



(51) МПК  
*C07C 51/21* (2006.01)  
*C07C 57/05* (2006.01)  
*C07C 51/16* (2006.01)  
*C07C 57/055* (2006.01)  
*C07C 45/52* (2006.01)  
*C07C 45/35* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008135966/04, 06.02.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.02.2007(30) Конвенционный приоритет:  
07.02.2006 FR 0601061

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2010

(45) Опубликовано: 20.08.2010 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2005073160 A1, 11.08.2005. EP 598228 A1, 25.05.1994. «Dehydration of glycerol to obtain acrolein», 2005, Найдено в НИТерНет: [http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/Fiches\\_GB/card.asp?nc=0501c0032](http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/Fiches_GB/card.asp?nc=0501c0032). DE 4238493 C1, 21.04.1994. EP 0257565 A1, 02.03.1988. GB 1152215 A, 14.05.1969. WO 2004099113 A, 18.11.2004. RU 96104337 A, 10.06.1998.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 08.09.2008

(86) Заявка РСТ:  
FR 2007/050758 (06.02.2007)(87) Публикация РСТ:  
WO 2007/090991 (16.08.2007)

Адрес для переписки:  
 129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,  
 ООО "Юридическая фирма Городисский и  
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):  
ДЮБУА Жан-Люк (FR)(73) Патентообладатель(и):  
АРКЕМА ФРАНС (FR)

R U 2 3 9 7 1 5 6 C 2

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения акриловой кислоты из пропилена, включающий первую стадию окисления пропилена до акролеина и вторую стадию окисления акролеина до акриловой кислоты, где он включает стадию дегидратации глицерина до акролеина, осуществляемую в присутствии газа, содержащего пропилен, при этом указанную

стадию дегидратации глицерина осуществляют перед реакцией каталитического окисления пропилена до акролеина в присутствии подаваемого газа, содержащего пропилен, или же после реакции каталитического окисления пропилена до акролеина в присутствии газовой смеси, выходящей после реакции окисления пропилена до акролеина. Способ согласно изобретению позволяет частично использовать возобновляемое сырье, увеличивая при этом

выход акриловой кислоты. 7 з.п. ф-лы, 5 ил.

R U 2 3 9 7 1 5 6 C 2

R U 2 3 9 7 1 5 6 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) RU (11) 2 397 156<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
*C07C 51/21* (2006.01)  
*C07C 57/05* (2006.01)  
*C07C 51/16* (2006.01)  
*C07C 57/055* (2006.01)  
*C07C 45/52* (2006.01)  
*C07C 45/35* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2008135966/04, 06.02.2007

(24) Effective date for property rights:  
06.02.2007

(30) Priority:  
07.02.2006 FR 0601061

(43) Application published: 20.03.2010

(45) Date of publication: 20.08.2010 Bull. 23

(85) Commencement of national phase: 08.09.2008

(86) PCT application:  
FR 2007/050758 (06.02.2007)

(87) PCT publication:  
WO 2007/090991 (16.08.2007)

Mail address:  
129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):  
DJuBUA Zhan-Ljuk (FR)

(73) Proprietor(s):  
ARKEMA FRANS (FR)

R U 2 3 9 7 1 5 6 C 2

**(54) METHOD OF PRODUCING ACRYLIC ACID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of producing acrylic acid from propylene, involving a first step where propylene is oxidised to acrolein and a second step where acrolein is oxidised to acrylic acid, as well as a step for dehydrating glycerin to acrolein in the presence of a propylene-containing gas. The said step for dehydrating

glycerin is carried out before catalytic oxidation of propylene to acrolein in the presence of the supplied propylene-containing gas, or after catalytic oxidation of propylene to acrolein in the presence of a gaseous mixture coming out after oxidation of propylene to acrolein.

EFFECT: method enables partial use of renewable material, while increasing output of acrylic acid.

8 cl, 5 dwg, 6 ex

## Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения акриловой кислоты из пропилена, включающему первую стадию окисления пропилена до акролеина и вторую стадию окисления акролеина до акриловой кислоты, в котором 5 осуществляют стадию дегидратации глицерина в присутствии газа, содержащего пропилен, более конкретно, в присутствии реакционного газа, выходящего со стадии окисления пропилена до акролеина.

### Уровень техники и техническая задача

10 Классический способ получения акриловой кислоты основан на каталитической реакции пропилена со смесью, содержащей кислород. Эту реакцию обычно проводят в паровой фазе, чаще всего в две стадии:

- на первой стадии осуществляют практическим количественное окисление пропилена с образованием смеси, обогащенной акролеином, в которой акриловая 15 кислота находится в меньшем количестве,
- на второй стадии осуществляют селективное окисление акролеина с получением акриловой кислоты.

Условия реакции на этих двух стадиях, осуществляемых в двух последовательных 20 реакторах, различны и требуют использования катализаторов, пригодных для протекающей реакции. В процессе осуществления этого двухстадийного способа нет необходимости выделять акролеин. Реакцию можно также осуществить в одном реакторе, но в этом случае требуется выделение и рециркуляция больших объемов акролеина на стадию окисления.

25 В ряде случаев может возникнуть потребность в увеличении объема производства акриловой кислоты на уже существующих установках.

Производство акриловой кислоты в значительной степени зависит от исходного сырья - пропилена. Недостаток пропилена, получаемого методом парового или 30 каталитического крекинга нефтяных фракций, заключается в том, что он способствует увеличению парникового эффекта в связи с его органическим происхождением. Кроме того, ресурсы пропилена могут оказаться ограниченными.

Следовательно, представляет особый интерес возможность увеличения выхода 35 акриловой кислоты при уменьшении зависимости от ископаемых природных ресурсов.

Давно известно, что из глицерина можно получить акролеин. Глицерин получают 40 метанолизом растительных масел, также как и сложные метиловые эфиры, которые используют, в частности, в качестве топлива или горючих добавок к газойлю и домашнему топливу. Он является натуральным продуктом и пользуется репутацией экологически чистого продукта («зеленого»), доступен в больших количествах и не создает трудностей при хранении и транспортировке. Многочисленные 45 исследования направлены на утилизацию глицерина в зависимости от степени его чистоты, и поэтому дегидратация глицерина с получением акролеина относится к одному из этих направлений.

Для получения акролеина из глицерина применяется следующая реакция:



Как правило, реакция гидратации благоприятнее протекает при низких 50 температурах, а реакция дегидратации благоприятнее протекает при высоких температурах. Следовательно, для получения акролеина следует использовать соответствующую температуру и/или создавать частичный вакуум для смещения равновесия реакции. Реакцию можно осуществлять в жидкой или в газовой фазе.

Известно, что этот тип реакции катализируется кислотами. Различные способы получения акролеина из глицерина описаны в известном уровне техники: можно назвать, в частности, документы FR 695931, US 2558520, WO 99/05085, US 5387720.

5 В документе WO 2005/073160 описан способ получения акриловой кислоты из глицерина в две стадии, когда на первой стадии подвергают глицерин реакции дегидратации в газовой фазе, а на второй стадии подвергают полученный газообразный продукт реакции окисления в газовой фазе.

10 В настоящее время обнаружено, что реакция дегидратации глицерина с образованием акролеина может быть осуществлена в присутствии газа, содержащего пропилен, более конкретно, в присутствии реакционного газа, выходящего со стадии окисления пропилена до акролеина. Таким образом, 15 оказалось выгодным, чтобы глицерин был включен в традиционный двухстадийный процесс каталитического окисления в газовой фазе пропилена для получения акриловой кислоты, поскольку это позволяет возобновлять исходное сырье и увеличить при этом выход акриловой кислоты. В этом случае такой способ отвечает критериям, соответствующим новой концепции «зеленой химии», разработанной в рамках более глобального и продолжительного развития.

20 **Изложение изобретения**

Следовательно, объектом настоящего изобретения является способ получения акриловой кислоты из пропилена, включающий первую стадию окисления пропилена до акролеина и вторую стадию окисления акролеина до акриловой кислоты, отличающийся тем, что он включает стадию дегидратации глицерина, 25 осуществляемую в присутствии газа, содержащего пропилен.

Предпочтительно, газ, содержащий пропилен, представляет собой реакционный газ, выходящий со стадии окисления пропилена до акролеина.

30 Не углубляясь в какое-либо объяснение, заявитель считает, что стадия дегидратации глицерина позволяет охлаждать реакционные газы, выходящие со стадии окисления пропилена до акролеина, перед осуществлением второй стадии окисления акролеина до акриловой кислоты.

35 Так, в случае реакции окисления пропилена до акролеина реакционные газы выходят из зоны реакции при высокой температуре, поскольку реакция окисления пропилена является экзотермической. В двухстадийном способе получения акриловой кислоты из пропилена необходимо охлаждать реакционные газы, выходящие с первой стадии окисления пропилена до акролеина, перед подачей их на вторую стадию окисления акролеина до акриловой кислоты, поскольку реакция 40 окисления акролеина до акриловой кислоты осуществляется при температуре более низкой, чем реакция окисления пропилена до акролеина. Кроме того, акролеин может самовозгораться при высоких температурах, что приводит к потерям выхода продукта.

45 Это охлаждение обычно происходит благодаря теплообменнику, размещаемому на выходе из каталитической зоны первой стадии. Такой же эффект, полностью или частично, может быть достигнут благодаря проведению эндотермической реакции, такой как дегидратация глицерина. В настоящем изобретении преимущество реакции дегидратации глицерина заключается в том, что она приводит к такому же продукту 50 основной реакции (акролеин), что и продукт реакции окисления пропилена. В результате увеличивается выход акролеина, и при этом происходит эффективная рекуперация тепла, выделяющегося при реакции окисления, и, следовательно, увеличивается выход акриловой кислоты.

Другие характеристики и преимущества изобретения будут лучше понятны из дальнейшего описания со ссылкой на приложенные фигуры, на которых:

5 - фигуры 1, 2 и 3 схематически представляют традиционные установки для двухстадийного окисления пропилена до акриловой кислоты,

5 - фигуры 4 и 5 схематически представляют различные установки, соответствующие вариантам осуществления способа согласно изобретению.

Подробное описание изобретения

В способе согласно изобретению стадию дегидратации глицерина осуществляют в 10 газовой фазе в присутствии катализатора при температуре от 150 до 500°C, предпочтительно, от 250 до 350°C, и при давлении от 1 до 5 бар.

Стадию дегидратации глицерина можно осуществить перед реакцией 15 каталитического окисления пропилена до акролеина в присутствии подаваемого газа, содержащего пропилен, или же после реакции каталитического окисления пропилена до акролеина в присутствии газовой смеси, выходящей после этой 20 реакции. Реакция дегидратации может быть осуществлена непосредственно в реакторе окисления или же может быть осуществлена в реакторе, который размещен сразу же перед или сразу же после реактора окисления пропилена до акролеина.

Поскольку реакция дегидратации является слабо эндотермической, то нет 25 необходимости в создании слоя с многотрубчатым носителем для этой реакции. Может подойти обычный неподвижный слой, а также слой, состоящий из модулей (пластины или корзины). Преимущество модулей состоит в возможности их легкой загрузки и разгрузки, если катализатор дезактивирован.

Подходящими катализаторами являются однокомпонентные или 30 многокомпонентные материалы, нерастворимые в реакционной среде, и которые имеют кислотность по Гаммету, обозначаемую как  $H_0$ , ниже +2. Как указано в патенте US 5387720, в котором дается ссылка на статью K. Tanabe и сотр. "Studies in Surface Science and Catalysis", vol.51, 1989, chap 1 и 2, кислотность по Гаммету определяется титрованием амином с помощью индикаторов или адсорбцией 35 основания в газовой фазе. Катализаторы, отвечающие значению кислотности  $H_0$  ниже +2, могут быть выбраны из природных или синтетических кремниевых материалов или кислых цеолитов; из минеральных носителей, таких как оксиды, покрытые неорганическими кислотами, моно-, ди- или поликислотами; оксидов или 40 смешанных оксидов или же гетерополикислот.

Преимущественно, катализаторы выбирают из цеолитов, композитов марки Nafion® (на основе сульфоновых кислот фторсодержащих полимеров), 45 хлорированных глиноземов, кислот и солей фосфовольфрамовых и/или кремневольфрамовых кислот и различных твердых материалов типа металлических оксидов, таких как оксид тантала  $Ta_2O_5$ , оксид ниobia  $Nb_2O_5$ , оксид алюминия  $Al_2O_3$ , оксид титана  $TiO_2$ , оксид циркония  $ZrO_2$ , оксид олова  $SnO_2$ , оксид кремния  $SiO_2$  или алюмосиликат  $SiO_2-Al_2O_3$ , пропитанных кислотными группами, 50 такими как боратная  $BO_3$ , сульфатная  $SO_4$ , вольфраматная  $WO_3$ , фосфатная  $PO_4$ , силикатная  $SiO_2$  или молибдатная  $MoO_3$  группы. Согласно литературным данным все эти катализаторы имеют значение кислотности по Гаммету  $H_0$  ниже +2.

Предпочтительными катализаторами являются сульфатированные оксиды 55 циркония, фосфатированные оксиды циркония, вольфраматные оксиды циркония, силикатные оксиды циркония, сульфатированные оксиды титана или олова, фосфатированные оксиды алюминия или кремния.

Все эти катализаторы имеют значение кислотности по Гаммету  $H_0$  ниже +2, при

5 этом кислотность  $H_0$  может меняться в широких пределах, вплоть до значения -20 по контрольной шкале с индикаторами Гаммета. В таблице, представленной на стр.71 публикации, посвященной кислотно-щелочному катализу (C.Marcilly) Vol 1 в Editions Technip (n°ISBN 2-7108-0841-2), приведены примеры твердых катализаторов, отвечающие этому интервалу кислотности.

10 Глицерин используется в чистом виде или в виде концентрированного или разбавленного водного раствора. Преимущественно, используют чистый глицерин или водный раствор глицерина с концентрацией от 10% до 100 мас.%,  
15 предпочтительно, от 50% до 100%, если его используют после реакции окисления пропилена; пары воды, присутствующие в реакционном газе, выходящем со стадии окисления пропилена до акролеина, позволяют разбавить раствор глицерина и, таким образом, избежать побочных реакций, таких как образование простых эфиров глицерина или реакций между образовавшимся акролеином и глицерином. В варианте осуществления изобретения, когда стадию дегидратации глицерина осуществляют перед каталитической реакцией окисления пропилена, можно использовать водный раствор глицерина, предпочтительно, в концентрации от 10% до 50 мас.%, более конкретно, от 15% до 30 мас.%.

20 Глицерин может вводиться в жидким или газообразном виде. Введение в жидким виде позволяет использовать скрытую теплоту испарения глицерина, позволяющую таким образом охлаждать газы, выходящие с предшествующей стадии окисления пропилена. В этом случае катализатор дегидратации может находиться выше слоя из инертных веществ, на котором происходит испарение глицерина. Глицерин может 25 быть введен в газообразном виде при температуре ниже температуры газов, выходящих из зоны окисления, что позволяет усилить эффект охлаждения этих газов. Кроме того, глицерин может вводиться под давлением таким образом, чтобы расширение газа позволило дополнительно поглотить тепло.

30 Газовая смесь, которую подают в реактор для осуществления первой стадии окисления пропилена до акролеина, состоит, как правило, из пропилена, паров воды, инертного газа, которым может быть азот или аргон, и молекулярного кислорода или газа, содержащего молекулярный кислород.

35 Реакционный газ, выходящий со стадии окисления пропилена до акролеина, обычно состоит из смеси непрореагировавших газов (непревращенный пропилен, пропан, первоначально присутствовавший в пропилене, инертный газ, пары воды, кислород, CO, CO<sub>2</sub>), полученного акролеина и различных побочных продуктов, таких как акриловая кислота, уксусная кислота и другие соединения, находящиеся в 40 незначительных количествах.

45 Реакция дегидратации глицерина в способе согласно изобретению осуществляется, следовательно, в присутствии молекулярного кислорода, который присутствует либо в газовой смеси, поступающей в реактор осуществления первой стадии окисления пропилена до акролеина, либо в газовой смеси, выходящей со стадии окисления пропилена до акролеина. Молекулярный кислород может находиться в виде воздуха или в виде газовой смеси, содержащей молекулярный кислород. Согласно варианту осуществления изобретения можно добавлять дополнительное количество молекулярного кислорода или газа, содержащего молекулярный кислород, на стадии дегидратации глицерина. Количество кислорода выбирают таким образом, чтобы оно находилось вне области воспламенения в любой точке установки. Присутствие кислорода позволяет ограничить дезактивацию катализатора дегидратации путем коксования. Кроме того, добавка кислорода 50

улучшает выход реакции при многочисленных катализитических системах.

Реакция двухстадийного катализитического окисления пропилена до акриловой кислоты в способе согласно изобретению осуществляется в известных специалисту 5 условиях, когда пропускают газовую смесь, которая может содержать пропилен, пары воды, инертный газ, которым может быть азот или аргон, и молекулярный кислород или газ, содержащий молекулярный кислород, через катализатор окисления пропилена с получением газовой смеси, обогащенной акролеином. Затем 10 реакцию селективного окисления акролеина до акриловой кислоты осуществляют на катализаторе, подходящем для окисления акролеина. Способ может быть осуществлен в одном реакторе или в двух последовательных реакторах. Реакторами окисления обычно являются многотрубчатые реакторы с неподвижным слоем. 15 Можно использовать также пластинчатый теплообменник с распределением катализатора в виде модулей, как описано в документах EP 995491, EP 1147807 или US 2005/0020851.

В случае, когда катализитическое окисление пропилена осуществляется в присутствии избытка тепла, как описано, например, в документе EP 293224 A1, при 20 котором создается возможность использовать более высокий дебит пропилена, газовая смесь, выходящая после реакции, имеет более высокую удельную теплоемкость Ср. В этом случае способ согласно изобретению особенно удобен для удаления излишка тепла, который несет реакционный газ.

Предпочтительный вариант осуществления изобретения состоит в использовании пропана как инертного газа, заменяющего, полностью или частично, азот воздуха.

Пропан, благодаря своей более высокой удельной теплоемкости, вносит больше 25 тепла в реактор, что позволяет более легко осуществить реакцию дегидратации глицерина. Газ, выходящий со стадии дегидратации, содержит, в данном случае, в качестве основных компонентов пары воды, пропан, акролеин и остаточный кислород. Этот газ подают непосредственно на стадию окисления акролеина до 30 акриловой кислоты. В этом случае пропан полезен для отвода тепла реакции окисления, которая является сильно экзотермической. После абсорбции акриловой кислоты газы, обогащенные пропаном, могут быть рециркулированы на стадию дегидратации. Предпочтительно, газ подвергают обработкам, связанным с его 35 очисткой, для удаления примесей, которые могут быть вредны для реакций дегидратации и окисления, таких как СО и/или СО<sub>2</sub>, и для ограничения содержания этих примесей в рециркуляционном цикле. В этом случае особенно полезно ограничивать концентрацию аргона в газовом потоке в связи с его очень низкой 40 удельной теплоемкостью. В качестве методов выделения продуктов, используемых индивидуально или в комбинации, можно назвать селективное окисление СО в СО<sub>2</sub>, промывку аминами, промывку гидроксидом калия, адсорбционные методы, мембранные разделение или криогенное разделение.

В соответствии с фиг.1 и 2, в традиционном двухстадийном способе окисления 45 пропилена до акриловой кислоты, осуществляемом в одном реакторе, газовую смесь 1, содержащую пропилен, пары воды, азот и молекулярный кислород, направляют через многотрубчатый реактор снизу вверх и пропускают ее через катализатор 2 окисления пропилена. Затем смесь, выходящую после этой реакции, 50 содержащую непрореагировавшие газы, образовавшийся акролеин и побочные продукты, пропускают через катализатор 4 окисления акролеина до акриловой кислоты. Получают смесь 10, содержащую полученную акриловую кислоту, остаточный акролеин, непрореагировавшие газы, воду и побочные продукты.

Охлаждающие жидкости циркулируют в трубопроводах 6 и 7 таким образом, чтобы поддерживать температуру реакции окисления пропилена до акролеина, которая может находиться в интервале от 300°C до 380°C, и температуру реакции окисления акролеина до акриловой кислоты, которая может находиться в интервале от 260°C до 320°C. Теплообменник 8, позволяющий охлаждать реакционные газы, размещают на выходе после двух стадий окисления, как показано на фиг.1; предпочтительно, теплообменник 8 на фиг.1 находится на выходе из реактора, а не в реакторе, что облегчает загрузку и выгрузку реактора. Второй теплообменник 8 может 10 размещаться между двумя катализитическими слоями, как показано на фиг.2, что позволяет охлаждать промежуточную газовую смесь.

В соответствии с фиг.3 в традиционном двухстадийном способе окисления пропилена до акриловой кислоты, осуществляемом в двух последовательных 15 реакторах, газовую смесь 1, содержащую пропилен, пары воды, азот и молекулярный кислород, направляют через первый многотрубчатый реактор сверху вниз и пропускают ее через катализатор 2 окисления пропилена. Смесь 3, выходящую после этой реакции, содержащую непрореагировавшие газы, образовавшийся акролеин и побочные продукты, подают во второй реактор, 20 содержащий катализатор 4 окисления акролеина до акриловой кислоты. Во второй реактор необязательно подают по трубопроводу 9 кислород или воздух. Получают смесь 10, содержащую полученную акриловую кислоту, остаточный акролеин, непрореагировавшие газы, воду и побочные продукты. Охлаждающие жидкости циркулируют в трубопроводах 6 и 7 таким образом, чтобы поддерживать 25 температуру реакции окисления пропилена до акролеина, которая может находиться в интервале от 300°C до 380°C, и температуру реакции окисления акролеина до акриловой кислоты, которая может находиться в интервале от 260°C до 320°C. Теплообменник 8, позволяющий охлаждать реакционные газы, выходящие с первой 30 стадии, размещают в нижней части первого реактора. Второй теплообменник 8 размещают на выходе после двух стадий окисления. Теплообменники 8 могут находиться снаружи реакторов.

В соответствии с первым вариантом осуществления способа согласно изобретению, иллюстрированным схематически на фиг.4, теплообменник 8, в 35 традиционной установке согласно фиг.2 находившийся между двумя катализитическими слоями и охлаждающий газовую смесь, выходящую после реакции окисления пропилена до акролеина, заменен стадией дегидратации глицерина. Эта стадия заключается в том, что смесь 11, состоящую из глицерина в виде упаренного 40 водного раствора и, необязательно, кислорода, пропускают одновременно с газовой смесью, выходящей из зоны окисления, включающей катализатор 2 окисления пропилена до акролеина, через катализатор 5 дегидратации глицерина. На выходе из зоны, содержащей катализатор 5, получают смесь акролеина, полученного одновременно в результате реакции окисления пропилена и в результате реакции 45 дегидратации глицерина, а также побочные продукты, выходящие после двух указанных реакций. Эту смесь пропускают затем через катализатор 4, на котором акролеин окисляется до акриловой кислоты. Получают смесь 10, содержащую полученную акриловую кислоту, остаточный акролеин, непрореагировавшие газы, 50 воду и побочные продукты.

В соответствии со вторым вариантом осуществления изобретения, схематически иллюстрированным на фиг.5, теплообменник 8, находящийся на выходе из первого реактора в традиционном двухстадийном способе окисления пропилена до

акриловой кислоты, осуществляемом в двух последовательных реакторах, как показано на фиг.3, заменен стадией дегидратации глицерина. Эта стадия заключается в том, что смесь 11, состоящую из глицерина в виде упаренного водного раствора и, необязательно, кислорода, пропускают одновременно с газовой смесью, выходящей из зоны окисления, включающей катализатор 2 окисления пропилена до акролеина, через катализатор 5 дегидратации глицерина. На выходе из зоны, содержащей катализатор 5, получают смесь 3 акролеина, полученного одновременно в результате реакции окисления пропилена и в результате реакции дегидратации глицерина, а также побочные продукты, выходящие после двух указанных реакций. Эту смесь 3 подают во второй реактор, содержащий катализатор 4, на котором акролеин окисляется до акриловой кислоты. Получают смесь 10, содержащую полученную акриловую кислоту, остаточный акролеин, непрореагировавшие газы, воду и побочные продукты.

15 В способе согласно изобретению можно получить выигрыш в производительности акриловой кислоты порядка 50-200% по сравнению с предшествующими традиционными способами.

20 Можно предусмотреть использование другой эндотермической реакции, кроме реакции дегидратации глицерина, для более эффективной рекуперации тепла, выделяющегося при реакции окисления пропилена до акролеина. В частности, реакция оксидегидратации пропан-1,3-диола или реакция дегидратации пропанола-1 или пропанола-2 могут в определенных случаях представлять интерес, в частности, когда слой катализатора дегидратации расположен до реактора окисления 25 пропилена до акролеина. Действительно, дегидратация пропан-1,3-диола может привести к получению аллилового спирта, который сам может окисляться на катализаторе окисления пропилена до акролеина. Пропанол-1 и пропанол-2 могут дегидратироваться до пропилена и затем окисляться до акролеина на катализаторе 30 окисления.

Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение, не ограничивая его объема.

35 В примерах полученные продукты, акролеин и акриловая кислота, анализировались методом хроматографии на капиллярной колонке EC-1000, установленной на хроматографе HP6980, снабженном детектором FID. Качественный анализ проводили с внутренним эталоном.

#### Пример 1

40 Используют тип реактора, в котором глицерин подают сверху вниз одновременно с газовой смесью, содержащей пропилен, и в котором размещают три слоя катализатора. Реактор из Пирекс стекла снабжают фриттированным стеклом для размещения на нем катализатора.

Сначала загружают 5 г (по массе) катализатора окисления акролеина до 45 акриловой кислоты, номер по каталогу ACS4 (Nippon Shokubai), измельченного до порошка, имеющего гранулометрию 100-160 микрон, разбавленного с помощью 5 мл карбида кремния, имеющего гранулометрию 0,125 мм. Затем загружают 9 мл карбида кремния, имеющего гранулометрию 0,5 мм. Затем загружают 6,498 г 50 катализатора окисления пропилена до акролеина, номер по каталогу ACF4 (Nippon Shokubai), разбавленного с помощью 7 мл карбида кремния, имеющего гранулометрию 0,125 мм. Затем укладывают различные слои карбида кремния таким образом, чтобы отделить катализатор окисления пропилена от катализатора дегидратации и контролировать независимо их температуру: 2 мл с

5 гранулометрией 0,125 мм, затем 7 мл с гранулометрией 0,5 мм и снова 2 мл с гранулометрией 0,125 мм и, в заключение, 1 мл с гранулометрией 0,062 мм. Затем загружают 1,537 г катализатора дегидратации, номер по каталогу Z1044 (вольфраматный оксид циркония фирмы DaiIchi Kigenso KK), разбавленного при помощи 4 мл карбида кремния с гранулометрией 0,062 мм. В заключение, реактор заполняют доверху карбидом кремния с гранулометрией 0,125 мм (2 мл), 0,5 мм и затем 1,19 мм.

10 Реактор затем присоединяют к опытной установке. Температуру трех слоев регулируют независимо друг от друга: на уровне 305°C для двух верхних слоев дегидратации глицерина и окисления пропилена и на уровне 280°C для нижнего слоя окисления акролеина до акриловой кислоты.

15 В 20 реактор подают газовую смесь пропилен/кислород/гелий-криптон/вода-глицерин при часовых молярных расходах 30089/55584/288393/вода: 53489-глицерин: 4509. Газовая смесь гелий-криптон содержит 4,92% криптона, который является внутренним эталоном. Смесь вода-глицерин содержит 30 мас.% глицерина. При этих условиях общий молярный расход соединений C<sub>3</sub> (пропилен + глицерин) составляет 34598 микромол/час.

20 Выходящие потоки объединяются на выходе из реактора с помощью охлаждаемой ледяной ловушки, и полученные акролеин и акриловая кислота анализируются методом хроматографии.

25 Выходящие потоки собираются в ловушке в течение 80 минут. Несконденсированные газы анализируют в процессе уравновешивания системы. Количество образующегося акролеина составляет 503 микромол/час, а количество акриловой кислоты составляет 26103 микромол/час.

#### Пример 2 (сравнительный)

30 Работают согласно примеру 1, но водный раствор глицерина заменяют на чистую воду. Молярные расходы реагентов следующие: пропилен/кислород/гелий-криптон/вода-глицерин: 30089/55584/288393/вода: 76666 - глицерин: 0 (микромол/час).

35 Выходящие потоки собираются в ловушке в течение 78 минут. Несконденсированные газы анализируют в процессе уравновешивания системы. Количество образующегося акролеина составляет 457 микромол/час, а количество акриловой кислоты составляет 23257 микромол/час.

#### Пример 3 (сравнительный)

40 Работают как в примере 2, но заменяют катализатор дегидратации карбидом кремния. Подачу реагентов осуществляют в тех же условиях.

45 Выходящие потоки собираются в ловушке в течение 75 минут. Несконденсированные газы анализируют в процессе уравновешивания системы. Количество образующегося акролеина составляет 521 микромол/час, а количество акриловой кислоты составляет 23363 микромол/час.

#### Пример 4

50 Используют тип реактора, содержащего три слоя катализатора, с подачей газовой смеси, содержащей пропилен, сверху вниз и с промежуточной подачей раствора глицерина. Реактор из Пирекс стекла снабжен фриттированным стеклом для размещения на нем катализатора.

Сначала загружают 5 г (мас.) катализатора окисления акролеина до акриловой кислоты, номер по каталогу ACS4 (Nippon Shokubai), измельченного до порошка, имеющего гранулометрию 100-160 микрон, разбавленного с помощью 5 мл карбида кремния, имеющего гранулометрию 0,125 мм. Затем загружают 9 мл карбида

кремния, имеющего гранулометрию 0,5 мм. Затем загружают 1,578 г (мас.) катализатора дегидратации глицерина, номер по каталогу Z1044 (вольфраматный оксид циркония фирмы DaiIchi Kigenso KK), разведенного 4 мл карбида кремния с гранулометрией 0,062 мм.

5 Затем помещают различные слои карбида кремния таким образом, чтобы отделить катализатор дегидратации от катализатора окисления пропилена и контролировать независимо их температуру, а также для возможности впрыска водного раствора глицерина или гидратированного глицерина между двумя слоями 10 катализатора: 4 мл с гранулометрией 0,125 мм, затем 7 мл с гранулометрией 0,5 мм, затем снова 2 мл с гранулометрией 0,125 мм. Затем загружают 6,578 г катализатора окисления пропилена до акролеина, номер по каталогу ACF4 (Nippon Shokubai), разбавленного 7 мл карбида кремния с гранулометрией 0,125 мм. В заключение 15 реактор заполняют до верха карбидом кремния с гранулометрией 0,125 мм (2 мл), 0,5 мм, затем 1,19 мм.

Реактор затем присоединяют к опытной установке. Температуру каталитических 20 слоев регулируют независимо друг от друга: на уровне 260°C для нижних слоев дегидратации глицерина и окисления акролеина до акриловой кислоты и на уровне 305°C для верхнего слоя окисления пропилена до акролеина.

В реактор подают через верхнюю часть газовую смесь пропилен/кислород/гелий-криптон/вода при следующем мольном часовом расходе (выраженном в микромолях в час): 30089/55584/288393/76666. Газовая смесь гелий-криптон содержит 4,92% криптона, который является внутренним эталоном. Смесь вода/глицерин, 25 содержащую 80 мас.% глицерина, подают между слоем катализатора окисления пропилена и катализатором дегидратации с расходом глицерин/вода: 4530/5794 (микромол/час). При этих условиях общий молярный расход соединений C<sub>3</sub> (пропилен + глицерин) составляет 34619 микромол/час.

30 Выходящие потоки собираются на выходе из реактора с помощью охлаждаемой ледяной ловушки, и полученные акролеин и акриловая кислота анализируются методом хроматографии.

Выходящие потоки собирают в ловушке в течение 84 минут.

Несконденсированные газы анализируют в процессе уравновешивания системы.

35 Количество образовавшегося акролеина составляет 389 микромол/час, а количество акриловой кислоты составляет 26360 микромол/час. Остаточный пропилен составляет 2613 микромол/час.

#### Пример 5

40 Работают как в примере 4, но используют 95% (мас.) раствор глицерина (гидратированный глицерин).

Часовые молярные расходы (в микромолях в час) компонентов смеси следующие: пропилен/кислород/гелий-криптон/вода: 30089/55584/288393/76666 при верхней подаче и глицерин/вода: 8220/2205 (микромол/час) при промежуточной подаче. При 45 этих условиях общий молярный расход соединений C<sub>3</sub> (пропилен + глицерин) составляет 38309 микромол/час.

Выходящие потоки собираются с помощью ловушки в течение 81 минуты.

Несконденсированные газы анализируют в процессе уравновешивания системы.

50 Количество образующегося акролеина составляет 633 микромол/час, а количество акриловой кислоты составляет 29898 микромол/час. Остаточный пропилен составляет 2803 микромол/час.

#### Пример 6

Работают как в примере 4, но используют 70% (мас.) раствор глицерина.

Часовые молярные расходы (в микромолях в час) компонентов смеси следующие: пропилен/кислород/гелий-криптон/вода: 30089/55584/288393/76666 при верхней подаче и глицерин/вода: 6350/13923. При этих условиях общий молярный расход соединений  $C_3$  (пропилен + глицерин) составляет 36439 микромол/час.

Выходящие потоки собираются с помощью ловушки в течение 78 минут.

Несконденсированные газы анализируют в процессе уравновешивания системы.

Количество образующегося акролеина составляет 612 микромол/час, а количество акриловой кислоты составляет 28212 микромол/час. Остаточный пропилен составляет 2702 микромол/час.

### Формула изобретения

1. Способ получения акриловой кислоты из пропилена, включающий первую стадию окисления пропилена до акролеина и вторую стадию окисления акролеина до акриловой кислоты, отличающийся тем, что он включает стадию дегидратации глицерина до акролеина, осуществляющую в присутствии газа, содержащего пропилен, при этом указанную стадию дегидратации глицерина осуществляют перед реакцией каталитического окисления пропилена до акролеина в присутствии подаваемого газа, содержащего пропилен, или же после реакции каталитического окисления пропилена до акролеина в присутствии газовой смеси, выходящей после реакции окисления пропилена до акролеина.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что газ, содержащий пропилен, представляет собой реакционный газ, выходящий со стадии окисления пропилена до акролеина.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что реакцию дегидратации осуществляют в газовой фазе в присутствии катализатора.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что добавляют молекулярный кислород на стадии дегидратации глицерина.

5. Способ по п.3, отличающийся тем, что добавляют молекулярный кислород на стадии дегидратации глицерина.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что глицерин вводят в жидким или газообразном виде.

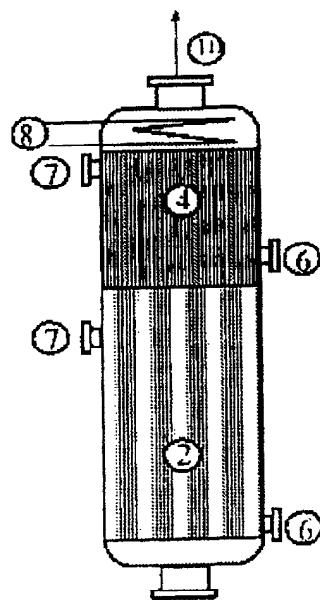
7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что используют глицерин в чистом виде или в виде концентрированного или разбавленного раствора.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что окисление пропилена осуществляют в присутствии избытка тепла.

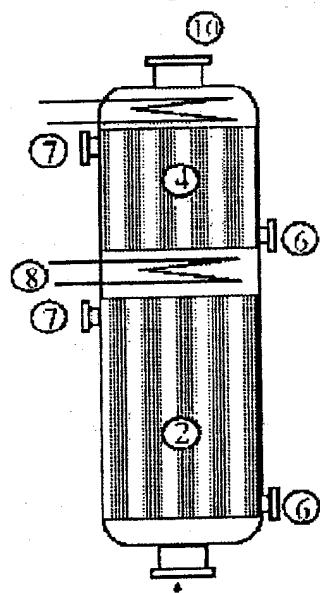
40

45

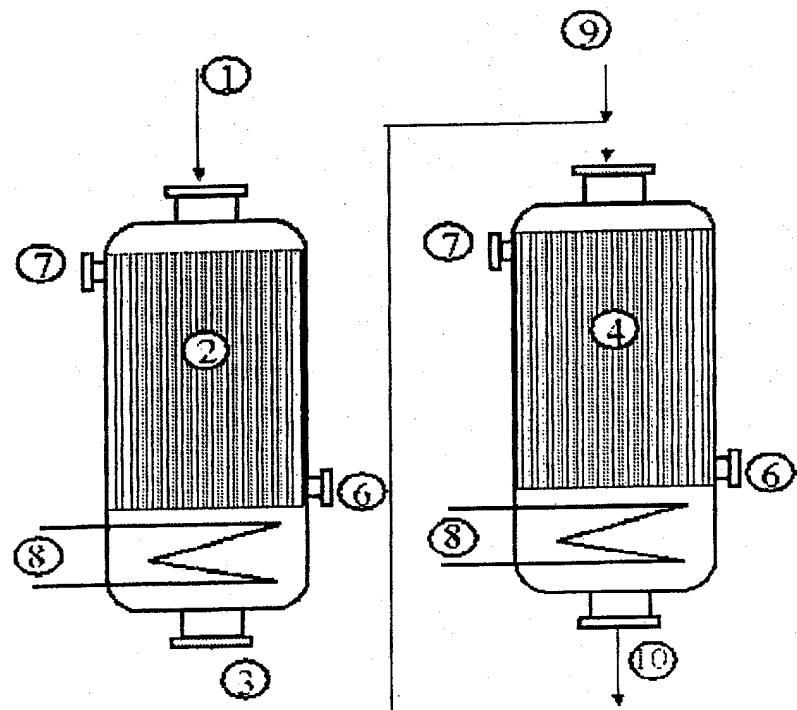
50



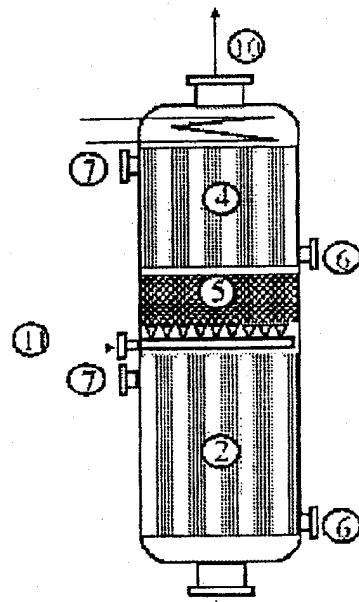
①  
Фиг.1



①  
Фиг.2

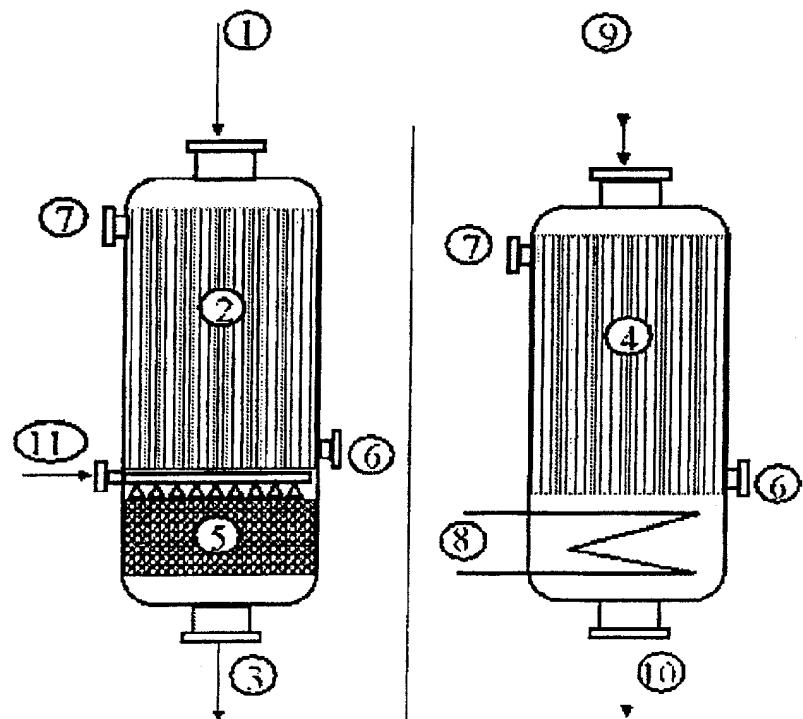


Фиг.3



①

Фиг.4



Фиг.5