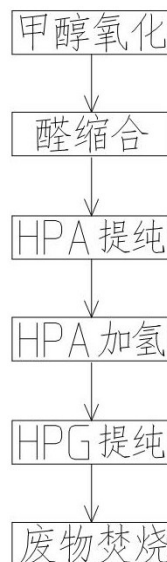
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,该方法包括如下步骤:步骤一,甲醇氧化;步骤二、醛缩合;步骤三、HPA提纯;步骤四、HPA加氢;步骤五、NPG精制;步骤六、废物焚烧。本发明的有益效果是,生产过程的能耗小,对环境的污染小。



1. 一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

步骤一,甲醇氧化,让甲醇与空气混和均匀进行蒸发,然后通入水蒸汽制成甲醇—水蒸汽—空气三元气体,让三元气体通过触媒层发生氧化反应,将三元气体中的甲醇和氧气转化为甲醛进而得到含有甲醛的生成气,然后对生产气冷却形成90℃左右的气液混合物,然后让气液混合物中的液相与吸收液反应得到含有甲醛的混合液,将含有甲醛的混合液经过循环冷却后形成反应物料;

步骤二、醛缩合,将甲醛混合液与99.5%异丁醛和99.9%三甲胺进行混和,然后与循环冷却后的反应物料混合进行一级缩合反应,完成一级缩合反应后得到的反应物料进行二级缩合反应生成羟基特戊醛(HPA);

步骤三、HPA提纯,将缩合后的羟基特戊醛溶液蒸馏得到以羟基特戊醛为主的缩合物水溶液,所述缩合物水溶液升压后送入罐一缓存,罐一内的物料加入少量的三甲胺混合,保证物料pH值稳定在8.5;

步骤四、HPA加氢,将上述羟基特戊醛水溶液与升压后的氢气混合,并通过催化剂床层进行反应得到羟基特戊醛的加氢产物,将羟基特戊醛的加氢产物输送到罐二进行减压和脱气,然后将罐二内的液体输送到罐三进一步减压到 0.1Mpa 再次进行脱气;

步骤五、NPG精制,在负压的环境下对两次脱气后的羟基特戊醛的加氢产物进行蒸发得到组份主要是粗 NPG的产物,然后在负压的条件下对粗NPG的产物进行NPG的脱重提纯得到NPG 成品,将得到的NPG成品制成NPG水溶液;

步骤六、废物焚烧,将上述步骤中产生的废气和残留物放入焚烧炉是焚烧。

2. 根据权利要求1所述的一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,其特征在于,所述步骤一中空气与甲醇的比例为 $1.32(\text{m}^3) : 1(\text{kg})$,蒸发过程的的温度为44—45℃,压强为10—50KPa。

3. 根据权利要求1所述的一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,其特征在于,所述步骤一中加入的水蒸气的比例为1:1。

4. 根据权利要求1所述的一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,其特征在于,所述步骤二中甲醛混合液中甲醛的含量为37%,甲醛混合液、99.5%异丁醛和99.9%三甲胺三者混和的比例(质量比)为75:90:0.15。

5. 根据权利要求1所述的一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,其特征在于,所述步骤二中反应过程中外部换热采用的冷却介质为65℃热水,以保证稳定的缩合反应稳定。

6. 根据权利要求1所述的一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,其特征在于,所述步骤三中将羟基特戊醛蒸馏得到的蒸出物主要是水、甲酸、三甲胺、异丁醛以及一些副产物。

7. 根据权利要求1所述的一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,其特征在于,所述步骤五中的低沸点有机物包括甲醇、有机胺、异丁醇及少量水。

一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及戊二醇生产技术领域,特别是一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法。

背景技术

[0002] 多羟基醇或多元醇作为形成聚酯或聚氨酯、合成树脂涂料、润滑剂和塑化剂的缩合组分具有重大的经济意义。在该背景下,目的多羟基醇具体是通过甲醛与异丁醛或正丁醛的混合羟醛加成而获得的那些多羟基醇。甲醛和适合的丁醛之间的羟醛加成首先形成醛中间产物,然后其必定被还原成多羟基醇。可由此方法得到的工业上重要的多羟基醇是由甲醛和异丁醛的混合羟醛缩合形成的新戊二醇(NPG,2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇)。

[0003] 羟醛加成在碱性催化剂例如碱金属氢氧化物或脂肪胺的存在下进行,并最初生成可分离的羟基新戊醛(HPA)中间产物。接着可以根据坎尼扎罗(Cannizzaro)反应用过量的甲醛将该中间产物转化为新戊二醇,以形成一当量的甲酸盐。在该还原步骤的方案中,由此获得作为副产物的甲酸盐,该方法变型的经济效率也取决于甲酸盐的商业机会。然而,工业上还实施的是在气相和液相中用金属催化剂催化氢化羟基新戊醛。根据EP0278106A1,已发现适合的氢化催化剂是镍催化剂。根据EP0484800A2的方法中的氢化步骤使用基于铜、锌和锆的催化剂。

[0004] 亚铬酸铜催化剂也常用于羟基新戊醛的氢化。亚铬酸铜催化剂常包含作为活化剂的其它金属,例如钡、镉、镁、锰和/或稀土金属。根据US4855515,锰掺杂的亚铬酸铜催化剂在甲醛与异丁醛反应的羟醛缩合产物的氢化中特别适合。W098/29374A1公开了将钡掺杂的亚铬酸铜催化剂用于甲醇溶液中羟基新戊醛的氢化。

[0005] 作为工业上生产的产品,新戊二醇具有重大的经济意义,并因此总是需要改善制备新戊二醇的已知方法,不管是通过改善产率,通过更好地利用工厂设备,还是通过降低能量输入。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决上述问题,设计了一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法。

[0007] 实现上述目的本发明的技术方案为,一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,该方法包括如下步骤:

步骤一,甲醇氧化,让甲醇与空气混和均匀进行蒸发,然后通入水蒸汽制成甲醇—水蒸汽—空气三元气体,让三元气体与触媒层发生氧化反应,将三元气体中的甲醇转化为甲醛进而得到含有甲醛的生成气,然后对生产气冷却形成90℃左右的气液混合物,然后让气液混合物中的液相与吸收液反应得到含有甲醛的混合液,将含有甲醛的混合液经过循环冷却后形成反应物料;

步骤二、醛缩合,将甲醛混合液与99.5%异丁醛和99.9%三甲胺进行混和,然后与循

环冷却后的反应物料混合进行一级缩合反应,完成一级缩合反应后得到的反应物料进行二级缩合反应生成羟基特戊醛;

步骤三、HPA提纯,将羟基特戊醛蒸馏得到以羟基特戊醛为主的缩合物水溶液,所述缩合物水溶液升压后送入罐一缓存,罐一内的物料加入少量的三甲胺混合,保证物料pH值稳定在8.5;

步骤四、HPA加氢,将上述羟基特戊醛水溶液与升压后的氢气混合,并通过催化剂床层进行反应得到羟基特戊醛的加氢产物,将羟基特戊醛的加氢产物输送到罐二进行减压和脱气,然后将罐二内的液体输送到罐三进一步减压到 0.1Mpa 再次进行脱气;

步骤五、NPG精制,在负压的环境下对两次脱气后的羟基特戊醛的加氢产物进行蒸发得到组份主要是粗NPG的产物,然后在负压的条件下对粗NPG的产物进行NPG的脱重提纯得到NPG成品,将得到的NPG成品制成NPG水溶液。

[0008] 步骤六、废物焚烧,将上述步骤中产生的废气和残留物放入焚烧是焚烧。

[0009] 所述步骤一中空气与甲醇的比例为 $1.32(m^3) : 1(kg)$,蒸发过程的温度为44—45℃,压强为10—50KPa。

[0010] 所述步骤一中加入的水蒸气的比例为1:1。

[0011] 所述步骤二中甲醛混合液中甲醛的含量为37%,甲醛混合液、99.5%异丁醛和99.9%三甲胺三者混和的比例(质量比)为75:90:0.15。

[0012] 所述步骤二中反应过程中外部换热采用的冷却介质为65℃热水,以保证稳定的缩合反应稳定。

[0013] 所述步骤三中将羟基特戊醛蒸馏得到的蒸出物主要是水、甲酸、三甲胺、异丁醛以及一些副产物。

[0014] 所述步骤五中的低沸点有机物包括甲醇、有机胺、异丁醇及少量水。

[0015] 有益效果

利用本发明的技术方案制作的一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法,其具有如下优势:

1、本方法具有校稿的转化率和高产率,能够实现依托甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的生产过程,并且可以有效消除氢化阶段中高沸物的形成;

2、本方法在生产过程中大量的回收利用废热,有效的降低了生产加工的能耗,在生产过程中通过焚烧的方式消除废气和残余物质,有效的左到了零排放,避免了化工生产对环境的污染。

附图说明

[0016] 图1是本发明所述一种用甲醇、异丁醛生产高纯度加氢新戊二醇的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0017] 下面结合附图对本发明进行具体描述,如图1所示;

本申请的创造点在于,该方法包括如下步骤:

步骤一,甲醇氧化,让甲醇与空气混和均匀进行蒸发,然后通入水蒸汽制成甲醇一

水蒸汽—空气三元气体,让三元气体在触媒层发生氧化反应,将三元气体中的甲醇和氧气转化为甲醛进而得到含有甲醛的生成气,然后对生产气冷却形成90℃左右的气液混合物,然后让气液混合物中的液相与吸收液反应得到含有甲醛的混合液,将含有甲醛的混合液经过循环冷却后形成反应物料;

步骤二、醛缩合,将甲醛混合液与99.5%异丁醛和99.9%三甲胺进行混和,然后与循环冷却后的反应物料混合进行一级缩合反应,完成一级缩合反应后得到的反应物料进行二级缩合反应生成羟基特戊醛;

步骤三、HPA提纯,将羟基特戊醛蒸馏得到以羟基特戊醛为主的缩合物水溶液,所述缩合物水溶液升压后送入罐一缓存,罐一内的物料加入少量的三甲胺混合,保证物料pH值稳定在8.5;

步骤四、HPA加氢,将上述羟基特戊醛水溶液与升压后的氢气混合,并通过催化剂床层进行反应得到羟基特戊醛的加氢产物,将羟基特戊醛的加氢产物输送到罐二进行减压和脱气,然后将罐二内的液体输送到罐三进一步减压到 0.1Mpa 再次进行脱气;

步骤五、NPG精制,在负压的环境下对两次脱气后的羟基特戊醛的加氢产物进行蒸发得到组份主要是粗NPG的产物,然后在负压的条件下对粗NPG的产物进行NPG的脱重提纯得到NPG成品,将得到的NPG成品制成NPG水溶液。

[0018] 步骤六、废物焚烧,将上述步骤中产生的废气和残留物放入焚烧炉是焚烧。

[0019] 本申请的创造点还在于,所述步骤一中空气与甲醇的比例为1.32(m³) : 1(kg),蒸发过程的的温度为44—45℃,压强为10—50Kpa;所述步骤一中加入的水蒸气的比例为1:1;所述步骤二中甲醛混合液中甲醛的含量为37%,甲醛混合液、99.5%异丁醛和99.9%三甲胺三者混和的比例(质量比)为75:90:0.15;所述步骤二中反应过程中外部换热采用的冷却介质为65℃热水,以保证稳定的缩合反应稳定;所述步骤三中将羟基特戊醛蒸馏得到的蒸出物主要是水、甲酸、三甲胺、异丁醛以及一些副产物;所述步骤五中的低沸点有机物包括甲醇、有机胺、异丁醇及少量水。

[0020] 本申请技术方案在实施过程中,其生产方法包括如下步骤:

步骤一,甲醇氧化,甲醇与空气混和均匀输送换热器一中进行蒸发,向蒸发产生的二元气体中通入水蒸汽制成甲醇—水蒸汽—空气三元气体,将三元气体通入反应器一的顶部,让三元气体自上而下通过反应器一中的触媒层的,反应器一中的温度控制在630—660℃之间,三元气体中的甲醇和氧气在接触触媒层后被氧化后转化为甲醛进而得到含有甲醛的生成气,在反应器一的底层设有列管冷凝器,经触媒转化含甲醛的生成气进入列管冷却器冷却形成90℃左右的气液混合物,所述气液混合物被导入塔一的底部,塔一的顶部通入吸收液,吸收液来自塔二,吸收液从塔一的顶部以喷淋的形式喷洒到塔一的底部,并与塔一底部气液混合物中的液相反应得到含有甲醛的混合液,一部分含有甲醛的混合液由泵一送入反应器二,另一部分含有甲醛的混合液经过循环冷却后形成反应物料。

[0021] 步骤二、醛缩合,由泵一送入反应器二的甲醛混合液与99.5%异丁醛和99.9%三甲胺进行混和,通过反应器二底部的喷射器与循环冷却后的反应物料混合进入反应器二中,进行一级缩合反应;完成一级缩合反应后通过泵二将反应器二中的反应物料抽出,经换热器二冷却移除反应热后,一部分重新进入反应器二并于反应器二内的后续进入的物料混和,另一部分由泵二引入反应器三继续缩合反应生成羟基特戊醛;反应器三中物料的反应

热通过外部循环系统移除,所述反应器三中的羟基特戊醛由泵三引出一部分进入塔三;

步骤三、HPA提纯,从反应器三引出的羟基特戊醛进入塔三上部进行蒸馏,塔三内的再沸换热器四是采用来自甲醇氧化工序富产蒸汽进行加热,塔三内的压强为15-20Kpa,所述羟基特戊醛在塔三进行蒸馏后留存在塔底的物料以羟基特戊醛为主的缩合物水溶液,所述缩合物水溶液经泵四升压后一路进入塔三内的换热器四,另一路经过换热器七进入罐一缓存,经过换热器七的物料与少量的三甲胺混合,保证物料pH值稳定在8.5,罐一储存的物料通过泵五将压力提高到4.2MpaG送入反应器四中加氢。

[0022] 步骤四、HPA加氢,来自罐一的羟基特戊醛水溶液与反应器四外循环管线汇合从顶部进入反应器四,与升压后的氢气在反应器四顶部混合,并在反应器四中下降通过催化剂床层进行反应,反应热经外部循环由换热器八通过65℃热水导出,反应器四内的温度为95—110℃,压强为4.0Mpa;反应器四中的反应液在保证循环冷却撤热的同时,将部分氢气和加氢液体物料送入反应器五中,通过催化剂床层继续进行加氢反应,在反应器五出口保证羟基特戊醛浓度小于0.05%,HPA转化率达到99%,反应器五中加氢反应的温度为97—110℃,压力为4.0Mpa;羟基特戊醛的加氢产物通过压力输送到罐二进行减压,罐二中脱出的废氢气导入焚烧炉焚烧,罐二中的液体输送到罐三进一步减压到0.1Mpa进行脱气,脱出的气体导入焚烧炉焚烧,罐三中的液体通过自压输送到塔四脱出轻组分杂质。

[0023] 步骤五、NPG精制,塔四内的压强为-0.085Mpa,塔四内的负压由真空喷射器一制造产生,从塔四项蒸出的轻组分经塔四顶部换热器九冷却,分离出的不凝气体为低沸点有机物,所述低沸点有机物由真空喷射器一送去焚烧炉焚烧处理,换热器九分离出的液相进入罐四,然后通过泵七升压后一部分作为塔四的塔顶回流,回流比为0.3:1,另外一部分送至焚烧炉焚烧,塔四的再沸换热器十采用虹吸式再沸器,塔底分离的重组份主要为粗NPG,重组份通过泵六输送到塔五;塔五在-0.095Mpa的压力条件下进行NPG的脱重提纯,负压由蒸汽喷射泵二产生,塔五的塔顶物料经换热器十一冷凝为液相进入罐五,罐五内的液相经泵九后一部分作为塔五的顶部回流,其余部分作为NPG成品外送制成NPG水溶液或输送到结片机。

[0024] 步骤六、废物焚烧,来自塔二的尾气,塔三塔顶的过量废气,罐二的释放废气,罐三的释放废气,真空喷射器一的气相废气,均通过管道输送到焚烧炉顶部燃烧器进行焚烧;所述罐四的废液通过泵七送往焚烧炉中上部喷嘴,塔五塔底的重组份经泵十送往焚烧炉中上部喷嘴,焚烧炉通过补氧风机控制烟气氧含量,混合烟气燃烧至1100℃并在焚烧炉的一燃室二燃室停留2秒以上,烟气余热通过余热炉回收。

[0025] 在步骤一中送入换热器一的空气与甲醇的比例为 $1.32(m^3) : 1(kg)$,换热器中的温度为44—45℃,压强为10—50KPa。

[0026] 在步骤一中塔一内氧化反应产生的富余蒸汽能够用于塔三加热换热器四,所述吸收液与塔一底部的气液混合物中的液相反应后形成含有甲醛的混合液由泵一送入反应器二,气液混合物中的气相在塔一内自下而上从塔一的顶部出来进入塔二的底部,塔二的顶部通入软水,软水从塔二的顶部自上而下与塔二底部的气相吸收,从塔二顶排出的尾气进入焚烧炉焚烧。

[0027] 在步骤二中由泵一送入反应器二的甲醛混合液中甲醛的含量为37%,甲醛混合液、99.5%异丁醛和99.9%三甲胺三者混和的比例(质量比)为75:90:0.15,所述反应器二中的温

度为 70℃、压强为 0.25MPa。

[0028] 在步骤二中反应器二和反应器三的外部换热器采用的冷却介质为65℃热水,以保证稳定的缩合反应稳定。控制缩合反应器压力,多余气体送往塔三。

[0029] 在步骤三中塔三的塔顶蒸出物主要是水、甲酸、三甲胺、异丁醛以及一些副产物,经过换热器五和换热器六 冷却后,由泵五送回反应器二的入口进料管线中重新利用,所述换热器四为降膜式再沸器,塔三产生的多余气体送往焚烧炉焚烧。

[0030] 在步骤五中的低沸点有机物包括甲醇、有机胺、异丁醇及少量水;所述塔五的塔底再沸换热器十采用降膜蒸发器,由泵八进行强制循环,塔五的塔底重组分经泵十输送到焚烧炉焚烧。

[0031] 在步骤六中,焚烧炉系统富产2.2Mpa饱和蒸汽,送往塔四的再沸换热器十和塔五的塔底再沸换热器十,富余蒸汽由减压阀减压至0.5Mpa供给装置伴热。

[0032] 整个方法中采用的塔一和塔二均为吸收塔,采用的塔三、塔四和塔五均为提纯塔。

[0033] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下。由语句“包括一个.....限定的要素,并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素”。

[0034] 上述技术方案仅体现了本发明技术方案的优选技术方案,本技术领域的技术人员对其中某些部分所可能做出的一些变动均体现了本发明的原理,属于本发明的保护范围之内。

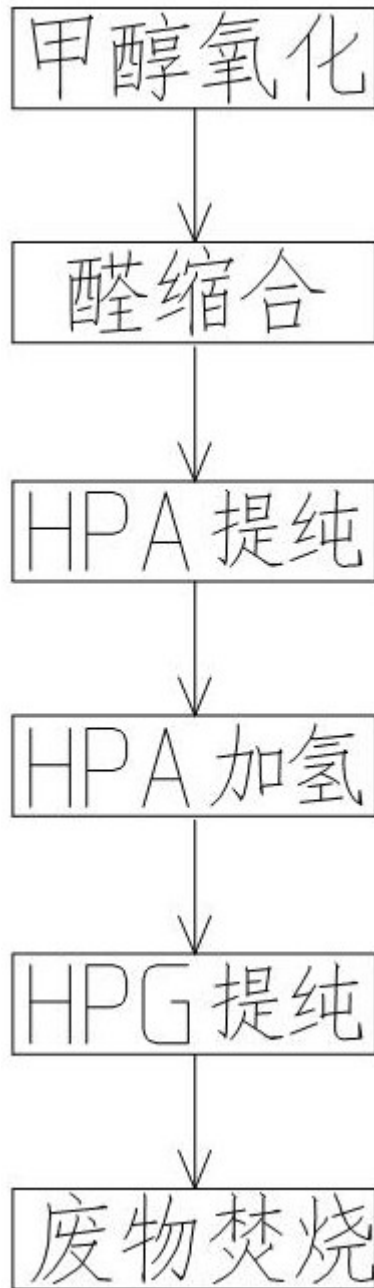


图1