



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 217549767 U

(45) 授权公告日 2022.10.11

(21) 申请号 202221658365.X

C07C 29/80 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.30

C07C 33/03 (2006.01)

(73) 专利权人 中国天辰工程有限公司

C07C 67/035 (2006.01)

地址 300400 天津市北辰区京津路1号

C07C 69/155 (2006.01)

(72) 发明人 雍学勇 武金丹 邴威瀚 陈兴鹏

王元平 刘新伟 王聪 杨克俭

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(74) 专利代理机构 天津滨海科纬知识产权代理

有限公司 12211

专利代理师 魏凤巍

(51) Int. Cl.

B01J 8/02 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

C07C 29/09 (2006.01)

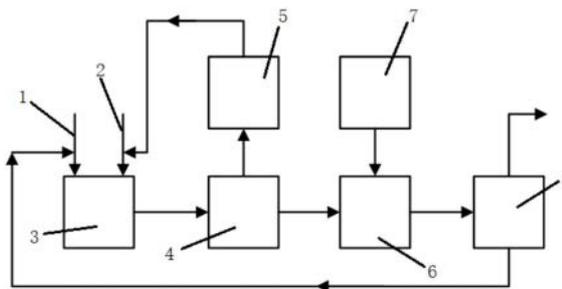
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 实用新型名称

一种用于连续生产烯丙醇的系统

(57) 摘要

本实用新型提供了一种用于连续生产烯丙醇的系统,所述系统包括反应器、气液分离装置、水解装置、催化剂活化装置及精馏装置,所述反应器设有液相进料口及气相进料口,反应器的出料口与气液分离装置的进料口连通,所述气液分离装置的液相出料口与水解装置的进料口连通,所述水解装置的出料口与精馏装置的进料口连通,所述催化剂活化装置的出料口与水解装置活化剂进料口连通,所述精馏装置的顶部设有烯丙醇出料口。本实用新型所述的用于连续生产烯丙醇的系统将丙烯酯化、醋酸烯丙酯水解和精馏分离产物多步操作进行耦合,提高了反应物利用率,降低了物料消耗,实现了物料的高效利用,实现了烯丙醇的低能耗、简单、快速连续生产。



1. 一种用于连续生产烯丙醇的系统,其特征在于:包括反应器、气液分离装置、水解装置、催化剂活化装置及精馏装置,

所述反应器设有液相进料口及气相进料口,反应器的出料口与气液分离装置的进料口连通,

所述气液分离装置的液相出料口与水解装置的进料口连通,

所述水解装置的出料口与精馏装置的进料口连通,

所述催化剂活化装置的出料口与水解装置活化剂进料口连通,

所述精馏装置的顶部设有烯丙醇出料口。

2. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于:还包括二氧化碳去除装置,所述二氧化碳去除装置的进料口与气液分离装置的气相出料口连通,二氧化碳去除装置的出料口与反应器的气相进料口连通。

3. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于:所述精馏装置底部出料口与反应器的液相进料口连通。

4. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于:所述水解装置为固定床反应器,所述固定床反应器并联有两个。

## 一种用于连续生产烯丙醇的系统

### 技术领域

[0001] 本实用新型属于化工合成领域,尤其是涉及一种用于连续生产烯丙醇的系统。

### 背景技术

[0002] 1,4-丁二醇(简称1,4-BDO)是一种重要的有机和精细化工原料,它被广泛应用于医药、化工、纺织、造纸、汽车和日用化工等领域。由1,4-BDO可以生产四氢呋喃(THF)、聚四亚甲基乙二醇醚(PTMEG)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚氨酯树脂(PU Resin)、涂料和增塑剂等,以及作为溶剂和电镀行业的增亮剂。

[0003] 目前,1,4-BDO的生产方法主要包括(1)炔醛法、(2)丁二烯乙酰氧基化法、(3)Davy法和(4)环氧丙烷法。其中环氧丙烷法又名烯丙醇法,主要包含有如下工艺流程:丙烯、醋酸氧化合成醋酸烯丙酯;醋酸烯丙酯水解制烯丙醇;烯丙醇氢甲酰化制备4-羟基丁醛;4-羟基丁醛加氢合成1,4-BDO。

[0004] 与另外三种方法相比,烯丙醇法主要具有以下优点:工艺简单、副产利用价值高、对环境无污染、催化剂可循环使用且寿命长、产品收率高、蒸汽消耗低、生产负荷容易调节、装置建设投资小。

[0005] 在烯丙醇法中,由丙烯合成醋酸烯丙酯以及醋酸烯丙酯的水解是该过程的关键步骤。在丙烯合成醋酸烯丙酯的反应体系中,原料为丙烯、空气(氧气)和醋酸,产物为醋酸烯丙酯和水,而紧随其后的醋酸烯丙酯的水解反应,其原料是醋酸烯丙酯和水,产物为烯丙醇和醋酸。因此,如何将这两步反应进行较好地衔接,是降低整个工艺成本的关键。

[0006] 此外,在丙烯合成醋酸烯丙酯过程中,往往会同时产生一些重组分杂质。这些重组分杂质可以在随后的步骤中用于醋酸烯丙酯水解的催化剂失活,最终迫使关闭反应器,降低生产效率。

[0007] 专利CN103351279A公开了一种利用丙烯、氧气和醋酸生产烯丙醇的方法。该方法将丙烯酯化、强酸树脂催化水解和精馏分离产物多部操作进行耦合,实现烯丙醇的低能耗、简单、快速连续生产。不过,该方法未考虑丙烯、氧气的回收问题,造成物料的损失;也未考虑强酸树脂失活的问题,无法适用于烯丙醇的连续化生产。

[0008] 专利CN102892740A公开了一种利用多步蒸馏去除重组分的方法,以避免其进入水解塔,使水解塔中的催化剂失活。该方法不仅提高的成本与能耗,而且由于重组分在液体流中的含量较低(通常小于1wt%),通过蒸馏法将其去除不仅效率低下,还会导致有用物料(如醋酸、醋酸烯丙酯)的损失。

[0009] 专利CN102781903A公开了一种利用固体酸催化剂催化降解重组分的方法。其催化温度为140-190℃,能耗较高;且为避免发生副反应,避免使醋酸烯丙酯与醋酸反应得到二乙酸丙二醇酯,还需要对催化剂性能进行严格控制,不利于工业化生产。

[0010] 因此,在现有制备工艺基础上,实现丙烯氧化、醋酸烯丙酯水解、精馏分离产物多部操作进行耦合,利用更经济的方法降低重组分杂质对醋酸烯丙酯水解步骤的影响,成为实现烯丙醇高效、连续生产的主要研究方向。

## 实用新型内容

[0011] 有鉴于此,本实用新型旨在提出一种用于连续生产烯丙醇的系统,以实现丙烯氧化、醋酸烯丙酯水解、精馏分离产物多步操作进行耦合。

[0012] 为达到上述目的,本实用新型的技术方案是这样实现的:

[0013] 一种用于连续生产烯丙醇的系统,包括反应器、气液分离装置、水解装置、催化剂活化装置及精馏装置,

[0014] 所述反应器设有液相进料口及气相进料口,醋酸通过液相进料口进入反应器,丙烯及氧气通过气相进料口进入反应器,反应器的出料口与气液分离装置的进料口连通,

[0015] 所述气液分离装置的液相出料口与水解装置的进料口连通,

[0016] 所述水解装置的出料口与精馏装置的进料口连通,

[0017] 所述催化剂活化装置的出料口与水解装置活化剂进料口连通,优选地,水解装置底部还设有第二出料口,用于排出活化剂

[0018] 所述精馏装置的顶部设有烯丙醇出料口。

[0019] 进一步地,还包括二氧化碳去除装置,所述二氧化碳去除装置的进料口与气液分离装置的气相出料口连通,二氧化碳去除装置的出料口与反应器的气相进料口连通,二氧化碳去除装置的类型不做限定,凡是去除混合气中二氧化碳的装置均适用于本系统。

[0020] 进一步地,所述精馏装置底部出料口与反应器的液相进料口连通。

[0021] 进一步地,所述水解装置为固定床反应器,所述固定床反应器并联有两个,气液分离装置、催化剂活化装置、精馏装置分别通过三通阀与两个固定床反应器连通。

[0022] 本实用新型的另一目的在于提出一种用于连续生产烯丙醇的方法,以优化烯丙醇的生产工艺,确保系统持续稳定运行,提高原料利用率,提高生产效率,提高产品收率。

[0023] 为达到上述目的,本实用新型的技术方案是这样实现的:

[0024] 一种用于连续生产烯丙醇的方法,应用了如上所述的系统,包括以下步骤:

[0025] S1:将醋酸、丙烯、氧气及负载型钨催化剂注入反应器内,加热至一定温度进行氧化反应,反应完全后,得到气液混合物;

[0026] S2:将气液混合物注入气液分离装置进行气液分离,得到混合液及混合气,混合液包含醋酸烯丙酯、醋酸等,由液相出料口排出,混合气包含丙烯、氧气、二氧化碳等,由气相出料口排出;

[0027] S3:将混合液注入装有固体催化剂的水解装置,加热至一定温度进行酯水解反应,得到含有烯丙醇的粗产品;

[0028] S4:将粗产品注入精馏装置进行蒸馏,轻组分由顶部出口排出,收集精馏装置顶部排出的气体,冷凝得到所需烯丙醇;

[0029] S5:将催化剂活化装置中的活化剂注入水解装置。

[0030] 进一步地,负载型钨催化剂为钨、铜、锌和碱金属醋酸盐负载的负载型催化剂,制备方法为:将催化剂载体浸渍到含有钨源、铜源和锌源的溶液中,加入碱性溶液进行碱处理;洗涤至中性后,对产物进行任意的还原处理;将还原后的产物浸渍到含有碱金属醋酸盐的溶液中,将浸渍后的产物进行焙烧,得到所述的负载型钨催化剂。

[0031] 进一步地,步骤S1中醋酸、丙烯、氧气的摩尔比为0.1-0.2:1:0.2-0.5,反应温度为150-190℃,反应压力为0.5-1.5MPa,原料体积空速为1000-1500h<sup>-1</sup>。

[0032] 进一步地,步骤S3中反应温度为60-100℃;优选地,步骤S3中的固体催化剂包括负载型固体酸催化剂、酸性树脂、阳离子交换树脂、负载型酯水解催化剂中的一种。

[0033] 进一步地,所述活化剂包括盐酸、硫酸、硝酸中的一种;优选地,活化剂的浓度为0.1-8%。

[0034] 进一步地,水解装置中每个固定床反应器的单次运行时间 $\leq$ 120h,当其中一个固定床反应器运行时间达到单次运行时间时,系统将切换至另一固定床反应器,系统通过电磁阀实现气液分离装置、催化剂活化装置、精馏装置与不同的固定床反应器连通。

[0035] 进一步地,还包括以下步骤:

[0036] S6:将混合气注入二氧化碳去除装置得到回收气,回收气中的主要成分为丙烯与氧气,将回收气通过气相进料口注入反应器,可以作为气相原料回收利用;

[0037] S7:将精馏装置底部出料口排出的回收液通过输液泵经液相进料口注入反应器内,回收液中的主要成分为重组分醋酸,注入反应器中可以作为原料回收利用。

[0038] 相对于现有技术,本实用新型所述的用于连续生产烯丙醇的系统具有以下优势:

[0039] (1) 本实用新型所述的用于连续生产烯丙醇的系统将丙烯酯化、醋酸烯丙酯水解和精馏分离产物多步操作进行耦合,提高了反应物利用率,降低了物料消耗,实现了物料的高效利用,实现了烯丙醇的低能耗、简单、快速连续生产;

[0040] (2) 本实用新型所述的用于连续生产烯丙醇的系统通过简单易施行的方式对水解装置中的催化剂进行循环活化利用,在低能耗、低成本的前提下有效减小了杂质对水解催化剂活性的影响,维持了水解催化剂的高活性,实现了烯丙醇连续、稳定、高效生产。

## 附图说明

[0041] 构成本实用新型的一部分的附图用来提供对本实用新型的进一步理解,本实用新型的示意性实施例及其说明用于解释本实用新型,并不构成对本实用新型的不当限定。在附图中:

[0042] 图1为本实用新型实施例所述的用于连续生产烯丙醇的系统的连接结构示意图。

[0043] 附图标记说明:

[0044] 1、液相进料口;2、气相进料口;3、反应器;4、气液分离装置;5、二氧化碳去除装置;6、水解装置;7、催化剂活化装置;8、精馏装置。

## 具体实施方式

[0045] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本实用新型所属领域技术人员普遍理解相同含义。以下实施例中所用的试验试剂,如无特殊说明,均为常规生化试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0046] 下面结合实施例及附图来详细说明本实用新型。

[0047] 本实用新型中用于连续生产烯丙醇的系统,包括反应器3、气液分离装置4、水解装置6、催化剂活化装置7、二氧化碳去除装置5及精馏装置8,

[0048] 反应器3设有液相进料口1及气相进料口2,醋酸通过液相进料口1进入反应器3,丙烯及氧气通过气相进料口2进入反应器3,反应器3的出料口与气液分离装置4的进料口连通,

- [0049] 气液分离装置4的液相出料口与水解装置6的进料口连通,
- [0050] 二氧化碳去除装置5的进料口与气液分离装置4的气相出料口连通,二氧化碳去除装置5的出料口与反应器3的气相进料口2连通,
- [0051] 水解装置6的出料口与精馏装置8的进料口连通,水解装置6为固定床反应器,固定床反应器并联有两个,气液分离装置4、催化剂活化装置7、精馏装置8分别通过三通阀与两个固定床反应器连通,水解装置6中每个固定床反应器的单次运行时间为120h,
- [0052] 催化剂活化装置7的出料口与水解装置6活化剂进料口连通,水解装置6底部还设有第二出料口,用于排出活化剂
- [0053] 精馏装置8的顶部设有烯丙醇出料口,精馏装置8底部出料口与反应器3的液相进料口1连通。
- [0054] 本实用新型中用于连续生产烯丙醇的方法,包括以下步骤:
- [0055] S1:将醋酸、丙烯、氧气及负载型钨催化剂注入反应器3内,加热至一定温度进行氧化反应,反应完全后,得到气液混合物;
- [0056] S2:将气液混合物注入气液分离装置4进行气液分离,得到混合液及混合气;
- [0057] S3:将混合液注入装有固体催化剂的水解装置6,加热至一定温度进行酯水解反应,得到含有烯丙醇的粗产品;
- [0058] S4:将粗产品注入精馏装置8进行蒸馏,轻组分由顶部出口排出,收集精馏装置8顶部排出的气体,冷凝得到所需烯丙醇;
- [0059] S5:将催化剂活化装置7中的活化剂注入水解装置6;
- [0060] S6:将混合气注入二氧化碳去除装置5得到回收气,回收气中的主要成分为丙烯与氧气,将回收气通过气相进料口2注入反应器3,可以作为气相原料回收利用;
- [0061] S7:将精馏装置8底部出料口排出的回收液通过输液泵经液相进料口1注入反应器3内,回收液中的主要成分为重组分醋酸,注入反应器3中可以作为原料回收利用。
- [0062] 实施例一
- [0063] 本实施例中,反应器3为固定床反应器。
- [0064] 实验步骤如上所述,其中:
- [0065] (a) 氧化反应:丙烯、氧气按照5:1摩尔配比通入反应器3中,丙烯和醋酸的摩尔配比为10:1,催化剂为负载型钨催化剂,反应温度为170℃,反应压力为0.75MPa。
- [0066] (c) 水解反应:水解温度为80℃,催化剂活化装置7中使用的活化剂含有浓度为3%的硫酸。
- [0067] 通过气相色谱对反应底物及产物进行定性定量检测,全程醋酸转化率为97.6-98.3%,连续反应24小时后烯丙醇的收率为92.1%,连续反应2400小时后烯丙醇的收率为91.8%。
- [0068] 实施例二
- [0069] 本实施例中,反应器3为固定床反应器。
- [0070] 实验步骤如上所述,其中:
- [0071] (a) 氧化反应:丙烯、氧气按照5:2摩尔配比通入反应器3中,丙烯和醋酸的摩尔配比为10:1,催化剂为负载型钨催化剂,反应温度为160℃,反应压力为0.6MPa。
- [0072] (c) 水解反应:水解温度为70℃,催化剂活化装置7中使用的活化剂含有浓度为6%

的盐酸。

[0073] 通过气相色谱对反应底物及产物进行定性定量检测,全程醋酸转化率为98.1-98.9%,连续反应24小时后烯丙醇的收率为91.7%,连续反应2400小时后烯丙醇的收率为91.1%。

[0074] 实施例三

[0075] 本实施例中,反应器3为釜式反应器。

[0076] 实验步骤如上所述,其中:

[0077] (a) 氧化反应:丙烯、氧气按照5:1摩尔配比通入反应器3中,丙烯和醋酸的摩尔配比为10:1,催化剂为负载型钨催化剂,反应温度为170℃,反应压力为0.75MPa。

[0078] (c) 水解反应:水解温度为80℃,催化剂活化装置7中使用的活化剂含有浓度为5%的硝酸。

[0079] 通过气相色谱对反应底物及产物进行定性定量检测,全程醋酸转化率为97.3-98.4%,连续反应24小时后烯丙醇的收率为92.5%,连续反应2400小时后烯丙醇的收率为91.5%。

[0080] 实施例四

[0081] 本实施例中,反应器3为移动床反应器。

[0082] 实验步骤如上所述,其中:

[0083] (a) 氧化反应:丙烯、氧气按照5:1摩尔配比通入反应器3中,丙烯和醋酸的摩尔配比为10:1,催化剂为负载型钨催化剂,反应温度为170℃,反应压力为0.75MPa。

[0084] (c) 水解反应:水解温度为80℃,催化剂活化装置7中使用的活化剂含有浓度为3%的硫酸。

[0085] 通过气相色谱对反应底物及产物进行定性定量检测,全程醋酸转化率为97.8-98.8%,连续反应24小时后烯丙醇的收率为91.9%,连续反应2400小时后烯丙醇的收率为91.2%。

[0086] 对比例一

[0087] 本对比例中,反应器3为固定床反应器。

[0088] 实验步骤如上所述,其中:

[0089] (a) 氧化反应:丙烯、氧气按照5:1摩尔配比通入反应器3中,丙烯和醋酸的摩尔配比为10:1,催化剂为负载型钨催化剂,反应温度为170℃,反应压力为0.75MPa。

[0090] (c) 水解反应:水解温度为80℃,催化剂活化装置7中使用的活化剂为去离子水。

[0091] 通过气相色谱对反应底物及产物进行定性定量检测,全程醋酸转化率为97.5-98.4%,连续反应24小时后烯丙醇的收率为91.8%,连续反应2400小时后烯丙醇的收率为53.4%。

[0092] 对比例二

[0093] 本对比例中,反应器3为釜式反应器。

[0094] 实验步骤如上所述,其中:

[0095] (a) 氧化反应:丙烯、氧气按照5:1摩尔配比通入反应器3中,丙烯和醋酸的摩尔配比为10:1,催化剂为负载型钨催化剂,反应温度为170℃,反应压力为0.75MPa。

[0096] (c) 水解反应:水解温度为80℃,水解过程全程在同一台固定床反应器中进行,不

进行水解催化剂活化处理。

[0097] 通过气相色谱对反应底物及产物进行定性定量检测,全程醋酸转化率为97.5-98.3%,连续反应24小时后烯丙醇的收率为91.7%,连续反应2400小时后烯丙醇的收率为22.3%。

[0098] 对比实施例一至四及对比例一、对比例二中全程醋酸转化率、连续反应24小时后和连续反应2400小时后的烯丙醇收率,对比结果如表1所示:

[0099] 表1实施例及对比例烯丙醇收率对比表

[0100]

实施例	反应器形式	丙烯/氧气/醋酸投料量	氧化温度/℃	氧化压力/MPa	水解温度/℃	活化剂组分	全程醋酸转化率/%	24小时收率/%	2400小时收率/%
实施例一	固定床	10:2:1	170	0.75	80	3%硫酸	97.6-98.3	91.3	90.8
实施例二	固定床	10:4:1	160	0.6	70	6%盐酸	98.1-98.9	92.1	91.8
实施例三	釜式反应器	10:2:1	170	0.75	80	5%硝酸	97.3-98.4	92.5	91.5
实施例四	移动床	10:2:1	170	0.75	80	3%硫酸	97.8-98.8	91.9	91.2
对比例一	固定床	10:2:1	170	0.75	80	去离子水	97.5-98.4	91.8	53.4
对比例二	釜式反应器	10:2:1	170	0.75	80	\	97.5-98.3	91.7	22.3

[0101] 通过实施例一至四及对比例一、二可以看出,采用含有特定活化剂的催化剂活化装置,对水解装置中两台并联的固定床反应器进行轮流活化处理,实现了烯丙醇的高效连

续化生产,长时间运行后系统的生产效率未见明显降低。

[0102] 以上所述仅为本实用新型的较佳实施例而已,并不用以限制本实用新型,凡在本实用新型的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本实用新型的保护范围之内。

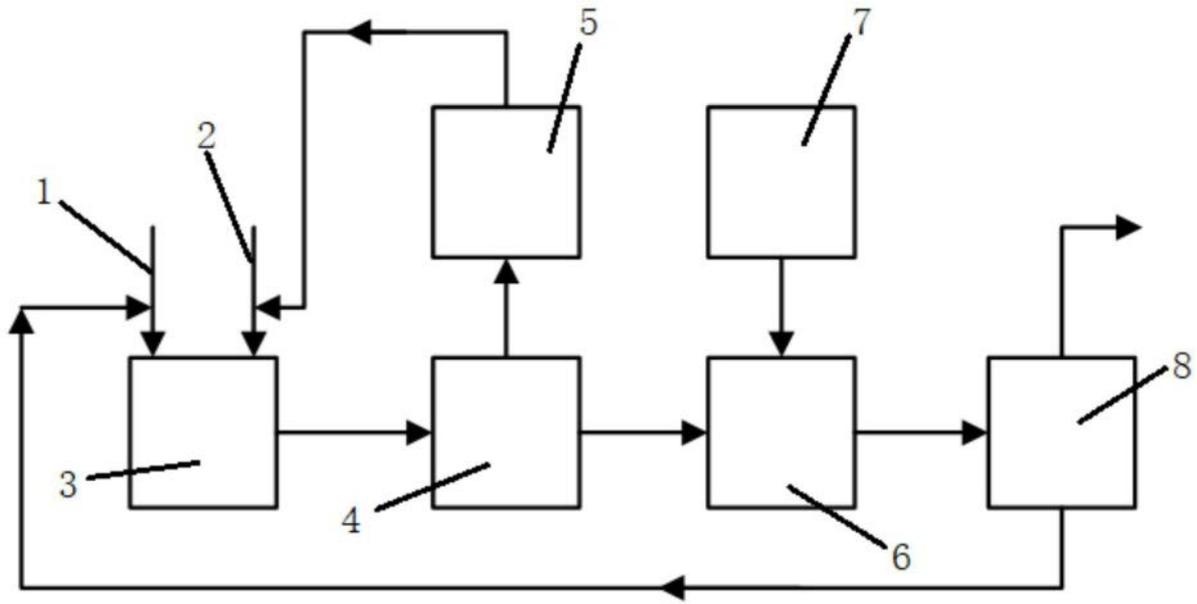


图1