



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110790636 A

(43)申请公布日 2020.02.14

(21)申请号 201810874104.3

(22)申请日 2018.08.03

(71)申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

(72)发明人 赵聪 袁帅 王中华 黄少峰
刘振峰

(51)Int.Cl.

C07C 31/20(2006.01)

C07C 29/88(2006.01)

C07C 29/80(2006.01)

B01J 31/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

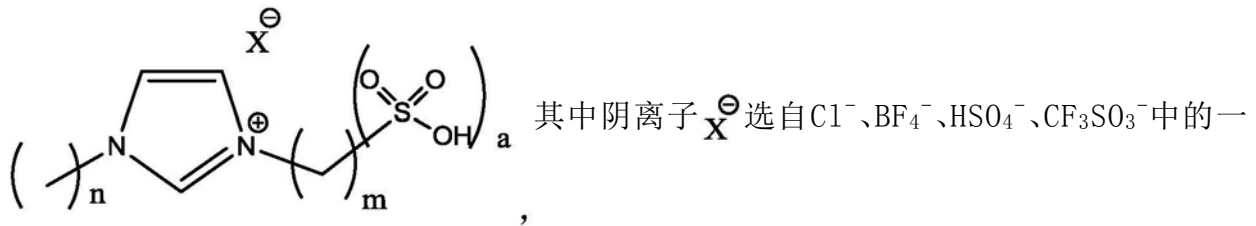
一种脱除1,3-丙二醇中微量醛基的精制方法

(57)摘要

本发明涉及一种1,3-丙二醇(1,3-PDO)中残余微量含醛基杂质的脱除方法。3-羟基丙醛加氢反应产物经脱水浓缩后得到的1,3-PDO溶液中含微量醛基杂质,将磺酸类离子液体加入到该溶液中,在一定的温度下进行脱醛处理,减压精馏脱醛后的1,3-PDO溶液,馏出物冷凝后得到高纯的1,3-PDO产品。由丙烯醛水合路线生产的1,3-PDO,采用本方法后可使残余醛基杂质含量下降至10ppm以下,得到纯度高于99.7%的产品,满足合成低色度聚酯PTT对原料质量的要求。该处理方法操作简单、绿色高效、酸性离子液体可以循环利用。

1. 一种脱除1,3-丙二醇中微量醛基的精制方法,该方法将磺酸类离子液体加入含微量醛基杂质的1,3-丙二醇脱水浓缩液,通过离子液体催化醛基进行脱醛反应,再经减压精馏得到醛含量低、1,3-丙二醇纯度高的产品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所用磺酸类离子液体的结构式为



种, 优选 HSO_4^- 或 $CF_3SO_3^-$; m 为 0-4, 优选 0-3; a 为 0 或 1; n 为 1-12, 优选 1-5。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所用的磺酸类离子液体的阴离子或阳离子中至少一个离子带磺酸基团,同时带两个磺酸基团时,两个基团可以相同或不同。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,1,3-丙二醇脱水浓缩液中磺酸类离子液体的添加比例为0.1-10wt%, 优选0.5-2wt%。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其特征在于,脱醛反应的反应器选用填充固定床反应器、搅拌釜型反应器、流化床反应器或多管固定床反应器, 优选釜式反应器。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其特征在于,脱醛反应的温度为60-140℃, 优选80-100℃。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其特征在于,脱醛反应的时间为0.5-6h, 优选1-3h。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其特征在于,减压精馏时的理论塔板数为16~40, 回流比为2:1~15:1, 塔釜温度为138-155℃, 操作压力为1~10kPa。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其特征在于,该精制方法可以得到残余醛基杂质含量小于10ppm、纯度大于99.7%的1,3-丙二醇产品。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其特征在于,该方法用于丙烯醛水合路线生产1,3-丙二醇时产品的分离精制,或作为一种通用1,3-丙二醇中微量醛杂质的脱除方法,适用于各种商品1,3-丙二醇的脱醛精制。

一种脱除1,3-丙二醇中微量醛基的精制方法

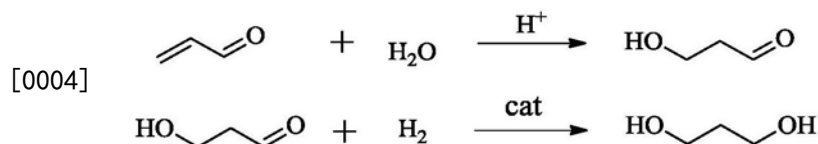
技术领域

[0001] 本发明属于化学合成的精制纯化领域,具体涉及一种脱除1,3-丙二醇中微量醛基的精制方法。

背景技术

[0002] 1,3-丙二醇(1,3-PDO)是一种重要的有机化工原料,在有机溶剂、润滑剂、抗冻剂、医药中间体、化妆品、杂环化合物合成等领域都有着广泛应用,此外,1,3-PDO在热塑性聚氨酯、共聚聚酯以及工程塑料方面也有着广泛的应用前景。目前,其最主要的用途是作为聚合单体合成新型聚酯材料—聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)。

[0003] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维问世以来,一直引领着合成纤维的发展趋势,PTT同时具有PET的高强稳定性和PBT(聚对苯二甲酸丁二酯)的优良成型加工型性,相关纺织品不皱、回弹性高、结实耐磨、抗污性好、质感柔软、可速干、易于染色,以及色牢度良好,兼具涤纶、锦纶甚至氨纶的优点,可制作高度蓬松的BCF纱、复合纤维、地毯、弹力织物、非织造布,适合衣着及多种潜在用途,是国际上合成纤维开发的热点,具有巨大的市场潜力。随着新技术的不断开发,Degussa公司、Shell公司以及DuPont公司相继实现1,3-丙二醇的低成本大规模工业生产,PTT良好的发展前景又逐渐引起人们的广泛关注。由于技术难度较低,工艺条件缓和,工艺方案成熟,丙烯醛水合加氢路线是开发较早且目前成功实现工业化生产路线之一。



[0005] 采用丙烯醛水合路线合成1,3-丙二醇时,先将丙烯醛水合生成3-羟基丙醛(3-HPA),然后再加氢制得1,3-丙二醇。由于丙烯醛与3-HPA都极不稳定,在酸性催化剂和高温条件下极易发生聚合反应,产生少量醛类副产物。而3-HPA和醛类副产物经加氢后,分别转化为1,3-丙二醇和其它醇类物质,但由于加氢不彻底,加氢产物中仍残留部分醛类杂质,造成分离提纯后的1,3-丙二醇产品中含有200~300ppm的醛类杂质(以甲醛计),这直接影响1,3-PDO产品的纯度,以及所合成的PTT纤维的质量,特别是对纤维染色的上染效果及染色稳定性的影响更为明显。因此,在1,3-丙二醇合成过程中需采取一定方法脱除醛类杂质,降低1,3-PDO产品中的醛基含量。

[0006] 目前,国内外相关专利报道的方法主要是利用醛基在酸催化或碱催化条件下发生羟醛缩合反应,达到降低醛含量的目的。美国专利US9918709采用带有磺酸侧基的全氟代离子交换树脂为催化剂进行脱醛处理,所得产品1,3-丙二醇中醛含量可下降至20ppm。美国专利US 5527973公开了一种PDO的纯化方法,其包含在酸性含水介质中形成PDO溶液,于含水介质中加入足量的碱形成pH大于7的碱性溶液,加热此碱溶液,于不同的条件下分别有效蒸馏出大部分水以及PDO,以获羰基化合物含量更低的PDO组合物。

[0007] 中国专利CN1345710公开了将含有残余醛基杂质的1,3-丙二醇用颗粒白土进行处

理,可使残余醛基杂质含量下降至50ppm以下;CN1417184公开了将含有残余醛基杂质的1,3-丙二醇用磺酸型阳离子交换树脂进行处理,可使残余醛基杂质含量下降至20ppm以下;CN1417185公开了将含有残余醛基杂质的1,3-丙二醇用具有 $-N^+(CH_3)OH^-$ 表面官能团的强碱性阴离子交换树脂进行处理,可使残余醛基杂质含量下降至10ppm以下;CN1708467公开了用酸性沸石、酸式阳离子交换树脂或可溶性酸来处理粗PDO混合物,将环状缩醛转化成可通过蒸馏易与PDO分离的更易挥发的物质,以及通过蒸馏或气提使该更易挥发的环状缩醛与1,3-丙二醇分离的方法;CN1803744A公开了用固体超强酸催化剂 SO_4^{2-}/M_xO_y 在一定温度下进行脱醛处理,制得1,3-丙二醇含量大于99.7%、醛含量低于10ppm、满足合成低色度聚酯PTT要求的1,3-PDO产品;CN1810750公开了一种将杂多酸、杂多酸盐或者固载型杂多酸类催化剂,加入到3-羟基丙醛加氢反应产物脱水后含有醛基的1,3-丙二醇溶液中,得到纯度高于99.6%、醛基含量低于10ppm的1,3-PDO产品,符合聚酯PTT对原料的质量要求;CN1413971A公开了利用醛可与氨衍生物发生加成反应的化学性质,向含有微量醛基的1,3-PDO水溶液中加入少量结构式为 NH_2-Y 的化合物,可将残留羰基含量降至 $50\mu g/g$ 以下(以 $C=O$ 为准)。

[0008] 上述方法中,采用白土和氨衍生物进行脱醛时效果较差,而以酸碱离子交换树脂作为催化剂时,脱醛效果虽好,但树脂本身存在着成本高、反应速率慢、热稳定性差、不能再生等缺点。

[0009] 因此,针对上述丙烯醛水合加氢工艺中存在的1,3-PDO产品中醛基杂质偏高的问题,需要寻找一种更为有效的方法解决现有技术中的不足。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于克服现有脱醛技术中存在的不足,提供一种催化脱除1,3-丙二醇中微量醛基杂质的方法,该方法具有催化效率高、脱醛效果好、易于分离、催化剂可重复使用等优点。

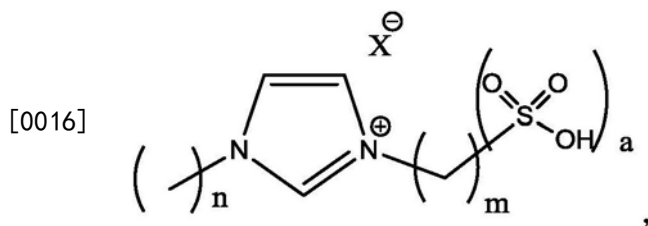
[0011] 从1,3-PDO中醛基杂质的结构来看,它们在 α 位上都有活泼的氢,在酸或碱作用下都会发生缩合反应,形成结构比较复杂的分子,或者转化成更易挥发的物质,这些分子的沸点与1,3-PDO相差较大,很容易通过蒸馏加以分离。实验发现酸性离子液体是可行的脱醛基催化剂,磺酸官能化的酸性离子液体具有结构可设计性、酸度可调控和饱和蒸气压极低等优点,具有催化效率高及循环利用性好等优势。

[0012] 为达到以上发明目的和实现上述技术效果,本发明的技术方案如下:

[0013] 一种脱除1,3-丙二醇中微量醛基的精制方法,该方法将磺酸类离子液体加入含微量醛基杂质的1,3-丙二醇脱水浓缩液,通过离子液体催化醛基进行脱醛反应,再经减压精馏得到醛含量低、1,3-丙二醇纯度高的产品。

[0014] 1,3-丙二醇脱水浓缩液是3-HPA加氢液脱低沸醇及部分脱水所得,其水含量为10%-30%。

[0015] 本发明中,所用磺酸类离子液体的结构式为



[0017] 其中阴离子 X^{\ominus} 选自 Cl^- 、 BF_4^- 、 HSO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 中的一种, 优选 HSO_4^- 或 $CF_3SO_3^-$;

[0018] m 为 0-4, 优选 0-3; a 为 0 或 1; n 为 1-12, 优选 1-5。

[0019] 本发明中, 所用的磺酸类离子液体的阴离子或阳离子中至少一个离子带磺酸基团, 同时带两个磺酸基团时, 两个基团可以相同也可以不同。磺酸官能团能大幅增加其酸度和水溶性。

[0020] 该类离子液体通过一步法或两步法制得, 制备方法参考文献“Brønsted 酸性离子液体催化缩醛化反应合成聚甲氧基二烷基醚”(《催化学报》, 2017, 38(5): 853-861) 和“磺酸基酸性离子液体的合成及其性能研究”(《浙江化工》, 2015, 46(10): 33-36)。两种方法的制备过程如下:

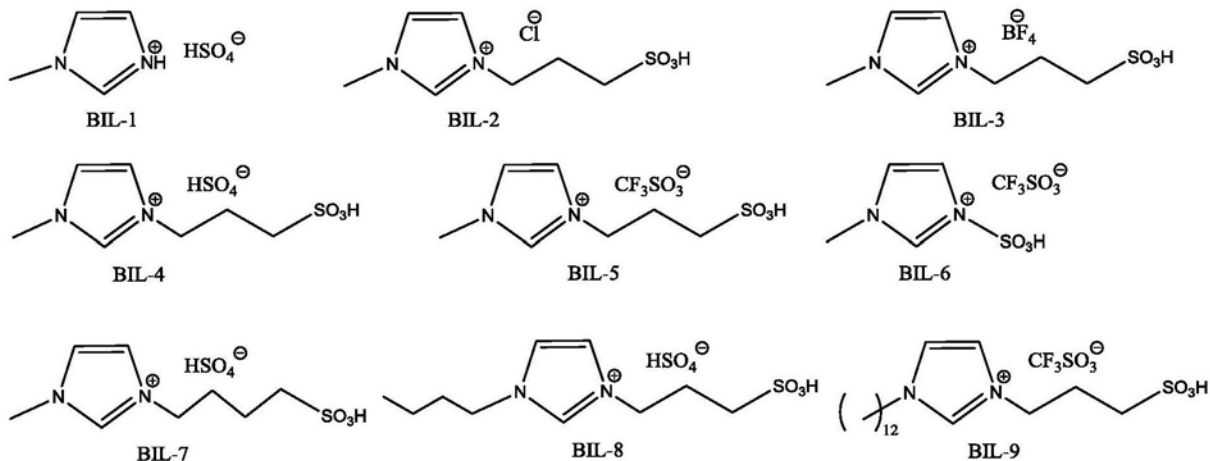
[0021] 一步法: 将一定量的 N-烷基咪唑加入反应容器中, $0^{\circ}C$ 下以摩尔比 1:1 向其中缓慢滴加 98% 的浓硫酸并搅拌 1h, 加热至回流, 保持 6h, 冷却至室温后用乙醚或乙酸乙酯洗涤 3-5 次, 旋转蒸发其中少量的水, 然后放入真空干燥箱中干燥, 得到相应的离子液体。

[0022] 两步法: 首先合成相应的离子液体前驱体, 然后加入相应的酸酸化得到不同阴离子的离子液体。具体方法为: 称取一定量相应的 N-烷基咪唑在 $0-25^{\circ}C$ 下与甲苯或二氯甲烷等有机溶剂混合均匀。称取等摩尔量的磺酸内脂或氯烷基磺酸逐滴加入咪唑的甲苯或二氯甲烷溶液内。30-90min 后, 温度升高到 $70-90^{\circ}C$, 回流反应 6-24h。反应完成之后, 待反应液冷却至室温, 通过布氏漏斗, 过滤有机溶剂, 得到两性离子液体前驱体粗产品。洗涤、干燥, 得到相应的两性离子液体前驱体, 一定温度下真空干燥备用; 相应的酸按等摩尔量逐滴加入盛有离子液体前驱体的容器中, 室温反应 30-90min 后, 升高温度到 $80^{\circ}C$, 反应 12-48h, 或室温反应 30 天左右。待反应完成后, 冷却至室温, 将所获得离子液体粗产品溶于干燥的乙腈, 形成离子液体乙腈溶液, 加入活性炭搅拌, 过滤除去活性炭, 旋蒸除去乙腈溶液后得到离子液体粗产品, 或直接旋蒸除去反应体系内的大部分水分或 HCl, 得到离子液体粗产品。用干燥的有机溶剂乙醚或乙酸乙酯洗涤粗产品 3-5 次。将得到的离子液体置于真空干燥箱中在 $40-80^{\circ}C$ 下干燥 24-48h, 获得目标离子液体。

[0023] 上述 N-烷基咪唑的结构为  n 为 0-12, 优选 1-5。

[0024] 优选地, 本发明所使用的磺酸类离子液体的结构示意图如下:

[0025]



[0026] 本发明中,1,3-丙二醇脱水浓缩液中磺酸类离子液体的添加比例为0.1-10wt%,优选0.5-2wt%。

[0027] 本发明中,脱醛反应的反应器选用填充固定床反应器、搅拌釜型反应器、流化床反应器或多管固定床反应器,优选釜式反应器。

[0028] 本发明中,脱醛反应的温度为60-140℃,优选80-100℃。在脱醛操作过程中,处理温度对产品中醛基物质含量的影响很大,温度越高醛基去除越彻底。但由于1,3-丙二醇在酸性环境中同样会发生分子间或分子内脱水反应,因此,需要一个适宜的温度范围。

[0029] 本发明中,脱醛反应的时间为0.5-6h,优选1-3h。

[0030] 本发明中,减压精馏时的理论塔板数为16~40,回流比为2:1~15:1,塔釜温度为138-155℃,操作压力为1~10kPa。

[0031] 本发明所述压力均为绝对压力。

[0032] 本发明中的精制方法可以得到残余醛基杂质含量小于10ppm、纯度大于99.7%的1,3-丙二醇产品。

[0033] 本发明中的脱醛精制方法用于丙烯醛水合路线生产1,3-丙二醇时产品的分离精制,或作为一种通用1,3-丙二醇中微量醛杂质的脱除方法,适用于各种商品1,3-丙二醇的脱醛精制。

[0034] 本发明的积极效果在于:

[0035] (1) 本发明的脱醛精制方法可以得到残余醛基杂质含量小于10ppm、纯度大于99.7%的产品。

[0036] (2) 操作简便、易于分离、离子液体可重复使用,成本优势明显。

[0037] (3) 可作为一种通用1,3-丙二醇中微量醛的脱除方法,适用于各种商品1,3-丙二醇的脱醛精制。

具体实施方式

[0038] 本发明结合下面的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。

[0039] 主要原料表

试剂名称	纯度	生产厂家
[0040] 甲基咪唑	99%	阿拉丁
丁基咪唑	98%	阿拉丁
咪唑	99%	阿拉丁
甲苯	AR	国药集团

[0041] 1,3-丙磺内脂	99%	Alfa
1,4-丁磺内脂	99%	Alfa
1-溴十二烷	98%	Sigma-aldrich
盐酸	AR	国药集团
硫酸	AR	国药集团
四氟硼酸	AR	Acros
三氟甲磺酸	AR	Alfa
乙醚	AR	国药集团
乙腈	AR	国药集团
乙酸乙酯	AR	国药集团
二氯甲烷	AR	国药集团

[0042] 核磁表征 (NMR): 仪器为Bruker ASCEND spectrometer, ^1H , 600MHz; ^{13}C { ^1H }, 150MHz; ^{11}B { ^1H }, 192MHz; ^{19}F { ^1H }, 564MHz; ^{31}P { ^1H }, 243MHz 光谱。定性表征离子液体。

[0043] 制备离子液体BIL-1~8:

[0044] 制备BIL-1: 将2.5g的N-甲基咪唑加入100mL的三口烧瓶中, 0℃下以摩尔比1:1向其中缓慢滴加98%的浓硫酸并搅拌1h, 加热至回流, 保持6h, 冷却至室温后用乙醚洗涤3-5次, 旋转蒸发其中少量的水, 然后60℃下放入真空干燥箱中干燥12h, 得到黄色液体即BIL-1。

[0045] 本发明中除离子液体BIL-1用一步法直接合成外, 其他离子液体均通过两步法得到, 即首先合成相应的两性离子前驱体, 再加入相应的酸酸化得到具有不同阴离子的离子液体。

[0046] 合成BIL-2~5两性离子液体前驱体: 甲基咪唑 (10g, 0.12mol) 和甲苯 (50mL) 置于100mL三口烧瓶, 在0℃下混合均匀。称取等摩尔量1,3-丙磺内脂逐滴加入甲基咪唑甲苯溶液内。30min后, 将油浴温度升高到80℃, 回流反应24h。反应完成之后, 待反应液冷却至室温, 通过布氏漏斗, 过滤甲苯溶剂, 得到两性离子液体前驱体粗产品。用乙酸乙酯洗涤3-5次后过滤, 将白色固体置于真空干燥箱中, 80℃下干燥48h, 得到白色粉末状两性离子液体前驱体。

[0047] 制备BIL-2: 称取2.0g ($10 \times 10^{-3}\text{mol}$) 上述制备的离子液体前驱体置于50mL圆底烧瓶中, 将等摩尔量36wt%的盐酸逐滴加入烧瓶, 室温下反应30min后, 升高温度到80℃, 反应24h。待反应完成后, 旋蒸除去反应体系内的大部分水分, 得到BIL-2粗产品。用干燥的乙醚、乙酸乙酯洗涤粗产品3-5次。将得到的BIL-2置于80℃真空干燥箱干燥24h, 获得BIL-2。

[0048] 制备BIL-3: 称取2.0g ($10 \times 10^{-3}\text{mol}$) 上述制备的离子液体前驱体置于50mL圆底烧瓶中, 将等摩尔量60wt%的四氟硼酸逐滴加入烧瓶, 室温下反应30天后, 在40℃下旋蒸除去反应体系内的大部分水。用干燥的乙醚、乙酸乙酯洗涤粗产品3-5次, 在高真空 (0-10Pa), 40

℃条件下干燥48h,得到BIL-3。

[0049] 制备BIL-4,BIL-5:称取4.0g (0.048mol) 离子液体前驱体置于50mL圆底烧瓶中,将等摩尔量的硫酸(合成BIL-4)或三氟甲磺酸(合成BIL-5)逐滴加入烧瓶,室温下反应60min后,升高油浴温度至80℃,反应24h。待反应完成冷却至室温后,将所获得的离子液体粗产品溶解于20mL干燥后的乙腈,形成离子液体乙腈溶液,加入5g活性炭搅拌30min,过滤除去活性炭,旋蒸除去乙腈溶液后得到浅黄色油状液体。用乙醚,乙酸乙酯洗涤粗产品3-5次。将得到的离子液体分别置于80℃、高真空(0-10Pa)条件下干燥24h,分别得到BIL-4、BIL-5。

[0050] 定性表征BIL-4:¹H NMR (600MHz, D₂O-d₂, 298K) : δ (ppm) 8.65 (s, 1H) , 7.42 (t, J=1.2Hz, 1H) , 7.34 (t, J=1.2Hz, 1H) , 4.20 (t, J=7.2Hz, 2H) , 3.83 (s, 3H) , 2.82 (t, J=7.2Hz, 2H) , 2.23 (t, J=7.2Hz, 2H) ;¹³C {¹H} NMR (150MHz, D₂O-d₂, 298K) : δ (ppm) 136.4, 123.8, 122.2, 47.8, 47.3, 35.9, 25.2。

[0051] 定性表征BIL-5:¹H NMR (600MHz, D₂O-d₂, 298K) : δ (ppm) 8.66 (s, 1H) , 7.43 (s, 1H) , 4.28 (t, J=7.2Hz, 2H) , 3.80 (s, 3H) , 2.85 (t, J=7.8Hz, 2H) , 2.23 (p, J=7.2Hz, 2H) ;¹H NMR (600MHz, CD₃CN-d₃, 298K) : δ (ppm) 10.92 (s, 1H) , 8.51 (s, 1H) , 7.42 (s, 1H) , 7.35 (s, 1H) , 4.32 (t, J=7.2Hz, 2H) , 3.84 (s, 3H) , 3.10 (t, J=7.2Hz, 2H) , 2.33 (p, J=7.2Hz, 2H) ;¹⁹F {¹H} NMR (564MHz, CD₃CN-d₃, 298K) : δ (ppm) -79.27 ;¹³C {¹H} NMR (150MHz, D₂O-d₂, 298K) : δ (ppm) 136.4, 123.8, 122.4, 47.8, 47.5, 35.9, 25.0。

[0052] 制备BIL-6:首先将甲基咪唑(5.0g, 0.6mol)溶于100mL干燥二氯甲烷,逐滴加入等摩尔的氯磺酸。反应液在25℃下搅拌30min,生成白色絮状固体,静置5min后,将二氯甲烷上清液倾倒入反应瓶。剩余的白色固体产物用干燥的二氯甲烷洗涤3-5次之后,用真空油泵抽出剩余有机溶剂(0~10Pa)。然后加入等摩尔量三氟甲磺酸,在减压条件下不断搅拌,抽出副产物HCl,得到BIL-6粗产品。将粗产品用干燥乙醚洗涤3-5次后真空干燥,得到BIL-6。

[0053] 制备BIL-7:合成方法同BIL-4的合成,区别在于合成前驱体时用等摩尔量的1,4-丁磺内脂代替1,3-丙磺内脂。

[0054] 制备BIL-8:合成方法同BIL-4的合成,区别在于合成前驱体时用等摩尔量的N-丁基咪唑代替N-甲基咪唑。

[0055] 制备BIL-9:将咪唑(15.0g, 0.220mol)与等摩尔量的NaOH直接混合,95℃下反应8h,在110℃下真空干燥4h,得到咪唑钠盐。将所得咪唑钠盐与100mL四氢呋喃在室温下混合,迅速加入0.9当量1-溴十二烷。混合液在65℃下搅拌反应过夜。待反应完成后,将反应液冷却至室温,过滤得到淡黄色滤液。将溶剂通过旋蒸除去,得到1-十二烷咪唑粗品。将粗产品溶于250mL二氯甲烷,加入10g活性炭和5g MgSO₄,搅拌15min后过滤。滤液通过旋蒸除去溶剂,最后获得浅黄色产品。

[0056] 取浅黄色1-十二烷咪唑产品0.030mol与甲苯(10mL)置于50mL三口烧瓶混合,在0℃下搅拌均匀。称取等摩尔量1,3-丙磺内酯逐滴加入溶液内。1h后,将油浴温度升高到90℃,回流反应24h。反应完成之后,待反应液冷却至室温,通过布氏漏斗,过滤甲苯溶剂,得到两性离子液体前驱体粗产品。用乙酸乙酯洗涤3-5次过滤后,将乳白色固体置于高温真空干燥箱,在80℃下干燥48h,得到乳白色蜡状两性离子液体前驱体。

[0057] 将上述获得的离子液体前驱体置于50mL圆底烧瓶中,逐滴加入0.025mol, 98wt%的三氟甲磺酸,室温下反应60min后,升高油浴温度至80℃反应48h。待反应完成冷却至室温

后,将所获得的离子液体粗产品溶解于20mL干燥后的乙腈,形成离子液体乙腈溶液,加入5g活性炭搅拌30min,过滤除去活性炭,旋蒸除去乙腈溶液后得到浅黄色油状液体。用干燥的乙醚、乙酸乙酯洗涤粗产品3-5次。将得到的离子液体分别置于80℃、高真空(0~10Pa)干燥箱干燥24h,得到BIL-9。

[0058] 实施例1-16

[0059] 将含有醛基杂质的1,3-丙二醇溶液预热至60-140℃,用泵打入250mL至搅拌釜式反应器,添加磺酸类离子液体至浓度为0.1-10wt%,进行脱醛反应,反应时间0.5-6h。对处理后的1,3-丙二醇进行蒸馏,塔板数16-40,塔釜温度为138-155℃,回流比2:1-15:1,塔顶压力为1-10kPa。具体的操作条件以及处理效果见下表,脱醛处理前原料中醛基含量为792ppm。

[0060] 表1不同磺酸离子液体的脱醛工艺及效果

[0061]

	离子液体种类	处理温度(℃)	停留时间(h)	离子液体用量	精馏塔塔板数	塔釜温度(℃)	操作压力(kPa)	回流比	处理后醛基含量(ppm)	产品纯度
实施例 1	BIL-1	60	2	10.0%	40	144	3	10:1	<10	99.70%
实施例 2	BIL-2	70	6	1.5%	27	155	10	10:1	<10	99.71%
实施例 3	BIL-3	90	2	1.0%	40	141	1.2	10:1	<10	99.73%
实施例 4	BIL-4	80	2	1.0%	30	142	2.5	10:1	<10	99.70%
实施例 5	BIL-4	90	2	1.0%	16	138	1.2	15:1	<10	99.70%
实施例 6	BIL-4	100	2	2.0%	40	138	1	15:1	<10	99.75%
实施例 7	BIL-4	90	1	2.0%	27	155	10	10:1	<10	99.72%
实施例 8	BIL-4	90	3	0.1%	30	145	4	15:1	<10	99.70%
实施例 9	BIL-5	80	2	1.5%	40	143	3	8:1	<10	99.72%
实施例 10	BIL-5	90	2	1.5%	40	143	3	5:1	<10	99.70%
实施例 11	BIL-5	100	3	2.0%	40	141	1.2	10:1	<10	99.72%
实施例 12	BIL-5	140	1	0.5%	40	141	1.2	15:1	<10	99.70%
实施例 13	BIL-6	90	6	0.8%	30	152	1.3	10:1	<10	99.71%
实施例 14	BIL-7	80	0.5	1.5%	40	143	2	10:1	<10	99.71%
实施例 15	BIL-7	90	2	2.0%	40	140	2	2:1	<10	99.71%
实施例 15	BIL-8	90	2	1.0%	40	143	2	10:1	<10	99.70%
实施例 16	BIL-9	90	2	1.0%	40	139	1.8	2:1	<10	99.70%
对比例 1	1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐	80	2	2.0%	40	140	2	10:1	179	99.30%
对比例 2	酸性白土	80	2	2.0%	40	140	2	10:1	47	99.48%
对比例 3	磺酸树脂	80	2	2.0%	40	140	2	10:1	18	99.57%