



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119059956 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 03

(21) 申请号 202411187840.3

(22) 申请日 2024.08.28

(71) 申请人 重庆中润新材料股份有限公司

地址 401220 重庆市长寿区化北二路18号

(72) 发明人 张元桥 邓瑶 汪瑗琳 蒋小强

(74) 专利代理机构 重庆智慧之源知识产权代理

事务所(普通合伙) 50234

专利代理师 母先定

(51) Int. Cl.

C07D 207/267 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种NVP生产工艺

(57) 摘要

本发明属于NVP生产技术领域,具体涉及一种NVP生产工艺,包括以下步骤:S1:  $\gamma$ -丁内酯的合成,采用1,4丁二醇为原料,以循环氢气作为载气,在198-240°C下催化脱氢生成 $\gamma$ -丁内酯;S2: 2-吡咯烷酮的合成,采用S1合成的 $\gamma$ -丁内酯作原料,与液氨反应生成2-吡咯烷酮;S3: NVP的合成, S2合成的2-吡咯烷酮和氢氧化钾制得2-吡咯烷酮溶液,通入乙炔和氮气混合气体,加压反应生成NVP,本发明生产NVP的工艺,收率高、易于操作,具有环保优势,合理优化,装置污水排放少、低能耗。凭借本工艺可以能量平衡优化,低消耗低投资,提高产品质量,提高NVP的产量。



1. 一种NVP生产工艺,其特征在于,包括以下步骤:

S1:  $\gamma$ -丁内酯的合成,采用1,4-丁二醇为原料,以循环氢气作为载气,在198-240°C下催化脱氢生成 $\gamma$ -丁内酯;

S2: 2-吡咯烷酮的合成,采用S1合成的 $\gamma$ -丁内酯作原料,与液氨反应生成2-吡咯烷酮;

S3: NVP的合成, S2合成的2-吡咯烷酮和氢氧化钾制得2-吡咯烷酮溶液,通入乙炔和氮气混合气体,加压反应生成NVP。

2. 如权利要求1所述一种NVP生产工艺,其特征在于: S1中 $\gamma$ -丁内酯的合成工艺包括: 1.4-丁二醇泵送入气化器(1),循环氢压缩后进循环氢换热器(2)换热,换热至100°C;之后进入循环氢加热器(3),经蒸汽加热至260-270°C,再进气化器(1)作为载热体将原料1.4-丁二醇气化,温度为158~165°C;混合气进入反应出料换热器(4)壳程,进入反应进料加热器(5),后经蒸汽加热至200~230°C,出反应进料加热器(5)的物料由脱氢反应器(6)的顶部进入,在催化剂作用下,完成脱氢转化。

3. 如权利要求2所述一种NVP生产工艺,其特征在于:完成脱氢转化后,反应物料进入反应出料换热器(4)管程与壳程进料交换热量后,换热至170~180°C;之后进入循环氢换热器(3)换热至150°C,再进反应产物冷却器(7)壳程,经管程内循环水冷却至35~40°C后,进入气液分离器(8)进行汽液分离,液态进入反应产物贮罐(9),反应压力维持在0.15~0.35MPa。

4. 如权利要求3所述一种NVP生产工艺,其特征在于:反应产物贮罐(9)的 $\gamma$ -丁内酯经脱水塔(10)和成品塔(11)精馏后,得到纯度(w%) $\geq 99.5\%$ 的 $\gamma$ -丁内酯,脱水塔(10)和成品塔(11)均采用金属丝网波纹填料,其中精馏段2层填料,提馏段1层填料,采用减压精馏操作方式。

5. 如权利要求1所述一种NVP生产工艺,其特征在于: S2中2-吡咯烷酮的合成工艺包括:  $\gamma$ -丁内酯与氨经泵打入混合器(12)混合,经预热器(13)预热后进入缩合反应器(14),在260-300°C、10-15MPa条件下, $\gamma$ -丁内酯和氨发生缩合反应,缩合反应器(14)为高压管式反应器。

6. 如权利要求5所述一种NVP生产工艺,其特征在于:缩合反应生成物进入精馏系统,在真空条件下进行蒸馏,先经脱轻塔(15)脱出氨,脱轻塔(15)温度控制在140-160°C,压力-0.09~-0.098MPa,脱轻塔出来的液相进入脱重塔(16),馏出份经二级冷凝器(17)冷凝后即得2-吡咯烷酮,脱重塔温度控制在200-250°C,压力-0.09-0.098Mpa。

7. 如权利要求1所述一种NVP生产工艺,其特征在于: S3中,2-吡咯烷酮和45%的氢氧化钾在催化剂制备釜(18)制得含有催化剂的2-吡咯烷酮溶液,含有的催化剂为吡咯烷酮钾。

8. 如权利要求7所述一种NVP生产工艺,其特征在于:2-吡咯烷酮溶液与乙炔和丙烷的混合气体在乙烯化反应器(19)中反应,乙炔和丙烷的混合气体经乙炔压缩机(20)压缩后经分布管进入乙烯化反应器(19)的反应液中,反应温度通过闭路循环冷却系统来控制,控制从乙烯化反应器(19)中出来的乙炔气体的量来控制乙烯化反应器(19)中的压力,丙烷作为载体。

9. 如权利要求8所述一种NVP生产工艺,其特征在于: NVP生产工艺还包括:乙烯化反应器(19)中反应后的反应液进入脱气槽(25)脱除其中夹带的气体后,用泵送至粗VP贮槽(26)中,然后再泵入汽化器(27)汽化后进入闪蒸罐(28),在此分离出的气体进入精馏系统的轻

组分塔 (29),重组分通过泵进入薄膜蒸发器 (30),薄膜蒸发器 (30) 的操作温度为200°C真空操作,薄膜蒸发器 (30) 顶部出来的轻组分送至轻组分塔 (29);

轻组分塔 (29) 为板式塔,塔顶出来的轻组分经轻组分塔塔顶冷凝器 (31) 后,部分回流,其余部分送至罐区废有机物储罐,底部的馏出物用泵经粗产品换热器 (32) 和粗产品冷却器 (33) 冷却后送至缓冲罐 (34),从缓冲罐 (34) 出来的粗产品经粗产品换热器 (32) 与进入缓冲罐 (34) 的粗产品换热后进入NVP成品塔 (35);

NVP成品塔 (35) 只有精馏段,塔顶出来的为产品乙炔基吡咯烷酮,经NVP成品塔塔顶冷凝器 (36) 冷凝后部分作为回流,其余部分再经产品冷却器 (37) 冷却后送至NVP产品中间罐 (38),分析合格后通过泵送至NVP产品储罐。

10. 如权利要求9所述一种NVP生产工艺,其特征在于:NVP成品塔 (35) 塔釜出来的含2-吡咯烷酮的物流用泵送至2-PY回收塔 (39);2-吡咯烷酮回收塔 (39) 只有提馏段,塔顶馏出的NVP和2-吡咯烷酮的混合液经PY回收塔塔顶冷凝器 (40) 冷凝后,通过泵送回NVP成品塔 (35) 塔釜,2-吡咯烷酮回收塔 (39) 塔釜出来的2-吡咯烷酮通过泵送至回收2-PY贮罐 (41) 回收利用。

## 一种NVP生产工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于NVP生产技术领域,具体涉及一种NVP生产工艺。

### 背景技术

[0002] N-乙烯基吡咯烷酮,又名N-乙烯基-2-吡咯烷酮、NVP、1-乙烯基-2-吡咯烷酮,分子式是 $C_6H_9NO$ ,能与水、乙醇、乙醚和其他有机溶剂混溶,易与其他乙烯化合物共聚,应用于辐射医疗、电子化学品、高级清洗剂、动力锂离子电池、丝网油墨等行业,通过NVP的使用提高产品的物理性能。

[0003] 传统的NVP合成工艺需要在较为苛刻的条件下进行,这增加了生产过程的难度和成本。

### 发明内容

[0004] 为了解决现有技术中的问题,本发明提供一种NVP生产工艺,不会因为工艺技术问题而造成装置开停工频繁,增加生产成本,本发明的工艺能够达到操作安全,性能可靠,能量平衡优化,低消耗低投资,高产品质量的目的。

[0005] 由于传统工艺的限制,合成的NVP产物纯度不高,影响了其应用性能和品质。在传统工艺中,生产过程中产生的废物较多,这不仅增加了处理成本,也对环境造成了一定的负担。

[0006] 本发明解决其技术问题是采用以下技术方案实现的:

[0007] 本发明目的在于提供一种NVP生产工艺,包括以下步骤:

[0008] S1:  $\gamma$ -丁内酯的合成,采用1,4-丁二醇为原料,以循环氢气作为载气,在198-240°C下催化脱氢生成 $\gamma$ -丁内酯;

[0009] S2: 2-吡咯烷酮的合成,采用S1合成的 $\gamma$ -丁内酯作原料,与液氨反应生成2-吡咯烷酮;

[0010] S3: NVP的合成, S2合成的2-吡咯烷酮和氢氧化钾制得2-吡咯烷酮溶液,通入乙炔和氮气混合气体,加压反应生成NVP。

[0011] 进一步的, S1中 $\gamma$ -丁内酯的合成工艺包括: 1.4-丁二醇泵送入气化器,循环氢压缩后进循环氢换热器换热,换热至100°C;之后进入循环氢加热器,经蒸汽加热至260-270°C,再进气化器作为载热体将原料1.4-丁二醇气化,温度为158~165°C;混合气进入反应出料换热器壳程,进入反应进料加热器,后经蒸汽加热至200~230°C,出反应进料加热器的物料由脱氢反应器的顶部进入,在催化剂作用下,完成脱氢转化。

[0012] 进一步的,完成脱氢转化后,反应物料进入反应出料换热器管程与壳程进料交换热量后,换热至170~180°C。之后进入循环氢换热器换热至150°C,再进反应产物冷却器壳程,经管程内循环水冷却至35~40°C后,进入气液分离器进行汽液分离,液态进入反应产物贮罐,反应压力维持在0.15~0.35MPa。

[0013] 进一步的,反应产物贮罐的 $\gamma$ -丁内酯经脱水塔和成品塔精馏后,得到纯度(w%)

≥99.5%的 $\gamma$ -丁内酯,脱水塔和成品塔均采用金属丝网波纹填料,其中精馏段2层填料,提馏段1层填料,采用减压精馏操作方式。

[0014] 进一步的,S2中2-吡咯烷酮的合成工艺包括: $\gamma$ -丁内酯与氨经泵打入混合器混合,经预热器预热后进入缩合反应器,在260-300°C、10-15MPa条件下, $\gamma$ -丁内酯和氨发生缩合反应,缩合反应器为高压管式反应器。

[0015] 进一步的,缩合反应生成物进入精馏系统,在真空条件下进行蒸馏,先经脱轻塔脱出氨,脱轻塔温度控制在140-160°C,压力-0.09~-0.098MPa,脱轻塔出来的液相进入脱重塔,馏出份经二级冷凝器冷凝后即得2-吡咯烷酮,脱重塔温度控制在200-250°C,压力-0.09-0.098Mpa。

[0016] 进一步的,S3中,2-吡咯烷酮和45%的氢氧化钾在催化剂制备釜制得含有催化剂的2-吡咯烷酮溶液,含有的催化剂为吡咯烷酮钾。

[0017] 进一步的,2-吡咯烷酮溶液与乙炔和丙烷的混合气体在乙烯化反应器中反应,乙炔和丙烷的混合气体经乙炔压缩机压缩后经分布管进入乙烯化反应器的反应液中,反应温度通过闭路循环冷却系统来控制,控制从乙烯化反应器中出来的乙炔气体的量来控制乙烯化反应器中的压力,丙烷作为载体。

[0018] 进一步的,NVP生产工艺还包括:乙烯化反应器中反应后的反应液进入脱气槽脱除其中夹带的气体后,用泵送至粗VP贮槽中,然后再泵入汽化器汽化后进入闪蒸罐,在此分离出的气体进入精馏系统的轻组分塔,重组分通过泵进入薄膜蒸发器,薄膜蒸发器的操作温度为200°C真空操作,薄膜蒸发器顶部出来的轻组分送至轻组分塔;

[0019] 轻组分塔为板式塔,塔顶出来的轻组分经轻组分塔塔顶冷凝器后,部分回流,其余部分送至罐区废有机物储罐,底部的馏出物用泵经粗产品换热器和粗产品冷却器冷却后送至缓冲罐,从缓冲罐出来的粗产品经粗产品换热器与进入缓冲罐的粗产品换热后进入NVP成品塔;

[0020] NVP成品塔只有精馏段,塔顶出来的为产品乙烯基吡咯烷酮,经NVP成品塔塔顶冷凝器冷凝后部分作为回流,其余部分再经产品冷却器冷却后送至NVP产品中间罐,分析合格后通过泵送至NVP产品储罐。

[0021] 进一步的,NVP成品塔塔釜出来的含2-吡咯烷酮的物流用泵送至2-PY回收塔;2-吡咯烷酮回收塔只有提馏段,塔顶馏出的NVP和2-吡咯烷酮的混合液经PY回收塔塔顶冷凝器冷凝后,通过泵送回NVP成品塔塔釜,2-吡咯烷酮回收塔塔釜出来的2-吡咯烷酮通过泵送至回收2-PY贮罐回收利用。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益技术效果在于:

[0023] 本发明提出了一种生产NVP的工艺,收率高、易于操作,具有环保优势,合理优化,装置污水排放少、低能耗。凭借本工艺可以能量平衡优化,低消耗低投资,提高产品质量,提高NVP的产量。

[0024] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,而可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本发明的上述内容和其目的、特征和优点能够更明显易懂,以下特举本发明的具体实施方式。

## 附图说明

- [0025] 图1为本发明NVP的生产工艺流程简图。
- [0026] 图2为本发明NVP生产工艺中BDO脱氢制GBL的生产流程图。
- [0027] 图3为本发明NVP生产工艺中GBL氨化制2-吡咯烷酮生产流程图。
- [0028] 图4为本发明NVP生产工艺中NVP合成粗VP生产流程图。
- [0029] 图5为本发明NVP生产工艺中NVP成品合成生产流程图。
- [0030] 图6为本发明NVP生产工艺中NVP合成反应方程式。
- [0031] 1-气化器,2-循环氢换热器,3-循环氢加热器,4-反应出料换热器,5-反应进料加热器,6-脱氢反应器,7-反应产物冷却器,8-气液分离器,9-反应产物贮罐,10-脱水塔,11-成品塔,12-混合器,13-预热器,14-缩合反应器,15-脱轻塔,16-脱重塔,17-二级冷凝器,18-催化剂制备釜,19-乙烯化反应器,20-压缩机,21-缓冲罐,22-蒸汽槽,23-蒸汽冷凝器,24-循环气冷却器,25-脱气槽,26-粗VP贮槽,27-汽化器,28-闪蒸罐,29-轻组分塔,30-薄膜蒸发器,31-轻组分塔塔顶冷凝器,32-粗产品换热器,33-粗产品冷却器,34-缓冲罐,35-NVP成品塔,36-NVP成品塔塔顶冷凝器,37-产品冷却器,38-NVP产品中间罐,39-2-PY回收塔,40-PY回收塔塔顶冷凝器,41-回收2-PY贮罐。

## 具体实施方式

[0032] 以下结合具体实施例对本发明技术方案作进一步详细说明。应当理解,下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明,而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0033] 另外,除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备均可通过市场购买获得或现有方法制备得到。

[0034] 本发明工艺流程说明如下:

[0035] 合成生产线为连续生产,如图1,主要包括 $\gamma$ -丁内酯生产、NVP生产两个步骤。其中 $\gamma$ -丁内酯生产包括脱氢反应、气液分离、脱轻、精馏等工序;NVP生产包括:在无水氨气的作用下生成2-吡咯烷酮(2-PY)、2-吡咯烷酮和乙炔通过加成反应生成乙烯基吡咯烷酮(NVP)等工序。

[0036]  $\gamma$ -丁内酯(GBL)合成及脱氢

[0037] 本脱氢系统采用1,4-丁二醇(BDO)作为原料,以循环氢气作为载气,在198-240°C条件下催化剂脱氢生成 $\gamma$ -丁内酯(GBL)的反应过程。

[0038] 如图2所示,原料1,4-丁二醇自原料罐经计量泵送入气化器1,循环氢则由氢压机压缩后进反应产物-循环氢换热器2换热,换热至100°C。之后进入循环氢加热器3,经蒸汽加热至265°C左右,再进气化器1作为载热体将原料1,4-丁二醇气化,温度为158~165°C。混合气进入反应物料-反应出料换热器4壳程,进入反应进料加热器5,后经蒸汽加热至200~230°C,其温度由调节阀调节蒸汽流量来控制。出反应进料加热器5的物料由脱氢反应器6顶部进入脱氢反应器6管程,在催化剂作用下,完成脱氢转化,脱氢过程为吸热反应,减少热量由壳程蒸汽带入,物料及蒸汽温度由蒸汽流量调节阀控制。反应物料由脱氢反应器6底部出来,进入反应出料换热器4管程与壳程进料交换热量后,换热至170~180°C。之后进入循环氢换热器2换热至150°C,再进反应产物冷却器7壳程,经管程内循环水冷却至35~40°C后,

进入气液分离器8进行汽-液分离,液态经调节阀调节后进入反应产物贮罐9,氢气则经循环氢分液罐进入氢气压缩机进入循环,反应压力维持在0.15~0.35MPa(表),多余氢气排出另作它用。

[0039] 来自反应产物贮罐9的GBL经脱水塔10和成品塔11双塔精馏后,得到纯度(w%) $\geq$ 99.5%的GBL中间产品。BDO脱氢制GBL生产中脱水塔10采用填料塔型式,选用高效金属丝网波纹填料,其中精馏段2层填料,提馏段1层填料,采用减压精馏操作方式,降低能源消耗;BDO脱氢制GBL成品塔11采用填料塔型式,选用高效金属丝网波纹填料,其中精馏段2层填料,提馏段2层填料,采用减压精馏操作方式,降低能源消耗。

[0040] 2-吡咯烷酮合成

[0041] 2-吡咯烷酮采用 $\gamma$ -丁内酯(GBL)作原料,与液氨反应生成2-吡咯烷酮(得率96%)。如图3所示, $\gamma$ -丁内酯与氨经泵打入混合器12混合,经预热器13预热后进入缩合反应器14,在260-300 $^{\circ}$ C、10-15MPa条件下, $\gamma$ -丁内酯和氨发生缩合反应。缩合反应器14为高压管式反应器,用电加热导热油来控制反应温度。

[0042] 反应生成物进入精馏系统,在真空条件下进行蒸馏,先经脱轻塔15脱出氨,脱轻塔15温度控制在150 $^{\circ}$ C左右,压力-0.09~-0.098MPa,脱出的氨采用两级蒸汽喷射吸收和冷凝处理系统,处理后的氨水去合成氨脱硝装置使用。脱轻塔15出来的液相进入脱重塔16,馏出份经二级冷凝器17冷凝(二级冷凝,冷凝介质为水,冷凝效率99%)后即得产品,脱重塔16温度控制在200-250 $^{\circ}$ C,压力-0.09-0.098MPa。得到的产品进入贮槽,釜残作为危险废物处理。

[0043] N-乙基吡咯烷酮(NVP)合成

[0044] 如图4所示,经氨解的GBL生成2-吡咯烷酮(2-PY),再和KOH经过催化剂制备釜18制得含有催化剂的2-PY溶液,然后通入乙烯化反应器19。乙炔和氮气混合气体经压缩机20压缩后通入乙烯化反应器19。在乙烯化反应器19中,2-PY和乙炔在催化剂作用下进行加压反应,生成单体N-乙基吡咯烷酮(NVP)。

[0045] 2-吡咯烷酮(2-PY)和乙炔在催化剂吡咯烷酮钾的存在下反应生成乙基吡咯烷酮(VP)。吡咯烷酮钾由2-吡咯烷酮和45%的氢氧化钾溶液制得。反应方程式如图6所示。

[0046] 乙烯化反应器19为管式反应器,但是反应介质位于管外。界区外来的乙炔气体进入缓冲罐21,为了防止乙炔气体分解爆炸,故在其中加入丙烷。丙烷的加入量通过缓冲罐21出口管线上的在线分析仪来调节。乙炔和丙烷的混合气体经乙炔压缩机20压缩后经分布管进入乙烯化反应器19的反应液中。

[0047] 乙烯化反应器19的反应温度通过一个闭路循环冷却系统来控制其温度。这个冷却系统的设备主要有蒸汽槽22和蒸汽冷凝器23。蒸汽槽22中的凝液进入乙烯化反应器19的管侧,吸收反应热汽化后,利用热虹吸的作用回到蒸汽槽22中,在其中,蒸汽得到分离进入蒸汽冷凝器23冷凝后回到蒸汽槽22中。通过控制循环系统的压力来控制反应器的温度。

[0048] 反应后未反应的乙炔气体在循环气冷却器24中将夹带的反应液冷凝后进入缓冲罐21,在此与新鲜的乙炔气体混和。通过控制从乙烯化反应器19中出来的乙炔气体的量来控制反应器的压力。使用丙烷气体作为载气,以降低乙炔气分压,保证乙炔气在系统中的安全操作,丙烷作为载体,不参加反应。

[0049] 优选可以采用两台乙烯化反应器19并联操作或串联操作。反应后的反应液进入脱

气槽25脱除其中夹带的气体后用脱气槽输送泵送至粗VP贮槽26中。如图5所示,然后再通过粗VP进料泵经汽化器27汽化后进入闪蒸罐28,在此分离出的气体进入精馏系统的轻组分塔29,重组分通过薄膜蒸发器进料泵进入薄膜蒸发器30。薄膜蒸发器30的操作温度为约200°C真空操作。所需要的热量通过一个热油系统来提供,所需要的真空度通过真空泵来实现。薄膜蒸发器30底部出来的残渣送至罐区废有机物储罐,顶部出来的轻组分送至轻组分塔29。

[0050] 轻组分塔29为板式塔。塔顶出来的轻组分经轻组分塔塔顶冷凝器31后,部分作为回流,其余部分送至罐区废有机物储罐。底部的馏出物用轻组分塔塔釜泵经粗产品换热器32和粗产品冷却器33冷却后送至缓冲罐34。从缓冲罐34出来的粗产品经粗产品换热器32与进入缓冲罐34的粗产品换热后进入NVP成品塔35。

[0051] NVP成品塔35只有精馏段,进料从塔釜进入。塔顶出来的为产品VP,经NVP成品塔塔顶冷凝器36冷凝后部分作为回流,其余部分再经产品冷却器37冷却后送至NVP产品中间罐38,分析合格后通过NVP成品泵送至罐区的NVP产品储罐。塔釜出来的含2-PY的物流用NVP成品塔塔釜泵送至2-PY回收塔39。

[0052] 2-PY回收塔39只有提馏段,进料从塔顶进入。塔顶馏出的NVP和2-PY的混合液经PY回收塔塔顶冷凝器40冷凝后,通过PY塔塔顶回流泵送回NVP成品塔35塔釜。塔釜出来的2-PY通过PY塔塔底泵送至回收2-PY贮罐41回收利用。

[0053] 本发明一种NVP的生产工艺,从BDO脱氢制备GBL,GBL氨化制备2-吡咯烷酮(2-PY),2-吡咯烷酮(2-PY)和乙炔通过加成反应生成乙烯基吡咯烷酮(NVP),通过本生产工艺,反应条件比较温和,生成的产品纯度高,性能好,生产过程中产生的废物少,节约了很多的生产成本,凭借该装置可以能量平衡优化,低消耗低投资,提高产品质量,提高NVP的产量。

[0054] 上述本发明实施例序号仅仅为了描述,不代表实施例的优劣。

[0055] 上面结合附图对本发明的实施例进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可做出很多形式,这些均属于本发明的保护之内。



图1

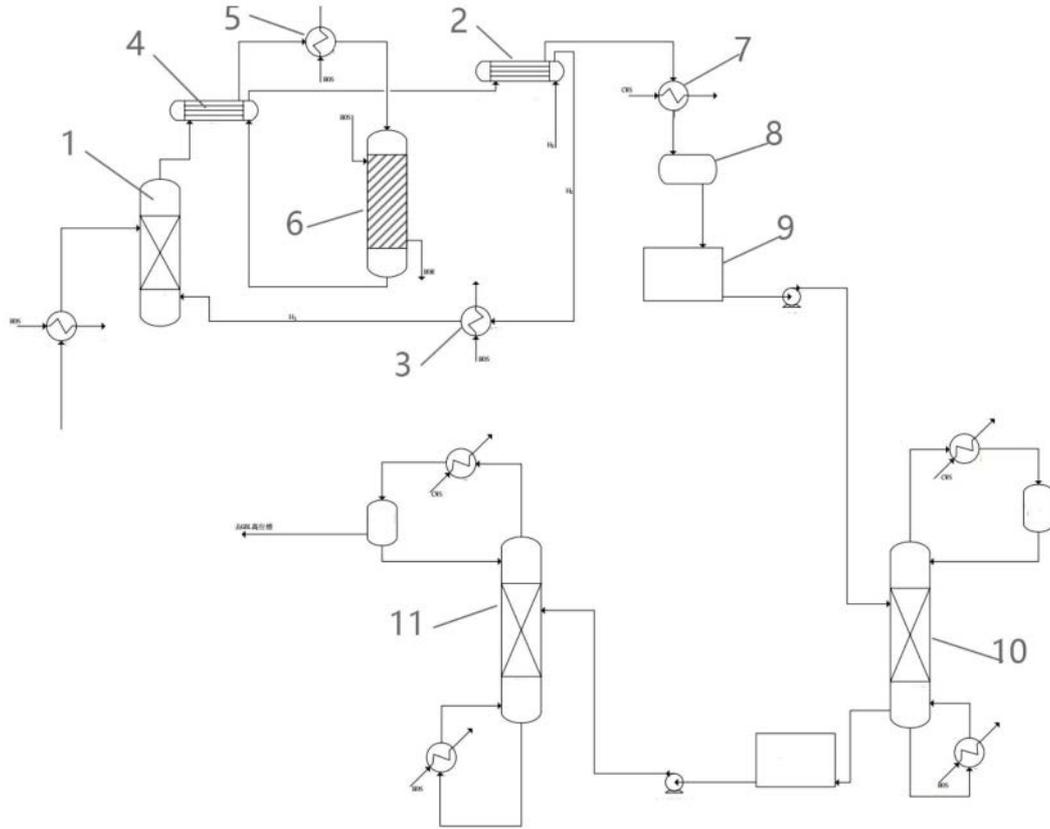


图2

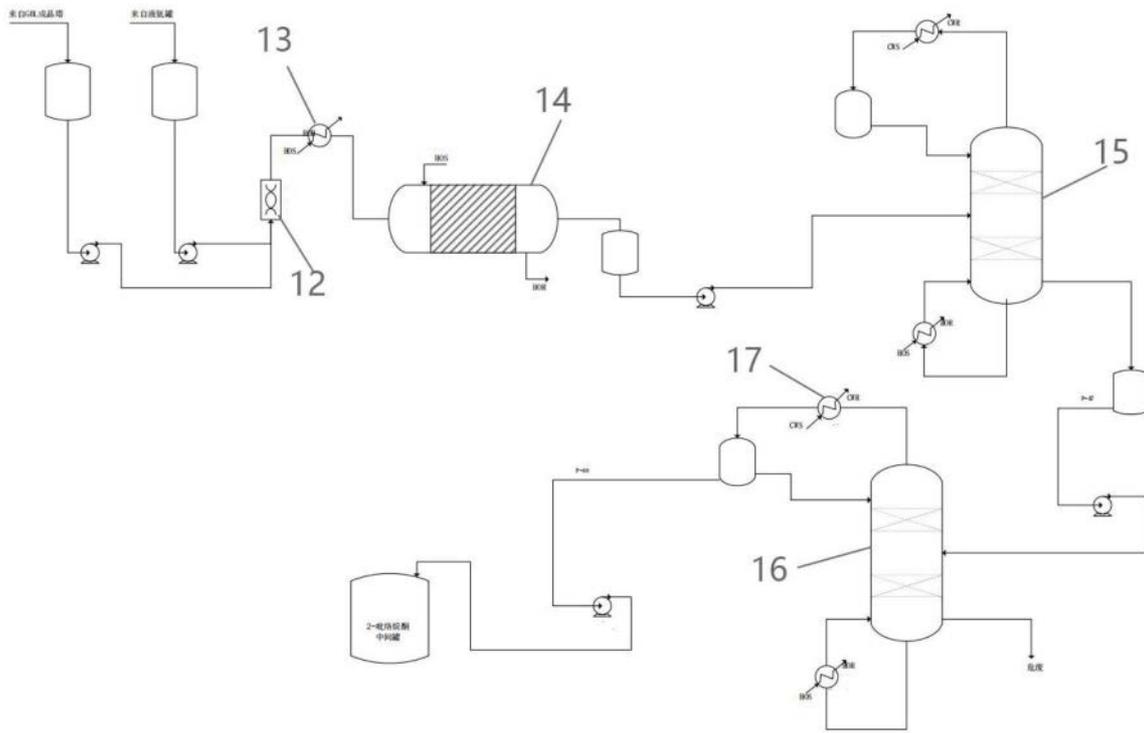


图3

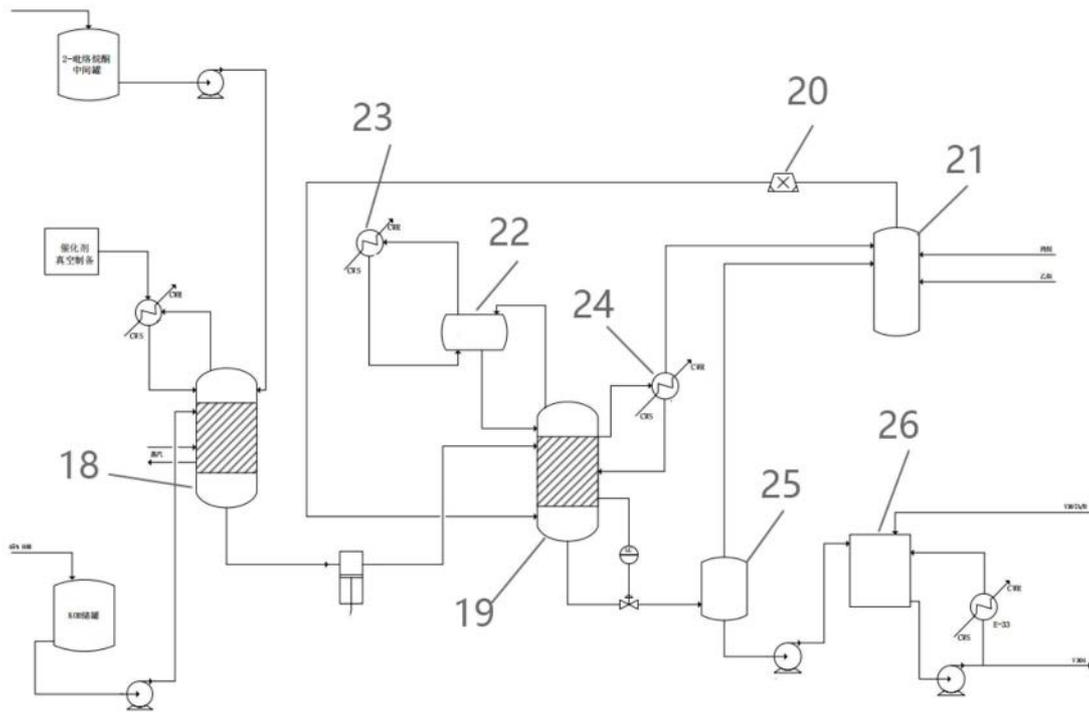


图4

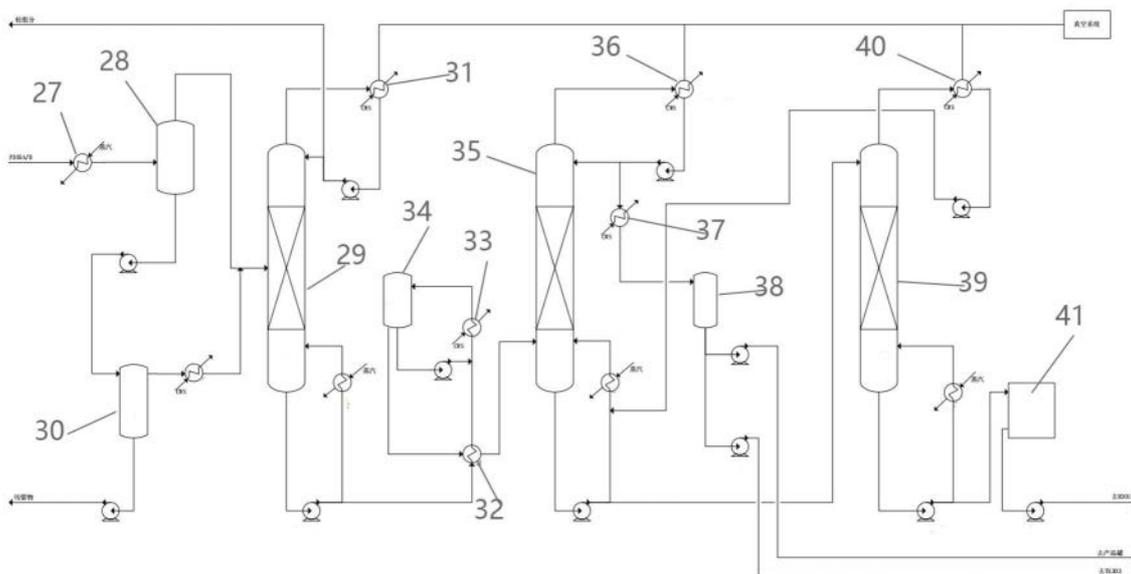


图5

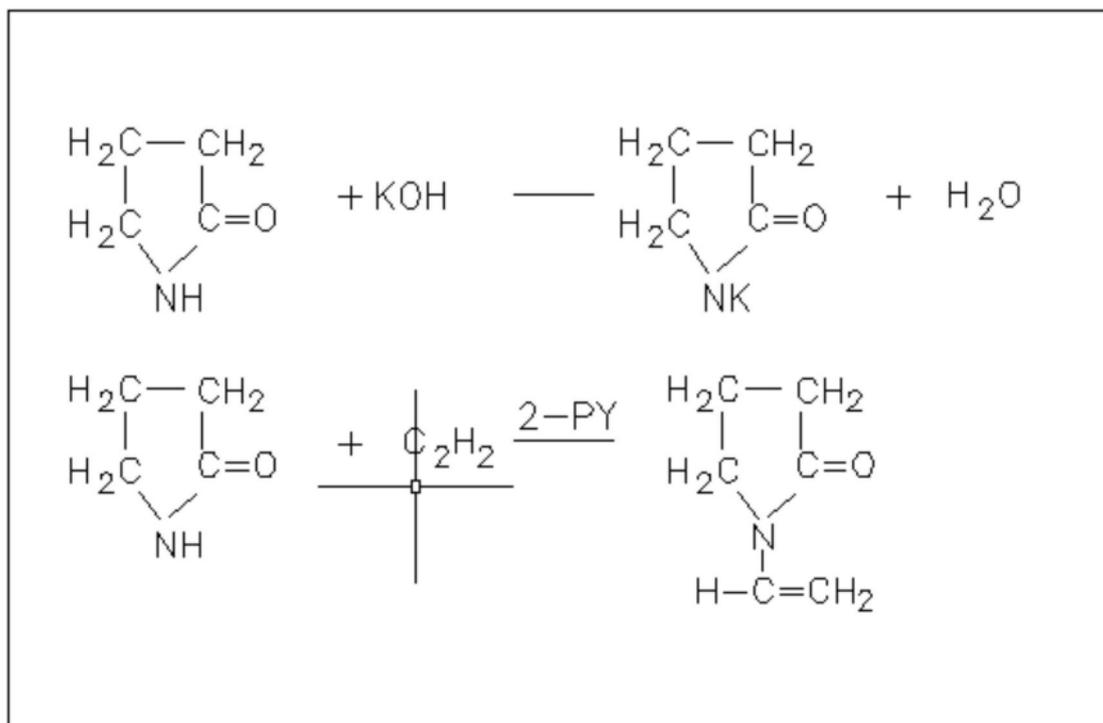


图6