



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102245551 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200980149226. 5

(22) 申请日 2009. 11. 03

(30) 优先权数据

102008060888. 2 2008. 12. 09 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/064500 2009. 11. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02010/066513 DE 2010. 06. 17

(71) 申请人 赢创斯托豪森有限公司

地址 德国克雷菲尔德

(72) 发明人 G·施托尼奥 G·鲍姆加藤

F·F·库平格

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张秋林 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 45/52(2006. 01)

C07C 45/78(2006. 01)

C07C 45/79(2006. 01)

C07C 45/82(2006. 01)

C07C 47/22(2006. 01)

B01J 19/00(2006. 01)

C07C 57/055(2006. 01)

D01F 6/16(2006. 01)

D06M 16/00(2006. 01)

C08F 20/06(2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 6 页

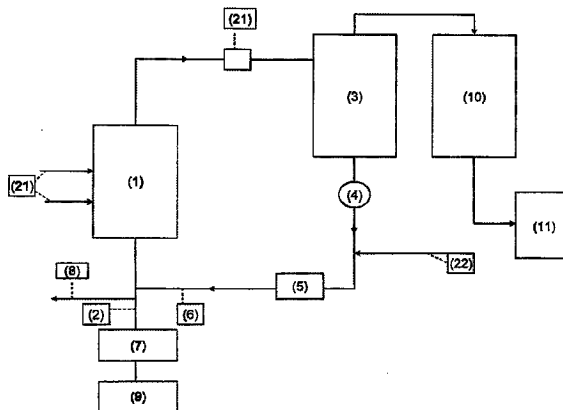
(54) 发明名称

包括粗甘油相再生的制备丙烯醛的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备丙烯醛的方法,该方法包括以下步骤:(a) 在丙烯醛反应区中使含水甘油相 G1 脱水从而获得含水丙烯醛反应相;(b) 将含水丙烯醛反应相至少部分分离为富含丙烯醛的丙烯醛相和贫含丙烯醛(与丙烯醛相相比)的残余相 R1,其中残余相 R1 含有甘油、水以及除甘油和水外的各种剩余物;(c) 将残余相 R1 的至少一部分在步骤(a)中再循环;其中 i) 从含有不同于甘油和水的剩余物的甘油相 G2 中分离和由此获得所述剩余物的至少一种,将纯化的甘油相 G2 立即供给丙烯醛反应区,或者 ii) 将至少一种不同于甘油和水的剩余物从通过将甘油相 G2 与贫含丙烯醛的残余相 R1 混合获得的混合物相 M1 中分离出来,并将由此获得的纯化混合物相 M1 供给丙烯醛反应区。本发明还涉及制备丙烯酸、吸水性聚合物成形物、复合物或卫生制品的方法,用于进行该方法的装置及其应用,纯化甘油相的方法和甘油相的应用。

CN 102245551 A



1. 一种制备丙烯醛的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 在丙烯醛反应区中使含水甘油相 G1 脱水以产生含水丙烯醛反应相;
 - (b) 将含水丙烯醛反应相至少部分分离为富含丙烯醛的丙烯醛相和与丙烯醛相相比丙烯醛低的残余物相 R1,其中残余物相 R1 含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质;
 - (c) 将残余物相 R1 的至少一部分再循环到步骤 (a) 中;其中
 - i) 将含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G2 中存在的残余物质的至少一种从甘油相 G2 中分离,并将以这种方式获得的纯化的甘油相 G2 直接供入丙烯醛反应区,或者
 - ii) 将除甘油和水外的残余物质的至少一种从通过将含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G2 与低丙烯醛残余物相 R1 混合获得的混合相 M1 中分离出来,并将以这种方式获得的纯化的混合相 M1 供入丙烯醛反应区。
2. 一种制备丙烯酸的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (A1) 通过权利要求 1 要求的方法提供富含丙烯醛的丙烯醛相;
 - (A2) 将来自步骤 (A1) 的富含丙烯醛的丙烯醛相氧化以产生丙烯酸相;和
 - (A3) 任选将丙烯酸相后处理以产生丙烯酸。
3. 一种制备聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (P1) 在聚合相中通过权利要求 2 要求的方法提供丙烯酸相或丙烯酸;
 - (P2) 将聚合相聚合以产生聚合物。
4. 前述权利要求中任一项要求的方法,其中除纯化的甘油相 G2 或纯化的混合相 P1 外将其它甘油相 G3 供入丙烯醛反应区中。
5. 权利要求 4 要求的方法,其中甘油相 G3 和 G2 在它们的甘油含量或盐含量或它们的除甘油外的有机化合物含量或者在这些含量中的至少两种上不同。
6. 权利要求 4 或 5 要求的方法,其中甘油相 G3 比甘油相 G2 具有更高的甘油含量。
7. 权利要求 4-6 中任一项要求的方法,其中甘油相 G3 比甘油相 G2 具有更低的盐含量。
8. 权利要求 4-7 中任一项要求的方法,其中甘油相 G3 比甘油相 G2 具有更低的除甘油外的有机化合物含量。
9. 权利要求 4-8 中任一项要求的方法,其中甘油相 G2 是在甘油三酯的解离或酯交换中作为反应产物获得的粗甘油相。
10. 权利要求 4-9 中任一项要求的方法,其中甘油相 G3 或甘油相 G2 或这两种甘油相含有盐、脂肪酸、皂、甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯和甘油缩合产物作为残余物质。
11. 权利要求 4-10 中任一项要求的方法,其中甘油相 G3 在甘油三酯的解离或酯交换中得到的粗甘油的蒸馏中作为馏出物获得。
12. 权利要求 11 要求的方法,其中在粗甘油蒸馏中获得的底部产物的至少一部分通过盐分离器,并随后将其送回粗甘油的蒸馏中。
13. 前述权利要求中任一项要求的方法,其中通过以下分离方法中的至少一种进行按照可选方案 i) 或 ii) 的去除:
 - α 1 蒸馏;
 - α 2 过滤,优选纳滤或反渗透;

- α 3 电渗析；
- α 4 离子交换处理。
14. 权利要求 13 要求的方法，其中过滤选自微滤、超滤、反渗透、纳滤及其至少两种。
15. 权利要求 14 要求的方法，其中通过纳滤或反渗透或二者进行分离。
16. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中在根据可选方案 i) 或 ii) 的分离中至少部分地去除至少一种伴随盐。
17. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中根据可选方案 i) 或 ii) 的分离通过聚合物纳滤膜进行。
18. 权利要求 17 要求的方法，其中分离使用包括聚合物纳滤膜的卷绕组件进行。
19. 权利要求 18 要求的方法，其中卷绕组件具有至少 40mm 的进料隔离体。
20. 权利要求 17-19 中任一项要求的方法，其中聚合物纳滤膜由聚酰胺或聚醚砜制成。
21. 权利要求 17-20 中任一项要求的方法，其中分离以至少 90 重量%的渗透物收率进行。
22. 权利要求 17-21 中任一项要求的方法，其中通过聚合物纳滤膜的分离在高于 40℃ 的温度下进行。
23. 权利要求 17-22 中任一项要求的方法，其中通过聚合物纳滤膜的分离在大于 30 巴的可透膜压下进行。
24. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中根据可选方案 i) 或 ii) 的分离通过过滤，接着通过电渗析进行。
25. 权利要求 24 要求的方法，其中电渗析之后是渗透纯化。
26. 权利要求 24 或 25 要求的方法，其中电渗析或渗透纯化之后是离子交换处理。
27. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中在制备丙烯醛的方法中将甘油相 G1 的部分甘油循环。
28. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中丙烯醛反应区含有脱水催化剂。
29. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中丙烯醛反应相含有除水外的液体。
30. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中丙烯醛反应区含有金属或金属化合物或二者。
31. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中在丙烯醛反应区末端的丙烯醛反应相基于丙烯醛反应相含有比例小于 50 重量%的甘油。
32. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中在丙烯醛反应区末端的丙烯醛反应相基于丙烯醛反应相含有比例为 0.1-50 重量%的丙烯醛。
33. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中在根据工艺步骤 (b) 的贫化之前丙烯醛反应相处于比贫化期间更高的压力下。
34. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中在根据工艺步骤 (b) 的贫化之前丙烯醛反应相中的丙烯醛浓度比贫化后高至少 5%。
35. 前述权利要求中任一项要求的方法，其中使用夹带气体。
36. 一种用于制备丙烯醛的设备，所述设备包括以流体传导方式连接的如下装置：
- 用于将甘油相中的甘油转化为丙烯醛的反应器 (1)，
 - 将含水甘油相供入反应器 (1) 的装置 (2)，

- 用于移出丙烯醛的蒸馏单元 (3),
- 用于将贫化的丙烯醛相分离出来的分离装置 (4),
- 用于将贫化的丙烯醛相纯化或用于将含水甘油相纯化的纯化装置 (5), 和
- 将分离装置 (4)、纯化装置 (5) 和反应器 (1) 以流体传导方式连接的返回管线 (6)。

37. 权利要求 36 要求的设备, 其中纯化装置 (5) 选自过滤单元 (12)、反渗透装置 (13)、电渗析单元 (14)、离子交换单元 (15) 及其至少两种的组合。

38. 权利要求 37 要求的设备, 其中过滤单元包括至少一种微滤器 (16)、超滤器 (17)、纳滤器 (18) 或其至少两种的组合。

39. 权利要求 36-38 中任一项要求的设备, 其中纯化装置 (5) 包括纳滤器 (18)。

40. 权利要求 39 要求的设备, 其中纳滤器 (18) 包括聚合物纳滤膜。

41. 权利要求 40 要求的设备, 其中纳滤器由包括聚合物纳滤膜的卷绕组件制成。

42. 权利要求 41 要求的设备, 其中卷绕组件具有至少 40mm 的进料隔离体。

43. 权利要求 40-42 中任一项要求的设备, 其中聚合物纳滤膜由聚酰胺或聚醚砜制成。

44. 权利要求 36-43 中任一项要求的设备, 所述设备包括用于由甘油酯生产甘油的反应器 (9)。

45. 一种用于制备丙烯酸的设备, 其中将权利要求 36-44 中任一项要求的用于制备丙烯醛的设备以流体传导方式与用于氧化丙烯醛的氧化反应器 (10) 连接。

46. 一种用于制备聚合物的设备, 其中将权利要求 45 要求的设备以流体传导方式与聚合反应器 (11) 连接。

47. 权利要求 1-35 中任一项要求的合成丙烯醛的方法, 其中使用权利要求 36-46 中任一项要求的设备。

48. 权利要求 2-35 中任一项要求的制备丙烯酸的方法, 其中使用权利要求 47 要求的设备。

49. 权利要求 3-35 中任一项要求的制备聚合物的方法, 其中使用权利要求 48 要求的设备。

50. 一种含有可通过权利要求 3-35 和 49 中任一项要求的方法获得的聚合物, 优选吸水性聚合物结构体的卫生制品。

51. 可通过权利要求 1-35 或 47 中任一项要求的方法获得的丙烯醛或可通过权利要求 2-35 或 48 中任一项要求的方法获得的丙烯酸或二者作为以下物品的基础或在以下物品中的用途: 纤维, 膜, 模塑组合物, 织物和皮革助剂, 絮凝剂, 涂料, 油漆和清漆, 泡沫, 膜, 缆线, 密封材料, 吸液卫生制品, 特别是尿布和卫生巾, 植物或真菌生长调节剂或作物保护剂的载体, 建筑材料添加剂, 包装材料或土壤添加剂。

52. 含有或基于可通过权利要求 1-35 或 47 中任一项要求的方法获得的丙烯醛或可通过权利要求 2-35 或 48 中任一项要求的方法获得的丙烯酸或二者的纤维, 膜, 模塑组合物, 织物和皮革助剂, 絮凝剂, 涂料, 油漆或清漆, 泡沫, 膜, 缆线, 密封材料, 吸液卫生制品, 特别是尿布和卫生巾, 植物或真菌生长调节剂或作物保护剂的载体, 建筑材料添加剂, 包装材料或土壤添加剂。

53. 一种纯化含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G4 的方法, 其中甘油相 G4 基于甘油相 G4 的总重量具有 20-80 重量%的甘油含量, 将甘油相 G4 进行纳滤以产

生纯化的甘油相 G5。

54. 权利要求 53 要求的方法,其中甘油相 G4 基于甘油相 G4 的总重量具有大于 30 重量%的甘油含量。

55. 权利要求 54 要求的方法,其中甘油相 G4 基于甘油相 G4 的总重量具有大于 40 重量%的甘油含量。

56. 权利要求 55 要求的方法,其中甘油相 G4 基于甘油相 G4 的总重量具有大于 50 重量%的甘油含量。

57. 权利要求 53-56 中任一项要求的方法,其中在纯化中至少部分地将至少一种伴随盐从甘油相 G4 中去除。

58. 权利要求 53-57 中任一项要求的方法,其中纯化通过聚合物纳滤膜进行。

59. 权利要求 58 要求的方法,其中纯化使用包括聚合物纳滤膜的卷绕组件进行。

60. 权利要求 59 要求的方法,其中卷绕组件具有至少 40mm 的进料隔离体。

61. 权利要求 58-60 中任一项要求的方法,其中聚合物纳滤膜由聚酰胺或聚醚砜制成。

62. 权利要求 58-61 中任一项要求的方法,其中通过聚合物纳滤膜的纯化在高于 40°C 的温度下进行。

63. 权利要求 58-62 中任一项要求的方法,其中通过聚合物纳滤膜的纯化在大于 30 巴的可透膜压下进行。

64. 权利要求 58-63 中任一项要求的方法,其中渗透物收率为至少 90 重量%。

65. 通过权利要求 53-64 中任一项要求的方法获得的纯化的甘油相 G5 在权利要求 1-35 中任一项要求的方法中作为甘油相 G3 的用途。

包括粗甘油相再生的制备丙烯醛的方法

[0001] 本发明总体上涉及制备丙烯醛、丙烯酸和吸水性聚合物结构体的方法以及用于进行该方法的设备及其用途,纯化甘油相的方法和甘油相的用途。

[0002] 丙烯酸是塑料工业中的重要原料,因为可将它进一步加工形成聚丙烯酸酯和共聚物。丙烯醛用作丙烯酸工业合成中的原料。制备丙烯醛的重要工业方法为甘油的部分氧化。其以甘油酯的解离或酯交换大量获得。

[0003] 在这种甘油酯解离方法或甘油酯酯交换方法中,取决于所用制备方法,获得约70-90%浓度,经常75-85%浓度但是通常约80%浓度的含有其它组分的粗甘油。最多的次级组分经常为约1-约20%的水。此外,通常存在各种无机酸的钠盐和钾盐,例如盐酸、硫酸或磷酸的盐。在一些情况下,还存在有机酸的盐,例如柠檬酸的盐。此外,在该粗甘油中存在游离脂肪酸和皂。不期望的有机组分称作 MONG(代表“非甘油有机物质”)。

[0004] 当在随后合成方法中按工业规模使用以这种方式制备的粗甘油时,盐,特别是氯化物导致腐蚀问题。因此必须将它们从粗甘油中去除。在丙烯醛的后续合成中,粗甘油的有机组分可导致不期望的副产物和纯化问题。此外,它们可如同盐那样对催化剂具有不期望的影响并且导致碳沉积。

[0005] 由 WO-A-2006/092272 获知一种由甘油制备丙烯醛并进一步处理以产生丙烯酸的方法。此处,通过甘油三酯解离获得甘油并将其直接进一步处理以产生丙烯醛。通过蒸馏实现丙烯醛从反应混合物中的分离。在该方法中,甚至去除了高沸点组分。将含有高比例的水和甘油的剩余混合物再循环到用于丙烯醛合成的原始反应混合物中。

[0006] DE-A-10 2005 028 624 中描述了其它方法。此处,由含水甘油相制备丙烯醛。使丙烯醛从所得反应产物中贫化。将贫化的反应相在回路中再循环到反应区,使得可将未反应的甘油转化为丙烯醛。

[0007] 因为通过其将未反应的甘油返回到合成中的回路,WO-A-2006/092272 和 DE-A-10 2005 028 624 的方法具有使总体较高比例的所用甘油反应的优点。

[0008] 然而,在这些方法中缺点是部分不期望的副产物,特别是盐和氯离子干扰长期大规模工业应用并且导致提高的停工期。因此 WO-A-2006/092272 提出通过膜纯化来自高沸点化合物分离器的含有水和甘油的混合物。然而,这仅部分缓解所述缺点。即便可以,但通过这种膜也不能够将许多组分,特别是盐和氯离子完全去除。这可导致的问题是当长期进行反应时不期望的组分逐渐积聚在回路中并且这些不利地影响了反应或通过腐蚀损害设备部件。

[0009] 本发明的目的是至少部分克服由现有技术产生的缺点中的至少一个。

[0010] 此外,应该提供制备丙烯酸及丙烯酸的聚合产物,例如特别适合于工业应用的吸水性聚合物结构体的改进方法。应该提供首先可简单且有效地进行,其次当进行该方法时获得或积聚非常少量的不期望的副产物的方法。本发明的方法应该使得能够在一个设备中非常有效地利用反应组分。特别地,在根据本发明的方法中应该非常少量的盐和氯离子发生积聚,使得不发生或至少减少腐蚀损害和对氧化反应的不利作用,所有都以简单操作进行而没有很大中断。

[0011] 本发明的其它目的是提供制备丙烯醛及后续产物的联合方法,其中可在回路中不中断的情况下理想地进行这种制备方法。

[0012] 本发明的其它目的是阻止副产物例如盐和有机组分在甘油溶液供入步骤中的积聚,使得该方法还允许使用例如在生物柴油生产中作为副产物获得的粗甘油。

[0013] 本发明的其它目的是以最佳的方式将所述方法与上游和下游工艺结合,使得可以以简单的联合方法和/或使用单一设备进行所述方法。这特别适用于制备丙烯酸及丙烯酸的聚合产物例如吸水性聚合物结构体的方法。

[0014] 本发明的其它目的是提供制备丙烯醛和后续产物的方法,其中可以以适合于工业应用且可用于制备丙烯醛及其后续产物的非常廉价和节能的方式纯化含有甘油的起始溶液和中间体,特别是在脂肪解离或生物柴油生产中获得的粗甘油。就进行所述方法的理想连续方式而言这是特别适合的。

[0015] 本发明的另一目的是提供纯化甘油相,优选以甘油酯解离方法或甘油酯交换方法获得的粗甘油的方法,通过该方法可特别有效地纯化甘油相。

[0016] 表明类型的权利要求的主题为实现这些目的中的至少一个作出了贡献,其中次要和从属权利要求限定本发明的优选实施方案。

[0017] 特别地,根据本发明用于制备丙烯醛的方法作出了贡献,所述方法包括以下步骤:

[0018] (a) 在丙烯醛反应区中使含水甘油相 G1 脱水以产生含水丙烯醛反应相;

[0019] (b) 将含水丙烯醛反应相至少部分分离为富含丙烯醛的丙烯醛相和与丙烯醛相比丙烯醛低的残余物相 R1,其中残余物相 R1 含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质;

[0020] (c) 将残余物相 R1 的至少一部分再循环到步骤 (a);

[0021] 其中

[0022] i) 将含有水、甘油以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G2 中存在的残余物质的至少一种从甘油相 G2 分离出并将以这种方式获得的纯化的甘油相 G2 直接供入丙烯醛反应区,或者

[0023] ii) 将除甘油和水外的残余物质的至少一种从通过将含有水、甘油以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G2 与低丙烯醛残余物相 R1 混合获得的混合相 M1 中分离出并将以这种方式获得的纯化的混合相 M1 供入丙烯醛反应区。

[0024] 低丙烯醛残余物相 R1 中存在的可能残余物质原则上是在甘油脱水成为丙烯醛中形成的所有副产物以及在用于工艺步骤 (a) 的含水甘油相 G1 中存在的那些副产物和可能在脱水时由其形成的后续产物。残余物质的比例通常为 0.001-20 重量%,优选 0.001-10 重量%,特别优选 0.001-5 重量%,在每种情况中基于低丙烯醛残余物相 R1。固体例如焦油产物或碳化产物、丙烯醛的低聚物和甘油的低聚物或者这些低聚物的焦油产物或碳化产物是特别重要的。

[0025] 根据本发明制备丙烯酸的方法作出了其它贡献,所述方法包括以下步骤:

[0026] (A1) 通过本发明上述制备丙烯醛的方法提供富含丙烯醛的丙烯醛相;

[0027] (A2) 将来自步骤 (A1) 的富含丙烯醛的丙烯醛相氧化,优选在气相催化剂上气相氧化以产生丙烯酸相;以及

[0028] (A3) 任选将丙烯酸相后处理以产生丙烯酸。

[0029] 此外,根据本发明制备聚合物的方法作出了贡献,所述方法包括以下步骤:

[0030] (P1) 在聚合相中通过本发明上述制备丙烯酸的方法提供丙烯酸相或丙烯酸;

[0031] (P2) 使聚合相聚合以产生聚合物。

[0032] 制备丙烯醛的方法通常由现有技术可知。在该方面,参考 W0-A-2006/092272 和 DE-A-10 2005 028 624。在此通过引用将这两个申请的主题,特别是公开的合成丙烯醛、丙烯酸和吸水性聚合物结构体的方法以及设备明确结合。可在这些方法中使用根据本发明可选方案 i) 和 ii) 的纯化。

[0033] 在本发明制备丙烯醛的方法的步骤 (a) 中,在丙烯醛反应区中使含水甘油相 G1 脱水以产生含水丙烯醛反应相。此处,术语“丙烯醛反应区”是指其中进行甘油脱水以形成丙烯醛的设备部分。

[0034] 在本发明的优选实施方案中,可在液相中进行甘油脱水。在本发明的其它优选实施方案中,在气相中进行脱水。还可在其中将液相和气相脱水结合的组合方法中进行脱水。

[0035] 关于这点,通过引用将 W0-A-2006/092272 中公开的相应方法明确结合。

[0036] 根据本发明,丙烯醛反应区中的压力优选为至少 50 巴,优选至少 80 巴,特别优选至少 120 巴,更优选至少 140 巴。因而将丙烯醛反应区设计为压力区,在其开始与压力产生器(例如泵)结合,并在其末端与压力调节器(例如压力阀,更优选调压阀)结合。工艺步骤 (a) 中的脱水反应至少在部分丙烯醛反应区中进行。丙烯醛反应区通常至少部分为管状并设计为 500 巴的最高压力和 600°C 的最高温度,其足以进行本发明的方法。

[0037] 此外,根据本发明,丙烯醛反应区中的温度优选为至少 80°C,优选至少 180°C,特别优选至少 230°C,更优选至少 280°C,甚至更优选至少 320°C。所述温度首先可通过丙烯醛反应区的压力条件以及通过适当地加热丙烯醛反应区得到。一般而言,对丙烯醛反应区中的压力和 / 或温度条件进行选择以使得丙烯醛反应相,特别是其中存在的水至少接近或至少部分位于超临界范围。

[0038] 此外,在根据本发明的方法中,优选丙烯醛反应区除了反应混合物外还含有脱水催化剂。在每种情况中基于丙烯醛反应相中使用的甘油的量,其优选以 0.001 : 1000-10 : 1000,更优选 0.01 : 1000-5 : 1000,特别优选 0.04 : 1000-1 : 1000 的量存在。

[0039] 在本发明方法的优选实施方案中,脱水催化剂可作为酸或碱或其组合存在。如果脱水催化剂作为酸存在,其为除水之外同样起着强酸(其具有接近超临界范围或在超临界范围之内的酸性性质)作用的化合物。如果脱水催化剂为酸,可为无机酸和有机酸。无机酸特别可为含磷酸(例如 H_3PO_4)、含硫酸(例如 H_2SO_4)、含硼酸(例如 $B(OH)_3$) 或其混合物。在脱水催化剂的其它实施方案中,其作为超酸存在,根据定义其具有 < -1 的低 pK_a 。当脱水催化剂作为有机酸存在时,优选烷基磺酸,其中特别优选三氟甲磺酸或甲磺酸或其混合物。可用于脱水催化剂的碱特别为铝、镧、碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物、磷酸盐、焦磷酸盐、磷酸氢盐或碳酸盐或其至少两种的混合物,在每种情况中其还可以是负载的。

[0040] 此外,脱水催化剂可在室温下作为固体或液体存在。作为固体存在的脱水催化剂还包括在固体载体上固定的液体脱水催化剂。优选的固体脱水催化剂特别为含有二氧化硅的化合物,例如沸石。此外还可为 Ti、Zr 或 Ce 氧化物、硫酸盐化的氧化物和磷酸盐化的氧化物或其至少两种的混合物。DE-A-42 38 493 中详细地描述了一系列脱水催化剂,所以关

于这点通过引用将该文献的公开内容结合。

[0041] 此外,在本发明方法中丙烯醛反应相优选含有除水外的液体。当使用液体脱水催化剂时,该液体还应该不同于催化剂。这些液体具有增溶剂的作用。一般而言,这种类型的可能液体为在 20℃ 下可与水混溶的有机化合物,并且其含有至少一个杂原子,优选两个杂原子,且其对丙烯醛反应相的其它组分呈惰性。这种液体为例如羟基哌啶,或例如环丁砜、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二噁烷、三噁烷或 γ -丁内酯的非质子极性液体。此外,显示整合作用的化合物或化合物溶液可以作为液体。关于这点,可能的是例如可以商品名 **Versene[®]**、**Versenex[®]**、**Entarex[®]**或**Detarex[®]**得到的EDTA、NTA或DPTA或者冠醚。

[0042] 此外,在本发明的方法中,优选含有金属或金属化合物或二者的丙烯醛反应区。此处优选一价、二价或多价金属或金属化合物。此外,该金属或这些金属化合物优选与用于构建丙烯醛反应区的金属不同。同样,在本发明的实施方案中,将这些金属或金属化合物通过粘合剂直接或间接固定到用于构建丙烯醛反应区的材料上。然而,这些金属或金属化合物还可以颗粒形式存在于丙烯醛反应区中。一般而言,优选这些金属或金属化合物不会随液流或气流排出丙烯醛反应区。除了将这些金属或金属化合物固定之外,在这些金属或金属化合物以颗粒形式存在的情况下,这还可通过存在于丙烯醛反应区中的筛网或过滤器实现。此外,在本发明方法的一个实施方案中,对金属或金属化合物进行选择以使上述液体能够与这些金属或金属化合物配位或甚至络合。此外,在本发明的方法中,优选这些金属作为金属化合物存在,特别优选与配体络合的金属盐或金属。可能的配体特别为一氧化碳例如羰基、三苯基膦、Cp、Cp*或AcAc。所述金属盐特别以它们的硫酸盐或磷酸盐的形式使用。可以提及的金属为锡,特别是硫酸锡,锌,特别是硫酸锌,锂,特别是硫酸锂,镁,特别是硫酸镁,铜,特别是硫酸铜,钡,特别是羰基钡络合物,其通常以乙酸盐使用,铯,特别是羰基铯络合物,其通常以乙酸盐使用,钕,特别是羰基钕络合物,其通常以乙酸盐使用,铁,特别是羰基铁络合物,钴,特别是羰基钴络合物,铯,特别是乙酸盐,以及镧系元素,特别是镧,或其至少两种的混合物。所述金属优选以与络合剂的盐,通常还在一氧化碳的存在下使用。可以提及的其它金属化合物为杂多酸。在这些杂多酸中,优选如下那些:当金属(例如铬、钨或钼)和非金属(优选磷)的不同酸分子结合时随着水的消除而形成的杂多酸。杂多酸为例如磷钨酸、硅钨酸或硅钼酸以及相应的钒化合物。

[0043] 此外,在本发明方法中,丙烯醛反应区中丙烯醛反应相的停留时间优选为 1-10,000 秒,更优选 5-1,000 秒,特别优选 10-500 秒。

[0044] 此外,在本发明方法中已经发现丙烯醛反应相含有 0.0001-10 重量%,优选 0.001-7 重量%,更优选 0.005-5 重量%的一氧化碳是有帮助的,在每种情况中基于丙烯醛反应相。该措施可能有利地减少次级组分的量。

[0045] 此外,在本发明的方法中,优选在丙烯醛反应区末端的丙烯醛反应相含有 < 50 重量%,优选 < 25 重量%,更优选 < 15 重量%比例的甘油,在每种情况中基于丙烯醛反应相。在进行工艺步骤 (b) 后,这些工艺条件可在显著较长时间内获得可供入本发明制备丙烯酸的方法的步骤 (A2) 中的丙烯醛相,而不会明显劣化丙烯醛到丙烯酸的转化。此外,在本发明的方法中在丙烯醛区开始处的甘油浓度通常大于在丙烯醛反应区末端的浓度,并且优选朝着末端连续降低。根据本发明,还优选在丙烯醛反应区末端的丙烯醛反应相含有比例为

0.1-50 重量%，优选 5-45 重量%，甚至更优选 10-40 重量%的丙烯醛，在每种情况中基于丙烯醛反应相。

[0046] 此外，在本发明方法中优选至少部分丙烯醛反应相以气体形式存在。还优选丙烯醛反应区中的丙烯醛反应相以至少两种物态存在。这些物态优选为液态和气态。当至少部分丙烯醛反应相以气体存在时，该丙烯醛反应气相中的丙烯醛浓度优选高于在物态不同于丙烯醛反应气相的丙烯醛反应相部分中的浓度。丙烯醛反应气相中的高丙烯醛浓度使得丙烯醛的部分移出或移出显著更容易，这是因为具有高浓度丙烯醛的丙烯醛反应气相可通过适当的压力调节从丙烯醛反应区排出，并随后可通过减压获得高浓度丙烯醛。

[0047] 以这种方式获得的丙烯醛越纯，就越是除减压（其可例如通过构造为调压阀的压力调节器实现）外不需要通过热交换器冷却或在分离单元中进一步分离（其通常通过蒸馏进行）。在将以这种方式处理的丙烯醛相供入分离单元之前，还可使离开丙烯醛反应区的丙烯醛相通过多个含有减压阀和热交换器且串行连接的单元。丙烯醛反应区中压力调节器之前与该压力调节器之后的压力差优选为至少 30 巴，更优选至少 60 巴，仍更优选至少 100 巴。此外，在本发明的方法中，优选丙烯醛反应区中的丙烯醛至少部分以超临界状态存在，这有助于提高产率。

[0048] 此外，在本发明的方法中有利的是丙烯醛反应相在按照工艺步骤 (b) 部分分离之前比在部分分离期间处于较高的压力下。根据本发明，还优选丙烯醛反应相中的丙烯醛浓度在按照工艺步骤 (b) 部分分离之前比在该部分分离之后高至少 5%，优选高至少 10%，特别优选高至少 50%。此外，在本发明方法中优选使用夹带气体。优选该夹带气体在丙烯醛反应区之前供入并用于排放丙烯醛反应相。关于这点，也有利的是在丙烯醛反应相的气态部分具有尽可能多的丙烯醛。可能的夹带气体原则上是本领域技术人员已知的对参与上述方法的化合物呈惰性的所有气体。这类夹带气体的实例为氮气、空气、CO₂、水或氩气。因此在本发明方法中优选将夹带气体的至少一部分在通过丙烯醛反应区之后送回丙烯醛反应区。该引入可直接在丙烯醛反应区之前或在丙烯醛反应区上游的任何其它位置进行，并且可例如用于形成原料的进料压力，该进料压力可通过适当的泵进一步提高到丙烯醛反应区所需的压力条件。

[0049] 在本发明制备丙烯醛的方法的工艺步骤 b) 中，将含水丙烯醛反应相至少部分分离为富含丙烯醛的丙烯醛相和与丙烯醛相相比丙烯醛低的残余物相 R1，其中残余物相 R1 含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质，所述分离优选通过蒸馏进行，其中残余物相 R1 优选作为底部产物获得。

[0050] 在本发明制备丙烯醛的方法的工艺步骤 (c) 中，将残余物相 R1 的至少一部分再循环到步骤 (a)。

[0051] 本发明制备丙烯醛的方法然后提供了：

[0052] i) 将含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G2 中存在的残余物质的至少一种从甘油相 G2 分离出并将以这种方式获得的纯化的甘油相 G2 直接供入丙烯醛反应区，或者

[0053] ii) 将除甘油和水外的残余物质的至少一种从通过将含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G2 与低丙烯醛残余物相 R1 混合获得的混合相 M1 中分离出并将以这种方式获得的纯化的混合相 M1 直接供入丙烯醛反应区。

[0054] 如就本发明制备丙烯醛的方法的可选方案 i) 所使用的表述“其中将纯化的甘油相 G2 直接供入丙烯醛反应区”意欲表示将纯化的甘油相在没有进一步纯化的情况下供入丙烯醛反应区。然而,这并不排除在纯化的甘油相 G2 进入丙烯醛反应区之前将其它料流例如其它甘油相,特别是例如工业级甘油加入到该纯化的甘油相 G2 中。类似情况还适用于就本发明制备丙烯醛的方法的可选方案 ii) 的表述“其中将以这种方式获得的纯化的混合相 M1 直接供入丙烯醛反应区”。

[0055] 根据本发明,甘油相 G2 优选为在甘油三酯的解离或酯交换中例如在生物柴油生产过程中作为反应产物获得的粗甘油相。

[0056] 甘油相 G2, 优选上述粗甘油通常除甘油和水外还含有其它残余物质,特别来自盐、脂肪酸、皂、甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯和甘油缩合产物。粗甘油的水含量通常为约 5- 约 25 重量%,特别为约 15-20 重量%,在每种情况中基于甘油相 G2, 优选粗甘油。甘油的比例通常为 70-90 重量%,特别为 75-85 重量%,在每种情况中基于甘油相 G2, 优选粗甘油。所述盐特别为无机酸和有机酸的碱金属盐。它们特别为钠盐和钾盐。所述盐通常为盐酸、硫酸、磷酸或柠檬酸的那些盐。应注意的是甘油相 G2, 优选粗甘油相的相应组成首先取决于其是否来源于脂肪的解离或脂肪的酯交换(即例如生物柴油生产),其次取决于用于脂肪解离或酯交换的动物油或植物油或脂肪的纯度。

[0057] 在这种粗甘油相作为甘油相 G2 的情况中,残余物质从甘油相 G2 或者从混合相 M1 的分离是指将来自这些组合物的至少一种残余物质的比例降低至少 10%, 优选至少 20%, 更优选至少 50%, 特别优选至少 80 或 90%。这特别适合于盐或单种离子,特别是氯离子的比例。在本发明的优选实施方案中,将甘油相 G2 中或混合相 M1 中氯离子的比例降低到使得丙烯醛反应相中的氯离子比例 < 50ppm, 优选 < 20ppm, 特别优选 < 5 或 < 10ppm 的程度。在残余物质去除之后甘油相 G2 和 / 或混合相 M1 优选具有这样的纯度,该纯度使得设备发生减少的腐蚀或基本上没有腐蚀和 / 或丙烯醛的合成没有受到不利地影响或不利地影响程度较小。

[0058] 在本发明的特定实施方案中,通过甘油的解离制备粗甘油和后续进一步加工甘油形成丙烯醛以单一连续工艺进行。然而,还可单独地制备粗甘油并将其引入到本发明的方法中。

[0059] 优选通过以下分离方法的至少一种, 优选至少两种, 更优选每一种按照可选方案 i) 或 ii) 进行残余物质的去除:

[0060] (a 1) 蒸馏;

[0061] (a 2) 过滤, 优选选自微滤、超滤、反渗透、纳滤 (nanofiltration) 或其至少两种;

[0062] (a 3) 电渗析;

[0063] (a 4) 离子交换处理;

[0064] (a 5) 用活性炭处理。

[0065] 原则上,可将上述分离方法以本领域技术人员已知且似乎合适的任何顺序组合。此外,还可将相同的分离方法组合两次或更多次, 优选使所述相同的分离方法用不同于这些的至少一种分离方法间隔开。因此,各种分离方法可表示本发明方法的实施方案。由以下符号顺序表示的分离方法的组合和顺序同样各自表示本发明方法的实施方案: $\alpha 1 \alpha 2$ 、 $\alpha 1 \alpha 3$ 、 $\alpha 1 \alpha 4$ 、 $\alpha 2 \alpha 3$ 、 $\alpha 2 \alpha 4$ 、 $\alpha 3 \alpha 4$ 、 $\alpha 2 \alpha 5$ 。根据本发明,特别优选通过纳滤、反渗透

或二者进行分离。此外,可能有利的是通过纳滤接着用活性炭处理进行分离。

[0066] 上述分离方法特别应该使能够在使用粗甘油作为甘油相 G2 时去除至少部分,优选至少 10 重量%,特别优选至少 60 重量%的来自粗甘油的伴随盐。

[0067] 如果通过蒸馏 ($\alpha 1$) 进行分离,则这可以分两个或更多个步骤进行。优选在低于第一步骤中压力的压力下进行第二或各个其它步骤。优选在 20-400 毫巴,优选 30-300 毫巴,特别优选 50-150 毫巴的压力下进行第二或其它步骤。通常在 500 毫巴 -1 巴的压力下进行第一步骤。

[0068] 此外,可通过过滤 ($\alpha 2$) 进行分离。关于这点,在本发明制备丙烯醛的方法的特别优选实施方案(其中使用来自脂肪解离或脂肪酯交换的粗甘油作为甘油相 G2)中,优选按照方法变化形式 i) 和 ii) 的分离通过纳滤、反渗透或这些方法的组合,但特别优选通过纳滤进行。出人意料地发现与纯甘油相反,可在非常高的渗透通量下通过纳滤纯化甘油水溶液例如粗甘油,其中能够分离出粗甘油中存在的相当大部分的盐负荷。

[0069] 纳滤(NF)是介于反渗透和超滤的分离范围之间的膜分离方法。操作压力优选为 0.3-4.0MPa。排阻限优选为 100-3000 道尔顿,特别优选 180-2000 道尔顿。NF 膜的选择性主要由两个不同参数确定。第一,保留率取决于化合物的尺寸,即取决于分子量。然而,NF 膜的保留率和渗透性还显著取决于溶液中盐和化合物的电荷和化合价。一价离子的稀释溶液可很大程度上不受阻碍地穿过 NF 膜,而多价离子(例如硫酸根和碳酸根)很大程度上被保留。

[0070] 优选通过以卷绕组件存在的聚合物纳滤膜进行纳滤。

[0071] 根据错流原理使用的卷绕组件例如由 DE 43 28 407 C1 获知。它们含有将卷绕结构封入其中的罩壳。在这种卷绕组件中,膜具有三个边焊接封闭的袋子形状,其中多孔膜支承体在该袋子内部。将它们与分离编织物(进料隔离体)一起围绕穿孔的中心管卷绕。待过滤的溶液,例如待过滤的粗甘油(进料)在高压下沿着轴向流过膜袋子之间的间隙,其中水和甘油的一部分通过膜渗入袋子中并围绕膜支承体中的中心收集管呈螺旋形流动。渗透物经过与中心管邻接的袋子未焊接的边进入中心管并在那里将其输送出组件。

[0072] 关于这样的卷绕组件,其还有利地具有厚度为至少 40mm,特别优选至少 45mm,最优选至少 50mm 的进料隔离体。

[0073] 对于本发明的目的而言可能的纳滤膜特别是由聚酰胺或聚醚砜制成的聚合物纳滤膜。然而,除这些类型的膜外,原则上还可使用本领域技术人员由现有技术获知的所有纳滤膜。此处特别还可以提及的是基于以下物质的膜:聚砜、聚丙烯腈、聚乙烯、Teflon、多孔碳、陶瓷、纤维素乙酸酯、聚脲、芳族或脂族聚酰胺、磺化聚芳基醚、聚咪唑、聚苯并咪唑、各种氟聚合物、聚醚芳族化合物例如聚酰亚胺或聚咪唑并吡咯烷酮或类似材料。适合于本发明目的其它纳滤膜是特别可从 Microdyn-Nadir GmbH 以商品名“Nadir N30F”以及从 GE Osmonics, USA 以名称“DE SAL 5DK”和“DESAL 5DL”获得的膜。

[0074] 根据本发明特别有利的是使用排阻尺寸为 2000kDa 或更小,特别优选 1500kDa 或更小,甚至更优选 1000kDa 或更小,最优选 500kDa 或更小的纳滤膜。

[0075] 关于通过纳滤进行分离,还优选以至少 90 重量%,特别优选至少 95 重量%,最优选至少 99 重量%的渗透物收率进行分离。

[0076] 此外,在通过纳滤进行分离中,优选在优选高于 40°C,特别优选高于 45°C,最优选

高于 50℃ 的温度下和在优选大于 30 巴,特别优选大于 40 巴,最优选大于 50 巴的可透膜压下进行这种分离。

[0077] 在反渗透中,使用压力以逆转自然渗透过程。将要降低其中特定物质浓度的介质通过半透膜与要提高其中浓度的介质隔开。将第一介质置于必须高于由渗透达到浓度平衡产生的压力的压力下。其结果是溶剂分子可沿着与它们行进进入其中溶解的物质已经具有较低浓度的区域中的“自然”渗透方向相反的方向迁移。超滤主要是压力驱动分离过程,其取决于粒度并基于筛孔效应。超滤膜优选具有 0.5-200nm,特别是 1-100nm 的孔径大小,并且优选能够保持分子量大于 200 道尔顿,特别是大于 300 道尔顿的化合物。

[0078] 除了根据本发明最优选的纳滤外以及除了超滤外,如果通过过滤 ($\alpha 2$) 进行分离,则按照本发明制备丙烯醛的方法的变化形式 i) 和 ii) 还可使用微滤作为分离方法。在微滤 (MF) 中,以优选压力驱动过程使用膜将颗粒从水溶液分离出。微滤是过滤线性尺寸为约 0.02-约 10 μm 的胶体或其它细碎颗粒。MF 的典型操作压力相对低并且为 0.02-0.5MPa。

[0079] 此外,可通过电渗析 ($\alpha 3$) 进行分离。电渗析是其中在电势影响下使离子通过半透膜转移的分离过程。仅带正电荷或带负电荷的离子可透过所用膜,即它们阳离子或阴离子选择性地操作。阳离子选择性膜是含有带负电荷物质的聚合电解质,该聚合电解质保留带负电荷的离子而可透过带正电荷的离子。多个交替结合阴离子-和阳离子选择性膜的室的设置能够将离子从溶液中去掉。所述室位于片状阳极电极和阴极电极之间。该设置能够使溶液的离子在一些室中浓缩,同时它们可在其它室中离开溶液。将具有提高的盐浓度的溶液合并得到“浓缩物”,同时低盐溶液形成“稀释物”。将浓缩的溶液进行循环直到达到最终浓度并随后排放。这种方法特别合适于从水溶液中去掉离子。在另一方面,不能够消除未带电荷的颗粒。阳离子选择性膜优选含有磺化聚苯乙烯,而阴离子选择性膜优选由具有季胺基团的聚苯乙烯制成。在电渗析方法之前溶液的预处理有时是必要的。在特定实施方案中,预先去除悬浮固体,特别是直径大于 10mm 的那些以避免膜孔阻塞。电渗析中可提供流动方向的逆转。以这种方式可实现沉积物的定期去除。

[0080] 此外,还可想到通过离子交换处理 ($\alpha 4$) 进行分离。在通过其将溶解在水中的离子用其它离子置换的设备中进行离子交换处理。这些是例如用离子交换材料即离子交换树脂填充且待处理的溶液通过其流动的柱子。将待置换的离子结合到离子交换材料上,该离子交换材料进而将离子释放到溶液中。根据本发明,优选用质子和羟基离子置换溶液的盐离子使得将盐从溶液中全部去除。在本发明的具体实施方案中,根据本发明的离子交换处理不是电渗析,没有施加电势和 / 或没有使用升高的压力。

[0081] 在本发明方法的特定实施方案中,在方法变化形式 i) 和 ii) 中通过过滤,特别优选纳滤或反渗透,最优选通过纳滤,接着透过电渗析将除水和甘油外的残余物质分离出。关于这点,还可能有利的是电渗析后接着进行渗透纯化,优选通过反渗透进一步纯化,其中电渗析或反渗透后则能够接着进行离子交换处理。

[0082] 在本发明方法的另一个特定实施方案中,在方法变化形式 i) 和 ii) 中首先通过过滤,特别优选微滤、纳滤或反渗透,最优选通过微滤,接着通过电渗析,接着通过进一步过滤,特别优选纳滤或反渗透,进而接着通过离子交换处理将除水和甘油外的残余物质分离出。

[0083] 在本发明的其它优选实施方案中,使用其中将电分离方法与在超计大气压下在膜

上的分离步骤组合的盐去除集成膜系统将残余物质从甘油相 G2, 优选从粗甘油或从混合相 M1 中分离出。此处, 将电渗析与纳滤或反渗透组合。W0-A-2006/074259 中描述了合适的设备, 在此通过引用将其明确结合。在优选实施方案中, 本发明提供了根据本发明用于制备丙烯醛的方法, 其中使用如 W0-A-2006/074249 中所描述的设备进行含甘油溶液的纯化。出人意料的是这种设备还可用于纯化高度浓缩的甘油溶液。

[0084] 在本发明制备丙烯醛的方法的特定实施方案中, 除纯化的甘油相 G2 或纯化的混合相 P1 外还将其它甘油相 G3 供入丙烯醛反应区中。关于这点, 特别优选甘油相 G3 和 G2 在它们的甘油含量或盐含量方面或者在它们除甘油外的有机化合物含量或者在这些含量的至少两种中不同。特别优选甘油相 G3 比甘油相 G2 具有较高的甘油含量和 / 或比甘油相 G2 具有较低的盐含量和 / 或比甘油相 G2 具有较低的除甘油外的有机化合物含量。甘油相 G2 和 G3 关于甘油、盐和除甘油外的有机化合物含量通常相差至少 1 重量%, 优选至少 2 重量%, 更优选至少 5 重量%, 在每种情况中基于相应甘油相。

[0085] 如上所述, 如果除纯化的甘油相 G2 或纯化的混合相 P1 外还将其它甘油相 G3 供入丙烯醛反应区中, 则当使用粗甘油作为甘油相 G2 时还优选甘油相 G3 是在甘油三酯的解离或酯交换中得到的粗甘油蒸馏中获得的馏出物。该馏出物通常称作“工业级甘油”。工业级甘油通常具有至少 70 重量%, 特别地至少 80 重量%, 优选至少 90 重量%的甘油含量。水含量通常至多 30 重量%, 优选至多 20 重量%, 更优选至多 10 重量%。作为除甘油和水外的残余物质, 甘油相 G3 优选含有盐、脂肪酸、皂、甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯和甘油缩合产物。粗甘油中遇到的其它残余物质的浓度比工业级甘油低至少十倍。在通过蒸馏制备工业级甘油获得的底部产物可穿过盐分离器并随后任选将其至少部分, 优选以至少 10 重量%, 特别优选至少 50 重量%的比例, 更优选以 20-99.9999 重量%的量送回粗甘油的蒸馏中以实现粗甘油纯化中甘油收率的进一步提高。

[0086] 此外, 已发现在粗甘油蒸馏中用的是使所得馏出物的至少一部分, 优选至少 50 重量%, 特别优选至少 75 重量%或 60-100 重量%比例的馏出物通过离子交换器。此外, 可发现有利的是使蒸馏在第一步和至少一个其它步骤的不同压力下进行, 其中压力差为至少 0.1 巴, 优选至少 1 巴, 特别优选至少 2 巴。此外, 在本发明的方法中, 优选使第一步中的蒸馏在比至少一个其它步骤中的蒸馏更高的压力下进行。

[0087] 在另一个其中使用由粗甘油获得的纯化甘油作为其它甘油相 G3 的本发明方法的实施方案中, 优选通过过滤和电渗析以及随后纳滤、反渗透或离子交换处理或者这些其它纯化中的至少两种作为进一步纯化进行粗甘油的纯化。在电渗析和纳滤组合的情况中, 尤其利用 **HEED**[®] 方法的术语 HEEPTM[™] 是指 EET Corporation, USA 提供的方法的变化形式。这些特别适用于盐的去除。

[0088] 在本发明方法的其它实施方案中, 甘油相 G3 优选来自其中首先对粗甘油进行过滤 (优选微滤) 以分离出固体, 随后进行电极渗析的纯化。此处, 电渗析后优选接着进行过滤, 优选纳滤或反渗透或两种分离方法的组合。此外, 此处优选过滤, 优选纳滤或反渗透或这两种分离方法的组合, 其中接着进行离子交换处理。

[0089] 作为残余物质, 甘油相 G3 或甘油相 G2 或二者通常含有盐、脂肪酸、皂、甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯和甘油缩合产物。

[0090] 1. 在本发明制备丙烯醛的方法的第一个优选实施方案中, 优选甘油相 G2 为例如

由脂肪解离或脂肪酯交换获得的粗甘油并将其加入到残余物相 R1, 其中随后通过过滤, 特别优选通过上述纳滤将残余物质从所得混合相 M1 中分离出来。在通过纳滤进行该分离之前, 还任选可通过预过滤来纯化混合相 M1 以将该混合相中存在的固体分离出来。此外, 在该第一个特定实施方案中, 除按上述方式使用粗甘油外还可使用工业级甘油作为其它甘油相 G3, 其中此时优选将工业级甘油直接供入丙烯醛反应区, 或者首先将其加入到纯化的混合相 M1, 然后将以这种方式获得的组合物供入丙烯醛反应区。因此本发明制备丙烯醛的方法的该第一个特定实施方案实现了本发明制备丙烯醛的方法的变化形式 ii)。本发明方法的该实施方案特别适合用于具有低氯化物含量, 优选氯化物含量小于 1g/L 的粗甘油。

[0091] 2. 在本发明制备丙烯醛的方法的第二个特定实施方案中, 优选甘油相 G2 为例如由脂肪解离或脂肪酯交换获得的粗甘油并将其加入到残余物相 R1, 其中随后通过过滤, 特别优选通过上述纳滤将残余物质从所得混合相 M1 中分离出来。该过滤后还接着通过电渗析进行纯化, 其后可任选接着进行离子交换处理。在本发明方法的该第二个特定实施方案中, 也可发现有利的是在通过纳滤去除残余物质之前任选还通过预过滤和 / 或离子交换器将混合相 M1 纯化以将该混合相中存在的固体分离出来。同样在该第二个特定实施方案中, 如果合适, 除按照上述方式使用粗甘油外还可使用工业级甘油作为其它甘油相 G3, 其中此时优选将工业级甘油直接引入到丙烯醛反应区中, 或者首先将其加入到纯化的混合相 M1 中, 然后将以这种方式获得的组合物引入丙烯醛反应区中。因此本发明制备丙烯醛的方法的该第二个特定实施方案同样实现了本发明制备丙烯醛的方法的变化形式 ii)。本发明方法的该实施方案特别适合用于具有相对高的氯化物含量, 优选氯化物含量大于 1g/L 的粗甘油。

[0092] 3. 在本发明制备丙烯醛的方法的第三个特定实施方案中, 优选甘油相 G2 为例如由脂肪解离或脂肪酯交换获得的粗甘油, 其中首先通过蒸馏, 接着通过离子交换器进一步去除残余物质而将残余物质从该粗甘油中分离出来, 然后任选在与其它甘油相合并之后, 特别是在与工业级甘油合并之后, 以及任选在与纯化的残余物相 R1 合并之后, 将所得纯化的甘油相 G2 供入丙烯醛反应区。可通过盐分离器处理在粗甘油蒸馏中获得的残余物。除了通过蒸馏和离子交换的组合将残余物质从甘油相 G2 中去除外, 还可通过过滤, 特别是通过上述纳滤进行纯化。随后同样将残余物质从工艺步骤 b) 中将含水丙烯醛反应相分离之后获得的残余物相 R1 中分离出来以产生纯化的残余物相 R1, 其中优选通过过滤, 特别优选通过上述纳滤进行该分离。此处同样地, 可发现有利的是在通过纳滤进行上述分离之前通过预过滤将混合相 M1 纯化以将该混合相中存在的固体分离出来。如上所述, 然后可将纯化的残余物相 R1 直接供入丙烯醛反应区或首先将其加入到纯化的粗甘油相中。因此本发明制备丙烯醛的方法的该第三个特定实施方案实现了本发明制备丙烯醛的方法的变化形式 i)。

[0093] 在本发明制备丙烯醛的方法的该第三个特定实施方案中, 根据本发明纯化的甘油溶液的至少一部分在将其输送回到丙烯醛反应区中之前可从该过程中取出。所述纯化的甘油优选具有工业级甘油的品质。以这种方式获得的纯化的甘油溶液可用于其它应用, 例如用于其它合成工艺。

[0094] 所述方法通常具有如下优点: 移出蒸馏单元中的丙烯醛和移出贫化反应相 (工艺步骤 b)) 后, 进行进一步纯化而不需要进一步蒸馏。纯化措施相当廉价且能耗低, 并且因为使用相对低的温度, 相应含甘油溶液仅经受温和的条件。通过这些纯化步骤的组合逐步实

现了盐从含甘油溶液中的去除。

[0095] 其它优点是所得纯化的甘油具有良好的色值,这是因为没有使其经受热负荷。此外,通过本发明纯化步骤的特定组合获得高纯度。该方法特别适于纯化具有高比例的盐、氯化物和有机物质的粗甘油。

[0096] 此外,本发明方法的实施方案提供了使甘油相 G1 的甘油的一部分,优选至少 5 重量%,更优选至少 35 重量%,甚至更优选至少 50 重量%,或 15-35 重量%作为原料流循环到制备丙烯醛的方法的脱水中。以这种方式,可通过选择准确的流速首先用以减慢或完全防止沉积物的形成,其次用以精确控制反应。

[0097] 在按照循环操作模式的再循环中,通常对再循环的料流进行设定使得在非常高的转化率下获得高丙烯醛产率。甘油相与再循环的低丙烯醛残余物相 R1 的循环比优选为 0.01 : 10⁻⁹ : 10,优选 0.1 : 10⁻⁵ : 10,特别优选 0.5 : 10⁻³ : 10。再循环特别有助于优化原料的利用、节省成本和保护环境。

[0098] 在本发明制备丙烯酸的方法中,优选步骤 (A2) 中的丙烯醛相含有 0.1-50 重量%,优选 5-30 重量%,更优选 7-20 重量%,甚至更优选 10-20 重量%的丙烯醛,在每种情况中基于丙烯醛相。就氧化反应器的理想的长运行时间而言,丙烯醛相优选含有小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%,特别优选小于 2 重量%的通常指具有高沸点化合物且具有比丙烯醛更高的沸点的组分。还优选丙烯醛相含有小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%,特别优选小于 2 重量%的低沸点化合物即沸点低于丙烯醛的物质,在每种情况中基于丙烯醛相。此外,优选丙烯醛相除丙烯醛以及存在的任何低沸点化合物和高沸点化合物外还含有基本上惰性的组分,特别是气态组分,这些组分如果可以也仅不明显地不利影响步骤 (A2) 中的氧化反应。

[0099] 此外,在本发明制备丙烯酸的方法中,优选气态丙烯酸相含有在步骤 (A2) 的氧化中形成的丙烯酸,其中将丙烯酸从该丙烯酸相中移出,并将贫化的丙烯酸相的至少一部分供入步骤 (A2)。此处,如 WO-A-03/051809 中所描述,优选在将其供入之前将贫化的丙烯酸相的一部分进行燃烧,优选气相燃烧,特别优选催化气相燃烧。贫化的丙烯酸相优选含有小于 5 重量%,更优选小于 1 重量%,甚至更优选小于 0.1 重量%的丙烯酸,在每种情况中基于贫化的丙烯酸相。贫化的丙烯酸相的其它组分为水、氮气和 CO₂。贫化的丙烯酸相的一部分,特别是在燃烧后可在本发明制备丙烯酸的方法中有利地用作夹带气体。此外,丙烯醛氧化所需的氧气或空气料流可同时用作步骤 (a) 中的夹带气体或者直接供入步骤 (A2) 用于氧化形成丙烯酸之目的。

[0100] 本发明进一步提供了用于制备丙烯醛的设备,所述设备包括以流体传导方式连接的如下装置:

[0101] - 用于将含水甘油相中的甘油转化为丙烯醛的反应器,

[0102] - 将含水甘油相供入反应器的装置,

[0103] - 用于移出丙烯醛的蒸馏单元,

[0104] - 用于将贫化的丙烯醛相分离出来的分离装置,

[0105] - 用于将贫化的丙烯醛相纯化的纯化装置,和

[0106] - 将分离装置、纯化装置和反应器以流体传导方式连接的返回管线。

[0107] 在本发明用于制备丙烯醛的设备的特定实施方案中,用于将甘油转化为丙烯醛的

反应器包括脱水催化剂。优选以固定方式将该脱水催化剂设置在反应器中。

[0108] 这首先可通过将脱水催化剂固定在反应器壁上实现,或者如果脱水催化剂以颗粒形式存在或固定于其上,则通过反应器中存在的合适筛网和过滤器实现以防止冲出这些颗粒。

[0109] 反应器之后优选是中和单元,在蒸馏丙烯醛反应相之前将碱从中和单元加入。

[0110] 在本发明用于制备丙烯醛的设备的其它实施方案中,纯化装置选自过滤单元、反渗透装置、电渗析单元、离子交换单元及其至少两种的组合。

[0111] 过滤单元特别用于排放高沸点化合物,并优选包括至少一种微滤器、超滤器、纳滤器或其至少两种的组合,其中纳滤器优选为膜。

[0112] 在本发明用于制备丙烯醛的设备的优选实施方案中,纯化装置因此包括纳滤器,其中该纳滤器优选包括聚合物纳滤膜,进而优选聚合物纳滤膜由聚酰胺或聚醚砜制成。作为聚合物纳滤膜,优选开始已提及作为与本发明制备丙烯醛的方法有关的优选聚合物纳滤膜的聚合物纳滤膜。

[0113] 此外,就本发明用于制备丙烯醛的设备而言,还优选纳滤器由包括聚合物纳滤膜的卷绕组件制成,卷绕组件具有至少 40mm 的进料隔离体。关于这点,同样参考就本发明制备丙烯醛的方法而言关于优选卷绕组件的相关陈述。

[0114] 在本发明用于制备丙烯醛的设备的优选实施方案中,过滤单元具有将固体组分分离出来的上游过滤器,接着是纳滤过滤器和 / 或反渗透装置。

[0115] 在本发明用于制备丙烯醛的设备的其它优选实施方案中,纯化装置包括过滤单元和 / 或反渗透装置以及优选的下游电渗析单元。这可接着是用于纳滤和 / 或反渗透和 / 或离子交换处理的装置。在优选的实施方案中,存在在电渗析单元下游的离子交换单元。

[0116] 本发明的设备优选包括在首次引入反应器之前用于纯化含水甘油相的装置。纯化装置优选选自过滤单元、蒸馏单元、反渗透装置、电渗析单元和离子交换单元。

[0117] 此外,可存在在通过纯化单元纯化之后用于将贫化的丙烯醛相取出的装置。

[0118] 在其它优选的实施方案中,本发明用于制备丙烯醛的设备包括用于由甘油酯生产甘油的反应器。

[0119] 本发明还提供了用于制备丙烯酸的设备,该设备具有本发明用于制备丙烯醛的设备的部件且另外包括用于将丙烯醛氧化为丙烯酸的氧化反应器,其中用于制备丙烯醛的设备以流体传导方式与氧化反应器连接。

[0120] 在一个实施方案中,氧化反应器包括作为粉末、层或颗粒或其至少两种的组合的多氧化物催化剂。这些粉末、层或颗粒可位于金属板或金属管的金属壁上。在本发明用于制备丙烯酸的设备中,优选板式反应器,例如具有传热片的那些,或者又称作管壳式反应器的具有许多管的反应器,其中特别优选管壳式反应器。关于多氧化物催化剂的组成,在此通过引用将 W0-A-03/051809 中的信息结合到本公开中,其中特别优选基于钼、钒和钨的催化剂。优选在氧化反应器之后是后处理单元。关于这点,优选后处理单元包括骤冷单元。还优选本发明用于制备丙烯酸的设备包括水去除单元,水去除单元优选与骤冷单元组合并且以有利方式有助于生产贫含丙烯酸的丙烯酸相,其中也通过引用将 W0-A-03/051809 的公开内容结合到本发明上下文中。

[0121] 本发明用于制备丙烯酸的设备以创造性方式进一步开发了例如

WO-A-2006/092272 和 DE-A-10 2005 028 624 中公开的设备,基本涉及作为回路的所述方法的设置、贫化的丙烯醛反应相的纯化、供入的粗甘油的纯化以及将甘油供入回路中的可能性,但不局限于其中公开的实施方案。在此通过引用将 WO-A-2006/092272 和 DE-A-10 2005 028 624 中公开的设备及其部件明确地结合,尤其是 WO-A-2006/092272 的图 1-5 和说明书中的有关解释以及 DE-A-10 2005 028 624 的图 1 和说明书段落 [0061] 中的相应解释。

[0122] 在优选的实施方案中,本发明用于制备丙烯酸的设备特征在于以流体传导方式彼此连接的以下部件:

- [0123] - 脱水单元;
- [0124] - 其下游的气相氧化单元;
- [0125] - 其中脱水单元具有
- [0126] - 原料进料设备;
- [0127] - 其下游的丙烯醛反应区;
- [0128] - 其下游的压力调节器;和
- [0129] - 其下游的贫化单元,其中贫化单元以流体传导方式与气相氧化单元连接;
- [0130] - 以及根据本发明的纯化装置 (5) 和返回管线 (6);
- [0131] 其中气相氧化单元在贫化单元下游具有:
- [0132] - 包括多氧化物催化剂的反应器;和
- [0133] - 后处理单元。

[0134] 在一个实施方案中,通过从可容纳原样甘油或水溶液形式甘油的罐中取出颜料获得用于供入含水甘油相的装置(原料进料设备)。关于丙烯醛反应区,首先参考上文所述那些。此外,丙烯醛反应区优选具有比其中其具有管状构造的区域的横截面更长的直径。

[0135] 位于丙烯醛反应区下游(从原料进料设备观察以及在反应物和反应产物的流动的意义上)的压力调节器优选为至少一个,任选两个或更多个压力调节器,其优选配置为调压阀,例如减压阀。其之后进而是下游贫化单元。在本发明设备的优选配置中,贫化单元可直接在压力调节器之后。当通过丙烯醛反应相的减压在压力调节器上游将丙烯醛从存在的丙烯醛反应相中移出时,这是特别优选的。这些措施减少或完全防止了丙烯醛相的进一步反应,并因此还减少或完全防止了不期望的次级组分的形成。

[0136] 在本发明设备的另一个实施方案中,贫化单元可具有热交换器。优选在贫化单元的开始处设置热交换器。在本发明设备的另一个实施方案中,热交换器之后是分离装置,其配置为膜或结晶器并特别为蒸馏塔。在本发明的设备中,还有利的是在丙烯醛反应区内或在丙烯醛反应区的上游或在这两个位置设置加热元件。加热元件优选与设置在贫化单元中的热交换器热偶连。

[0137] 本发明还提供了用于制备吸水性聚合物结构体的设备,该设备具有本发明用于制备丙烯酸的设备部件并且另外包括聚合反应器,其中将用于制备丙烯酸的设备以流体传导方式与聚合反应器连接,优选插入后处理单元。

[0138] 本发明还提供了使用根据本发明的设备合成甘油、丙烯醛、丙烯酸或吸水性聚合物结构体的方法。

[0139] 本发明进一步提供了通过将丙烯酸聚合制备吸水性聚合物结构体。此处,在优选

的实施方案中,本发明提供了通过丙烯酸自由基聚合制备聚合物,特别是吸水性聚合物结构体的方法,该方法至少包括以下步骤:

[0140] i) 提供任选部分中和的丙烯酸和含有交联剂的单体相,其中丙烯酸通过上述方法获得;

[0141] ii) 将单体相自由基聚合以得到水凝胶;

[0142] iii) 任选将水凝胶粉碎;

[0143] iv) 将水凝胶干燥以得到颗粒状吸水性聚合物结构体;

[0144] v) 任选研磨颗粒状吸水性聚合物结构体;

[0145] vi) 将颗粒状吸水性聚合物结构体表面改性。

[0146] 优选在交联剂的存在下以及使用至少部分中和形式的丙烯酸进行该自由基聚合,从而以这种方式获得交联的吸水性聚合物结构体。关于这种基于丙烯酸的吸水性聚合物结构体的制备细节,可参考“Modern Superabsorbent Polymer Technology”, F. L. Buchholz 和 A. T. Graham, Wiley-VCH-Verlag。在此通过引用将该教科书关于基于交联聚丙烯酸酯的超吸收剂的制备细节的公开内容结合到本发明的公开内容中。此外,根据本发明优选工艺步骤 i) 中的丙烯酸基于单体以至少 20 摩尔%,特别优选至少 50 摩尔%的程度作为盐存在。

[0147] 可通过上述方法获得的吸水性聚合物结构体也为实现开始提及的目的作出了贡献。

[0148] 也为实现开始提及的目的作出了贡献的是基于至少 25 重量%,优选至少 50 重量%,甚至更优选至少 75 重量%,最优选至少 95 重量%丙烯酸的吸水性聚合物结构体,其中至少 80 重量%,优选至少 90 重量%,最优选至少 95 重量%的用于制备吸水性聚合物结构体的丙烯酸单体通过上述方法由甘油通过丙烯醛作为中间体获得,并且基于吸水性聚合物结构体的重量其涂覆有 0.01-10 重量%的涂层剂,其中优选的涂层剂是上文就本发明制备吸水性聚合物结构体的方法所提及的涂层剂。涂层剂不优选为表面后交联剂。

[0149] 在本发明吸水性聚合物结构体的特定实施方案中,这些基于天然、可生物降解的聚合物,优选基于碳水化合物如纤维素或淀粉至少 25 重量%,优选至少 35 重量%,最优选至少 45 重量%的程度。

[0150] 含有上述吸水性聚合物结构体或可通过本发明方法获得的吸水性聚合物结构体的卫生制品也为实现开始提及的目的作出了贡献。

[0151] 可通过本发明制备丙烯醛的方法获得的丙烯醛或可通过本发明制备丙烯酸的方法获得的丙烯酸或这两种单体作为以下物品的基础或在以下物品中的用途也为实现开始提及的目的作出了贡献:纤维、膜、模塑组合物、织物和皮革助剂、絮凝剂、涂料、油漆和清漆、泡沫、膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品(特别尿布和卫生巾)、植物或真菌生长调节剂或作物保护剂的载体、建筑材料添加剂、包装材料或土壤添加剂。

[0152] 含有或基于可通过制备丙烯醛的方法获得的丙烯醛或可通过本发明制备丙烯酸的方法获得的丙烯酸的纤维、膜、模塑组合物、织物和皮革助剂、絮凝剂、涂料、油漆和清漆、泡沫、膜、缆线、密封材料、吸液卫生制品(特别尿布和卫生巾)、植物或真菌生长调节剂或者作物保护剂的载体、建筑材料添加剂、包装材料或土壤添加剂也为实现开始提及的目的作出了贡献。

[0153] 此外,纯化含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G4 的方法为实现开始提及的目的作出了贡献,其中甘油相 G4 具有 20-80 重量%,但优选至少 30 重量%,甚至更优选至少 40 重量%,仍更优选至少 50 重量%的甘油含量,在每种情况中基于甘油相 G4 的总重量,将甘油相 G4 进行纳滤以产生纯化的甘油相 G5。

[0154] 甘油相 G4 优选为上文就本发明制备丙烯醛的方法所述的粗甘油相。因此通过纳滤至少部分地将至少一种伴随盐从该粗甘油相中去除。

[0155] 关于这点,还优选通过优选存在于卷绕组件中的聚合物纳滤膜进行纳滤。作为聚合物纳滤膜和卷绕组件,再次优选上文就本发明制备丙烯醛的方法所述的聚合物纳滤膜和卷绕组件。

[0156] 此外,就本发明方法而言,优选在上文就本发明制备丙烯醛的方法,就通过纳滤纯化甘油相 G2 或混合相 M1 所述作为优选压力和温度条件的压力和温度条件下进行纯化而将甘油相 G4 纯化。

[0157] 就本发明纯化甘油相 G4 的方法而言,渗透物收率优选为至少 90 重量%,特别优选至少 95 重量%,最优选至少 99 重量%。

[0158] 在本发明纯化含有甘油、水以及除甘油和水外的残余物质的甘油相 G4 的方法的特定变化形式中,纳滤之后接着用活性炭处理渗透物。

[0159] 通过本发明纯化甘油相 G4 的方法获得的纯化甘油相 G5 在本发明制备丙烯醛的方法中作为甘油相 G3 的用途也为实现开始提及的目的作出了贡献。

[0160] 通过非限制性附图阐述本发明,图 1-9 示意性地显示了本发明的说明性实施方案。

[0161] 图 1 示意性地显示了根据本发明的说明性设备 1。此处,甘油转化为丙烯醛在反应器 (1) 中进行。含水甘油相通过装置 (2) 供入该反应器。丙烯醛反应相供入蒸馏单元 (3)。此处,其优选通过利用其供入碱的中和单元 (20)。蒸馏之后取出丙烯醛并可将其在氧化反应器 (10) 中进一步处理以产生丙烯酸。可将丙烯酸在聚合反应器 (11) 中进一步处理以例如产生吸水性聚合物。通过去除装置 (4) 将贫化的丙烯醛反应相从蒸馏单元 (3) 取出。去除装置 (4) 可含有过滤器或过滤单元。将该贫化的丙烯醛反应相供入纯化装置 (5)。在纯化后,将纯化的溶液通过返回管线 (6) 送回反应器 (1)。

[0162] 在本发明的优选实施方案中,可利用用于供入粗甘油 (2) 的装置。在本发明的其它优选实施方案中,将最初供入反应器的含水甘油相从用于由甘油酯生产甘油的反应器 (9) 中取出。在本发明的其它实施方案中,所供入的甘油在引入反应器 (1) 之前在纯化装置 (7) 中纯化。

[0163] 图 2 对应于本发明制备丙烯醛的方法的工艺可选方案 ii) 并且显示了用于纯化丙烯醛反应相的纯化装置 (5) 的优选配置。此处,通过过滤器单元 (12),接着通过电渗析单元 (14),接着通过离子交换单元 (15) 将贫化的丙烯醛反应相纯化。在该实施方案中,过滤器单元 (12) 优选含有与纳滤器或反渗透装置,优选纳滤器组合的预滤器。

[0164] 图 3 对应于本发明制备丙烯醛的方法的工艺可选方案 i) 并且显示了在引入到反应器 (1) 中之前用于纯化甘油相的装置 (7) 的优选配置。此处,将粗甘油供入蒸馏单元 (19) 中。将通过蒸馏纯化的甘油供入离子交换单元 (15)。将以这种方式纯化的甘油供入反应器 (1)。在过滤单元 (12) 中从蒸馏残余物中去除高沸点化合物和盐。过滤单元 (12) 含有与

纳滤器和 / 或反渗透单元连接的预滤器。将以这种方式纯化的蒸馏残余物送回循环过程中的蒸馏中。

[0165] 图 4 对应于本发明制备丙烯醛的方法的工艺可选方案 i) 并且显示了在引入到反应器 (1) 中之前用于纯化甘油相的装置 (7) 的进一步优选的配置。首先通过可含有预滤器的电渗析单元 (14) 将粗甘油纯化。随后通过含有预滤器以及纳滤器和 / 或反渗透装置, 优选纳滤器的过滤单元 (12) 进行进一步纯化。随后在离子交换单元 (15) 中将该溶液纯化。

[0166] 图 5 显示了根据本发明的纯化装置 (5) 或 (7) 的优选实施方案, 其适于纯化丙烯醛反应相和适于纯化初始供入的粗甘油 (因此适合于实现本发明制备丙烯醛的方法) 的工艺可选方案 i) 和工艺可选方案 ii)。此处, 首先通过过滤器 (23) 将待纯化的甘油溶液进行过滤, 然后供入电渗析单元 (14), 然后使用纳滤器 (18) 和 / 或反渗透装置 (13), 优选纳滤器 (18) 进行处理, 随后供入离子交换单元 (15)。通过管线 (24) 将纯化的甘油溶液取出。通过管线 (25) 排放副产物例如盐、固体和其它组分。

[0167] 图 6 显示了将甘油转化为丙烯醛的反应器 (1), 通向该反应器是惰性气体进料设备 (26) (其中通常将氮气供入用于甘油反应的反应器 (1) 中) 和催化剂进料设备 (27) (其中通常将液体催化剂供入用于将甘油转化为丙烯醛的反应器 (1) 中)。用于将甘油转化为丙烯醛的反应器 (1) 之后是通过管线与反应器 (1) 连接的中和单元 (20), 该中和单元进而通过管线与蒸馏单元 (3) 连接。从蒸馏单元 (3) 顶部引出的管线首先将该蒸馏单元与用于丙烯酸氧化的氧化反应器 (10) 连接。其次, 该管线将来自蒸馏单元 (3) 的气体组分分开并释放到环境中。通过其它管线将丙烯酸从用于丙烯酸氧化的氧化反应器 (10) 输送到其它用途, 例如聚合反应器 (11) (此处未示出)。在蒸馏单元 (3) 的下部区域中, 管线通向过滤器 (23), 其之后是用于排放高沸点化合物和盐的分离器 (30)。可将该分离器 (30) 配置为纳滤或任选为反渗透, 优选为纳滤。通过高沸点化合物排放管线 (29) 将这些高沸点化合物和盐从回路中取出。分离器 (30) 进而与工业级甘油的进料设备 (28) 连接, 该进料设备通向用于将甘油转化为丙烯醛的反应器 (1)。通过图 6 中所描述的设备特别可实现本发明制备丙烯醛的方法的工艺变化形式 ii)。

[0168] 在图 7 中, 除图 6 中所描述的根据本发明的实施方案外, 在分离器 (30) 和分离器 (30) 下游的工业级甘油的进料设备之间还提供了连接到离子交换单元 (15) (其进而与工业级甘油的进料设备 (28) 连接) 的电渗析单元 (14)。通过图 7 中所描述的设备特别还可实现本发明制备丙烯醛的方法的工艺变化形式 ii)。

[0169] 在图 8 中, 通过将含盐甘油经由粗甘油进料管线 (31) 供入粗甘油蒸馏器 (32) (同样将离开过滤器 (23) 的料流的至少一部分供入其中) 中来补充图 6 中所描述的根据本发明的实施方案。将粗甘油蒸馏器 (32) 中获得的底部产物通过盐分离器 (33) 至少部分进行输送, 并且将至少部分去除盐的甘油在离开盐分离器 (33) 之后送回粗甘油蒸馏器 (32), 该粗甘油蒸馏器 (32) 之后是甘油蒸馏器 (34)。此处, 优选粗甘油蒸馏器 (32) 和甘油蒸馏器 (34) 中的条件, 特别是压力或温度或二者不同。甘油蒸馏器 (34) 之后是粗甘油离子交换器 (35), 从该粗甘油离子交换器 (35) 将以这种方式纯化的甘油供入用于将甘油转化为丙烯醛的反应器。可通过图 8 中所描述的设备实现本发明制备丙烯醛的方法的工艺变化形式 i) 和工艺变化形式 ii)。

[0170] 图 9 显示了图 6 中所描述的根据本发明的实施方案的补充, 其中包含盐的粗甘油

通过粗甘油进料管线 (31) 经由粗甘油过滤器 (36) 供入粗甘油反渗透装置 (37) 中, 该粗甘油反渗透装置 (37) 之后是通向粗甘油离子交换器 (35) 的盐分离器 (33), 所述粗甘油离子交换器 (35) 进而与工业级甘油的进料设备连接。再次地, 通过图 9 中所描述的设备可实现本发明制备丙烯醛的方法的工艺变化形式 i) 和工艺变化形式 ii)。

[0171] 标号列表

- [0172] 1 将甘油转化为丙烯醛的反应器
- [0173] 2 将含水甘油相供入反应器中的装置
- [0174] 3 蒸馏单元
- [0175] 4 去除装置
- [0176] 5 用于纯化丙烯醛反应相的纯化装置
- [0177] 6 返回管线
- [0178] 7 在引入到反应器中之前用于纯化甘油相的装置
- [0179] 8 用于取出贫化的甘油相的装置
- [0180] 9 用于由甘油酯生产甘油的反应器
- [0181] 10 用于氧化丙烯酸酸的氧化反应器
- [0182] 11 聚合反应器
- [0183] 12 过滤单元
- [0184] 13 反渗透装置
- [0185] 14 电渗析单元
- [0186] 15 离子交换单元
- [0187] 16 微滤器
- [0188] 17 超滤器
- [0189] 18 纳滤器
- [0190] 19 蒸馏单元
- [0191] 20 中和单元
- [0192] 21 反应组分的进料管线
- [0193] 22 用于供入粗甘油的装置
- [0194] 23 过滤器
- [0195] 24 甘油溶液的排放管线
- [0196] 25 盐、固体、副产物的排放管线
- [0197] 26 惰性气体的进料管线
- [0198] 27 催化剂的进料管线
- [0199] 28 工业级甘油的进料管线
- [0200] 29 高沸点化合物排放
- [0201] 30 分离器
- [0202] 31 粗甘油进料设备
- [0203] 32 粗甘油蒸馏器
- [0204] 33 盐分离器
- [0205] 34 甘油蒸馏器

- [0206] 35 粗甘油离子交换器
- [0207] 36 粗甘油过滤器
- [0208] 37 粗甘油反渗透装置

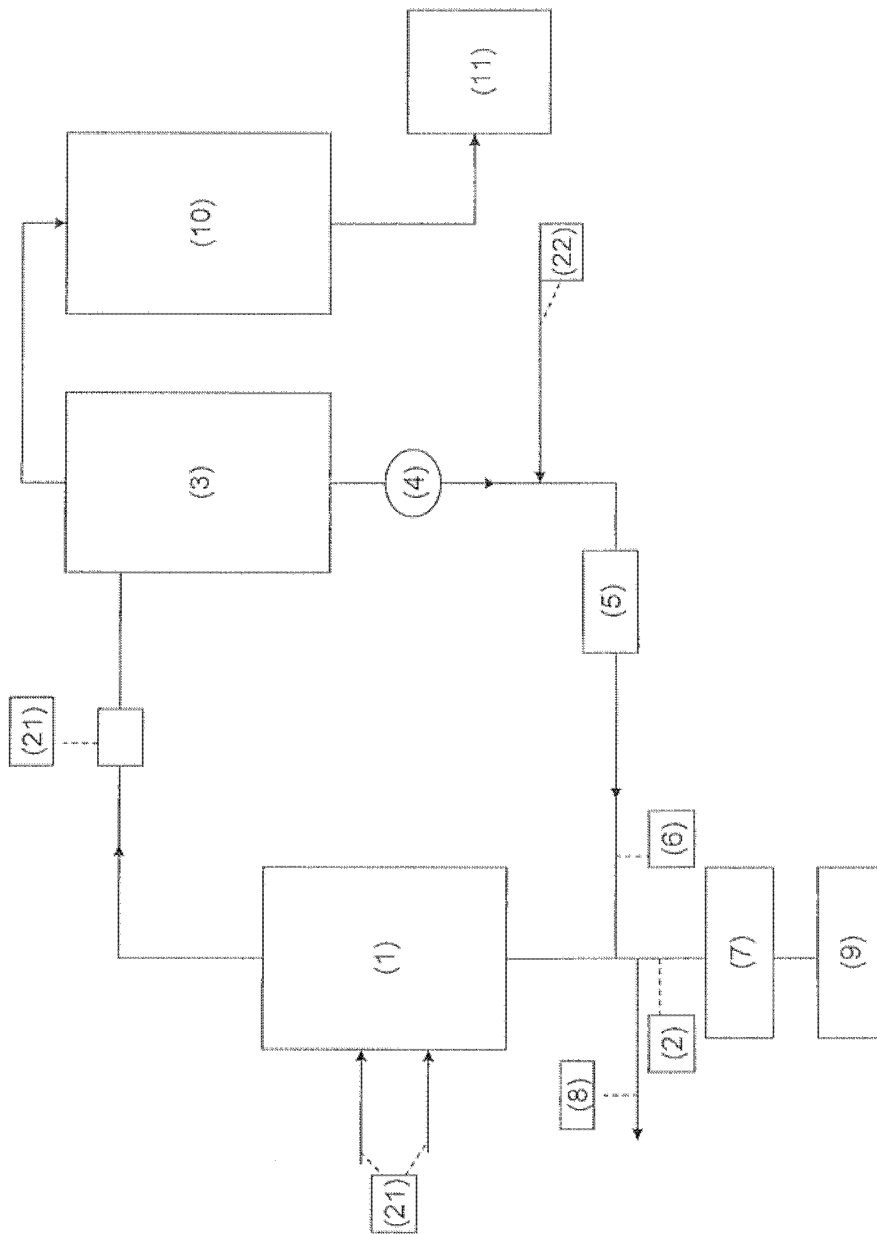


图 1



图 2

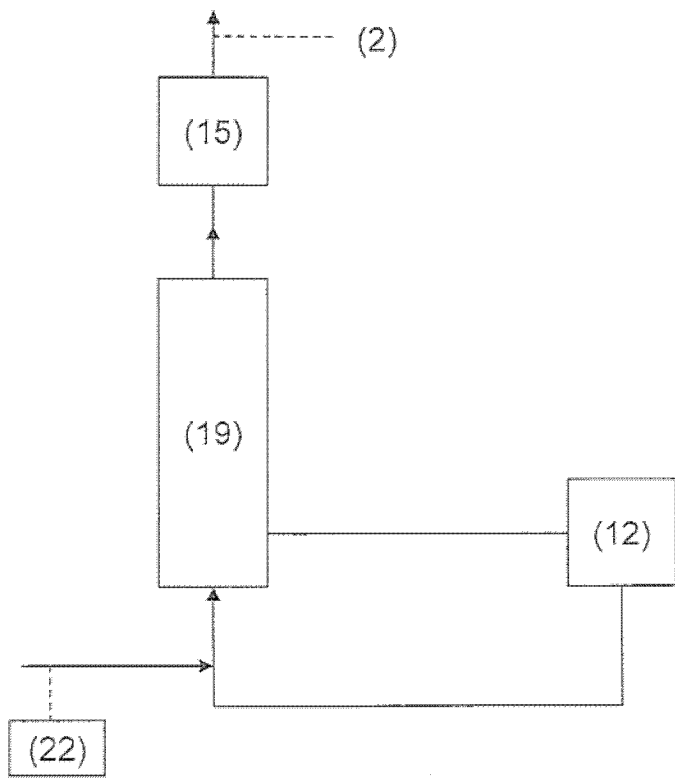


图 3

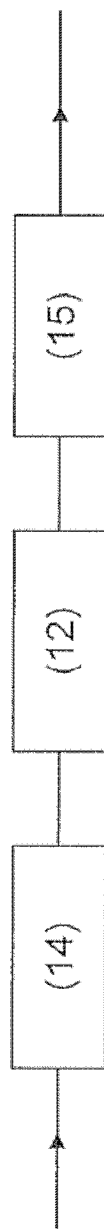


图 4

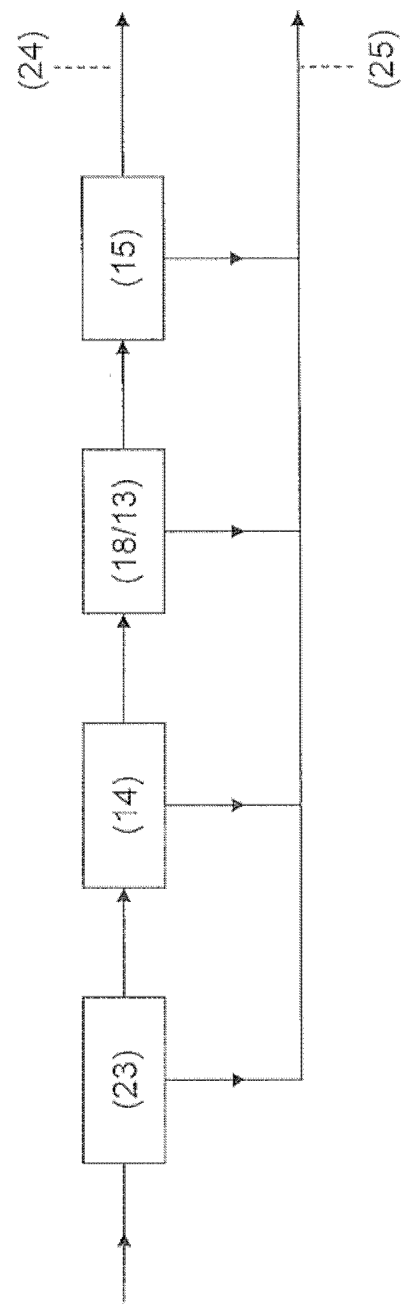


图 5

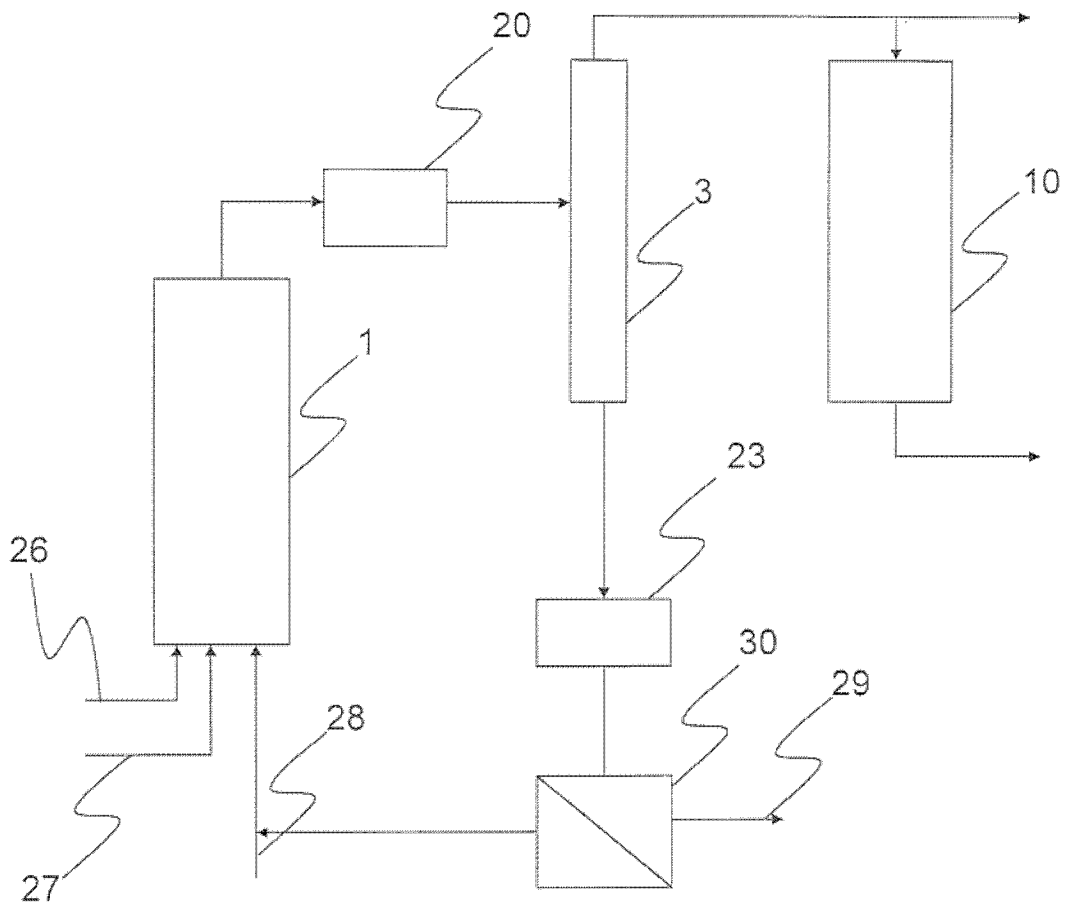


图 6

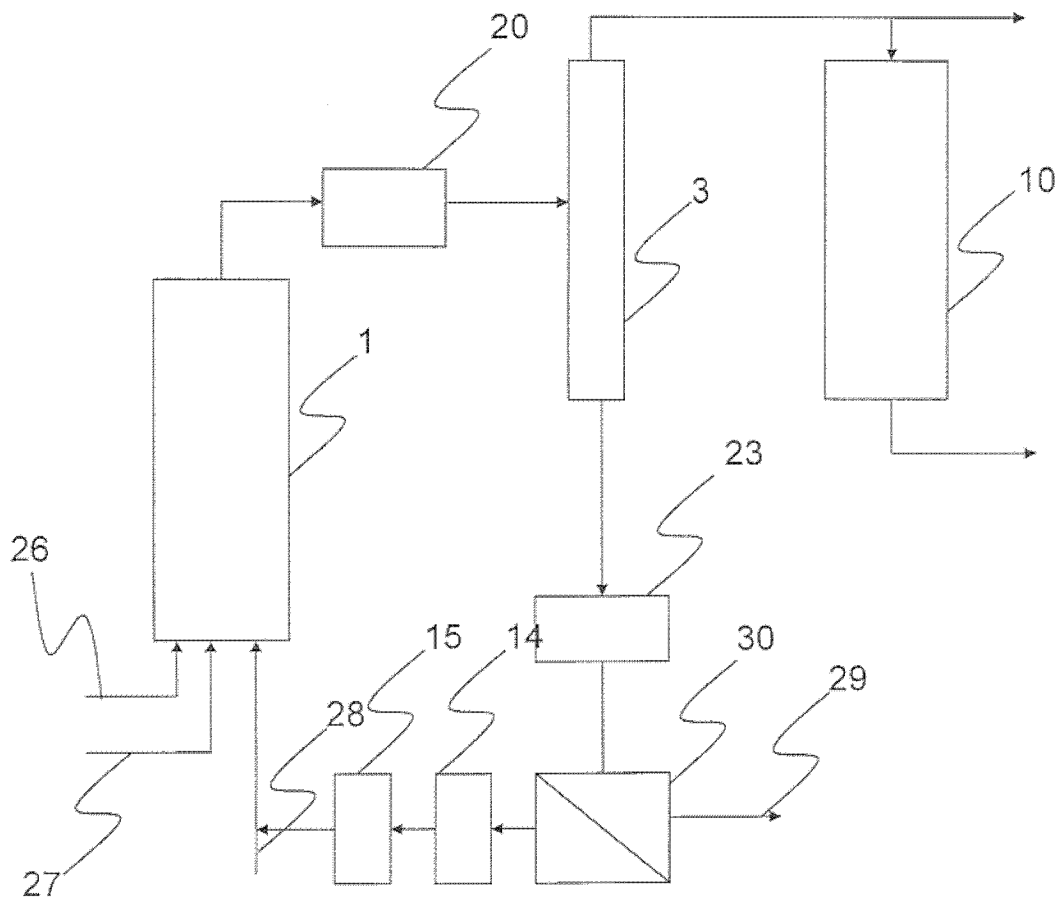


图 7

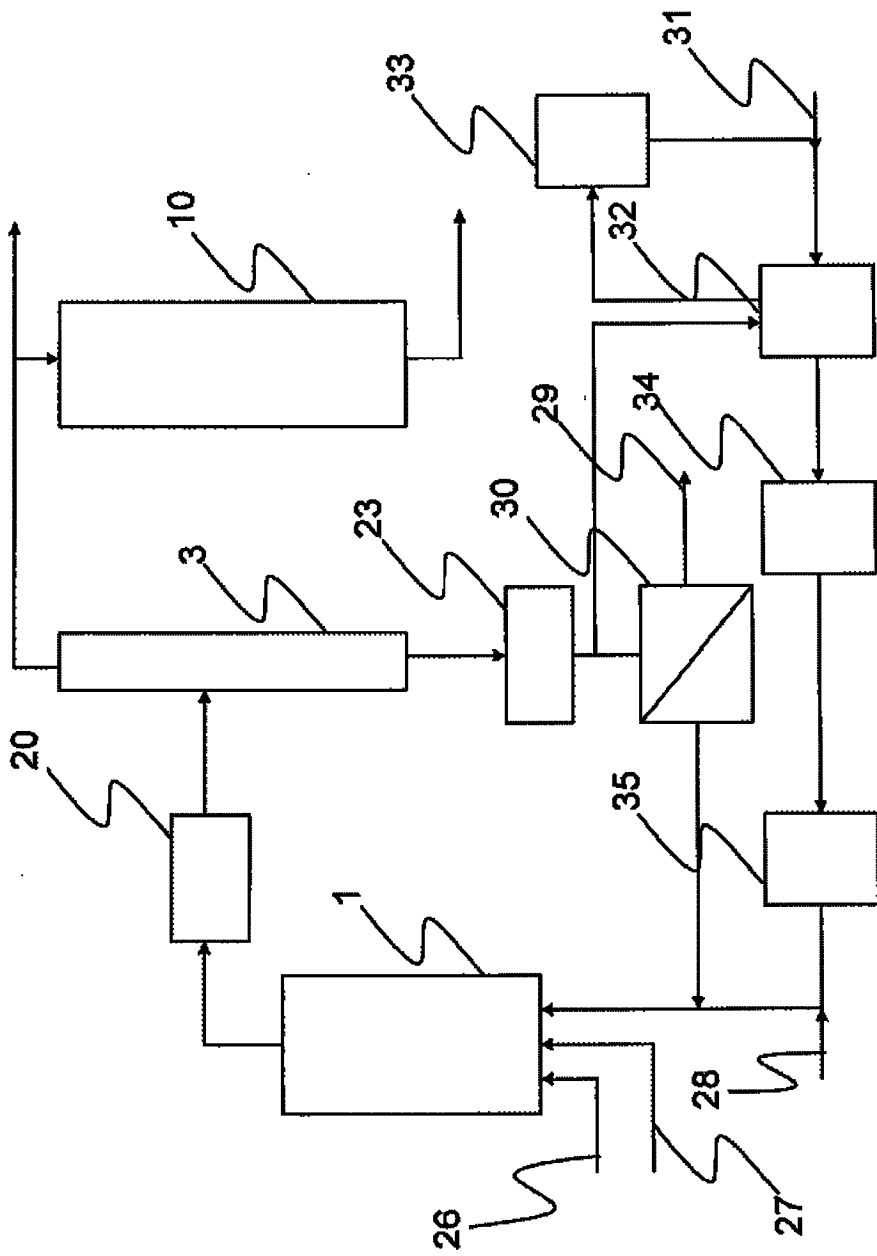


图 8

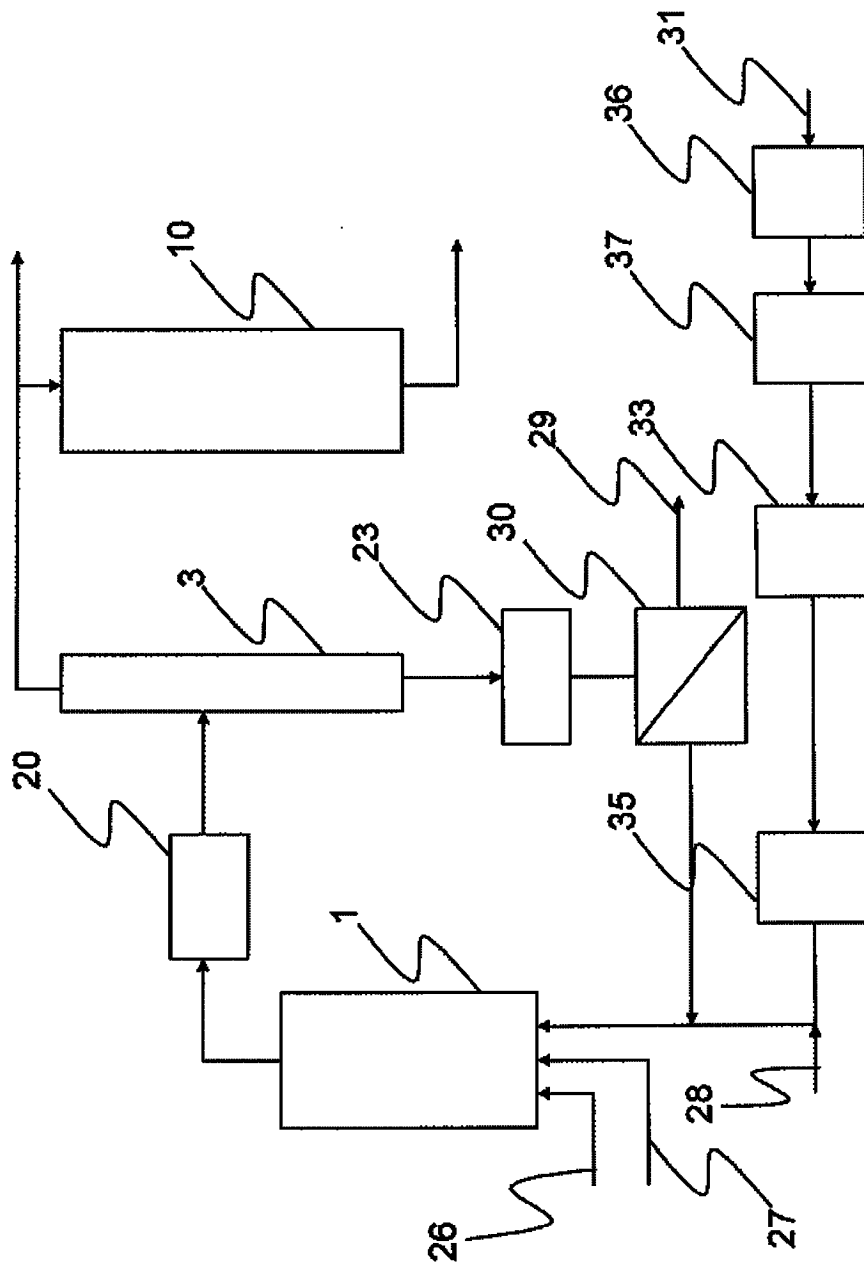


图 9