



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108084118 B

(45)授权公告日 2020.04.10

(21)申请号 201611028525.1

C07D 233/58(2006.01)

(22)申请日 2016.11.22

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108084118 A

US 3527837 ,1970.09.08,

CN 104211550 A,2014.12.17,

CN 104744194 A,2015.07.01,

WO 2016114780 A1,2016.07.21,

(43)申请公布日 2018.05.29

(73)专利权人 万华化学集团股份有限公司
地址 264002 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

审查员 徐建国

(72)发明人 张振兴 高学顺 叶建初 常林
张宏科

(51)Int.Cl.

C07D 303/04(2006.01)

C07D 301/03(2006.01)

C07C 11/09(2006.01)

C07C 7/08(2006.01)

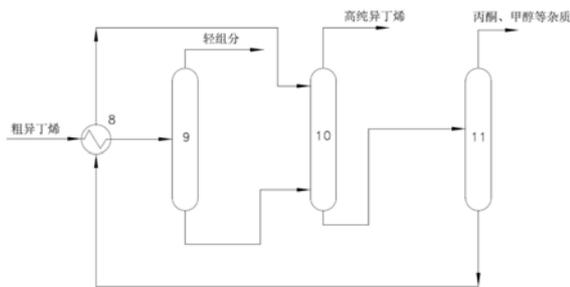
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺

(57)摘要

本发明涉及一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺,所述的工艺包括:粗异丁烯经预热后进入脱轻塔去除二甲醚等轻组分杂质,再经脱重塔萃取精馏去除丙酮、甲醇等含氧重组分杂质,得到高纯异丁烯产品。本发明实现粗异丁烯中丙酮、甲醇等杂质的高效脱除。结合萃取精馏的耦合作用,本发明所述工艺的萃取剂用量更低,同时取消了传统的水洗塔,流程简化,投资降低。



1. 一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺,其特征在于,所述工艺包括:(1)将共氧化法生产环氧丙烷副产的粗异丁烯经预热后进入异丁烯脱轻塔脱除轻组分;(2)脱轻塔塔釜液进入异丁烯脱重塔经萃取剂萃取并精馏脱除重组分塔顶得到异丁烯;(3)脱重塔塔釜液进入萃取剂再生塔去除萃取剂内杂质后萃取剂回收返回异丁烯脱重塔;所述的萃取剂为1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体与极性溶剂、有机盐构成的混合萃取剂;所述的极性溶剂选自水、丙二醇、乙二醇和DMF中的一种或多种,有机盐选自甲酸盐、乙酸盐、丙烯酸盐和乙酸吡啶盐中的一种或多种;所述的混合萃取剂中1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体:极性溶剂:有机盐质量比为1:0.1~0.5:0.03~0.15;所述的萃取剂与粗异丁烯质量比为1:6~2:1;所述的粗异丁烯,其纯度为93~98wt%,杂质包含丙酮、甲醇、二甲醚和MTBE,所述的粗异丁烯中丙酮含量为0.04~1.0wt%,基于粗异丁烯总重。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述的异丁烯脱轻塔用于去除包含二甲醚的轻组分杂质,操作压力为0.6~1.2MPaG;塔板数为30~60;回流比为20~60。

3. 根据权利要求2所述的工艺,其特征在于,所述的异丁烯脱轻塔操作压力为0.8~1.0MPaG;塔板数为40~50;回流比为35~45。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述的异丁烯脱重塔为萃取精馏塔,塔盘堰高为6~15cm,操作压力为0.4~1.0MPaG,塔板数为30~60,回流比为1~6。

5. 根据权利要求4所述的工艺,其特征在于,所述的异丁烯脱重塔为板式塔,塔内件为泡罩塔板,塔盘堰高为8~13cm;操作压力为0.6~0.8MPaG;塔板数为40~50;回流比为2~4。

6. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述的萃取剂与粗异丁烯质量比为1:4~1:1。

7. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述的混合萃取剂中1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体:极性溶剂:有机盐质量比为1:0.2~0.4:0.05~0.1。

8. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述的1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体采用微波一步法制备,反应步骤包括:1-甲基咪唑、溴代正丁烷和三氟甲烷磺酸钠按质量比1:1.5~2.5:1.5~2.5;微波辐射加热反应,加热功率为200~600W;反应时间为10~25min,得到反应产物。

9. 根据权利要求8所述的工艺,其特征在于,1-甲基咪唑、溴代正丁烷和三氟甲烷磺酸钠按质量比为1:1.6~2.0:1.6~2.0;加热功率为300~450W;反应时间为15~20min。

10. 根据权利要求8或9所述的工艺,其特征在于,还包括分离步骤:反应产物经溶剂稀释,再通过硅藻土减压抽滤除去不溶物,滤液蒸发去除溶剂后干燥得到1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体;溶剂与反应产物质量比为1:1~5:1。

11. 根据权利要求10所述的工艺,其特征在于,所述的溶剂为乙醚、丙酮和MTBE一种或多种,溶剂与反应产物质量比为2:1~4:1。

12. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述的萃取剂再生塔操作压力为常压,塔板数为20~50;回流比为20~100。

13. 根据权利要求12所述的工艺,其特征在于,塔板数为30~40;回流比为40~80。

一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺,特别是采用萃取精馏提纯得到高纯异丁烯的方法,属于精馏分离技术领域。

技术背景

[0002] 异丁烯 (IB) 是一种重要的有机化工原料,特别是高纯IB被广泛应用于生产丁基橡胶、聚异丁烯、甲基丙烯酸甲酯、二异丁烯等。

[0003] 目前工业上制备高纯异丁烯的方法有:硫酸抽提法、甲基叔丁基醚 (MTBE) 裂解法、叔丁醇 (TBA) 脱水法、异丁烷脱氢法。MTBE裂解法技术成熟,产品纯度高,装置灵活性大,是目前使用最广泛的生产高纯IB的技术路线。

[0004] 对于成熟的MTBE裂解制备高纯异丁烯技术,异丁烯精制是极为重要的环节,目前普遍采用的后处理方法是精馏分离。杨志毅等人采用典型的“一反六塔”工艺,其过程含有五塔连续精馏工艺流程:裂解产物从反应器底部采出,经换热进入水洗塔。经水洗塔处理后的产物中大部分甲醇、水、二甲醚、未完全裂解的MTBE等在底部流出进入到甲醇分离塔和甲醇精制塔。塔顶采出的异丁烯中含有少量的甲醇、水、二甲醚及异丁烯的二聚物或三聚物。为了进一步提高异丁烯纯度,必须经过异丁烯脱重塔去除二异丁烯 (DIB)、MTBE等重组分、异丁烯脱轻塔去除二甲醚、共沸水等轻组分精制后才能得到高纯异丁烯,如图1。专利CN101260016A报道了“一反七塔”工艺,除了保留传统工艺的异丁烯脱重塔及异丁烯脱氢塔外,又增加了一个水洗塔系统,可使冷却循环水零排放。专利CN105175203A在传统工艺的流程基础上,减少了甲醇精制塔,但增加了一个异丁烯脱氢塔和异丁烯脱重塔。

[0005] 异丁烯精制工艺存在塔数多、流程复杂、投资大、生产成本高等诸多问题。专利CN101024595A报道了“一反三塔”工艺,采用两塔(冷却吸收塔、甲醇脱水塔)分离工艺,虽然简化了流程,生产成本降低,但是异丁烯产品最多达到99.4%,无法生产高纯异丁烯产品(纯度高于99.7%)。

[0006] 综上所述,MTBE裂解制备异丁烯技术的虽然比较成熟,但精制工艺存在塔数多、流程复杂、投资大、能耗高、生产成本高或无法生产高纯异丁烯等诸多问题。

[0007] 相比于MTBE裂解反应产物,共氧化法生产环氧丙烷副产的粗异丁烯,纯度较高,杂质主要有丙酮、甲醇、二甲醚、少量的MTBE、叔丁醇 (TBA) 等,具有丙酮含量高,甲醇含量低等特点,采用传统的异丁烯精制工艺,萃取剂水用量大,且丙酮分离效果不佳,无法获得高纯异丁烯。专利CN103153928A报道用水萃取处理粗异丁烯,可以有效分离经异丁烯中的甲醇,但丙酮无法有效分离,影响异丁烯产品纯度。为提高对丙酮、甲醇的分离效果,应考虑特殊的精馏技术进行分离,比如萃取精馏。

[0008] 由于异丁烯与甲醇共沸,而丙酮又与甲醇形成共沸物,因此萃取剂的选择对丙酮、甲醇的分离效果有至关重要的影响,常用的萃取剂如水、丙二醇等极性溶剂。离子液体是一类由阳离子和阴离子构成的新型溶剂介质和功能材料,具有熔点低、“非”挥发性、热稳定性、可设计性等优良的性质,专利CN103073388A报道了一种离子液体作为萃取剂萃取精馏

分离窄沸点或共沸混合物的方法。雷志刚等人报道了溶剂和盐均与分离组分间产生不同的相互作用,溶剂加盐能够提高分离组分之间的相对挥发度。目前还没有使用离子液体和极性溶剂加有机盐组成的混合萃取剂分离异丁烯与含氧化合物的相关报道。

[0009] 综上所述,需要寻找一种有效的环氧丙烷联产异丁烯的萃取精制技术,解决以上现有技术的不足,充分利用环氧丙烷副产的异丁烯资源,提高异丁烯产品品质。

发明内容

[0010] 本发明提供一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺,解决了当前使用普通的分离方法对丙酮分离效果不佳的问题,提供一种萃取精馏有效分离丙酮含量高的粗异丁烯的方法,本发明所涉工艺的萃取剂用量更低,同时取消了传统的水洗塔,流程简化,投资降低。

[0011] 为达以上发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0012] 一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺,所述工艺包括:(1)将共氧化法生产环氧丙烷副产的粗异丁烯经预热后进入异丁烯脱轻塔脱除轻组分;(2)脱轻塔塔釜液进入异丁烯脱重塔经萃取剂萃取并精馏脱除重组分塔顶得到异丁烯;(3)脱重塔塔釜液进入萃取剂再生塔去除萃取剂内杂质后萃取剂回收返回异丁烯脱重塔。

[0013] 具体地,本发明的工艺中各装置直接的连接关系为:粗异丁烯原料经换热器预热后从所述的异丁烯脱轻塔的进料口进入塔内,所述的异丁烯脱轻塔的塔釜排液口与所述的异丁烯脱重塔的工艺物料进料口连接,所述的异丁烯脱重塔的塔釜排液口与萃取剂再生塔的进料口连接,所述的萃取剂再生塔的塔釜排液口与换热器热物料入口连接,换热器热物料出口与异丁烯脱重塔的萃取剂进料口连接。

[0014] 在本发明中,所述的异丁烯精制工艺适用于精制共氧化法生产环氧丙烷副产的粗异丁烯,其纯度为93~98wt%,杂质主要有丙酮、甲醇、二甲醚、MTBE等。其中,丙酮在副产异丁烯中的含量为0.04~1.0wt%,甲醇在副产异丁烯中的含量为0.1~0.5wt%,二甲醚在副产异丁烯中的含量为1.2~4.5wt%,其余杂质:甲基叔丁基醚在副产异丁烯中的含量为0.05~0.10wt%,叔丁醇在副产异丁烯中的含量为0.05~0.5wt%,水在副产异丁烯中的含量为0.03~0.5wt%。

[0015] 在本发明中,所述的异丁烯精制工艺可精制丙酮含量高达0.04~1.0wt%的粗异丁烯物料,高于传统物料。

[0016] 作为一种优选的具体方案,本发明所述的一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺,包括如下步骤:

[0017] (1)粗异丁烯原料流股与再生的萃取剂流股经换热器进行换热,完成预热;

[0018] (2)将步骤(1)中预热后的粗异丁烯进入异丁烯脱氢塔,在脱轻塔内去除二甲醚等轻组分杂质,二甲醚等轻组分杂质从塔顶排出,塔釜获得纯度大于99.0%、二甲醚含量小于50ppm的粗异丁烯;

[0019] (3)将步骤(2)中脱除轻组分后的粗异丁烯从下部进入异丁烯脱重塔,萃取剂从上部进入异丁烯脱重塔,在异丁烯脱重塔内萃取精馏去除异丁烯中的丙酮、甲醇等含氧重组分杂质,塔顶获得高纯异丁烯,异丁烯纯度大于99.9%,丙酮、甲醇含量小于50ppm,塔釜液相除萃取剂外,还含有丙酮、甲醇等重组分杂质;

[0020] (4) 将步骤(3)中的塔釜液相进入萃取剂再生塔去除萃取剂中的丙酮、甲醇等杂质,分离后的杂质从塔顶排出,塔釜得到萃取剂,再生后的萃取剂返回至系统循环使用。

[0021] 本发明中,所述的异丁烯脱重塔为萃取精馏塔,用萃取精馏塔代替传统的水洗塔和异丁烯脱重塔,将萃取和精馏耦合在一起,有效分离异丁烯中的丙酮、甲醇等含氧重组分杂质,最终获得高纯异丁烯产品。

[0022] 本发明中,所述的萃取剂包括但不限于极性溶剂、有机盐及1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体中的一种或多种,优选萃取剂为离子液体与极性溶剂、有机盐构成的混合萃取剂。混合萃取剂中的极性溶剂包括但不限于丙二醇、乙二醇和DMF中的一种或多种,有机盐包括但不限于甲酸盐、乙酸盐、丙烯酸盐和乙酸吡啶盐中的一种或多种;混合萃取剂中离子液体:极性溶剂:有机盐质量比为1:0.1~0.5:0.03~0.15,优选配比为1:0.2~0.4:0.05~0.1。

[0023] 本发明中,所述的1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体,其中的烷基咪唑阳离子可与多种无机物或有机物相结合,该离子液体对含氧化合物有很强的亲和力,可增强异丁烯与丙酮、甲醇等含氧重组分杂质的相对挥发度,实现粗异丁烯中丙酮、甲醇等杂质的高效脱除。由于有机盐的盐效应强于离子液体,而极性溶剂与烃类、含有电负性很强的含氧化合物分子之间产生的相互作用强弱不同,因此本发明提出并实践了利用离子液体和极性溶剂加有机盐组成的混合萃取剂分离异丁烯与含氧化合物的方法。

[0024] 本发明中,所述的1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸[BMIM][CF₃SO₃],采用微波一步法,反应步骤包括:1-甲基咪唑、溴代正丁烷和三氟甲烷磺酸钠按质量配比1:1.5~2.5:1.5~2.5,优选配比为1:1.6~2.0:1.6~2.0;微波辐射加热,加热功率为200~600W,优选300~450W;反应时间为10~25min,优选15~20min,冷却至室温,得到反应产物。分离步骤包括:反应产物用乙醚、丙酮或MTBE一种或多种溶剂进行稀释,优选乙醚、MTBE一种或两种,溶剂与反应产物质量比为1:1~5:1,优选溶剂与反应产物质量比为2:1~4:1;再通过硅藻土减压抽滤以除去不溶物,滤液经旋转蒸发去除溶剂,剩余物放置真空干燥箱,干燥温度为50~100℃,优选65~85℃;干燥时间为12~36h,优选15~24h,得到微黄色透明状的[BMIM][CF₃SO₃]离子液体。

[0025] 本发明中,所述的异丁烯脱氢塔为板式塔,初步提纯粗异丁烯,去除二甲醚等轻组分杂质。操作压力为0.6~1.2MPaG,优选0.8~1.0MPaG;塔板数为30~60,优选40~50;回流比为20~60,优选35~45,实现处理后的异丁烯纯度大于99.0%,二甲醚含量小于50ppm。

[0026] 本发明中,所述的异丁烯脱重塔不同于常规的“一反六塔”中的异丁烯脱重塔,其为萃取精馏塔,可选填料塔或板式塔,优选持液量更大、液液传质效率更高的板式塔,塔内件可选筛板塔板、浮阀塔板、泡罩塔板,优选泡罩塔板,塔盘堰高可选6~15cm,优选8~13cm,以保持更高的塔盘持液高度。其将萃取和精馏耦合在一起,对脱轻后的异丁烯进一步提纯,去除异丁烯中丙酮、甲醇、TBA、MTBE等重组分杂质,获得高纯异丁烯产品。

[0027] 本发明中,所述的异丁烯脱重塔萃取精馏过程萃取剂与粗异丁烯质量比为1:6~2:1,优选为1:4~1:1;操作压力为0.4~1.0MPaG,优选0.6~0.8MPaG;塔板数为30~60,优选40~50;回流比为1~6,优选2~4,获得的异丁烯纯度大于99.9%,丙酮、甲醇含量小于50ppm,其余含氧化合物含量小于5ppm。

[0028] 本发明中,所述的萃取剂再生塔为板式塔,操作压力为常压,塔板数为20~50,优

选30~40;回流比为20~100,优选40~80。

[0029] 本发明的有益效果在于:

[0030] (1)对现有的异丁烯精制工艺做出了创造性的改进,提出了一种共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯的精制工艺,优势在于粗异丁烯中高含量丙酮的有效脱除。

[0031] (2)采用萃取精馏脱除丙酮、甲醇等重组分杂质,萃取精馏过程的萃取剂优选1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体与极性溶剂、有机盐的复配混合物,该离子液体热稳定性高,且对丙酮、甲醇等含氧化合物具有更强的亲和力,而极性溶剂和有机盐均对烃类与含氧化合物的相互作用强弱不同,可显著提高体系相对挥发度,实现粗异丁烯中丙酮、甲醇等杂质的高效脱除,解决了现有技术对丙酮难分离的问题。结合萃取精馏的耦合作用,分离效果显著提高,萃取剂用量降低,相比于现有技术,减少了一个水洗塔,简化流程,投资降低。

附图说明

[0032] 图1为背景技术中所述的“一反六塔”制备高纯异丁烯流程示意图;其中1、MTBE精制塔,2、裂解反应器,3、水洗塔,4、甲醇回收塔,5、甲醇精制塔,6、异丁烯脱重塔,7、异丁烯脱轻塔。

[0033] 图2为本发明共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯精制工艺的流程简图;其中8、换热器,9、异丁烯脱轻塔,10、异丁烯脱重塔,11、萃取剂再生塔。

具体实施方式

[0034] 本发明结合以下实施例作进一步的详细说明,但本发明的范围并不局限于这些实施例,本发明中使用的共氧化法生产环氧丙烷副产的粗异丁烯,丙酮含量高,甲醇含量低,区别于常规的MTBE裂解产物。

[0035] 结合图1和图2对本发明方法说明如下:

[0036] 图1是典型的“一反六塔”制备高纯异丁烯流程示意图。MTBE经过MTBE精制塔1脱除杂质后,进入裂解反应器2进行裂解反应,裂解产物进入水洗塔3,水洗塔3塔顶物依次进入异丁烯脱重塔6和异丁烯脱轻塔7,得到高纯异丁烯,而水洗塔3的塔釜液料进入甲醇回收塔4和甲醇精制塔5回收甲醇。

[0037] 图2是本发明的共氧化法生产环氧丙烷联产异丁烯精制工艺的流程简图。共氧化法生产环氧丙烷副产的粗异丁烯经过换热器8预热后,进入异丁烯脱轻塔9去除轻组分,异丁烯脱轻塔9的塔釜液进入异丁烯脱重塔10,异丁烯脱重塔10塔顶得到高纯异丁烯,异丁烯脱重塔10的塔釜液进入萃取剂再生塔11,再生后的萃取剂循环至异丁烯脱重塔10。

[0038] 实施例1

[0039] 原料来源于共氧化法生产环氧丙烷联产的粗异丁烯,组成为:异丁烯纯度为97.623wt%,二甲醚1.540wt%,甲醇0.240wt%,丙酮0.500%,叔丁醇0.010wt%,甲基叔丁基醚0.042wt%,H₂O 0.045wt%。

[0040] 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体合成:以1-甲基咪唑、溴代正丁烷和三氟甲烷磺酸钠按质量配比1:1.8:1.8混合于反应器中,在额定功率350W下微波辐射达20min后停止反应,用3倍的乙醚充分搅拌稀释反应产物,再通过硅藻土减压抽滤去除不溶物,滤

液通过旋转蒸发去除溶剂,剩余物放置真空干燥箱中,70°C下干燥24h得到微黄色透明状的[BMIM][CF₃SO₃]离子液体。

[0041] 异丁烯脱氢塔为板式塔,操作压力为0.9MPaG,回流比40,塔板数为45。原料粗异丁烯经换热器8预热后从异丁烯脱轻塔9中部进料,进料位置在塔釜数起第23块,塔釜液送入异丁烯脱重塔10,其中异丁烯99.16wt%,二甲醚25ppm。

[0042] 异丁烯脱重塔10为板式塔,操作压力为0.6MPaG,回流比3,塔板数为45板,塔内件为泡罩塔,塔盘堰高为11cm,脱轻后粗异丁烯的进料位置在塔釜数起第5块,萃取剂的进料位置在塔釜数起第40板,塔釜液送入萃取剂再生塔11,萃取剂选用1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体、丙二醇和乙酸钠的混合物,质量比为1:0.28:0.07的复配萃取剂,萃取剂与粗异丁烯质量比为1/4,塔顶采出异丁烯产品纯度99.99wt%,二甲醚23ppm,甲醇2ppm,丙酮3ppm,H₂O 5ppm,TBA和MTBE均未检出。

[0043] 实施例2

[0044] 采用实施例1方法进行精制,其区别仅在于异丁烯脱重塔10萃取剂选用1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体。所得异丁烯产品纯度99.99wt%,二甲醚25ppm,甲醇9ppm,丙酮12ppm,H₂O 17ppm,TBA和MTBE均未检出。

[0045] 实施例3

[0046] 采用实施例1方法进行精制,其区别在于萃取剂选用1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体、乙二醇和甲酸钠的混合物,质量比为1:0.2:0.05的复配萃取剂。所得异丁烯产品纯度99.99wt%,二甲醚26ppm,甲醇7ppm,丙酮9ppm,H₂O 8ppm,TBA和MTBE均未检出。

[0047] 实施例4

[0048] 采用实施例1方法进行精制,其区别在于萃取剂选用1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸离子液体、DMF和乙酸吡啶钠的混合物,质量比为1:0.4:0.10的复配萃取剂。所得异丁烯产品纯度99.99wt%,二甲醚24ppm,甲醇3ppm,丙酮4ppm,H₂O 4ppm,TBA和MTBE均未检出。

[0049] 实施例5

[0050] 采用实施例1方法进行精制,其区别在于原料粗异丁烯纯度为97.123wt%,二甲醚1.540wt%,甲醇0.240wt%,丙酮1.000wt%,叔丁醇0.010wt%,甲基叔丁基醚0.042wt%,H₂O 0.045wt%。所得异丁烯产品纯度99.99wt%,二甲醚25ppm,甲醇3ppm,丙酮12ppm,H₂O 4ppm,TBA和MTBE均未检出。

[0051] 实施例6

[0052] 采用实施例1方法进行精制,其区别仅在于异丁烯脱重塔10的萃取剂与粗异丁烯质量比为1/1。所得异丁烯产品纯度99.99wt%,二甲醚23ppm,甲醇1ppm,丙酮2ppm,H₂O 2ppm,TBA和MTBE均未检出。

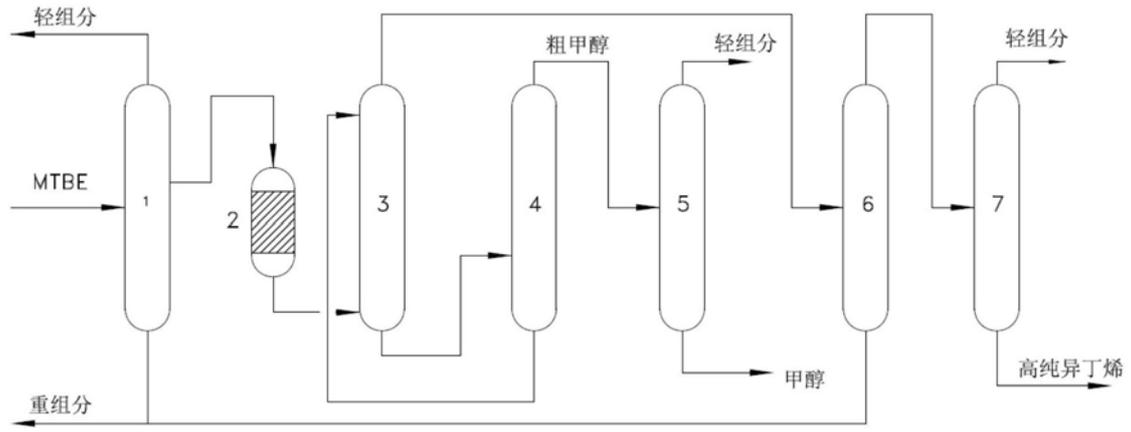


图1

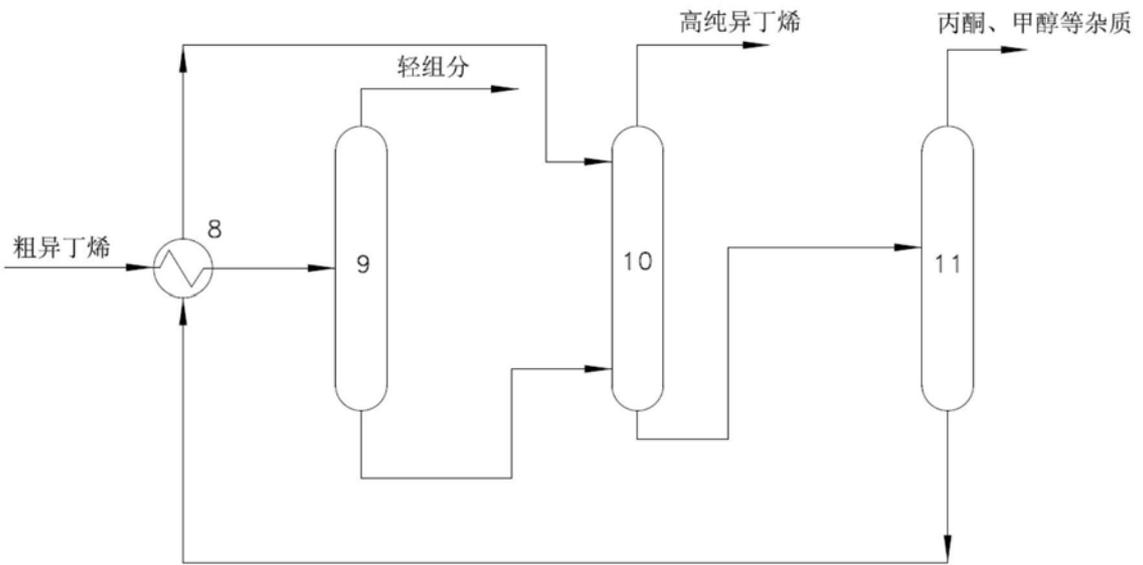


图2